

В. И. Павлишин

ТИПОМОРФИЗМ
КВАРЦА,
СЛЮД
И
ПОЛЕВЫХ
ШПАТОВ
В ЭНДОГЕННЫХ
ОБРАЗОВАНИЯХ

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ
УКРАИНСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

В. И. ПАВЛИШИН

ТИПОМОРФИЗМ
КВАРЦА,
СЛЮД
И
ПОЛЕВЫХ
ШПАТОВ
В ЭНДОГЕННЫХ
ОБРАЗОВАНИЯХ

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1983

Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях / Павлишин В. И. — Киев, Наук. думка, 1983. — 232 с.

Монография является первым обобщением типоморфизма кварца, слюд и полевых шпатов, возникающих в широком диапазоне эндогенного минералообразования. В учение о типоморфизме минералов включены пять основных понятий — типоморфный минерал, типоморфные особенности минералов, типоморфные ассоциации минералов, типоморфный анализ и принцип наследственности типоморфных признаков. При определении типоморфной информативности кварца основное внимание уделено его примесным дефектам и связанным с ними физическим свойствам. В типоморфизме слюд на первое место выдвигается их химический состав. Типоморфное значение полевых шпатов определено на основе способности их компонентов давать твердые растворы или кристаллизоваться отдельно, на основе свойства твердых растворов сохранять гомогенное состояние или распадаться на отдельные фазы, а также других особенностей их конституции и морфологии, определяющихся внешними условиями среды минералообразования. Освещается проблема использования типоморфизма минералов при решении генетических задач минералогии.

Для специалистов геологоразведочных организаций и научных учреждений, а также преподавателей и студентов геологических факультетов.

Ил. 75. Табл. 9. Библиогр.: 594 назв.

Ответственный редактор *А. Л. Литвин*

Рецензенты [Л. Г. Ткачук], *А. А. Вальтер*

Редакция литературы о Земле

П 1904020000-263
М221(04)-83 263-83

© Издательство «Наукова думка», 1983

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учение о типоморфизме минералов — достижение современной минералогии, хотя корни его находятся значительно глубже. Оно привлекает внимание все большего количества исследователей и практиков, а его результаты все шире используются не только в собственно минералогических исследованиях, но и петрологических, геохимических, литологических и даже технологических. Особое значение учение о типоморфизме минералов приобретает в связи с практическими проблемами поисков глубокозалегающих и не выходящих на земную поверхность месторождений полезных ископаемых, являющихся в настоящее время основным фондом расширения минерально-сырьевой базы нашей страны. Широки возможности данного учения также в области генетических проблем. Не случайно типоморфизм возведен в ранг одной из основных проблем современной минералогии и целеустремленно развивается во многих минералогических подразделениях СССР. Широкую известность и признание как у нас, так и за рубежом приобрели исследования по различным аспектам типоморфизма, выполненные за последние 15—20 лет в Москве под руководством Ф. В. Чухрова и Н. В. Петровской (ИГЕМ АН СССР), А. И. Гинзбурга (ВИМС), в Киеве — Е. К. Лазаренко (ИГФМ АН УССР), в Новосибирске — В. С. Соболева (ИГГ СО АН СССР), в Ленинграде — Д. П. Григорьева, И. И. Шафрановского (ЛГИ) и В. Ф. Франк-Каменецкого (ЛГУ). Интересные работы в области типоморфизма проводятся во Львове, Сыктывкаре, Свердловске, Иркутске, Кривом Роге и других научных центрах. Интенсивно разрабатываются в рамках теории фазового соответствия (Л. Л. Перчук, ИЭМ АН СССР) минералогические термометры и барометры, имеющие большое типоморфное значение.

Актуальность этого учения стимулировала появление большого количества статей и сборников. Вместе с тем значительная часть опубликованных работ по типоморфизму минералов освещает главным образом частные вопросы, выводы их нередко противоречивы, а материалы рассредоточены по многочисленным литературным источникам. Назрело время перехода от разрозненных фактов к их обобщению, систематизации и в итоге — установлению общих теоретических и эмпирических закономерностей. Одной из попыток такого рода и является предлагаемая работа, посвященная разработке, обобщению, анализу данных о типоморфизме наиболее распространенных («сквозных») минералов эндогенных пород и руд (кварца, слюды и щелочных полевых шпатов) и решению некоторых общих проблем учения о типоморфизме минералов. Основные материалы получены в пределах Украины, но типичность выявленных особенностей для эндогенных образований других регионов позволяет считать, что многие выдвигаемые положения имеют общее значение.

Изложенные ниже данные — это результат исследований, начатых около 15 лет назад по инициативе и при поддержке моего учителя акад. АН УССР Е. К. Лазаренко (1912—1979). Пользуюсь возможностью преклониться перед его светлой памятью и выразить глубокую признательность сотрудникам Отдела региональной и генетической минералогии ИГФМ АН УССР, где в основном выполнялась эта работа. Часть исследований проведена в творческом содружестве с И. Т. Бакуменко, П. К. Вовком, Д. К. Возняком, Ю. А. Галабурдой, С. В. Геворкьян, А. П. Жухлистовым, Б. Б. Звягиным, О. В. Зинченко, А. М. Калининчен, О. А. Красильщичковой, А. С. Литовченко, В. В. Мазыкиным, И. В. Матяшом, В. С. Мельниковым, А. Н. Платоновым, М. А. Пластининой, Э. В. Польшиным, Т. Ф. Семеновой, А. Н. Таращаном и др. При проведении полевых работ помощь автору оказали И. С. Василишин, М. И. Веригин, [Ю. Г. Гершойг], В. А. Жулид, Л. Ф. Лавриненко, С. В. Металиди, В. И. Панченко, А. И. Резников, Р. А. Слыш, Ю. Г. Сорокин. Всем товарищам, содействовавшим выполнению данной работы, приношу искреннюю благодарность.

Регионально-минералогические исследования проводились главным образом в четырех важных в промышленно-экономическом отношении регионах Украины — Волини, Приазовье, Донцеком и Криворожском бассейнах, каждому из которых с участием автора посвящена монография [215, 219, 222, 223].

Объем работы не позволяет остановиться на прикладных аспектах учения о типоморфизме минералов. Этот пробел в значительной мере восполнен в публикациях А. И. Гинзбурга, А. Н. Платонова и докторской диссертации автора, положенной в основу данной монографии.

ВВЕДЕНИЕ

В начале XX в., когда генетическое направление в минералогии развивалось совместно с петрографией и постепенно, особенно в области исследований парагенезиса минералов, становилось на путь точной физико-химической основы, наиболее существенные успехи в создании учения о типоморфизме минералов связаны, пожалуй, с именем талантливого петрографа и минералога Ф. Бекке, который и ввел в геологическую литературу термин «типоморфный» [474]. На основании данных исследования минералов из различных глубин он установил закономерное изменение (глубинные зоны Бекке) минерального состава коры и предложил называть *типоморфными* те минералы в кристаллических сланцах, которые являются главными составными частями породы. Позже благодаря в значительной мере работам Г. Шнейдерхена [450], У. Грубенмана и П. Ниггли [502] понятие «типоморфный минерал» закрепилось в минералогии и петрографии. В это же время минералогия с помощью рентгеновского метода постепенно перестраивается с химической на кристаллохимическую основу. Теперь минерал рассматривается «в единстве и взаимообусловленности его состава и строения» [314, с. 241], что наряду с термодинамической теорией фазовых равновесий (Дж. У. Гиббс) явилось основой для развития представлений об изоморфизме, полиморфизме, устойчивости минералов и изменении их конституции в зависимости от условий образования, т. е. всем необходимым для отработки на новом уровне понятия «типоморфный минерал» и образования других понятий.

В связи с развитием учения о типоморфизме минералов особого внимания заслуживают работы В. И. Вернадского. Хотя термином «типоморфный» он не пользовался, его знаменитую «Историю минералов земной коры» [50, 51] можно смело назвать основополагающей в области этого учения. «Типоморфные» идеи В. И. Вернадского четко изложены во Введении к названному сочинению, где он, в частности, писал: «По этим продуктам (минералам.— В. П.) и по их сочетанию он (минералог.— В. П.) восстанавливает образовавший их и вызвавший их сочетание химический процесс и его условия» [50, с. 311].

Если во времена В. И. Вернадского и раньше минерал под влиянием рудного дела рассматривался преимущественно как химическое соединение, представляющее собой полезное ископаемое (руды)

определенных, соответствующих его составу химических элементов, то в более позднее время, как это подметил Д. П. Григорьев [86], в минералогии усилилось внимание (на этот раз под влиянием оптической, радиотехнической и других видов промышленности, использующих неорганические материалы) к минералам, которые благодаря своим свойствам (пропускать и генерировать лучи, пьезооптическим, изоляционным и др.) находят применение целиком, без разрушения. Запросы практики способствовали всестороннему исследованию минералов как индивидов, установлению в них различного рода взаимосвязей (в том числе полезных свойств от кристаллохимических параметров и морфологии) и в итоге — выявлению зависимости состава, строения и свойств от условий образования. Этот принципиально новый подход к минералу, с одной стороны, благоприятно отразился на развитии понятия «минеральный индивид», расширив представления о реальной конструкции данных объектов минералогии и, с другой — создал предпосылки для рождения нового понятия «типоморфные особенности (свойства) минерала», охватывающего связи конституционных и других особенностей минералов с условиями образования.

Одна из лучших работ довоенного времени по типоморфизму минералов — XII раздел «О факторах, дающих возможность ориентироваться в генезисе минералов» в коллективном учебнике «Курс минералогии». В этом разделе суммированы известные на то время сведения по типоморфным особенностям минералов и дано следующее определение типоморфного минерала: «Минерал, который наиболее типично и однозначно позволяет нам реставрировать тот или иной процесс или стадию его, мы называем типоморфным» [208, с. 986].

Генетическая минералогия в послевоенное время развивалась в трех основных направлениях: *экспериментально-парагенетическом* (А. Н. Заварицкий, В. А. Николаев, А. Г. Бетехтин, Д. С. Коржинский, В. С. Соболев, Г. С. Йодер, В. А. Жариков, В. А. Маракушев, Л. Л. Перчук, Ю. П. Мельник и др.), *термобарогеохимическом* (Н. П. Ермаков, Ю. А. Долгов, Э. Реддер, В. А. Калужный и др.) и *онтогенетическом* (Г. Г. Леммлейн, Д. П. Григорьев, И. И. Шафрановский, Г. Н. Вергушков, А. Г. Жабин и др.). Можно констатировать, что в настоящее время в минералогии развивается еще одно направление — *типоморфизм минералов*, основной задачей которого является решение генетических и прикладных проблем минералогии.

Современное понятие о типоморфизме минералов определено А. Е. Ферсманом. Он дал следующее определение *типоморфного минерала*: «Типоморфными минералами мы называем минералы, занимающие по тем или иным причинам определенное место в геохимическом процессе и поэтому отвечающие тому, что в исторической геологии мы называем «руководящими ископаемыми» [411, с. 296]. Анализируя индивидуальные особенности минералов, А. Е. Ферсман наряду с типоморфными минералами различает *типоморфные свойства (особенности) минералов*, подчеркивая, что «чаще типоморфными являются отдельные свойства минералов, определяющие те или иные черты, характерные для данного момента процесса» (там же, с. 297). В последующее время это положение полностью подтвердилось. Актуально оно и для совре-

менной минералогии, располагающей широкими возможностями выявления типоморфных особенностей минералов — от макропризнаков до строения на электронном уровне. Поэтому не случайно в учении о типоморфизме минералов доминирующее развитие приобретает направление, охватывающее реконструкцию условий среды минералообразования по типоморфным особенностям минералов. В понятие «типоморфные свойства (особенности) минералов» А. Е. Ферсман вкладывал «...изменения в химическом составе, в окраске, в содержании изоморфных примесей, в кристаллическом облике или полиморфной модификации» (там же). В связи с этим нельзя признать оправданными попытки ввести новые термины (типогенез, минераэкология) с целью переименования ферсмановских терминов под предлогом, будто «типоморфизм» (см., например, Предисловие к [260]) в точном переводе означает учение о форме минералов. По этому поводу Ф. В. Чухров [436, 437] в обзоре работ по типоморфизму минералов отметил, что многие научные термины, в том числе «типоморфизм» и «изоморфизм», в силу исторически сложившихся обстоятельств в буквальном своем значении не соответствуют вложенному в них смыслу. Однако это не ограничивает развития соответствующих разделов науки.

В послевоенное время учение о типоморфизме минералов в нашей стране развивалось в трех основных направлениях — накопление новых фактов (в том числе выявление новых типоморфных признаков минералов), совершенствование теоретических основ и разработка прикладных проблем. Результаты этих исследований опубликованы в многочисленных статьях, монографиях, специальных сборниках [47, 260, 268, 275, 355, 381, 395—397, 415 и др.] и в отдельных главах монографических работ [130, 213, 233, 306, 325, 354, 401, 447, 467 и др.]. Теоретические работы немногочисленны. Ф. В. Чухров [436, 437] рационально расширил учение о типоморфизме минералов, включив в него «представление о типоморфности минералов и их ассоциаций». Он также развил положение о роли конвергенции в минералообразовании в связи с проблемой типоморфизма и наметил общие пути исследования проблемы, заключив при этом, что «широкое значение типоморфизма минералов для развития наших представлений о веществе земной коры и для решения практических задач делают очевидной необходимость дальнейшего углубления исследований в этой области» [437, с. 15].

Своеобразный, но не совсем ясный в терминологическом отношении подход к развитию проблемы типоморфизма избрал Н. П. Юшкин [466, 467]. Он видит два пути развития данного учения: а) изучение собственно типоморфизма минералов и разработка методов типоморфического анализа и б) изучение гомоморфизма минералов и разработка методов генетико-информационного анализа. Типоморфизмом минералов, по Н. П. Юшкину, называется их способность отражать генетическую природу в своей конституции и свойствах. В концепции Н. П. Юшкина ценны разработки, касающиеся возможностей количественной оценки типоморфной информации. С этой целью им введены новые понятия — норма, чувствительность и емкость реакции минералов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О ТИПОМОРФИЗМЕ МИНЕРАЛОВ

Совершенствование учения о типоморфизме минералов в теоретическом плане диктуется общими закономерностями развития минералогии как фундаментальной науки [366] и необходимостью разработки прикладных минералогических критериев [75, 77].

§ 1. Общие представления, определение основных понятий и классификация типоморфных особенностей минералов

В геолого-геохимической литературе термин «типоморфизм» используется применительно к химическим элементам и образованиям с более высоким, чем минерал, уровнем организации материи.

В минералогии прогрессивным представляется широкий подход к пониманию сущности типоморфизма минералов [329, 411, 436 и др.].

В разрабатываемой нами концепции учение о типоморфизме минералов включает пять основных понятий — типоморфный минерал, типоморфные особенности минералов, типоморфные ассоциации минералов, типоморфный анализ и принцип наследственности типоморфных признаков. Последние два понятия используются для получения обобщенного представления о генезисе минеральных видов и комплексов, а также данных об эволюции и связи минеральных комплексов во времени и пространстве. Сущность типоморфного анализа¹ заключается в разработке на основе элементарной типоморфной информации (выявленной теоретическими расчетами, экспериментальным моделированием или сравнением исследуемых минералов с таковыми из других геологических образований известного генезиса) гипотезы об условиях образования изучаемого минерального комплекса (породы, жилы, занорыша, пегматитового тела и т. д.). Ход исследований в типоморфном анализе можно представить в виде трех ступенек, различающихся характером и емкостью информации, возрастающей от первой (установление генезиса индивидов) ко второй (генезис видов) и далее к тре-

¹ Наше представление (см. также «типоморфический анализ» в работе Н. П. Юшнина [467]).

тсёй (генезис минерального комплекса). С учетом изложенного выше примем следующие определения основных понятий учения о типоморфизме минералов.

Типоморфизм минералов — их способность фиксировать условия среды минералообразования, которые отражены в образовании определенных минералов, их ассоциаций и (или) в индивидуальных особенностях минералов.

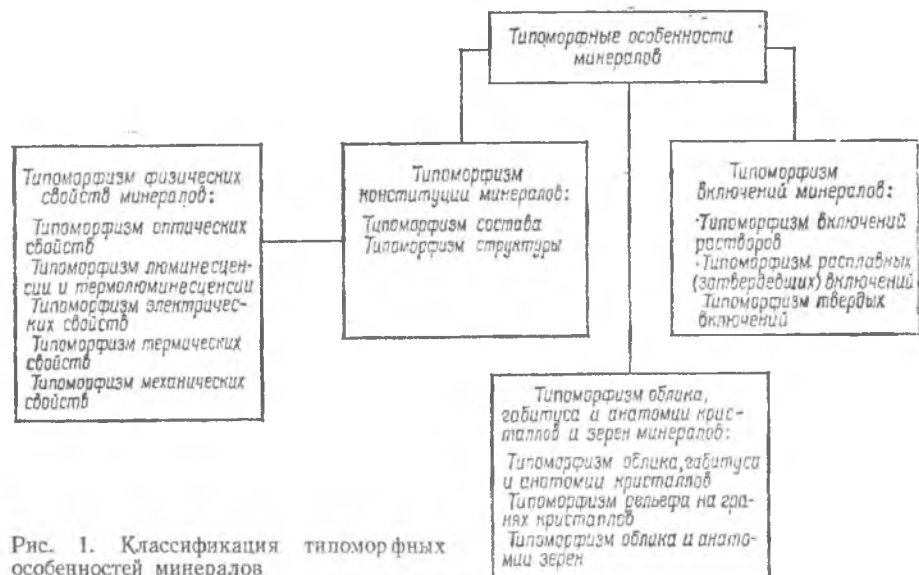


Рис. 1. Классификация типоморфных особенностей минералов

Типоморфные минералы — минералы, образующиеся только в определенных физико-химических условиях и позволяющие судить об этих условиях.

Типоморфные особенности (или ассоциации) минералов — признаки (или ассоциации) минералов, возникающие в определенных условиях кристаллизации или преобразования и позволяющие судить об этих условиях.

Типоморфный анализ — метод установления условий образования минеральных комплексов на основе информации по типоморфизму минералов.

Принцип наследственности типоморфных признаков — преемственность типоморфных признаков минералами, образовавшимися в процессе развития родственной среды минералообразования.

С точки зрения физической сущности признаков, несущих генетическую информацию, типоморфные особенности минералов классифицированы на четыре группы ² (рис. 1).

² При составлении данной классификационной схемы учтены замечания, высказанные при обсуждении ее первого варианта [282].

§ 2. Типоморфизм конституции минералов

Состав и структура — взаимообуславливающие и не существующие друг без друга атрибуты конституции — в таком же единстве и противоречии выступают в типоморфизме минералов.

Типоморфизм состава. Развитие теоретических и прикладных аспектов типоморфизма минералов невозможно в полной мере без учета закономерностей изоморфных замещений, сопровождающих образование минералов, в результате чего «Огромное большинство минералов представляет изоморфную смесь, в которой в более или менее слабом разведении растворены аналогичные растворителю соединения других элементов данного изоморфного ряда» [50, с. 454]. Следовательно, теоретической основой типоморфизма состава минералов являются правила и законы [398, 399], «управляющие» изоморфными замещениями в минералах. На этом основании *типоморфизм состава минералов* определяется как *способность минералов отражать в своем составе условия среды минералообразования*. Примерно такое же определение «типохимизма» дано Б. М. Шмакиным [446]. Автор предпочитает термин «типоморфизм состава» (химический типоморфизм) термину «типохимизм» в понимании Ж. Жедваба [123] и более поздних исследователей [355, 446, 447 и др.]. Г. Хаберландт [506] — автор термина «типохимический» — пользовался им для обозначения элементов, которые являются индикаторами степени дифференциации магмы.

Состояние (устойчивость и поведение) изоморфных смесей наиболее точно описывается термодинамическими функциями смешения, которые являются разностями соответствующих термодинамических функций твердого раствора и механической смеси компонентов аналогичного состава [399]:

$$\Delta G_{\text{см}}(x_1, x_2) = \Delta G_{\text{тв.р}}(x_1, x_2) - x_1 \Delta G_1 - x_2 \Delta G_2 = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}},$$

где x_1 и x_2 — мольные доли компонентов изоморфной смеси; $\Delta H_{\text{см}}$ — энтальпия; $\Delta S_{\text{см}}$ — энтропия смешения.

В этом уравнении $\Delta H_{\text{см}}$ может принимать различные значения ($0 > \Delta H_{\text{см}} > 0$). При прочих равных условиях увеличение $\Delta H_{\text{см}}$ будет сопровождаться возрастанием энергии смешения ($\Delta G_{\text{см}}$) и тем самым приведет к сужению пределов взаимной смесимости, и наоборот (при $\Delta H_{\text{см}} < 0$ создаются условия для совершенного изоморфизма). Для типоморфизма состава наибольший интерес представляют типичные для твердого состояния ситуации при условии $\Delta H_{\text{см}} > 0$, что способствует ограничению смесимости и распаду при понижении температуры.

Для регулярных растворов

$$\Delta S_{\text{см}} = k \ln W,$$

где k — постоянная Больцмана; W — число способов распределения замещающих друг друга атомов по позициям структуры, а

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 Q,$$

где Q — так называемая энергия смешения, определяющая температуру распада изоморфной смеси (см. уравнение ниже), и поэтому ее зна-

ние важно для геотермометрии. Эта энергия рассчитывается из основного энергетического уравнения [399]. Один из его упрощенных вариантов имеет следующий вид:

$$Q = a \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + b (\Delta \varepsilon)^2.$$

Здесь $\Delta R = R_2 - R_1$ — разность межатомных расстояний чистых компонентов; $\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ — разность степени ионности связи чистых компонентов; a и b — полуэмпирические параметры³; R — среднее межатомное расстояние.

Из этой формулы следует, что, чем больше разность межатомных расстояний или разность степени ионности связи, тем больше так называемая энергия смещения и энтальпия смещения, а значит, уже пределы смесимости.

Состав минералов — признак температурных условий (минералогические термометры). Первые попытки создания минералогических термометров на основе вариаций состава сосуществующих минералов принадлежат, по-видимому, П. Рамдору [325], Х. Борхерту [479] и Д. С. Коржинскому [180]. В дальнейшем Д. С. Коржинским [182] создана теория экстремальных состояний, способствовавшая развитию «изоморфного» направления геотермометрии, особенно в нашей стране, где она разрабатывается в нескольких научных центрах, но наиболее успешно Л. Л. Перчуком, И. Д. Рябчиковым, В. С. Урусовым, В. С. Соболевым и его учениками.

Вопрос о связи изоморфизма с температурой привлек внимание исследователей еще в прошлом веке. В XX ст., в частности после работ В. М. Гольдшмидта, В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана, *правило о расширении границ изоморфных замещений при повышении температуры* стало общепризнанным, но объясняется оно по-разному [160, 410 и др.].

Общетеоретической основой геотермометрии по составу минералов является правило «насыщения», согласно которому предельная концентрация изоморфной смеси (твердого раствора) зависит от температуры. Это правило нуждается в следующей конкретизации [163]: а) для термометрии наиболее пригодны твердые растворы, компоненты которых изоструктурны, характеризуются повышенной величиной энтальпии смещения и одновременно значительной изоморфной смесимостью; б) системы, в которых между изоморфными компонентами наблюдаются окислительно-восстановительные реакции и имеет место существенное различие структур замещающих друг друга компонентов, малопригодны без соответствующих поправок для разработки минералогических термометров.

Сложность природных систем предопределяет необходимость использования для геотермометрии данных о распределении изоморфных компонентов между сосуществующими минералами. Минералогические

³ В формуле дан наиболее точный из существующих размерный критерий А. С. Поваренных [310], который в «худших» ситуациях (отсутствии структурных данных) можно заменить квадратом разности табличных радиусов.

термометры на основе закономерностей распределения элементов между сосуществующими минералами разрабатываются в рамках двух теорий: фазового соответствия [79, 301, 306] и энергетической теории изоморфной смесимости [400].

На основе анализа большого фактического и теоретического материала, особенно по магнезиально-железистым силикатам, Л. Л. Перчук сформулировал общий принцип фазового соответствия: *если два изоморфных катиона различаются по величине электроотрицательности, то при прочих равных условиях степень перераспределения их между сосуществующими силикатами в зависимости от температуры тем выше, чем больше разница в силе кремнекислотных радикалов и в категориях симметрии этих минералов; наибольшие эффекты достигаются в равновесиях водных и безводных минералов* [306, с. 143]. Построенные на этой основе диаграммы-минералогические термометры⁴ удобны для определения температуры и широко применяются в петрологических исследованиях. Однако при пользовании ими следует учитывать следующее: а) данные диаграммы-термометры показывают не истинную температуру кристаллизации минералов, а температуру, при которой установилось их равновесие; б) они имеют малую точность.

Энергетическая теория изоморфизма учитывает кристаллохимические особенности минералов и позволяет количественно оценить критическую температуру, т. е. температуру, ниже которой происходит распад твердых растворов [399]:

$$T_{кр} = \frac{Q}{2R};$$

где R — универсальная газовая постоянная. Из формулы следует важный для учения о типоморфизме минералов вывод: чем больше положительная величина энергии смешения, тем выше критическая температура и, следовательно, уже интервал смесимости. Приведенная формула приобретает ясный кристаллохимический смысл, если Q выразить уравнением [399]:

$$Q = cmnZ_mZ_x \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2,$$

где c — эмпирический параметр, зависящий от характера химической связи; m — число атомов в формуле; n — координационное число в позиции замещения; Z_m и Z_x — валентности катиона и аниона; $\Delta R = R_2 - R_1$ — разность межатомных расстояний компонентов смеси; R — среднее межатомное расстояние (по правилу Вегарда).

Не имея возможности дать детальную характеристику всем термометрам, построенным на основе отмеченных выше эффектов, и учитывая наличие по этому вопросу частичных обзоров [117, 136, 306, 373, 378, 400, 467 и др.], ограничимся перечислением (в порядке положения минералов в кристаллохимической классификации) основных минералогических термометров, сопроводив их краткой характеристикой:

⁴ Обзор их дан в работе [306].

I. Класс самородных элементов.

В этом классе термометры не разработаны, да и трудно ожидать здесь значительного эффекта. Использование самородных элементов в качестве геотермометров более перспективно на основе их морфологии, свойств и типоморфизма структуры [20, 297].

II. Сульфиды и их аналоги.

Сфалерит-пирротиновый термометр Куллерада [522]. Основан на полярном вхождении железа в структуру сфалерита, которое, по данным Г. Куллерада, зависит от температуры. Новые исследования [561, 562 и др.] показали, что примерно в интервале 550—300 °C состав сфалерита не зависит от температуры. Наблюдается зависимость от давления (см. ниже), вытекающая из неизоструктурности сфалерита и пирротина, а также нестехиометричности последнего.

Пирит-пирротиновый термометр Арнольда [471]. Точность оценки температуры образования минералов составляет ± 25 °C. В основе метода лежит изменение содержания железа в пирротине, равновесном с пиритом. Рассчитан для интервала температур 325—743 °C. Предложен еще вариант пирит-пирротинового термометра, основывающегося на распределении никеля и кобальта [27].

Пирит-халькопиритовый термометр [26]. Экспериментально изучена температурная зависимость распределения кобальта между пиритом и халькопиритом при 300—500 °C.

Сфалерит-метациннабаритовый термометр [400]. Область несмешиваемости рассчитана по энергетической теории. Может широко использоваться при изучении месторождений, образовавшихся ниже 390 °C.

Аурипигмент-антимонитовый термометр [400]. Теоретически рассчитанный сольвус хорошо согласуется с экспериментальными данными. Можно использовать для определения температур низкотемпературных гидротермальных ассоциаций

III Оксиды

Титаномagnetитовый термометр Баддингтона — Линдсли [472]. Основан на распределении Ti в системе магнетит — ильменит. Равновесие в этой системе зависит не только от температуры, но и парциального давления кислорода (см. ниже Eh-метры) Наиболее корректные данные получают по исправленной диаграмме Баддингтона — Линдсли [318].

Гематит-ильменитовый термометр [325]. Распад в этой системе происходит ниже 600° C. Имеются экспериментальные данные и теоретически рассчитанный сольвус [400]

Перовскитовый термометр [400] Можно использовать для парагенезисов, возникших при высоких давлениях и температурах, в которых наблюдается перовскит с повышенным содержанием MgTiO_3 .

IV. Силикаты.

Оливиновый (форстерит-монтчеллитовый) термометр [400]. Содержание Са в оливине, равновесном с монтчеллитом, зависит в основном от температуры. Пригоден только для высокотемпературных парагенезисов.

Двупироксеновый (энстатит-диопсидовый) термометр [480]. Содержание энстатитового минала в диопсиде является в двупироксеновых

парагенезисах хорошим индикатором температуры в области 800—1400 °С. Возможны осложнения, обусловленные полиморфными превращениями $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$. Усовершенствован Л. Л. Перчуком [304] для глубинных перидотитов.

Амфибол-плагноклазовый, амфибол-гранатовый, амфибол-пироксеновый, гранат-пироксеновый, биотит-гранатовый, биотит-пироксеновый, биотит-амфиболовый термометры [301, 306]. Оценка температуры производится по диаграммам, рассчитанным для некоторых средних составов сосуществующих минералов (другие замечания к диаграммам-геотермометрам подобного типа изложены выше).

Мусковитовый термометр [492]. Основан на изоморфном замещении $\text{K} \leftarrow \text{Na}$ в мусковите, равновесном с Na-минералом, и используется при определении температуры кристаллизации мусковита в пегматитах и метаморфизма пород. Однако по теоретическим предположениям этот термометр корректно может использоваться только в определенных парагенезисах [188, 513].

Двуполевошпатовый термометр Барта [22]. Его теоретической основой является коэффициент распределения альбитового минала между плагиоклазом и щелочным полевым шпатом. Усовершенствован И. Д. Рябчиковым [341]. Установлено, что положение равновесия в полевошпатовой системе зависит не только от температуры, а также от давления [563, 564] и степени упорядоченности, в первую очередь от Si—Al распределения, структуры [584]. Связь состава с давлением (1—10 кбар) и температурой (400—1200 °С) показана в работе [305].

V. Карбонаты.

Кальцит-доломитовый термометр основан на зависимости содержания MgCO_3 в кальците от температуры [400, 500, 508]. Критический анализ применения этого термометра, показавшего результаты, хорошо согласующиеся с данными других методов, дан Л. И. Равинской-Иоффе [323]. В работе [497], наоборот, высказано сомнение в целесообразности применения этого термометра. А. С. Таланцев [389, 390] предложил метод определения температуры (точность $\pm 5\%$) и давления (точность $\pm 20\%$) по диаграмме в координатах: магнезиальность кальцита — отношение железистости минералов. Применение рассматриваемого геотермометра ограничено Ca—Mg парагенезисами.

Кальцит-магнезиит-анкеритовый термометр [473] представляет собой усложненный железистым компонентом вариант кальцит-доломитового геотермометра.

VI. Вольфраматы и молибдаты.

Шеелит-новеллитовый термометр экспериментально не проверен, но имеется теоретически построенный сольвус [3, 400], показывающий, что для оценки температуры можно использовать замещение $\text{W} \leftarrow \text{Mo}$.

Приведенная краткая сводка геотермометров отражает наиболее характерные для современной геотермометрии принципы и возможности количественной оценки палеотемператур на основе состава минералов (типоморфных ассоциаций минералов).

Непременным условием эффективного применения изложенных выше методов для геотермометрии является знание соответствующих диаграмм состояния или теоретический расчет границ смесимости.

Однако еще нередки системы, для которых диаграммы состояния изучены недостаточно или не изучены вовсе [400] и одновременно трудно поддаются теоретическому анализу. В такой ситуации можно использовать формулы и диаграммы, установленные на основе анализа эмпирического материала по связи состава (см. например, рис. 17) элементов или изотопов с данными термобарогеохимии (монотермометры, базирующиеся на типоморфных особенностях минералов). По своей точности и информативности подобного типа «эмпирические» геотермометры могут не уступать отмеченным диаграммам-геотермометрам, но область их применения более узкая — она не должна выходить за рамки того генетического типа образований, для которых созданы геотермометры.

Изотопная геотермометрия основывается на наличии экспериментально установленной температурной зависимости коэффициента распределения изотопов между кристаллом и раствором или между разными, но равновесными минералами. В настоящее время наиболее распространено определение температуры по изотопам ^{18}O , ^{34}S и ^{13}C — *кислородный, серный и углеродный геотермометры*.

Состав минералов — признак давления (минералогические барометры). Влияние давления на изоморфную смесимость — явление более сложное и менее изученное, чем влияние температуры. Серьезное внимание этой проблеме стало уделяться лишь в последние 10—15 лет, преимущественно советскими исследователями [161—163, 343, 377, 399, 458, 459]. При ее разработке основополагающими оказались два теоретических положения В. С. Соболева, высказанные им еще в 40-х годах, но более четко сформулированные в 1965 г. [377]: 1) изменение давления мало влияет на пределы растворимости при изоморфизме, если оба конечных члена изоструктурны или близки по структуре; притом это влияние, вероятно, обратно влиянию температуры; 2) значительные изменения пределов растворимости в твердых фазах при изменении давления возможны в более сложных системах, где образование твердых растворов связано с изменением координационного числа катионов и соответственно со значительным изменением объема; повышение давления будет способствовать переходу катионов в более высокую координацию.

Значительным вкладом в геобарометрию является открытый В. С. Соболевым (и независимо англичанином Ф. Чиннером) эффект влияния давления на гранат-кордиеритовое равновесие (переход $\text{Al}_{\text{IV}} \rightarrow \text{Al}_{\text{VI}}$ с повышением давления). Последующими исследованиями, особенно В. А. Киркинским, было показано, что зависимость изоморфных замещений от давления носит значительно более сложный и разнообразный характер, чем от температуры, т. е. она не имеет однонаправленного действия.

В общем случае повышение давления, согласно принципу Ле — Шателье, должно способствовать замещениям с уменьшением объема. Это положение обычно иллюстрируется примером изоморфизма из группы гранатов, где переход от андрадита через гроссуляра, спессартина и альмандина к пиропу, которому способствует увеличение

давления, сопровождается — $\Delta V = 0,0002 \text{ нм}^3$ (на одну элементарную ячейку).

Для качественной оценки влияния давления на изоморфную смесимость В. А. Киркинский [161] предлагает метод сравнения молекулярных объемов соединения элемента-примеси и его гипотетической модификации со структурой, аналогичной соединению элемента-хозяина. На практике этот метод можно свести к сравнению объема изоморфной смеси $V_{(x_1, x_2)}$ и соответствующих объемов чистых компонентов $V_{x_1+x_2}$. Если в результате сопоставления окажется, что $V_{(x_1, x_2)} > V_{x_1+x_2}$, то увеличение давления должно способствовать ограничению изоморфизма и распаду смеси, а если $V_{(x_1, x_2)} < V_{x_1+x_2}$, то, наоборот, — расширению области смесимости. Термодинамической основой такого анализа является уравнение свободной энергии смешения

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta U_{\text{см}} + P\Delta V_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}},$$

где ΔU — внутренняя энергия смешения.

В свете изложенного становится понятным правило поведения твердых растворов в системах с простой кристаллической структурой взаимозамещающих компонентов [163]: если элемент-примесь в твердом растворе имеет меньшее координационное число, чем в собственном соединении, то давление будет способствовать распаду раствора, если — большее, то под давлением область твердого раствора расширится.

При установлении роли давления в системах с аналогичными структурами изоморфных компонентов важным, по мнению В. А. Киркинского [162], является определение отклонений от правила Вегарда (или от правила Ретгерса). Анализ 140 систем показал, что примерно в половине из них выполняется правило Ретгерса (воздействие давления не должно изменить границ твердых растворов, зафиксированных при 1 атм (10^5 Па), если не произойдет полиморфного превращения одного из компонентов), в одной трети наблюдается положительное (сокращение смесимости при увеличении давления), в остальных — отрицательное (расширение смесимости при возрастании давления) отклонение и более сложные зависимости. В природных условиях большую роль должны играть замещения с положительным отклонением от правила аддитивностей.

Принципиально по-иному влияние давления на смесимость оценивается с точки зрения правил энергетической теории изоморфизма, выведенных на основе учета воздействия давления на энергию смешения, или параметр взаимодействия Q [399]. В уравнении энергии смешения параметр c пропорционален величине отношения V/β , где V — мольный объем; β — сжимаемость. Поскольку с повышением давления β уменьшается быстрее, чем V , то параметр c , а следовательно, и Q увеличиваются. Это означает, что с увеличением давления возрастающий параметр Q будет вызывать сужение пределов изоморфных замещений и повышение $T_{\text{кр}}$ (правило депрессии изоморфизма, по В. С. Урусову [399]). Если же в процессе возрастания давления один из компонентов испытал полиморфное превращение, то расширяется область смесимости на основе более плотной фазы (правило вдавлива-

ния, по В. С. Урусову [399]). Таким образом, для геобарометрии на основе «изоморфного» состава минералов наиболее приемлемы твердые растворы, отличающиеся прежде всего большим объемным эффектом смешиваемости и малой энергией смещения [163].

Минералы и их состав — индикаторы кислотности — щелочности среды минералообразования (минералогические рН-метры). Теоретической основой рН-метрии является принцип кислотно-щелочного взаимодействия Д. С. Коржинского [181]: повышение кислотности среды вызывает возрастание активности всех кислотных компонентов и уменьшение активности основных компонентов, причем тем более значительно, чем сильнее данный кислотный или основной компонент. Обратный эффект будет наблюдаться при повышении щелочности. В оценке щелочности — кислотности расплавов наметились два подхода, условно названных нами статическим и динамическим. С точки зрения первого подхода о щелочности — кислотности можно судить с позиций теории апротонных кислот Бренстеда — Усановича, которая применительно к минералогическим проблемам разрабатывалась Г. Рамбергом [548] и В. В. Щербиной [457]. Согласно этой теории сила кислот и оснований определяется направлением и интенсивностью химических реакций, протекающих по классической схеме: более сильная кислота сочетается с более сильным основанием, а более слабая — с более слабым. Г. Рамберг [548] приводит следующий ряд кислот по возрастанию их силы: $\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7 < \text{H}_2\text{SiO}_3 < \text{H}_{14}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 < \text{H}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. В. В. Щербина [457], сомневаясь в наличии OH в кислотах, за основу расчета силы гипотетических кремниевых кислот принял соотношение заряда и размера их аниона. Он вывел ряд анионов кремниевых кислот ($\text{SiO}_4^{4-} < \text{Si}_2\text{O}_7^{4-} < \text{Si}_3\text{O}_8^{4-} < \text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$), подтверждающий положение В. С. Соболева [375] о возрастании силы кислоты по мере увеличения степени конденсации кремнекислородных тетраэдров. Переход от силикатных анионов к алюмосиликатным сопровождается увеличением их кислотности, повышающейся от AlSiO_4^{1-} до $\text{AlSi}_3\text{O}_8^{1-}$. В этом же направлении увеличивается кислотность магмы при замене анионов кремниевых кислот летучими компонентами [342]. Аналогичным способом можно оценить силу и других гипотетических кислот — ферри-, титано-, боросиликатных и т. д. В частности, переход от $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}^{5-}$ к $\text{FeSi}_3\text{O}_{10}^{5-}$ должен сопровождаться вследствие более крупного размера феррисиликатного аниона увеличением кислотности, т. е. феррисиликатный анион по сравнению с алюмосиликатным будет стремиться к соединению с октаэдрическим слоем более высокой основности, что и наблюдается в действительности (см. § 7).

По-иному к оценке (динамический подход) кислотности — щелочности магмы подходит Д. С. Коржинский [181], связывая ее с двумя различающимися по подвижности, но взаимодействующими согласно принципу кислотно-щелочного взаимодействия, группами компонентов — вполне подвижными (щелочи, летучие) и инертными (SiO_2 , TiO_2 и др.). Повышение щелочности магматического расплава (например, в

результате увеличения активности щелочной составляющей подвижных компонентов) способствует кристаллизации основных минералов и задерживает кристаллизацию кислотных минералов, т. е. при данном составе инертных компонентов магмы температура кристаллизации основных минералов выше таковой кислотных. В минералах перемешанного состава это отражается на изменении соотношения изоморфных компонентов — Mg и Fe^{2+} , Ca и Na, Ta и Nb, Zr и Hf и др.

Типоморфным признаком pH среды является также глиноземистость минералов, которая в некоторых ситуациях [306] более чувствительно реагирует на изменение pH, чем железистость. Для характеристики щелочности — кислотности биотитовых гранитов А. А. Маракушев и Н. А. Тарарин [242] вывели зависимость состава биотитов от химической активности ионов калия и общей щелочности: с повышением щелочности в биотите уменьшается глиноземистость, что приводит к замене истоцит-сидерофиллита флогопит-лепидомеланом.

В. А. Жариков [121] разработал методику расчета относительной количественной оценки кислотно-основных характеристик («условного потенциала ионизации», в ккал-моль), исходя из потенциалов ионизации (катионы) и сродства к электрону (анионы) элементов, слагающих минералы. А. А. Маракушев [241] для оценки основности минералов и горных пород применил метод, основанный на термодинамическом расчете реакций ионизации с участием одного протона: (сумма катионов) + $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = (\text{нормативные минералы}) + \text{H}^+$. Активность H^+ служит показателем основности и выражается через величину изобарно-изотермического потенциала приведенной выше реакции:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}} + \frac{\Delta Z_T^0}{2,303RT}.$$

Чем выше основность минерала, тем выше его химическое сродство к протону — реакция будет смещаться влево. Мерой этого смещения служит приращение свободной энергии ΔZ_T^0 , являющееся прямым показателем основных свойств минерала.

Оценка основности калий-натриевых полевых шпатов неоднозначна. Калий (или его оксид), как известно, более сильная щелочь, чем натрий, силикаты его обычно более щелочные. Однако, по данным А. А. Маракушева, в процессе образования алюмосиликатов происходит кислотно-основное взаимодействие оксидов. Энергия такого взаимодействия для калия выше, чем для натрия, и в среде, насыщенной кремнеземом, энергетический эффект этого различия перекрывает разницу оксидов калия и натрия по щелочности, т. е. калий проявляет здесь более сильное, чем натрий, химическое сродство к насыщенным кремнием алюмокремниевым кислотам. В результате щелочность KAlSi_3O_8 ниже щелочности $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. С увеличением температуры различие в прочности химических связей калия и натрия, вероятно, уменьшается. При низкой и умеренной температурах основность альбита выше основности калиевого полевого шпата, поэтому он разлагается при более высоком pH растворов, а при высокой температуре основность калиевого полевого шпата превышает основность альбита.

и имеет обратное соотношение их устойчивости. Аналогичное соотношение основности предполагается в паре доломит — кальцит. Д. С. Коржинский [184], рассматривая этот необычный случай, вводит понятия «мольной» и «общей» основности минералов (первая определяется степенью ионизации компонентов, вторая — произведением мольности на растворимость) и отмечает, что эта особая ситуация объясняется более высокой растворимостью альбита и доломита, хотя мольная основность калиевого полевого шпата выше, чем альбита, а кальцита выше, чем доломита. В определении основности минералов есть и другие трудности [184, 300], требующие дальнейших исследований.

Теперь рассмотрим некоторые возможности определения рН среды по особенностям минералов, которые имеют постоянный или изменяющийся в небольших пределах состав, не позволяющий при расчете их ионизации или термодинамических характеристик получать различающиеся кислотно-основные параметры. Это будут в основном минералы, образовавшиеся из растворов. Для примера возьмем кварц. Он, как известно, широко используется для определения рН-условий по включениям минералообразующей среды. Однако рН включений, особенно высокотемпературных, могут существенно отличаться от реальных, поскольку степень диссоциации электролитов зависит не только от состава, но и от температуры.

Идея предлагаемой методики [250] заключается в том, что при изоморфном замещении $\text{Si} \leftarrow \text{Al}$ недостающий заряд компенсируется вхождением в структуру кварца ионов сообразно с рН раствора. Если взять наиболее распространенное в кварце изоморфное замещение, совершающееся по схеме $\text{Si} \leftarrow \text{Al} + (\text{H}^+, \text{R}^+)$, где $\text{R}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, то можно допустить, что (при прочих равных условиях) понижение рН будет способствовать вхождению в структуру H^+ , а повышение рН — щелочных ионов. На этом основании можно написать формулу

$$\text{pH}_{\text{отн.ел}} = \frac{\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{R}^+}{\text{Si}^{3+} \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}^+},$$

в которой реализация схем изоморфизма в числителе и знаменателе приводит к различным физическим эффектам. В первом случае возникают центры дымчатой окраски и термолюминесценции (ТЛ), во втором — они при нормальных условиях не образуются. В связи с этим степень замещения $\text{Si} \leftarrow \text{Al} + \text{R}^+$ можно фиксировать по интенсивности поглощения дымчатой окраски или, что более удобно, по интенсивности ТЛ в области 470 нм, где наблюдается максимальное свечение Al-центров, а степень замещения $\text{Si} \leftarrow \text{Al} + \text{H}^+$ — по данным ИК-спектроскопии.

Оценку рН-свойств рудных минералов можно производить по величине электрохимических потенциалов равновесных минералов [324], тесно связанных с их принадлежностью к *n*- или *p*-типу. При этом один и тот же минерал с дырочной проводимостью (*p*-тип) обладает более кислотными свойствами, чем его *n*-тип (электронная проводимость).

Состав минералов — признак окислительно-восстановительных условий (минералогические Eh-метры).

В условиях природного минералообразования, особенно в приповерхностных участках земной коры, скорость и масштабы протекания окислительно-восстановительных реакций зависят от активности кислорода, определяющего равновесие минералов с элементами переменной валентности.

Глубинные процессы протекают без доступа кислорода извне. Тем не менее они сопровождаются реакциями минералообразования с различной активностью кислорода [378, 456, 534, и др.]. В практике минералого-геохимических исследований о величине Eh часто судят по степени окисления железа, точнее по соотношению $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}}$ [451].

Однако такая оценка не выходит за рамки качественной и может оказаться ошибочной. Несмотря на это, фактический материал (например, отмеченный еще А. Е. Ферсманом стабильный факт более высокой степени окисления железа в щелочных породах по сравнению с нормальными) свидетельствует о различных масштабах процессов окисления в магме. Следовательно, можно предполагать наличие связи активности кислорода с другими внешними факторами минералообразования. Анализ с этой точки зрения соотношения активности кислорода, щелочности — кислотности и окислительно-восстановительного потенциала при эндогенном минералообразовании показал [183], что *активность кислорода* (при низких значениях f_{O_2} , свойственных в целом эндогенным процессам, можно принять, что $f_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2}$) *зависит от щелочности среды минералообразования, а активность электронов (Eh) за счет буферных реакций* ($\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$; $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e$ и др.) *поддерживается на приблизительно одинаковом уровне*. Это правило, являющееся теоретической основой глубинной минералогической оксидометрии, следует из реакций, в которых участвуют протоны, кислород и электроны. Так, из уравнений диссоциации молекул воды, играющей, несомненно, важную роль в гидротермально-пневматолитовых средах ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 0,5\text{O}_2 + 2e$, константа равновесия $K_T = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{O}_2]^{0,5} \cdot |e|^2}{1}$), следует, что увеличение величины pH приведет к увеличению активности кислорода, если $|e| \approx \text{const}$. В магме, где щелочность лучше оценивать через показатель основности (щелочности) $\text{O}^{2-} = 0,5 \text{ O}_2 + 2e$, $K_T = \frac{[\text{O}^{2-}]}{[\text{O}_2]^{0,5} |e|^2}$, при $|e| \approx \text{const}$ соотношение между активностью кислорода и щелочностью (показателем O^{2-}) описывается прямой зависимостью⁵, соотношение между активностью кислорода и кислотностью — обратной [183].

⁵ То, что окисление легче происходит в щелочной среде, отмечал также Б. Мейсон [534]. Д. С. Коржинский [185] не исключает, однако, и другой механизм повышения степени окисления железа в расплавах щелочных пород. В силу кислотно-основного взаимодействия компонентов увеличение щелочности магмы повышает активность закисного железа как основания в большей степени, чем активность амфотерного окисного железа, что и должно сдвинуть реакцию ($3\text{FeO} + 0,5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ или $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$) вправо, даже при постоянной активности O_2 и H_2 .

Проблема количественной оценки P_{O_2} в природных процессах разработана еще недостаточно. По точности и обоснованности выделяется минералогический оксидометр, созданный на основе титаномагнетитового термометра Баддингтона — Линдсли (см. выше).

Типоморфизм структуры. Развитие этого направления в значительной мере определили достижения структурной минералогии [29]. Его

Т а б л и ц а 1. Классификация основных структурно-типоморфных признаков минералов [256]

Признаки, обусловленные структурными переходами		Признаки, связанные со структурной неоднородностью	
Первого рода	Второго рода	Микроскопические	Макроскопические
<i>Без изменения состава</i>			
Полиморфизм	Порядок — беспорядок атомов, цепочек, слоев (политипизм), блоков	Структурная дефектность (вакансии, смещение атомов и др.)	Дислокация, мезанность, двойникование
<i>С изменением состава</i>			
Изополлиморфизм Распад твердых растворов и сегрегация	Изополитипизм Смешаннослойность	Примесная дефектность (электронно-дырочные центры)	Зональность, эпитаксия

теоретической основой, вероятно, следует считать расширенный вариант принципа диссипетризации кристалла, по А. В. Шубникову [453], а именно способность структуры (прежде всего ее симметрии) изменяться под влиянием внешних факторов минералообразования. В треугольнике состав — структура — морфология кристалла все три понятия взаимосвязаны: состав реализуется в определенной структуре, а морфология является внешним выражением состава и структуры. Поскольку состав и морфология также определяются условиями внешней среды, структурно-типоморфные свойства минералов целесообразно коррелировать с изменением их химических и, если возможно, морфологических характеристик.

Типоморфизм структуры минералов — способность их кристаллической структуры отражать условия среды минералообразования. В. А. Франк-Каменецкий [417] это понятие (для которого он ввел термин «структурный типоморфизм») определяет как связь особенностей реальной (дефектной) кристаллической структуры минералов с их генетической историей. В более широком смысле употребляются еще два родственных понятия — «геокристаллохимия» [191] и «генетическая кристаллохимия» [418].

Структурно-типоморфные признаки минералов проявляются в геометрии структуры кристалла и ее элементов, а также в физико-химических, электрических, механических, оптических свойствах кристалла. В соответствии с этим объекты исследования типоморфизма

структуры отличаются составом, геометрией, энергетическим состоянием и «несут» неодинаковую генетическую нагрузку (табл. 1).

Кратко рассмотрим наиболее информативные структурно-типоморфные признаки минералов, в первую очередь структурные переходы I и II родов. Полиморфные превращения во многих случаях можно охарактеризовать кривой превращения на *PT*-диаграмме. Это позволяет использовать их в качестве минералогических термометров и барометров [378, 407]. Однако полиморфизм несет генетическую информацию только при наличии доказательств того, что превращение имело место. Поэтому для минералогов особый интерес приобретают такие полиморфные превращения, в результате которых возникают фазы, устойчивые ниже линии превращения. В случае обратимых превращений некоторые особенности и свойства минералов, при этом возникающие, прежде всего кристалломорфологические различия модификаций, являются важными, а нередко единственными свидетелями полиморфизма. При изучении полиморфизма и возможностей его использования в учении о типоморфизме минералов необходимо учитывать влияние химического состава минерала как на положение точки превращения, так и на возможность самого превращения [407].

Структурные переходы беспорядок — порядок давно привлекаются для решения генетических задач минералогии. Однако использование переходов II рода в качестве типоморфных признаков встречается с принципиальными трудностями. Между температурой образования минерала и температурой, при которой заканчивается перераспределение атомов в структуре, существует достаточно большой (400—600 °C) интервал [344]. На этом отрезке структура претерпевает изменение от полного беспорядка до упорядоченного распределения катионов, и степень упорядочения в принципе есть функция давления и температуры. Процесс упорядочения может быть прерван (точнее резко замедлен), например, в результате резкого падения температуры ниже температурной границы диффузии. Поэтому в кристалле будет зафиксирована степень порядка, отвечающая температуре «заковки», но не температуре образования. Если же падение температуры достаточно плавное, то конечное состояние минерала может быть полностью упорядоченным. Таким образом, изучение упорядочения в минерале кроме минимальной температуры образования позволяет получить определенную информацию о его термической истории [244, 344].

Близкими к переходам II рода являются политипизм и смешанно-слоистость. Последняя, как правило, сопровождается изменением состава, что сближает ее с изоморфизмом. При образовании политипных модификаций и смешанно-слоистых минералов упорядочивающимися элементами служат более крупные структурные единицы — слои. Генетическое значение этих явлений определяется не только и не столько зависимостью характера чередования (или смещения) слоев от температуры, сколько связью с химическим составом среды, способом образования (свободный рост, трансформация и т. д.) и скоростью процесса.

Отклонением от беспорядочного распределения является не только

упорядочение, но и объединение однотипных структурных единиц с последующим разделением (сегрегацией) на две фазы [399]. Как известно, сегрегация предшествует распаду твердых растворов и сопровождает его, но можно говорить о сегрегации слоев и других более крупных структурных единиц [255]. Типоморфное значение явлений распада состоит в том, что они дают ценную информацию о кинетике процесса охлаждения минерала, его термической истории.

Дефектность кристаллов (вакансии, примесные и электронно-дырочные центры, дислокации, мозаичное строение) — неотъемлемая особенность природных минералов [89, 245, 246]. Это характеризует минерал как структурно неоднородное кристаллическое тело [298], реальное строение которого — функция условий образования. Генетическая связь дефектов структуры с термодинамическими параметрами среды позволяет говорить о большой перспективности этих структурно-типоморфных признаков. Даже в тех случаях, когда минерал может существовать только в дефектном состоянии (пирротин, халькозин), количество дефектов определяется условиями среды.

§ 3. Типоморфизм включений минералов

В. И. Вернадский [51] указывал на необходимость постоянно и систематически изучать включения в минералах. Поэтому вначале во Львове под руководством Н. П. Ермакова, а затем и в других минералогических центрах широко развернулись исследования включений в минералах, в ходе которых было сформулировано важное для учения о типоморфизме минералов положение: *включения в минералах — источник наиболее объективной и емкой информации о физико-химических условиях среды минералообразования*. Несмотря на это, до недавнего времени включения не рассматривались в учении о типоморфизме минералов, поскольку по формальным соображениям они нарушают фазовую однородность минералов. Однако с точки зрения теории роста кристаллов включения — это прежде всего ростовые дефекты, образование которых непосредственно связано с генезисом минералов. С этих позиций наличие или отсутствие включений, их морфология, размеры, расположение и, самое главное, материальная субстанция должны рассматриваться как типоморфные признаки: «Типоморфизм включений должен рассматриваться как существенная часть общей программы типоморфизма минералов и заслуживает большого внимания исследователей» [118, с. 39]. Из множества генетических приложений включений методически наиболее разработана реконструкция температурных условий, химического состава и агрегатного состояния минералообразующей среды [117, 119, 143, 231, 326 и др.].

Типоморфизм состава включений — это информация о составе и концентрации химических элементов в минералообразующей среде. Если собственно состав минералов, в том числе изотопный, не вызывает, за исключением особых ситуаций, принципиальных возражений по поводу его использования в качестве типоморфного признака состава среды, то состав включений с этой точки зрения оспаривается [338]. В общем случае справедливо следующее правило: *захваченное в процессе*

роста (преобразования) газовой-жидкой или расплавленной включения представляет собой реликт минералообразующей среды, отражающий с определенными поправками ее состав и концентрацию. Из анализа включений, в частности, следует вывод: в земной коре и, вероятно, в мантии в минералообразующих средах наиболее распространены среди летучих три компонента — вода, углекислота и углеводороды (преимущественно метановые), по соотношению которых можно судить о Eh среды, интенсивности процессов гидратации, карбонизации и в какой-то мере о глубинности минералообразования [269] и метало-генетической специализации регионов. Применение метода гомогенизации [143, 145] позволяет находить типоморфные признаки магматического (расплавные включения), шезмотолитового (газовые), гидротермального (газово-жидкие) и холодноводного (жидкие, реже жидко-газовые включения) происхождения минералов. По составу и характеру гомогенизации включений можно установить, образовался минерал из истинных или из коллоидных растворов.

Заслуживают внимания также твердые включения. Ранние протогенетические включения в виде присыпок на былых и существующих гранях кристаллов представляют интерес как признаки эволюции форм кристаллов в процессе роста, «минералогические уровни, отвесы и палеосейсмограммы» [89, 226], а также как показатели последовательности выделения минералов. Сингенетические включения важны с точки зрения выявления химизма, в частности режима серы и кислорода, рН и Eh минералообразующих растворов, и парагенетических соотношений минералов, специфики метаморфических преобразований осадков, относительных скоростей роста минералов [237], роли процессов перекристаллизации и других сторон онтогенеза. Вторичные твердые включения — «носители» информации о постмагматических явлениях (распаде твердых растворов, особенностях гидротермального минералообразования и др.).

Генетическое значение имеют не только материяльная субстанция и ее свойства, но и величина, количество, форма и расположение в кристалле включений. Количество включений в единице объема кристалла обратно пропорционально их размерам. При замедленном росте образуются индивиды с малым количеством включений и, наоборот, при больших скоростях — мутные кристаллы с большим количеством включений. При прочих равных условиях можно утверждать, что степень пересыщения в первом случае ниже, чем во втором. Поскольку величина включений в общем случае обратно пропорциональна их количеству, то первичные включения, возникшие при небольшой скорости роста, будут более крупными, но менее частыми, чем при большей скорости роста индивидов. Крупные включения присущи также скелетным кристаллам, выросшим в условиях подвода вещества к граням потоком флюида, а не диффузией (см. § 6). Форма включений определяется структурой минерала-хозяина и внешними условиями среды минералообразования. Последние, изменяясь, изменяют форму отрицательного кристалла (включения), стремящегося к приобретению равновесной формы [231]. Такая взаимосвязь формы и среды детально изучена в топазе [62], в котором изменение первоначальной формы

включений позволило установить кратковременное повышение температуры в процессе формирования пегматитов. В других ситуациях увеличение температуры приводит к растрескиванию включений [63, 231].

§ 4. Типоморфизм облика, габитуса, анатомии кристаллов и зерен минералов

Кристалломорфология минералов, как известно, — результат суммарного взаимодействия внешней среды и внутренней структуры индивида. Поэтому с теоретических позиций генетическая информативность морфологии кристаллов заключена в отклонениях их формы от морфологии, обусловленной кристаллической структурой. Основополагающими в зависимости структура — морфология кристаллов являются законы Гаюи и Браве, модифицированные современными вариантами. Анализ природных кристаллов показал, что закон Браве реализуется только в статистическом плане [440], а в конкретных случаях имеет много отклонений.

Проблема генезис-морфология кристаллов — сложная и многогранная. Ее количественная интерпретация сопряжена с рядом методических и принципиальных трудностей. Преодолеть последние невозможно без знания теоретических и эмпирических закономерностей, основу которых в настоящее время составляет следующее [114]:

1. *Принцип динамического поведения структуры в различных средах* [261, 586]. Советскими учеными он формулируется так: в активных средах (кислых или щелочных) ведущую роль играют одинаково заряженные частицы (катионы или анионы), в нейтральных — те и другие имеют как бы равноправное значение. Приведем пример. В камерных пегматитах Волыни в кислой среде, способствующей повышению активности фтора, растут кристаллы флюорита с габитусными гранями {111} как наиболее плотно усаженными ионами F. Понижение роли фтора в растворе (среда, близкая к нейтральной) привело к смене октаэдрического габитуса кубическим (рис. 2). Связь характера подвижности компонентов с морфологией и структурой минералов предполагается также В. С. Соболевым [375] и А. С. Поваренных [311].

2. *Принцип симметрии П. Кюри*. В расширенном варианте, развиваемом И. И. Шафрановским [260, 397, 441, 442], он заключается во взаимодействии симметрии кристалла и среды, в результате чего внешняя форма кристалла сохраняет только элементы своей симметрии, совпадающие с элементами симметрии среды. При этом элементы симметрии кристалла и среды: а) полностью совпадают; б) совпадают частично; в) не совпадают. Первый случай отвечает всестороннему и равномерному подтоку питающего вещества к кристаллу, когда среда имеет симметрию $\infty L_{\infty} \in PC$ и способствует образованию кристаллов, форма которых определяется их внутренней симметрией (идеальная кристаллизация). В природе реализуются в основном второй и третий случаи, поэтому на кристаллах обычны различные ложные (искаженные) формы, характеризующиеся неодинаковым развитием граней

одной простой формы. Ложные формы кристаллов — типоморфный признак симметрии питающей среды. Габитусные истинные формы кристаллов порождаются в первую очередь структурой, второстепенные истинные формы являются как бы компромиссными между формами, определяемыми симметрией структуры и среды; искаженные (ложные) формы обусловлены в основном влиянием среды [397].

3. *Правило морфологической изменчивости кристаллов.* Согласно этому правилу природные кристаллы покрываются со временем границами со все меньшими плотностями [111, 112]. Такая направленность

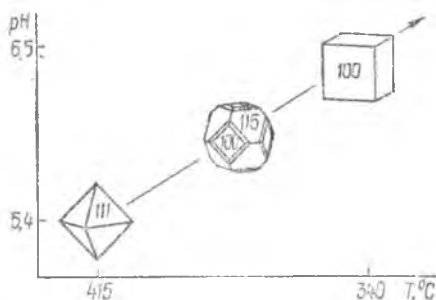


Рис. 2. Эволюция морфологии кристаллов флюорита в камерных пегматитах Волины в зависимости от температуры кристаллизации и значения pH включений (данные термобарогеохимии)

эволюции кристаллов, объяснявшаяся раньше влиянием температуры кристаллизации, в настоящее время трактуется с точки зрения падения степени пересыщения минералобразующего раствора в процессе кристаллизации. При сильном пересыщении высокоплотные грани имеют малую скорость роста и превалируют на кристаллах, с понижением пересыщения в ограничении кристалла участвуют формы со средней плотностью и т. д. Многочисленные примеры такой закономерности приведе-

ны также в работах И. Костова [193, 194 и др.].

4. *Парагенезис кристаллографических форм и кристалломорфологическое правило фаз.* Первая часть этой проблемы впервые в широком плане выдвинута И. И. Шафрановским [441], хотя некоторые ее аспекты рассматривались и раньше [535]. Сущность ее состоит в кристалломорфологическом соответствии минералов, принадлежащих к одной парагенетической ассоциации, что позволяет по форме одного минерала предугадывать морфологию другого.

Морфологическому соответствию кристаллов родственно кристалломорфологическое правило фаз [116], представляющее собой измененное правило фаз Гиббса. Кроме числа фаз в системе в него вводится общее число сосуществующих морфологических разновидностей кристаллических фаз, понижающих на такое же число вариантность системы.

5. *Тенденция зонального распределения морфологических типов кристаллов в пространстве* — следствие проявления общих закономерностей развития природных систем, неизбежно меняющих свои параметры со временем. Зональное распределение (эволюция) кристаллов тем более отчетливо заметно, чем меньше эффект взаимодействия растворов с вмещающими породами. В природе такое явление встречается редко, поэтому можно говорить по крайней мере о двух (крайних) морфологических рядах зональности. Первый из них соответствует системам, развивающимся в условиях относительно замкнутых систем, второй — в условиях открытых систем. Зональное распределение

кристаллов разной формы в рудных комплексах приобретает практическое значение [113, 521].

Условия роста кристаллов на заключительной стадии или в начале их преобразования отражены в особенностях строения (рельефа) граней. Закономерности строения и формирования микрорельефа на гранях кристаллов изучаются микрокристалломорфологией [409], задачи которой аналогичны задачам макрокристалломорфологии, но исследования проводятся на микроскопическом уровне. Например, эволюция вихналей на одноименных гранях кристаллов кварца — типоморфный признак изменения состава и pH кварцобразующих растворов [11, 14, 42]. По данным морфологии рельефа граней можно реконструировать и другие особенности генезиса минералов — способ образования кристаллов, механизм их роста, растворения или оплавления, иногда агрегативное состояние среды минералообразования [408, 409].

Слабым местом в данной группе типоморфных особенностей минералов является *типоморфизм зерен*. Правда, в последнее время на основании методических и теоретических разработок А. Г. Жабина [120] представляется возможным по форме зерен и их границам в агрегате полуквантитативно оценивать диагенетические и метаморфические преобразования агрегата. Обращается внимание на текстуры как содержащие более стабильную генетическую информацию и в большем объеме, чем структуры.

В практике минералого-кристаллографических исследований широко используются такие морфологические особенности, как индукционные срастания — признак совместной кристаллизации, угнетенные формы — признак метасоматического способа роста, сложные контакты зерен — результат перекристаллизации, относительный идиоморфизм выделений — критерий последовательности кристаллизации, скелетные кристаллы — результат роста в вязкой среде или в потоке раствора. Не отрицая в целом такую генетическую информативность этих образований, отметим, что здесь все же необходим творческий подход, поскольку возможны случаи конвергенции и в дивергенции.

§ 5. Типоморфизм физических свойств минералов

Теоретическая основа типоморфизма свойств минералов — это законы, правила и принципы, на которых основаны конституционные типоморфные признаки, поскольку типоморфизм свойств является генетической характеристикой, опосредованной через конституцию минералов. Набор свойств минералов, «несущих» генетическую информацию, разнообразен. Это оптические, люминесцентные, электрические, термические, механические свойства, в меньшей мере магнитные, температуры плавления и разложения.

Среди оптических свойств минералов ведущей в учении о типоморфизме является окраска⁶, которая как типоморфное свойство была

⁶ Появился новый термин — «типохроматизм» минералов [67], пользоваться которым мы, однако, воздерживаемся.

научно обоснована в классических трудах А. Е. Ферсмана [411, 412], а в настоящее время под углом зрения современных достижений физики минералов успешно изучается рядом советских и зарубежных ученых. В этом плане наиболее обстоятельны публикации А. Н. Платонова [307, 308 и др.]. Окраска — одно из самых выразительных свойств минерала — вместе с тем может оказаться псевдоконвергентной или конвергентной, если ограничиться ее визуальной фиксацией.

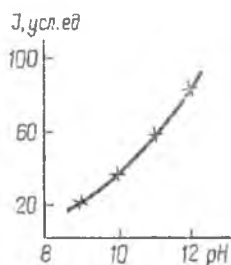


Рис. 3. Зависимость плотности дымчатой окраски I в пирамиде роста отрицательного ромбоэдра кварца от щелочности растворов [13]

Так, желтая окраска кварца может быть следствием, по крайней мере, трех причин, которые определяются разными условиями образования (см. § 6). Аналогичные примеры можно привести для слюды, кальцита, берилла и других минералов [307, 359]. В связи с этим важно замечание А. Н. Платонова о том, что «использование окраски минералов в типоморфном анализе должно базироваться прежде всего на точном знании физической природы окраски...» [308, с. 31]. Анализ литературных данных и наши исследования позволяют наметить следующие основные по информативности направления в изучении и использовании окраски минералов в качестве типоморфных признаков.

1. *Окраска минералов — признак щелочности—кислотности среды минералообразования.*

Это положение иллюстрируется рис. 3, из которого следует, что кристаллы кварца, выращенные из содовых растворов, приобрели после γ -облучения дымчатую окраску. Плотность последней падает по мере уменьшения рН. Кристаллы, выращенные из слабокислых растворов, дымчатую окраску не приобретают. В природных условиях такую взаимосвязь выявить в «чистом» виде не всегда удастся, поскольку окраска минералов обычно обусловлена влиянием не только рН, но и других факторов.

2. *Окраска минералов — признак онтогенетической истории минералов.* После введения Ф. Бекке в 1894 г. понятия «пирамида (конус) роста» создан теоретический фундамент для развития представлений о природе гетерогенного внутреннего строения (здесь оно нас интересует в плане распределения окраски) кристаллов, способах его выявления и возможностях использования для реконструкции зарождения, роста и изменения минеральных индивидов [87, 89, 231]. Окраска «декорирует» зонально-секториальное строение кристалла, облегчая расшифровку его истории. Зональное распределение присуще практически всем типам окраски кристаллов и вытекает из закона Бекке [453]. Различие в симметрии и свойствах пирамид роста обуславливает неодинаковое поглощение разными гранями изоморфных, коллоидных и механических красителей. В связи с этим изучение природы, плотности, ритмичности и других особенностей зонально распределенной окраски позволяет судить об эволюции химизма среды в процессе роста (изменения) индивидов, относительных скоростях роста отдельных пирамид и кристаллов в целом, эволюции анатомии кристаллов в ходе

кристаллизации, тектоническом режиме [89, 231, 428]. Если распределение окраски выявить инструментальными методами исследования, то раскроются широкие возможности использования зональности для синхронизации процессов кристаллизации [88].

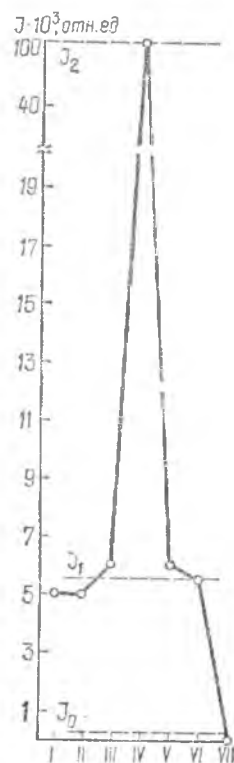
3. *Окраска минералов — признак температурных условий.* Минералогические термометры, основанные на изменении окраски, имеют качественный и полуколичественный характер. Наблюдение над изменением плотности дымчатой окраски кристаллов кварца из пегматитов и гидротермальных жил послужило основой для разработки кварцевого геотермометра. Нам установлено, что в камерных пегматитах переход от дымчатых кристаллов к темно-дымчатым и дальше к горному хрусталу сопровождается понижением температуры кристаллизации; в гидротермальных жилах можно встретить такие же переходы, соответствующие повышению температуры (см. § 6).

Высокотемпературное происхождение минералов, окрашенных титаном, представляет собой, вероятно, общую закономерность, проявляющуюся в слюдах, пироксенах, амфиболах, гранатах и других минералах. Например, высокотитанистые красные биотиты кристаллизуются в условиях высоких фаций метаморфизма [510] и в магмах глубинного происхождения.

4. *Окраска минералов — признак окислительно-восстановительных условий.* Классическим примером являются интенсивно окрашенные в бурые и черные цвета минералы оксидов в коре выветривания. В них степень окисленности хромофорных ионов (Fe , Mn) высокая. Аналогичное влияние оказывает Eh в вулканических образованиях, кристаллизующихся с участием кислорода атмосферы. Исследование флюорита показало [200], что в так называемых беспримесных разновидностях, выкристаллизовавшихся в окислительных условиях, образуются вакансии фтора ($\text{O}^{2-} \leftarrow \text{F}^- + \text{V}_\text{F}$), с которыми связаны центры окраски 2V_F^- , обуславливающие ее лиловый цвет. Восстановительная среда способствует возникновению дефектов типа межузельных атомов фтора, с которыми связаны центры фиолетовой окраски. Кристаллы касситерита желтого цвета (дефекты O_2^{1-}) — индикаторы окислительных условий, серо-голубого — восстановительных [211]. О Eh -условиях можно судить также по окраске полевых шпатов [67, 278].

Типоморфизм термолюминесцентных свойств минералов привлек внимание минералогов в послевоенное время, хотя ТЛ минералов наблюдалась значительно раньше. Кажущаяся простота интерпретации и широкие возможности метода, продемонстрированные в работе Ф. Даниэльса и др. [92], способствовали его быстрому внедрению в практику разнообразных геологических исследований. В генетической минералогии ТЛ минералов оказалась довольно информативной при решении задачи учения о типоморфизме минералов [15, 236, 391, 433]. Вместе с тем в последнее время вскрываются принципиальные сложности интерпретации ТЛ [139, 391], определяемые следующими факторами: а) отсутствием корректных физических моделей центров излучения (захвата) в минералах, ТЛ которых — следствие проявления

сложного процесса преобразования и передачи энергии, в результате чего кривые ТЛ приобретают сложную форму и не позволяют устанавливать простые зависимости между, например, концентрацией центров захвата и интенсивностью свечения; б) отсутствием надежных методов определения вклада, вносимого термальным и радиогенным воздействием на минерал после его образования, которое может затухать



«первичные» свойства ТЛ. Имеющиеся данные [251, 276 и др.] по ТЛ искусственно облученных ионизирующим излучением образцов свидетельствуют о сложных зависимостях между дозой облучения и характером свечения, которые трудно использовать в типоморфном анализе. Все это на данном этапе накладывает некоторые ограничения на применимость ТЛ в учении о типоморфизме минералов⁷. Из множества параметров и приложений ТЛ в настоящее время наиболее обоснованы как типоморфные признаки температура и интенсивность максимума свечения, глубина (энергия) центра захвата и запасенная светосумма, на базе которых развиваются следующие направления

1. *ТЛ минералов — признак онтогенетической истории минералов*. Здесь речь пойдет о данных, позволяющих судить о некоторых особенностях роста и преобразования индивидов. С этой целью обратимся к кварцу — наиболее детально исследованному под таким углом зре-

Рис. 4. Изменение интенсивности максимума индуцированной ТЛ при 220—250°С магматического кварца камерных пегматитов (уровень I_1) при перекристаллизации (I_2) и метасоматическом преобразовании (I)

I — гранит у верхнего контакта с пегматитом; II — периферическая графическая зона; III — пегматоидная зона; IV — кварцевое ядро; V — занорыш; VI — разноструктурные образования под занорышем; VII — метасоматически измененные граниты под пегматитом

ния. Установлено [463, 464], что кристаллы кварца формируются в три стадии, которым соответствуют три последовательные генерации отличающиеся по ТЛ-параметрам. В частности, по мере кристаллизации снижается интенсивность свечения, соответствующая уменьшению структурных примесей. Очень важны, по мнению авторов, данные ТЛ, отражающие совмещение двух генераций, когда кварц отличается от более ранней генерации меньшей интенсивностью свечения и появлением максимумов ТЛ, присущих цитрину, при сохранении свечения в высокотемпературной области.

Об относительной скорости роста индивидов можно судить по такой зависимости: уменьшение скорости роста приводит к возрастанию интенсивности свечения минералов [15]. При изменении минералов (в пре-

⁷ С точки зрения последних достижений физики минералов в учении о типоморфизме минералов более перспективно использование рентгенолюминесценции.

делах сохранения вида) картина ТЛ изменяется по-разному и определяется соотношением старых и новых центров. В одних случаях оно приводит к появлению новых низкотемпературных пиков [362], свидетельствуя о перекристаллизации кварца щелочными растворами; в других — только к изменению интенсивности пиков (наши данные): увеличению или уменьшению в зависимости от характера преобразования (рис. 4); в третьих — изменяет все параметры. Особенно заметно изменение ТЛ известняков при их мраморизации. Так, величина ТЛ, равная 1100 усл. ед. в неизменном известняке, уменьшилась до 65 усл. ед. в образовавшемся по нему мраморе на контакте с гранитной интрузией [277].

2. *ТЛ минералов — признак термодинамических условий кристаллизации.* Этот подход в будущем по мере создания совершенных моделей центров свечения (захвата) даст возможность количественно оценивать условия минералообразования [360, 443]. Эмпирическим путем установлено, что для одного и того же минерала с понижением температуры кристаллизации наблюдается тенденция уменьшения свечения, особенно в высокотемпературной области. Широкие возможности открывает ТЛ минералов для определения их фациальной принадлежности, причем для этой цели можно использовать как породообразующие, так и акцессорные минералы [205, 401].

3. *ТЛ минералов — признак геохимической специализации геологических объектов.* В тех случаях, когда «работает» принцип наследственности типоморфных признаков, по особенностям ТЛ породообразующих минералов можно определить состав элементов той среды, из которой они выкристаллизовывались или подвергались изменению. Такая информация особенно важна тогда, когда более поздние рудоносные деформации недоступны для непосредственного наблюдения. Поясним этот тезис следующими примерами. Из работы А. С. Бобохова [34], содержащей данные по естественной ТЛ магматического кварца из субвулканических пород (рудовмещающих и безрудных), следует, что основным отличием кривых ТЛ является наличие или отсутствие низкотемпературного ($170\text{--}180^\circ\text{C}$) свечения. Кривые ТЛ с низко- и высокотемпературными ($290\text{--}335^\circ\text{C}$) максимумами принадлежат кварцу пород, с которыми ассоциирует колчеданное оруденение, а кривые, имеющие только один пик, — кварцу безрудных пород. Следовательно, низкотемпературное свечение данного кварца опосредованно (вероятно, через щелочные элементы) свидетельствует о специализации магмы на элементы, впоследствии мобилизовавшиеся в колчеданное месторождение.

По интенсивности и соотношению пиков ТЛ различаются первичный кальцит известняка и кальцит, образовавшийся в связи с рудным процессом [276, 277]. Позже А. А. Бабаджанов [6] конкретизировал следующее: в ТЛ мраморов «содержится» информация, указывающая на проявление постмагматической минерализации по соотношению интенсивности низко- и высокотемпературного пиков ТЛ.

4. *ТЛ минералов — признак степени проявления контактового термометаморфизма.* Если, например, в осадочные толщи внедряется магма, то вблизи контакта ее минералы нагреваются до высокой

температуры и теряют способность светиться. С удалением от контакта интенсивность ТЛ возрастает. Следовательно, температурное воздействие минералообразующей среды приводит к прямо пропорциональному высвечиванию минералов вмещающих пород [6, 277, 517 и др.]. Этот эффект в пределах однотипных пород можно использовать для оценки относительной температуры образования жильной рудной минерализации. Теоретически здесь должна наблюдаться обратная взаимосвязь температуры кристаллизации рудных минералов и значений интенсивности ТЛ минералов вмещающих пород, что и было показано О. А. Ковриго и С. И. Изюмским [171] на примере рудовмещающих микрокварцитов.

Типоморфизм электрических свойств минералов основывается на следующем положении: электрофизические свойства минералов с однотипным характером химической связи определяются концентрацией дефектов, зависящей от условий среды минералообразования. Ф. Г. Смит [565], в частности, установил зависимость термо-ЭДС пирита от температуры кристаллизации и предложил использовать его в качестве геотермометра. Г. А. Горбатов [83] оспаривает идею Ф. Г. Смита. Более информативен, по его мнению, галенит, отличающийся большим постоянством термоэлектрических свойств в образцах сложного генезиса.

В. К. Куделя [202], проанализировав данные о поведении серы и степени диссоциации сероводорода в различных условиях, пришел к выводу, что величина и знак термо-ЭДС пирита зависят прежде всего от температурных условий минералообразования. При высокой температуре гидротермального раствора диссоциация сероводорода незначительна, поэтому образующиеся сульфиды обладают отрицательными значениями термо-ЭДС. С понижением температуры отрицательная термо-ЭДС минерала уменьшается и через нулевое значение переходит в область положительных величин. Наличие в природе пиритов с отрицательной термо-ЭДС позволяет определить верхний предел парциального давления серы менее 0,1 Па ($< 10^{-6}$ атм). Что же касается галенита, то его термо-ЭДС слабо зависит от температуры. Более существенное влияние на его термоэлектрические свойства оказывает режим кислорода. Заметное изменение свойств наступает при температурах 230—250 °С и свободном доступе воздуха. При этом галенит *n*-типа постепенно переходит в *p*-тип, что фиксируется по знаку термо-ЭДС. Знак термо-ЭДС галенита является функцией термодинамического режима процессов рудообразования: интервал, где образуются *p*-галениты, отвечает близкоповерхностным условиям рудообразования [165]. Температурная зависимость термо-ЭДС галенитов позволяет различать [203] гипогенные и осадочно-диагенетические сульфиды свинца. В первых с увеличением температуры термо-ЭДС заметно изменяется, вплоть до изменения знака проводимости. В галенитах осадочно-диагенетического происхождения термо-ЭДС имеет постоянное значение в широком интервале температур (0—300° С). По величине термо-ЭДС различаются также арсенопириты, молибдениты, пирротины, самородные и другие минералы, образовавшиеся в неодинаковых условиях [201, 384].

Типоморфизм термических свойств минералов — новое направление в учении о типоморфизме минералов, которое основано на изучении зависимости параметров термических эффектов минералов (температурное положение, их форма и размеры на кривых нагревания) от условий образования. Показательны результаты термографического исследования графита из метаморфических комплексов [134, 526]: а) температура начала выгорания различных структурных разновидностей колеблется в пределах от 550 до 860 °С; б) она неодинакова для графита из различных фаций метаморфизма; в) кристаллическая структура графита (степень разупорядоченности слоев) практически не изменяется при его измельчении под воздействием наложенных процессов в условиях регрессивного метаморфизма; изменяются лишь термические характеристики. Поэтому в данной ситуации для определения фациальной принадлежности графитсодержащих пород термический анализ более эффективен, чем рентгеновский.

Термическую историю минералов частично можно реконструировать с помощью прецизионного определения температуры их полиморфных превращений. Для кварца, например, экспериментально установлено, что температура $\alpha - \beta$ перехода зависит от его состава и давления, при котором совершается полиморфное превращение [93, 109, 137 и др.]. Чем выше температура кристаллизации кварца, содержащего изоморфные примеси алюминия и лития, тем ниже температура инверсии [158].

Типоморфизм механических свойств минералов — также относительно новое и недостаточно разработанное направление в учении о типоморфизме минералов, основывающееся на свойствах твердости, упругости, пластичности, хрупкости, отдельности, излома и спайности отражать условия образования (преобразования) минералов.

Механические свойства минералов с точки зрения их типоморфности изучались на ограниченном числе минеральных видов и касаются в основном зависимости твердости от температуры кристаллизации [176, 228 и др.].

Исследование других свойств, в частности проявлений различного рода деформаций, относится к проблеме онтогенеза минеральных индивидов [89, 465]. Еще одна актуальная проблема в типоморфизме механических свойств — определение температуры кристаллизации, а если возможно, то и давления по механическим напряжениям вокруг первичных твердых включений [373]. В одном из вариантов ее решение сводится к точному определению *PT*-параметров, при которых исчезают напряжения («гало»), возникшие в результате различий в коэффициентах сжимаемости (расширения) включения и минерала-хозяина.

ГЛАВА II

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КВАРЦА, СЛЮД И ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Нет нужды обосновывать, насколько «... важно детальное изучение типоморфных особенностей породообразующих минералов, по которым можно расчленять интрузивные комплексы, выделять различные фации метаморфизма и зоны метасоматических колонок, стадии формирования и преобразования океанических осадков ... для повышения эффективности поисковых работ, ускоренной оценки и разбраковки рудопроявлений» [76, с. 75].

§ 6. Кварц

«Таков кварц, этот поистине благородный минерал, такой простой, повсеместный и обыденный, такой диковинный и необычный по разнообразию своих свойств, такой могучий и верный друг и слуга человека» — эти прекрасные слова А. Е. Ферсмана [412а, с. 188], несмотря на сорокалетнюю давность, по-современному точно характеризуют кварц как минерал и полезное ископаемое, оправдывая наши усилия, направленные на его исследование.

В региональном плане кварц с точки зрения современных возможностей изучен слабо, а на значительной территории страны, в том числе Украины, вообще не исследовался. Как объект физики твердого тела кварц изучен всесторонне, а как минерал — недостаточно.

С изучением кристаллов кварца тесно связаны зарождение и развитие кристаллографии, термобарогеохимических исследований, онтогении минералов, физики твердого тела, новых направлений в технике, установление законов строения кристаллов. В XVIII — начале XX в. исследователи пытались увязать форму индивидов с условиями их кристаллизации, но активно типоморфизм габитуса и облика кристаллов кварца обсуждается со времени появления схем В. Маухера [535] и Г. М. Вировлявского [56]. Интересные соображения по этому поводу высказаны Г. Кальбом, А. Е. Ферсманом, А. В. Шубниковым, Г. Г. Леммлейном, Е. Е. Костылевой, И. И. Шафрановским и др. Однако предложенные схемы эволюции габитусных форм во многом противоречивы, поэтому вопрос о типоморфизме кристаллов кварца остался открытым. «Габитус кристалла кварца зависит от условий, существующих в процессе кристаллизации, однако ни экс-

периментальные данные, ни особенности нахождения кварца в природе не позволяют пока сколько-нибудь ответить на этот вопрос» [109, с. 79].

Согласно данным работ [11, 42, 405, 463, 464 и др.], кристаллы кварца сложены гетерогенными пирамидами роста (в основном ромбоэдров), количественная и качественная роль которых не одинакова в различных геологических условиях. В результате сделаны следующие

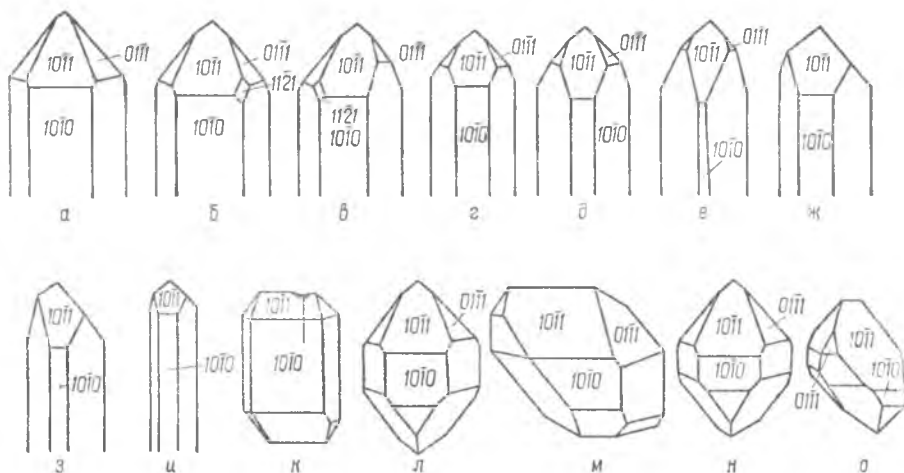


Рис. 5. Форма кристаллов кварца из гидротермальных жил Донецкого бассейна: а-к — индивиды призматического габитуса; л, м — призматически-ромбоэдрического; н, о — ромбоэдрического

щие выводы: а) габитус кристаллов кварца типоморфен, но не может быть описан для всех генетических ситуаций одной простой схемой эволюции форм; б) основная типоморфная информация «заключена» внутри кристаллов кварца [89] и поэтому на ее выявление должны быть направлены основные усилия исследователей. С учетом этих достижений и замечаний в разное время в отделе региональной и генетической минералогии ИГФМ АН УССР с участием автора исследовалась морфология кристаллов кварца Украины (камерные пегматиты, гидротермальные жилы Донбасса и Кривбасса). Полученные результаты [210, 217, 222, 223] составляют основу настоящего раздела.

Габитус и облик кристаллов. Основные гранные формы на кристаллах кварца из гидротермальных жил Донбасса представлены (рис. 5) положительным и отрицательным ромбоэдрами и гексагональной призмой. Встречаются также грани дипирамиды $\{11\bar{2}1\}$ и крайне редко — острых ромбоэдров, положительного тригонального трапецоэдра $\{51\bar{6}1\}$ и др. [217]. Преобладают призматические индивиды. Кристаллы призматически-ромбоэдрического и ромбоэдрического габитусов редки и обычно являются более поздней генерацией кварца, нарастающего на призматические многогранники; частично они представляют регенерированные образования.

Среди призматических кристаллов кварца по относительному развитию граней основных ромбоэдров и призмы $\{10\bar{1}0\}$ в зонах $\{10\bar{1}1\} : (10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}1) : (01\bar{1}0)$ и $(10\bar{1}0) : (01\bar{1}0)$ выделяются следующие подтипы [217]: 1) «тригональный I» (рис. 5, *з*) с резким преобладанием положительного ромбоэдра над отрицательным, грани призмы под основными ромбоэдрами развиты примерно одинаково; 2) «тригональный II» (рис. 5, *д — и*) с резким преобладанием положительного ромбоэдра над отрицательным, грани гексагональной призмы в зонах $\{10\bar{1}1\} : (10\bar{1}0)$ подчинены граням этой же призмы в зонах $(01\bar{1}1) : (01\bar{1}0)$. Нередко грани призмы $\{10\bar{1}0\}$ в зонах $\{10\bar{1}1\} : (10\bar{1}0)$ выклиниваются до узких полосок или почти исчезают. Поперечное сечение (0001) кристаллов треугольное. Для них характерно появление острых положительных ромбоэдров $\{505\bar{1}\}$, $\{11.0.\bar{1}1.2\}$ и $\{606\bar{1}\}$, что придает им обелисковидный облик; 3) «гексагональный» (рис. 5, *а, б*) с примерно одинаковым развитием граней основных ромбоэдров. Кристаллы этого подтипа наиболее распространены.

Облик кристаллов в основном столбчатый, реже пластинчатый, игольчатый и обелисковидный. Величина удлинения кристаллов (отношение размеров по оси L_3 к размерам по оси L_2) колеблется от 1 до 10, иногда и больше, однако довольно четко выделяются короткопризматические (удлинение $\sim 2,5$), длиннопризматические (~ 4) и игольчатые (> 6) кристаллы. Отмечены также сильно укороченные кристаллы ($< 1,5$). Наиболее распространены коротко- и длиннопризматические индивиды. Длиннопризматические кристаллы встречаются в основном в жилах, образовавшихся в зонах межпластового расщепления, дробления и смятия пород (серия жил Ореховского месторождения), сопутствуют им игольчатые кристаллы. Короткопризматические более характерны для жил сложного строения.

Степень уплощения кристаллов n (отношение размеров по L_2 к расстоянию между противоположными гранями $\{10\bar{1}0\}$, перпендикулярными к направлению уплощения) различна. Наиболее часто встречаются кристаллы с $n = 3 \div 5$. Кроме кристаллов, уплощенных по призме (рис. 5, *к*), отмечаются многогранники с уплощением по основным ромбоэдрам. По своим размерам уплощенные кристаллы резко преобладают над ассоциирующими с ними столбчатыми индивидами кварца. Они преимущественно двухголовые, трещиноватые и мозаичные. Мелкие пластинчатые кристаллы часто являются наиболее поздней генерацией кварца. Уплощенные кристаллы чаще всего ассоциируют с «тригональными» индивидами (балки Козья, Наташкина, жила «Уральская» и др.).

Пластинчатые кристаллы кварца (кварц с белой полосой) представляют собой регенерированные кварцевые индивиды параллельношестоватых агрегатов второго рода [231]. При регенерации ранее деформированных областей кварца или участков, содержащих кристаллизационные дефекты, возникают многоглавые расщепленные кристаллы. Нарастающий кварц наследует большинство дефектов затравки, поэтому и кварц регенерации растет уже как многоглавый, мозаичный. Расщеплению регенерированных областей способствовала относитель-

по большая скорость роста индивидов, связанная с пересыщением кремнеземом растворов. Наиболее вероятной первопричиной этого явления было раскрытие минералообразующей системы и связанное с ним падение давления. Для многочисленных мелких кристаллов, составляющих регенерированную часть, характерно тригональное развитие их головок — резкое преобладание ромбоэдров $\{10\bar{1}1\}$ над $\{01\bar{1}1\}$. Эти кристаллы субпараллельны между собой и при гониометрическом исследовании отражения от многочисленных одноименных граней основных ромбоэдров сливаются в один рефлекс. Мозаичность граней призмы $\{10\bar{1}0\}$ под отрицательным ромбоэдром сильнее, чем под $\{10\bar{1}1\}$.

В жилах Кривбасса морфология кристаллов кварца определяется комбинацией гексагональной призмы и основных ромбоэдров. Из второстепенных форм часто развита тригональная дипирамида $\{11\bar{2}1\}$, редко — острые ромбоэдры и трапецоэдры $[217]$. Габитус кристаллов призматический, реже призматически-ромбоэдрический. Короткопризматические кристаллы встречаются чаще длиннопризматических. Это, возможно, обусловлено пониженным рН среды, что согласуется с низким содержанием центров дымчатой окраски.

В камерных пегматитах основная масса кристаллов кварца приурочена к занорышу, где они погружены в рыхлой или плотной массе различного состава [222]. Кристаллы, как правило, одноглавые и обломаны в прикорневой части. На них установлено 47 простых форм [209, 431]. Формы $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ и $\{01\bar{1}1\}$ — габитусные. По суммарной площади гранной поверхности гексагональная призма преобладает над основными ромбоэдрами, а положительный ромбоэдр развит сильнее отрицательного (площади $\{10\bar{1}1\}$ и $\{01\bar{1}1\}$ относятся примерно как 3 : 1). По частоте встречаемости далее идут простые формы острых ромбоэдров. Они наблюдаются на большинстве кристаллов, возникших до кварца регенерации. Габитусную роль острые ромбоэдры выполняют в целом реже основных ромбоэдров, однако встречены пегматиты, в которых преобладали кристаллы с преимущественным развитием граней острых ромбоэдров. Второстепенное значение имеют грани тригональных трапецоэдров и дипирамид. В целом габитус описываемых кристаллов можно определить [209] как призматический, ромбоэдрический и призматически-ромбоэдрический, облик — столбчатый, обелисковидный ($n = 1,5 - 2,5$). Менее распространены изометричные кристаллы. Наиболее редки индивиды, сильно вытянутые по L_3 (влияние замкнутой системы). Когда габитусными являются грани острых ромбоэдров, образуются обелисковидные кристаллы, занимающие по частоте встречаемости второе место после призматических кристаллов. Обычно они огранены комбинацией острых ромбоэдров и призмы, реже к ним присоединяются основные ромбоэдры. Наряду с обычными кристаллами кварца в занорышах встречаются искаженные индивиды, возникшие при регенерации [210] обломков кварца (при $T < 350^\circ\text{C}$), и скипетровидные кристаллы.

Сформулируем основные выводы по типоморфизму облика и габитуса изучавшихся кристаллов кварца:

1. Внешняя морфология кристаллов кварца в типоморфном плане

ограниченно информативна, поскольку в окончательную огранку существенный вклад вносит наследование морфологии более ранних форм, возникших при иных условиях.

2. Индивиды «тригонального» подтипа и длиннопризматического (облик игольчатый) габитуса, а также пластинчатые и расщепленные выделения характерны для нерудоносных (без сульфидов) гидротермальных жил (Донбасс), индивиды призматического габитуса с гексагональным поперечным сечением — для рудоносных.

3. В камерных пегматитах эволюционное изменение параметров минералообразующего раствора привело к образованию преимущественно индивидов призматического габитуса, скачкообразное изменение — к образованию индивидов остроромбоэдрического габитуса. Кроме того, призматический габитус — признак интенсивного минералообразования в постмагматическую стадию формирования пегматитов, и обычно положительный критерий их продуктивности; остроромбоэдрический габитус является отрицательным критерием.

4. Внешнеморфологическое различие высоко- ($>400^\circ\text{C}$) и среднетемпературных кристаллов кварца намечается лишь статистически и заключается в большей роли острых ромбоэдров и трапецоэдров с разнообразными индексами на высокотемпературных кристаллах. Такая тенденция эволюции простых форм воспроизведена также экспериментально [405]. При переходе к низкотемпературным и холодноводным образованиям возрастает роль изометричных и скипетровидных форм кварца, что отражает [12] малую растворимость кварца и, как следствие, пониженную степень пересыщения раствора кремнеземом.

5. Индивиды «тригонального» подтипа отражают повышенное пересыщение раствора, что может быть следствием падения давления и температуры, связанного с тектоническими подвижками. Высокая степень пересыщения раствора способствует также образованию длиннопризматических (в том числе игольчатых) индивидов. Преимущественному росту вдоль L_3 благоприятствует и повышение щелочности среды, что нашло отражение в одном из вариантов морфологического ряда кристаллов кварца [320].

6. Искажение внешней морфологии кристаллов — следствие их ориентировки во время роста [231], особенно если оно «сопровождается» увеличением пересыщения раствора [12] или регенерацией более ранних осколков [210].

Морфология (рельеф) граней. На кристаллах кварца из Донбасса установлены следующие акцессории роста граней основных ромбоэдров: асимметричные трехгранные пирамидки двух типов (по Г. Кальбу), их плоские разновидности и бугры, а также переходные между ними образования [217].

Вицинали I типа распространены широко и на разных кристаллах различаются характером асимметрии, проявлением слоистости и высотой слоев (рис. 6). Бугры роста — наиболее часто встречающийся тип акцессориев на гранях основных ромбоэдров кварца Донбасса. По своей морфологии они близки к вицинальным образованиям I типа. Вицинали II типа встречаются реже и представлены островершинными и усеченными пирамидками (рис. 7). Для кварца Нагольного

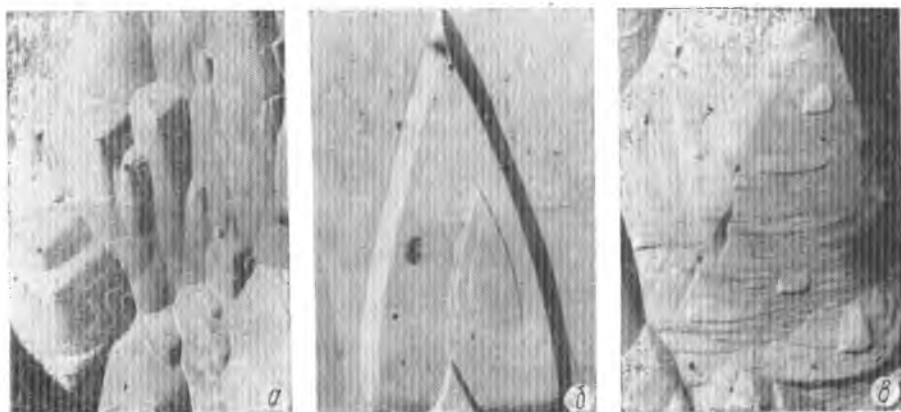


Рис. 6. Вицинальные образования I типа на гранях основных ромбоэдров кварца Донбасса:

a — вициналы I типа на грани $(10\bar{1}1)$, многие из них имеют слоистое строение: на скатах крупных вициналей развиты серии мелких; жила «Уральская», ув. 70; *b* — пластинчатые вициналы на грани отрицательного ромбоэдра кварца, участок Бобринково, ув. 135; *v* — зарождение мелких недоразвитых вициналей I типа на крупных пирамидах I типа; грань положительного ромбоэдра кварца; балка Шевцова, ув. 60

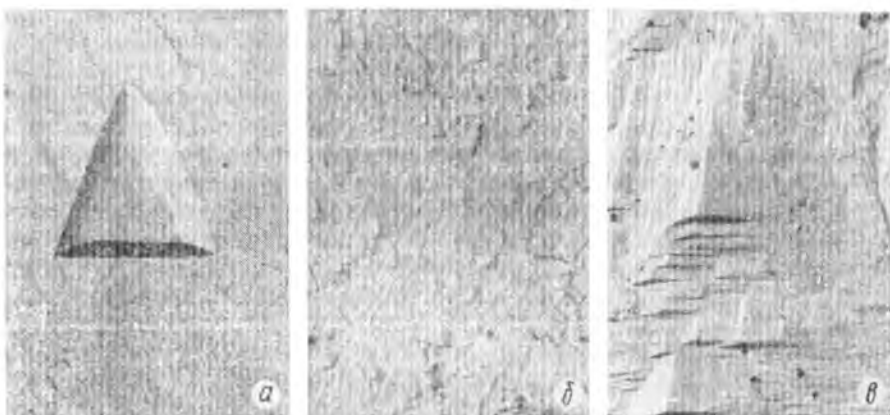


Рис. 7. Вициналы II типа на гранях основных ромбоэдров кварца Донбасса:

a — усеченная вициналь II типа на грани положительного ромбоэдра, заметны ямки травления; участок Нижний Нагольчик — Дзяково, ув. 450; *b* — узор вициналей II типа на грани отрицательного ромбоэдра; Торетский карьер, ув. 190; *v* — узор вициналей II типа на грани положительного ромбоэдра; балка Козья, ув. 80

кряжа характерно сочетание вициналей I типа и бугров роста на гранях положительного ромбоэдра с пластинчатыми вициналями I типа на гранях отрицательного ромбоэдра. Обычно буграм роста, островершинным пирамидкам I типа и переходным между ними образованиями на грани $(10\bar{1}1)$ соответствует тонкая штриховка с вицинальными образованиями типа «лодочка» $[231]$ на грани $(10\bar{1}0)$, а пластинчатым вициналям I типа на грани $(01\bar{1}1)$ — резкая грубая штриховка со слабым проявлением вициналей на грани $(011\bar{0})$.

На границах основных ромбоэдров кварца из камерных пегматитов Волыни установлены (рис. 8) те же формы, что и на кристаллах из гидротермальных жил Донбасса.

Сопоставление морфологии граней с условиями завершающей стадии роста описываемых кристаллов согласуется с представлением [14] о ведущей роли рН среды: вицинали I типа — признак щелочной среды; появление бугров роста и вициналей II типа — снижение ще-

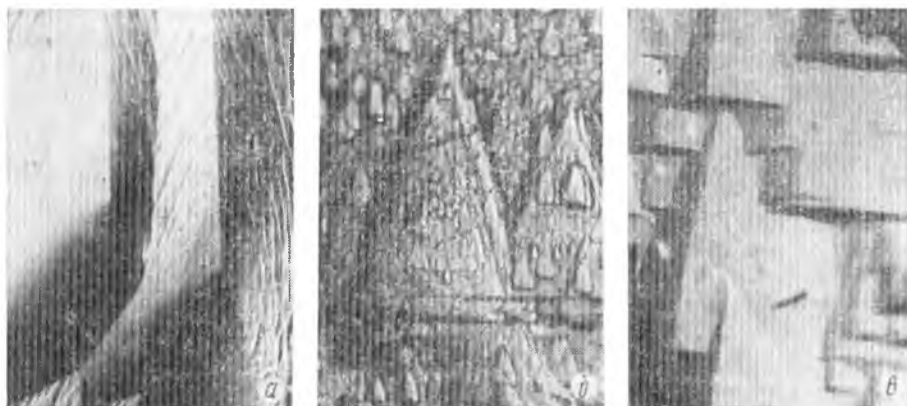


Рис. 8. Вицинали I (а, б) и II (в) типов на кристаллах кварца из камерных пегматитов Волыни:

а — грань (10 $\bar{1}1$), ув. 100; б — грань (0 $\bar{1}1$), ув. 80; в — грань основного ромбоэдра, ув. 70 (фото В. В. Кушеева)

лочности растворов. Анализ изучавшихся нами образований с этой точки зрения позволил заключить следующее: а) в камерных полнодифференцированных пегматитах завершающая стадия роста кондиционных кристаллов кварца проходила в щелочных условиях, сменившихся затем ($<400^\circ\text{C}$, после обрушения занорыша) понижением рН; б) в неполнодифференцированных непродуктивных телах преобладали условия понижающейся щелочности, ее инверсия не фиксируется; в) в гидротермальных нерудоносных жилах по сравнению с рудоносными устанавливается более широкий диапазон рН-условий; г) диапазон рН растворов камерных пегматитов более значителен, чем гидротермальных жил.

Признаки растворения кристаллов обычны как в гидротермальных жилах, так и пегматитах, но в последних они проявлены более разнообразно и интенсивно — от фигур травления до полного разрушения, свидетельствуя о существенном изменении рН и содержания кремнезема в растворах.

Анатомия (внутреннее строение) кристаллов. Зонально-секториальное строение кристаллов кварца из Донбасса (рис. 9) выявлено с помощью γ -облучения и детально рассмотрено в нашей работе [217]. Здесь ограничимся основными выводами: а) кристаллы кварца из типично нерудоносных жил характеризуются четким зонально-секториальным строением, проявляющимся в чередовании различной интенсивности зон дымчатой окраски или смене цитриновой окраски на

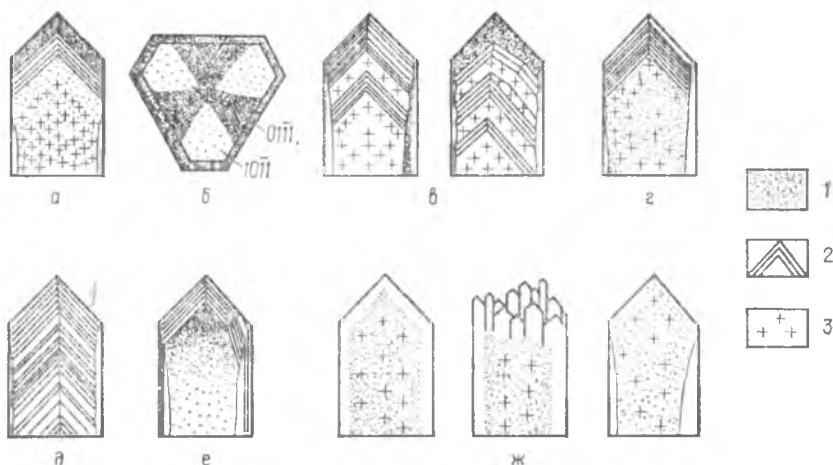


Рис. 9. Типичные картины анатомии кристаллов кварца из Донбасса.

Окраска: 1 — равномерная дымчатая, 2 — зональная дымчатая, 3 — цитриновая; а, б — с. Орехово; в — с. Бобриково; г — б. Журавка; д — Торезский карьер, балка Козья; е — бадка Шевцова, ж — Центрально-Нагольчанский участок, пос. Есауловка, Нагольно-Тарасовка

дымчатую; б) в рудоносных (кварц-сульфидных) жилах, особенно в тех, где кристаллы связаны парагенетическими соотношениями с сульфидами, кристаллы отличаются слабым проявлением зональности или ее отсутствием и необычной наведенной окраской — светлой дымчато-цитриновой с бурым оттенком.

В Криворожском бассейне большие кристаллы представлены двумя разновидностями: дымчатой с цитриновым оттенком и бесцветной. Первая в виде неправильных обломков, реже кристаллов остроромбоэдрического габитуса, составляет центральную, а вторая — периферийную зоны фантом-кристаллов. Мелкие кристаллы преимущественно бесцветны. При облучении γ -лучами (доза $\sim 0,62$ МГр) дымчатая

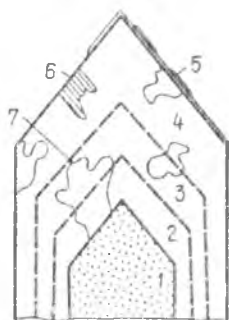


Рис. 10. Обобщенная схема анатомии кристалла-гиганта кварца из камерных пегматитов Волини:

1 — сотовый кварц; 2 — горный хрусталь; 3 — дымчатый кварц; 4 — морин; 5 — зона бесцветного кварца поздних генераций с наростами аметиста; 6 — контур бразильского двойника; 7 — контуры дофинейского двойника

с цитриновым оттенком разновидность приобретает несколько более интенсивную дымчатую пятнистую окраску, бесцветная — светло-дымчатую, интенсивность которой возрастает к головке кристалла.

Приведенные данные свидетельствуют о следующем:

1. Индивиды кварца формировались в основном за счет пирамид роста основных ромбоэдров, а пирамиды роста острых ромбоэдров и гексагональной призмы играли второстепенную роль. Такая особенность роста кристаллов подчеркивается характером распределения

окраски (Донбасс) и одинаковыми размерами поперечных сечений [217]. Реже (кристаллы кварца из Кривбасса) начальные стадии формирования индивидов связаны преимущественно с пирамидами роста острых ромбоэдров.

2. В Донецком бассейне рост кристаллов кварца осуществлялся из растворов, состав которых и связанное с ним рН, судя по зональнос-

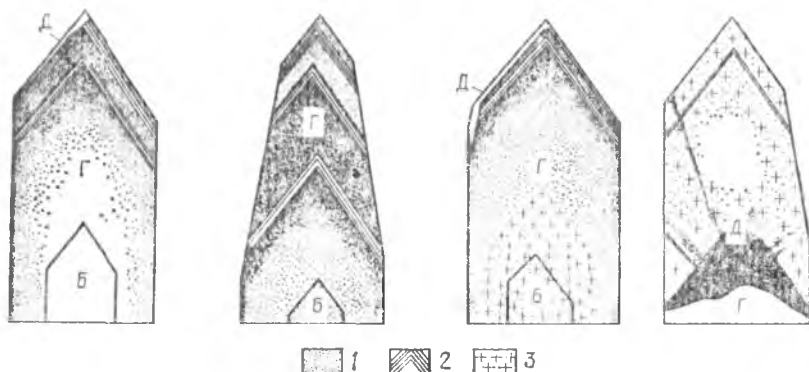


Рис. 11. Анатомия кристаллов кварца из камерных пегматитов Болыни (зарисовка Д. К. Возняка).

Окраска: 1 — равномерная дымчатая до морионовой; 2 — зональная дымчатая, 3 — цитриновая; Б — сотовый кварц; Г — горный хрусталь, дымчатый кварц, морион; Д — поздний кварц регенерации

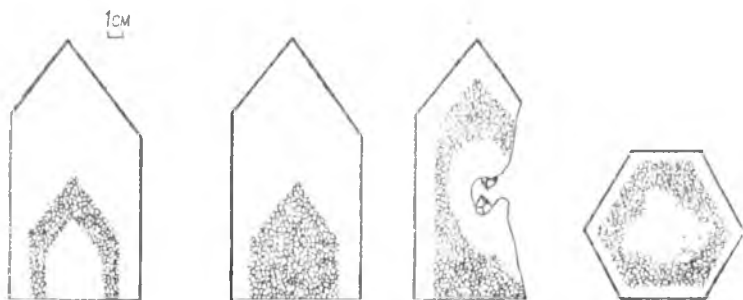


Рис. 12. Анатомия кристаллов кварца с сотовой разновидностью из камерных пегматитов Болыни (зарисовка Д. К. Возняка)

ти, изменялись существенно (дымчато-цитриновые кристаллы), менее существенно (дымчато-зональные кристаллы) и незначительно (незональные кристаллы).

3. Механизм образования «тригональных» кристаллов кварца можно объяснить относительно большой скоростью нормального роста граней отрицательного основного ромбоэдра по сравнению с таковой граней {10 $\bar{1}$ 1}. Грани гексагональной призмы под {0111} выступают как грани торможения, что согласуется с данными гониометрических исследований поверхностей граней гексагональной призмы {10 $\bar{1}$ 0} и особенностями внутреннего строения кристаллов [217]. Гексагональная призма состоит из физически различных граней двух тригональных

призм, что отражено в законе Самойлова. Это сказывается на особенностях внутреннего строения кристаллов (следствие анизотропии скоростей роста основных ромбоэдров — более спокойного для граней $\{10\bar{1}1\}$ и быстрого неуравновешенного для граней $\{01\bar{1}1\}$ как более дефектных). Анизотропия роста проявляется тем более сильно, чем больше отклонение условий роста кристаллов от стабильных.

В кристаллах кварца из камерных пегматитов Волыни благодаря окраске, расположению включений и другим признакам выделяются следующие зоны (рис. 10 — 13):

сотовая, горного хрусталя или розового кварца, дымчатая, морионовая, позднего кварца регенерации и аметистовая. Сотовый кварц составляет центральную часть кристаллов и имеет ромбоэдрически-призматический габитус (до точки перехода — дипирамидально-призматический). Нередко вершина или боковые части палеокристаллов этого кварца обломаны (рис. 13), свидетельствуя об изменении условий роста на границе сотового кварца и горного хрусталя. В виде самостоятельных кристаллов сотовый кварц встречается в пегматитах очень редко [209]. Отмечены случаи [73, 74], когда стержневая часть зоны сотового кварца не разбита трещиноватостью и строго повторяет его внешние очертания (рис. 12) или имеет более сложную форму (рис. 12). Последнее характерно для непродуктивных неполнодифференцированных пегматитов окраин пегматитового поля [212]. «Необычное» положение сотовой зоны в кристалле с точки зрения адиабатической модели, которая, однако, не всеми разделяется [60], можно интерпретировать как следствие раскрытия пегматитов, происходившего на разных стадиях развития и с различной амплитудой температурного спада. В результате в одних телах «соты» поражали кристалл β -кварца полностью (резкое и значительное охлаждение), в других — трещиноватость не проявилась или затронула периферические части кристалла (слабое и неравномерное охлаждение). Зональность окраски в сотовом кварце выражена слабо [209] или отсутствует. Зона сотового кварца резко сменяется зоной горного хрусталя и затем постепенно переходит в дымчатый кварц и морион. В крупных кристаллах наблюдаются все зоны, в мелких — отсутствует зона горного хрусталя. Граница между морионом и зоной позднего горного хрусталя (кварца регенерации) резкая, часто с присыпками и следами растворения — признак интенсивного дробления, растворения

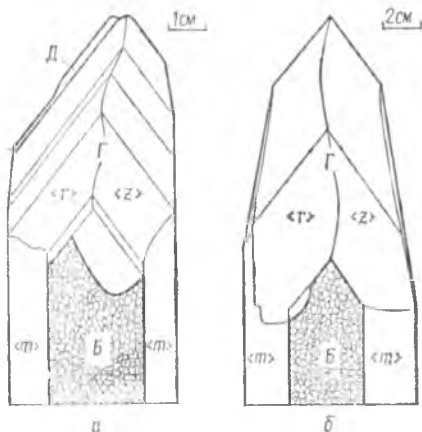


Рис. 13. Распределение пирамид роста соответствующих граней кристаллов призматического (а) и остроромбоэдрического (б) габитусов из камерных пегматитов Волыни (зарисовка Д. К. Возняка):

Б — сотовый кварц; Г — горный хрусталь, дымчатый кварц, морион; Д — поздний кварц регенерации

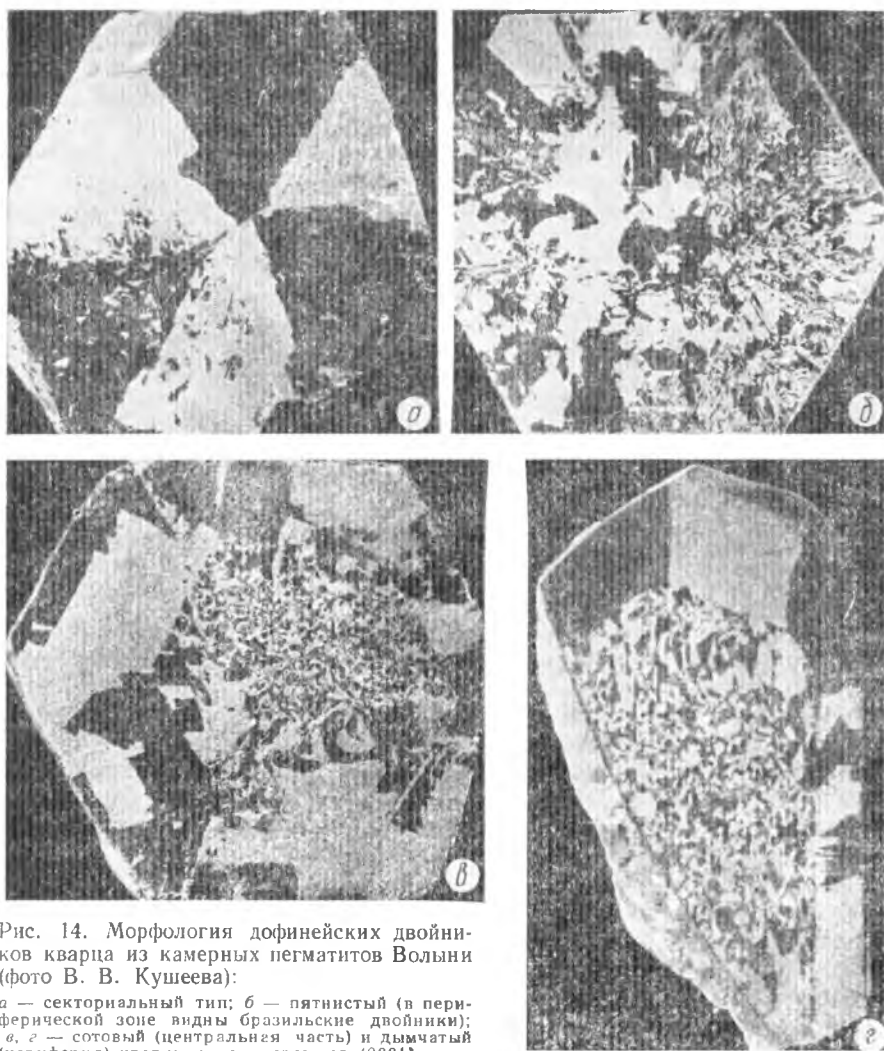


Рис. 14. Морфология дофинейских двойников кварца из камерных пегматитов Волыни (фото В. В. Кушеева):

а — секториальный тип; *б* — пятистый (в периферической зоне видны бразильские двойники); *в, г* — сотовый (центральная часть) и дымчатый (периферия) кварц: *а-в* — срез по (0001), *г* — по (1120); протравлено HF

и разрушения занорыша, которые предшествовали росту позднего горного хрусталя. Последний нарастает на более ранних кристаллах или регенерирует их обломки, образуя искаженные индивиды.

Особо следует отметить ритмическую зональность, характерную для дымчатых зон кристаллов остроромбоэдрического габитуса и обусловленную скачкообразным изменением условий кристаллизации, в первую очередь температуры и рН.

Границы раздела пирамид роста граней имеют ступенчатую или плавную поверхность, иногда четко выделяющуюся по окраске [231]. Основной объем составляют пирамиды $\{1011\}$, $\{01\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$. Пира-

миды роста острых ромбоэдров достоверно установлены лишь в кристаллах обелисковидного облика (рис. 13). Соотношение объемов пирамид роста граней характеризуется $\langle 10\bar{1}1 \rangle > \langle 01\bar{1}1 \rangle \gg \langle 10\bar{1}0 \rangle$. Последняя обычно составляет менее 10% объема ромбоэдров. Однако крупные кристаллы кварца пегматитов, зародившиеся и росшие до $\alpha - \beta$ -перехода, отличались (по сравнению с кварцем гидротермальных образований) ростом «в ширину», т. е. в них пирамида роста призмы занимает существенный объем (рис. 13). Сейчас трудно реконструировать рост β -кварца, поскольку в нем плохо декорируется анатомия. По теоретическим данным — высокой симметрии, отсутствию осей L_2 и относительно большой изоморфной емкости грани $\{10\bar{1}0\}$ — можно предположить большую предрасположенность к росту «в ширину» кристаллов β -кварца, чем α -кварца.

Важная роль в анатомии кристаллов кварца принадлежит двойникам. Несдвоенникованные кристаллы кварца — минералогические раритеты [109, 426]. С генетической точки зрения наиболее информативны дофинейские и бразильские двойники. Их исследование позволило установить ряд типоморфных особенностей, среди которых выделяется так называемый ключ Мюгге [539], критически рассмотренный Г. М. Вировлянским [56]. Позже двойники кварца с генетической точки зрения детально изучались Г. Г. Леммлейном [231], Е. В. Цинзерлинг [426], Г. П. Барсановым и Э. Я. Гуревой [21], Л. А. Гордиенко и др. [85], В. В. Кушеевым [209], Г. М. Гигашвили [74], В. Е. Сонюшкиным [380]. Анализ их данных и наши исследования кристаллов кварца из гидротермальных жил и камерных пегматитов [217, 222, 223] позволяют сделать следующие выводы:

1. В процессе $\alpha - \beta$ -перехода образуются только дофинейские двойники. Они характеризуются небольшими, соизмеримыми с сотами размерами (до 3 мм), поражают весь объем кристалла, ориентируются вне связи с кристаллографическими направлениями и имеют сложные по форме ограничения (рис. 14).

2. В изначально тригональном кварце встречаются дофинейские, бразильские, японские, комбинированные двойники и др. Дофинейские двойники роста обычно крупные (> 4 мм), вытянуты вдоль L_3 (рис. 14, в, г) и ограничены прямыми или ломаными линиями. В теле кристалла они распределены по законам секториального строения и поэтому в плоскости (0001) имеют вид секториальных двойников (рис. 14, а). Внешне такой двойник имеет симметрию гексагонального кристалла. При более тесном прорастании индивидов образуются пятнистые двойники (рис. 14, б), которые по сравнению с секториальными типоморфны для более нестабильных условий роста и поэтому чаще встречаются в кристаллах остроромбоэдрического габитуса. Секториальные двойники в основном характерны для призматических кристаллов.

3. В высокотемпературном кварце (изначально β -кварце) границы дофинейских двойников не совпадают с границами окрашенных областей, а в α -кварце — совпадают. Первичный α -кварц двойникуется трудно, β -кварц — легко. Кроме того, температура образования

кристалла кварца, sdвойникового по дофинеysкому закону, ниже температуры α — β -перехода, если двойниковый шов обходит грани трапецоэдра и дпирамиды, и выше этой температуры, если он сечет указанные грани.

4. Бразильские двойники образуются в изначально низкотемпературном кварце, концентрируются в периферических частях кристаллов и возникают, вероятно, только в процессе роста. Характерны для аметиста. Количество бразильских двойников возрастает при переходе от призматических кристаллов к ромбоэдрическим и дальше к остро-ромбоэдрическим, что согласуется с такой интерпретацией: понижение температуры и скачкообразное изменение внешних условий способствуют образованию бразильских двойников кварца.

Зерна и подобные им выделения. В природе зерна кварца превалируют над другими выделениями, но типоморфизм их облика изучается пассивно. Наиболее существенные достижения в области типоморфизма этой категории выделений таковы:

1. В магматических гранитах форма кварца отражает в первую очередь щелочность—кислотность и содержание летучих компонентов: уменьшение щелочности и повышение количества летучих способствуют (см. § 2) росту идиоморфных выделений кварца. В среде, наиболее насыщенной летучими компонентами (в пегматитовой магне), растут ихтиоглипты кварца, несущие, хотя и иррациональные, но плоские грани (псевдограни). Индукция на ихтиоглиптах — признак совместного роста кварца и полевого шпата, что может быть результатом их магматического происхождения [8]. В сегрегационно-метасоматических кварц-полевошпатовых агрегатах кварцевые вrostки часто имеют форму скелетных ихтиоглиптов. Их огранка не индукционная, а собственная, присуща кристаллам и описывается с помощью гранных, вершинных и реберных форм роста [8]. В метасоматических кварц-полевошпатовых агрегатах на кварце отсутствуют признаки индукционных форм роста [222]. Он имеет собственную идио- или ксеноморфную огранку, определяемую конфигурацией занимаемого им объекта в блоках полевого шпата.

2. В гидротермальных жилах наблюдается тенденция к увеличению зернистости кварца (от мелкозернистого до массивного гигантозернистого) с увеличением глубины (давления) их формирования [11]. Увеличение степени метаморфизма железистых кварцитов также способствует увеличению размеров зерен кварца [189].

Фламбоидальный кварц, возможно, указывает на малые давления. Наличие в жилах гранулированного кварца — типоморфный признак метаморфогенного преобразования [54, 468, 469], в ходе которого (грануляции) примеси оттеснились в межзерновое пространство, исходный массивный кварц претерпел структурную гомогенизацию, а гранулы стали обладать высоким совершенством структуры. В гранулированном кварце нет индукционных граней, а границы между гранулами имеют характер сложных поверхностей. Групповое распределение одноименных энантиоморфных форм в гранулированном кварце — следствие его образования за счет гигантозернистого кварца.

3. В процессе метасоматического преобразования зерна кварца

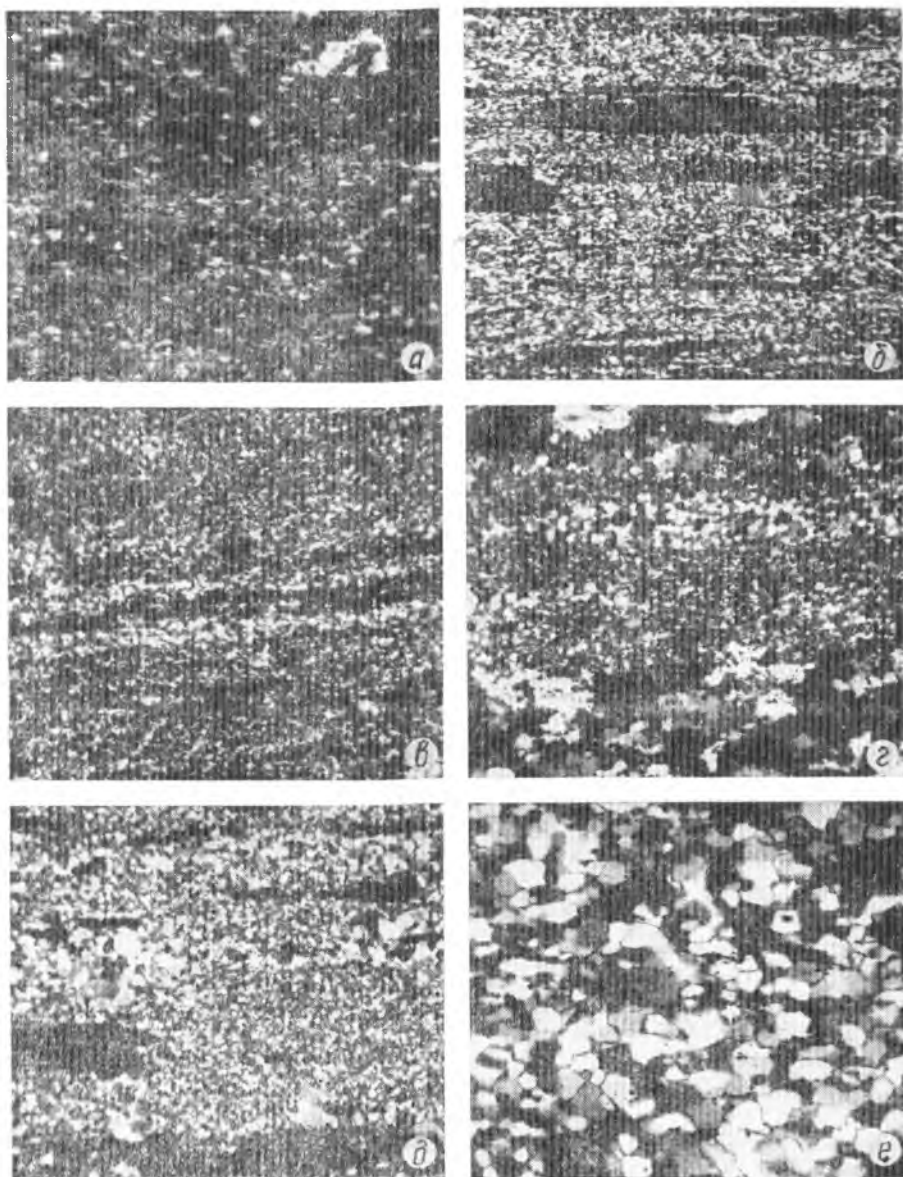


Рис. 15. Изменение морфологии зерен кварца из нерудоносных прослоев гематит-магнетитовых кварцитов в зонах ореолов щелочных метасоматитов Кривбасса (снимки расположены в порядке увеличения интенсивности окварцевания, фото В. Д. Евтехова). Проходящий свет, с анализатором (а, в—е — ув. 60; б — ув. 30)

также очищаются от включений, увеличиваются в размерах и совершенствуют свою форму — становятся полигональными (рис. 15).

4. Разлистованный кварц в природе — следствие стремления решетки кварца избавиться от обладающих повышенной энергией

бразильских двойников, что реализуется расчленением полисинтетических двойников на монокристалльные листы (пластинки) в результате деформации жильного кварца [53]. В условиях ударного метаморфизма в кварце развиваются системы планарных элементов [248].

5. Появление в низкотемпературных образованиях волокнистых и пластинчатых выделений типа халцедона и тесная ассоциация с ними аметиста — возможный типоморфный признак кристаллизации из коллоидной среды повышенной кислотности.

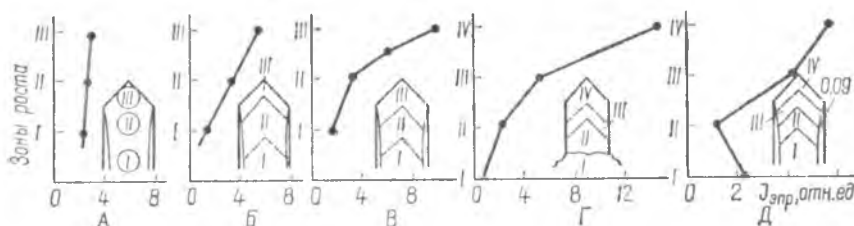


Рис. 16. Распределение концентраций $\text{Al} - \text{OH}^-$ центров по зонам кристаллов кварца из гидротермальных жил Донбасса:

А — незональный дымчато-цитриновый кристалл из кварц-сульфидных жил, пос. Есауловка; кружками показаны места отбора материала; Б — зональный кристалл из жилы Ореховской: I — мутная зона, II — цитриновая, III — дымчато-цитриновая; В — зональный кристалл из жилы Уральской: I — серая зона, II — серо-дымчатая, III — дымчатая; Г — зональный кристалл из балки Козьей: I — серый зернистый кварц (субстрат), II — светло-дымчатая зона, III — дымчатая, IV — темно-дымчатая; Д — зональный кристалл из жилы Ореховской: I — цитриновая зона, II — светлая, III — цитриновая с дымчатым оттенком, IV — дымчатая; 0,09 — $I_{\text{эпр. отн. ед.}}$ в пирамиде роста призмы.

На зарисовках кристаллов четкие границы зон показаны сплошной линией, нечеткие — пунктирной. Каждая точка на графике соответствует среднему значению по трем—пяти измерениям

$\text{Al} - \text{OH}^-$ центры. Согласно работам [174, 287, 288], для целей типоморфного анализа наиболее корректны данные по содержанию структурного Al, определенного методом ЭПР в виде центра $\text{Al} - \text{OH}^-$.

Литературные данные, касающиеся вариаций содержания Al в связи с влиянием условий образования кварца, особенно температуры, противоречивы. И. Е. Каменцев и его соавторы [150, 151, 419 и др.], а также другие исследователи [154] считают, что количество структурных примесей (в том числе Al) и связанные с ними параметры элементарной ячейки кварца увеличиваются с понижением температуры кристаллизации. И. Л. Комов [177, 416], В. Х. Деннен [488], В. С. Балицкий [17], Е. И. Долманова [101], Л. В. Бершов [32] и др. установили связь иной направленности — увеличение содержания Al при возрастании температуры кристаллизации кварца. По экспериментальным данным [420, 428], вхождение Al в структуру кварца определяется температурой (прямая зависимость) и скоростью роста кристаллов (обратная зависимость), причем максимальные концентрации обнаруживаются в кристаллах, выращенных как с очень малыми, так и с высокими скоростями. Позже эти данные уточнены исследованиями В. Н. Румянцева [339], которые в настоящее время являются наиболее корректными в области экспериментального моделирования вхождения Al в структуру кварца. Данные о зависимости содержания Al от скорости роста природных кристаллов кварца неоднозначны [43, 177 и др.].

Полностью не выяснено влияние агрегатного состояния и рН среды минералообразования на степень $\text{Si} \leftarrow \text{Al}$ замещения. Поэтому вопрос о типоморфном значении структурной примеси Al в кварце, в том числе и как минералогического термометра [17, 151, 476, 483, 560], не имеет единого решения.

Изменение содержания Al — O⁻ центров в процессе роста кристаллов кварца. Анализ графиков, отражающих наиболее часто встречающиеся распределения концентраций Al — O⁻ центров по зонам кристаллов из гидротермальных жил Донбасса (рис. 16), позволил установить следующие закономерности [287]:

1. Содержание Al — O⁻ центров возрастает от ранних зон в пирамидах роста основных ромбоздров к поздним.

2. Кристаллы рудоносных (кварц-сульфидных) жил (рис. 16, а) по сравнению с таковыми из нерудоносных (кварцевых и кварц-карбонатных, рис. 16, б—д) отличаются менее значительным увеличением количества алюминия в процессе роста, что может быть связано с более стабильными условиями среды минералообразования.

3. Содержание алюминия коррелирует с окраской и ее интенсивностью. Смена цитриновой окраски на дымчатую (рис. 16, б, д) сопровождается увеличением концентрации Al — O⁻ центров. Аналогичная зависимость наблюдается при возрастании интенсивности дымчатой окраски (рис. 16, в, з). Наименьшим содержанием Al — O⁻ центров отличаются слабоокрашенные зоны, особенно пирамиды роста призмы (рис. 16, д).

4. Увеличение содержания алюминия соответствует следующему ряду зон (независимо от положения в кристалле): пирамиды роста призмы — слабоокрашенные зоны в пирамидах основных ромбоздров — цитриновые зоны — дымчатые — темно-дымчатые. Судя по несколько более темной дымчатой окраске пирамид роста положительного ромбоэдра по сравнению с отрицательным, можно полагать, что в первом содержании алюминия несколько выше.

5. Переход от зернистого агрегата (субстрата) к кристаллам сопровождается увеличением содержания Al — O⁻ центров (рис. 16, з).

В заключение отметим, что температура гомогенизации включений данных кристаллов изменяется в пределах от 350 до 130 °C [149, 223, 461], а давление превышает $6 \cdot 10^4$ кПа. Минералообразующие растворы отличались высоким содержанием углекислоты. По данным Д. К. Возняка, рН растворов включений с углекислотой составляет $(8,0-8,9) \pm 0,2$ [223].

В иных условиях формировались кристаллы кварца в камерных пегматитах [147]. Температура образования сотового кварца превышает 573° C; рН раствора включений 6,3—6,9. Растворы характеризуются хлоридно-натриевым составом, иногда с повышенным содержанием лития. Сведения о химическом составе включений сотового кварца прямо не отражают условий роста кварца до возникновения сотовой трещиноватости, а лишь фиксируют условия ее залечивания. Поэтому важны сведения о направленности изменений флюидов, отлагавших блоковый кварц [147]: уменьшение величины рН по направ-

лению к занорышу, возрастание роли калия по сравнению с натрием к концу пегматитового процесса. Горный хрусталь и дымчатые разновидности кварца образовались из щелочных растворов (рН растворов включений 7,8 — 8,2) в интервале 600 — 400 °С. Кварц регенерации рос из гетерогенных растворов: водный раствор + газ; рН раствора 7,4 — 7,6; температура кристаллизации 230 — 320 °С; давление $(2,3—2,5) \times 10^4$ кПа. В целом давление минералообразующих растворов в процессе кристаллизации кварца уменьшалось [222] от $(11—10) \times 10^4$ кПа (сотовый кварц) до $(2,5—2,3) \times 10^4$ кПа (кварц регенерации).

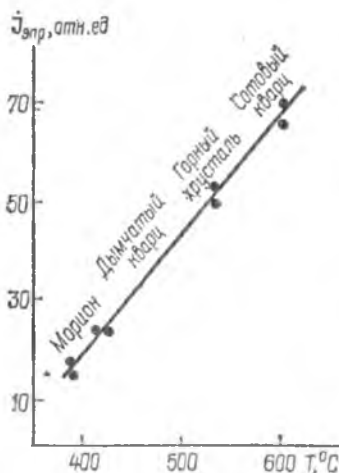


Рис. 17. Зависимость содержания Al — O⁻ центров ($I_{\text{эпр}}$, отн. ед.) в кристаллах кварца от температуры их кристаллизации. Данные приведены для пирамид роста основных ромбоэдров из кристаллов-гигантов (масса ~4200 кг) полнодифференцированных продуктивных пегматитов

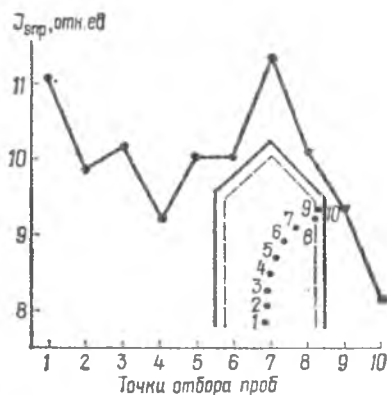


Рис. 18. Изменение содержания Al — O⁻ центров в процессе роста кристалла-гиганта (масса 2900 кг) из непродуктивного пегматитового тела.

Пунктирная линия на разрезе кристалла разграничивает горный хрусталь и дымчатую и темно-дымчатую (ближе к периферии) зоны

Сопоставление $I_{\text{эпр}}$ кристаллов-гигантов (полнодифференцированные продуктивные пегматиты) с температурой их кристаллизации показывает прямую зависимость (рис. 17), которая также установлена В. С. Балицким и др. [17] для кристаллов кварца из подобных казахских пегматитов. В интервале температур 600—400 °С концентрация Al — O⁻ центров в индивидах понижается от 69—65 до 15—12 отн. ед. (данные по трем кристаллам из двух пегматитовых тел). Переход от мориона к кварцу регенерации (гидротермальная стадия пегматитов) сопровождается спадом $I_{\text{эпр}}$ (от 15—12 до 6—2) с дальнейшим понижением в низкотемпературных аметисте и цитрине. Соотношение $I_{\text{эпр}}$ мориона и кварца регенерации подтверждает другие данные [147, 222] об окончании на морионе эволюционного роста кристаллов. Сравнение $I_{\text{эпр}}$ кристаллов гидротермальной стадии пегматитов и гидротермальных жил Донбасса свидетельствует о противоположных тенденциях изменения содержания Al при понижении температуры.

Иное распределение $Al - O^-$ центров установлено в кристаллах из непродуктивных (с точки зрения технического кварца) пегматитовых тел. Например, некоторые их кристаллы-гиганты, несмотря на большие размеры, не содержат «сотовую» сердцевину. Включения, с которыми связывается их кристаллизация, имеют (по данным Д. К. Возняка) меньшие размеры, чем аналогичные включения в кристаллах высокопродуктивных пегматитов (0,2—0,3 мм против 0,6—1,0 мм). Они редко растресканы, отсутствует обычный ореол субмикроскопических дочерних включений; рН раствора включений 7,4 [287], т. е. ниже, чем в подобных включениях высокопродуктивных пегматитов ($\geq 8,0$). Дымчатый кварц, по данным ИКС, содержит больше лития и протонов. По данным о внутреннем строении таких кристаллов и распределении в них $Al - O^-$ центров (рис. 18) следует, что кристаллы из непродуктивных пегматитов по сравнению с таковыми из продуктивных отличаются следующими особенностями: а) меньшим контрастом значений $I_{эпр}$ сотового кварца и мориона; б) скачкообразным изменением содержания алюминия в процессе роста (имеется в виду направление $\{0001\}$ в пирамидах роста основных ромбоэдров); в) более низкими концентрациями $Al - O^-$ центров. В телах низкой продуктивности максимальное содержание $Al - O^-$ центров в сотовом кварце составляет 39 отн. ед. В относительно небольших кристаллах (80—100 кг) концентрация $Al - O^-$ центров примерно одинакова по всему кристаллу в пределах пирамид роста основных ромбоэдров (призматические индивиды, $I_{эпр} = 12$) или скачкообразно изменяется к его головке (обелисковидные индивиды, $I_{эпр} = 25 - 8$). В кристаллах кварца пегматитов, как и гидротермальных жил, алюминий неодинаково захватывается ромбоэдрами и призмой. В первом случае $I_{эпр}$ в два — четыре раза больше, чем во втором.

Содержание $Al - O^-$ центров в зернистых агрегатах кварца. Здесь речь пойдет о закономерностях изоморфного замещения $Si \leftarrow Al$ в кварце, представленном зернистыми агрегатами из гранитов, метасоматитов, пегматитов, гидротермальных жил и низкотемпературных образований [288].

Граниты и метасоматиты. Изучался кварц докембрийских гранитов (табл. 2) Украинского щита, сформированных и преобразованных в разное время и в различных условиях. Из приведенных данных обращает на себя внимание контраст минимальных концентраций $Al - O^-$ центров, присущих кварцу из гранитов (апогранитов) Суцано-Пержанской зоны, и максимальных, установленных в кварце гранитов рапакиви и рапакививидных гранитов Коростенского и Корсунь-Новомиргородского плутонов. В первом случае кварц претерпел перекристаллизацию в температурном интервале $\geq 490 - 292^\circ C$ [71], во втором — кристаллизовался из расплава при температуре $\geq 700^\circ C$ [10, 222]. Низкий уровень значений I характерен и для кварца других средне- и низкотемпературных метасоматических образований (табл. 2, № 12, 13).

На рис. 19 показан переход от габбро к гранитам лезниковского типа, соответствующий понижению щелочности кварцобразующей

Т а б л и ц а 2. Концентрация $Al-O$ центров в кварце из гранитов и метасоматитов Украинского щита

Номер образ-ца	Краткая характеристика пород	Район	Количе-ство опреде-лений	Среднее содержа-ние $Al-O$ центров	$I_{эпр}$ отн. ед. (пределы колебаний)
1	Граниты сырницко-го, хочинского и пержанского типов	Окраина с. Перги	8	0,40	0,19—0,70, редко 2,40
2	Красный порфи-ровидный гранит то-ковского типа	с. Подstepное	2	1,50	1,42—1,58
<i>Граниты demuриHского типа</i>					
3	Порфиоровидный среднезернистый гранит	Карьер у ст. Савро	3	2,91	2,60—3,23
4	Пегматоидная раз-новидность в средне-зернистом граните	То же	3	2,87	2,79—2,95
5	Аплитовидная раз-новидность	» »	2	2,03	2,00—2,06
<i>Граниты жиитомирско-кировоградского комплекса</i>					
6	Разнозернистый	Долина р. Боконвой	7	1,82	1,09—2,65
7	Крупнозернистый порфиоровидный	Карьер у ст. Бехи-I Житомирской области	2	3,95	3,90—4,00
8	Частично грейзени-зированные грани-ты малых интрузий Приазовья	с. Екатериновка, заповедник «Ка-менные Могилы»	3	3,60	2,98—4,35
9	Граниты анатолий-ского типа	Карьеры Ана-дольский и Ка-раньский	4	10,32	9,80—11,53
10	Чарнокиты и близ-кие к ним породы	Кировоградская область и При-азовье	7	18,25	11,90—23,10
11	Рапакививидные и подобные им грани-ты	Коростенский и Корсунь-Ново-миргородский плутоны	13	22,40	15,10—40,42
12	Метасоматиты (по железисто-кремни-стым образованиям) Криворожского бас-сейна	Северный район	3	0,52	0,34—0,70
13	Метасоматиты (по гранитам) Сушано-Пержанской зоны	Окраина с. Перги	5	1,36	0,70—2,30

среды; прогиб на кривой рисунка отвечает гранитам, выкристаллизовавшимся из наиболее насыщенной летучими компонентами магмы и поэтому несколько подкисленной. В результате четко вырисовывается следующая закономерность: повышение щелочности в гранитообразующем расплаве способствует вхождению алюминия в решетку кварца, увеличение кислотности препятствует этому (табл. 2, № 6—11).

Кварц токовских гранитов характеризуется пониженным содержанием $Al — O^-$ центров (табл. 2, № 2), что, вероятно, связано с его перекристаллизацией или метасоматическим происхождением. Вкрапленники калиевого полевого шпата токовских гранитов также имеют (см. § 8) признаки метакристаллов. Типоморфное значение $Al — O^-$ центров кварца из demuриhских и житомирско-кировоградских гранитов изучено недостаточно. По предварительным данным (в целом невысокому содержанию и повышенной дисперсии концентраций $Al — O^-$ центров в пределах небольшого образца) кварц житомирско-кировоградских гранитов не имеет признаков кристаллизации из магмы глубинного происхождения.

Пегматиты. Детально изучался кварц из камерных пегматитов Воляни (рис. 20) и выборочно — из жильных пегматитов Приазовья и Коростышевского пегматитового поля (табл. 3, № 1—4). Анализ показывает, что несущественное различие концентраций $Al —$

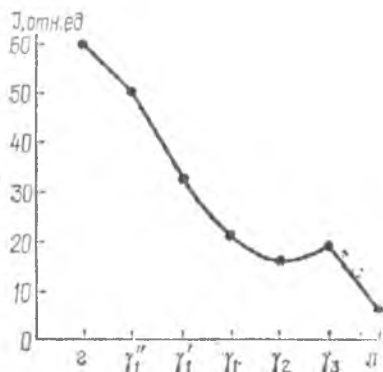


Рис. 19. Изменение концентрации $Al — O^-$ центров в кварце в зависимости от кремнекислотности пород (Коростенский плутон):

2 — габбро; γ_1'' — гибридизированный гранит γ_1 у контакта с габбро; γ_1' — несколько удаленный от контакта с габбро гранит γ_1 ; γ_1 — слабогибридизированный гранит в районе пегматитового поля; γ_2 — пегматитоносный гранит; γ_3 — порфировидный гранит; γ — биотитовый гранит лезниковского типа

O^- центров наблюдается в кварце магматических пород (вмещающих гранитов и периферической графической зоны пегматитов), а заметное — в кварце внутренних зон пегматитов, претерпевших постмагматическое преобразование. Выделяются два основных типа распределения: 1) с постепенным наращиванием концентрации $Al — O^-$ центров от ранних к более поздним зонам, достигающей максимума в обособлениях серого кварца (рис. 20, кривые 1, 3—5); 2) с приблизительно одинаковым уровнем значений I по всему разрезу (кривая 2). Первый тип распределения относится к неполнодифференцированным низкопродуктивным или непродуктивным пегматитам, второй тип — к полнодифференцированным высокопродуктивным телам. Это различие объясняется нами следующим образом. Пегматитовые тела с первым типом распределения концентрации $Al — O^-$ центров характеризуются преобладанием в их формировании магматической стадии кристаллизации и незначительным развитием постмагматических преобразований. В них постепенная кристаллизация кварца из пегматитового

расплава сопровождалась захватом все большего количества алюминия. Становление пегматитов со вторым типом распределения алюминия отличалось интенсивным проявлением постмагматических процессов — перекристаллизации и метасоматических замещений. В связи с этим логично предположить, что наложенная перекристаллизация магматического материала привела к выравниванию (нивелировке) концентраций $Al - O^-$ центров во внутренних зонах полнодифференцирован-

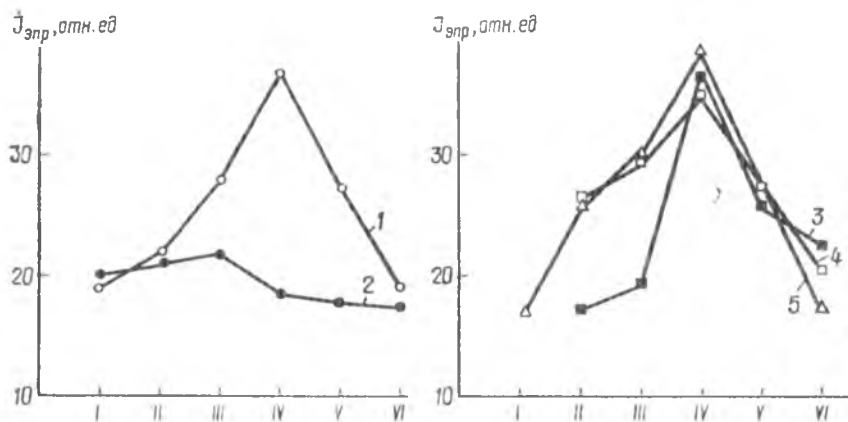


Рис. 20. Распределение концентрации $Al - O^-$ центров в кварце по зонам камерных пегматитов Волини:

I — гранит у верхнего контакта с пегматитовым телом; *II* — периферическая графическая зона над занорышем; *III* — пегматоидная зона над занорышем; *IV* — серый кварц из мономинеральных обособлений (кварцевая зона); *V* — разноструктурные образования в нижней части пегматитовых тел; *VI* — измененный гранит под пегматитом; пегматиты: 1 — неполнодифференцированный, 2 — полнодифференцированный, 3 — низкопродуктивный, 4, 5 — слабодифференцированные непродуктивные

ных пегматитов. До перекристаллизации характер распределения $Al - O^-$ центров, возможно, был близким к первому типу распределения.

В кварце жильных пегматитов концентрация $Al - O^-$ центров более низкая по сравнению с камерными пегматитами (табл. 3) и, если судить по данным анализа проб из Коростышевского пегматитового поля, зависит от интенсивности развития альбитизации (табл. 3, № 1, 2), с которой сопряжена редкометальная минерализация.

Гидротермальные жилы. Сопоставление данных по кварцу прожилков и вмещающих гранитов показывает (табл. 3, № 5—7) в целом близкие значения *I*, что дает основание предполагать единый источник и близость геохимических условий кристаллизации кварца прожилков и гранитов. Более высокие концентрации $Al - O^-$ центров в кварце прожилков по сравнению с таковыми в кварце вмещающих их демуринских гранитов, вероятно, связаны с более щелочными условиями кристаллизации кварца в прожилках, о чем свидетельствует густая дымчатая окраска, возникающая после облучения γ -лучами.

Заслуживают внимания данные по изменению концентрации $Al - O^-$ центров в жильном кварце Суцано-Пержанской зоны. При

Т а б л и ц а 3. Концентрация $Al - O^-$ центров в кварце из некоторых пегматитов и гидротермальных жил Украины

Номер образ-ца	Краткая характеристика пород	Район	Количе-ство опре-делений $Al - O^-$ центров	Среднее содержа-ние	$I_{эпр.}$ отн ед (пределы колебаний)
<i>Пегматиты</i>					
1	Средняя проба маломощной жилы без видимой редкометальной минерализации	Коростышевское пегматитовое поле, правый берег р. Тетерева	2	2,01	1,99—2,03
2	Средняя проба жилы с интенсивной альбитизацией и редкометальными минералами	Там же	2	6,20	5,90—6,60
3	Средние пробы пегматоидных выделений	Приазовье (Елисеевский карьер и Каменные Могилы)	4	3,05	2,74—3,99
4	Камерные пегматиты Волыни	Район г. Володарск-Волыньска	65	См. рис. 20	16—39
<i>Гидротермальные образования в гранитах и метасоматитах</i>					
5	Кварцевые прожилки в гранитах демуринского типа	Карьер у ст. Савро	2	6,05	5,90—6,21
6	Кварцевые прожилки в гранитах житомирско-кировоградского комплекса	Долина р. Боковой	2	1,48	1,40—1,56
7	Кварцевые прожилки в гранитах чарнокитового типа	Окраина с. Ивановки	2	18,19	17,50—18,88
8	Жильный кварц (рудоносный) в метасоматитах Сущано-Пержанской зоны	Окраина с. Перги	7	0,76	0,66—1,00
9	Жильный кварц (нерудоносный) в различных породах Сущано-Пержанской зоны	Окраина с. Перги	5	0,26	0,18—0,34
<i>Гидротермальные жилы Донецкого бассейна</i>					
10	Зернистые агрегаты из кварц-сульфидных жил	Район пос. Есауловки	8	0,67	0,29—1,11
11	Шестоватые агрегаты из нерудоносных кварцевых жил	Балка Шевцова, жила Уральская	8	1,08	0,86—1,34
12	Зернистые агрегаты из нерудоносных кварцевых жил	Жилы Ореховская, Дьяковская, Уральская, балка Шевцова	9	1,35	0,85—1,95

Номер образ- ца	Краткая характеристика пород	Район	Количес- тво опре- делений Al — O ⁻ центров	Среднее содержа- ние	I _{эпр.} отн. ед. (пределы ко- лебаний)
<i>Низкотемпературные образования в зоне сочленения Донбасса с Приазовьем</i>					
13	Светлый аметист из зонального агрегата в карбонатной толще	Рудник «Комсо- мольский»	1	4,4	
14	Темный аметист	Там же	1	16,7	
15	Дымчатый кварц (после облучения — морион)	» »	1	64,8	
16	Прозрачные шесто- видные выделения (после облучения — морион)	» »	1	70,9	

общем небольшом размахе значений I (табл. 3, № 8, 9), в среднем соответствующих содержаниям свойственных кварцу измененных вмещающих гранитоидов (табл. 3, № 1), наблюдаются довольно четкие различия концентрации алюминия в рудоносном (с редкометальным и сульфидным оруденением) и нерудоносном кварце. В первом они выше и, судя по данным термобарогеохимии и ТЛ [71], обусловлены более высоким рН кварцобразующих растворов.

В гидротермальных жилах Донбасса картина распределения Al — O⁻ центров между рудоносным (с сульфидами) и нерудоносным кварцем (табл. 3, № 10—12) противоположна установленной в Суцано-Пержанской зоне. Здесь вхождение алюминия в структуру кварца коррелирует со скоростью кристаллизации минерала (рис. 21), которая выше в приазальбандовых частях жил и маломощных жилах. Кварц-сульфидные жилы в Донбассе обычно представляют собой маломощные штокверкоподобные образования [327]. Предполагается, что кварц-сульфидные жилы по сравнению с мономинеральными кварцевыми жилами претерпели более интенсивную перекристаллизацию, способствовавшую уменьшению концентрации Al — O⁻ центров.

Низкотемпературные образования. Изучались агрегаты зонального кварца [257], распространенные в зоне сочленения (карбонатные породы) Донбасса с Приазовьем, где (особенно на руднике «Комсомольский») они уникальны по содержанию и распределению структурных примесей: отличаются высокими и одновременно контрастными содержаниями Al — O⁻ центров (табл. 3), а также низкой температурой образования — 40 °С без поправки на давление [257]. Резкие перепады концентрации Al — O⁻ центров встречаются в пределах даже небольших образцов, если в них имеются аметистовые (минимальная концентрация) или дымчатые зоны (максимальная; после облучения — морион). Изменение содержания примесей, в том числе алюминия, коррелирует с параметрами элементарной ячейки и ТЛ

кварца (см. ниже). Описываемые агрегаты зонального кварца образовались при постоянной и низкой температуре, но резко изменяющихся рН и Еh, о чем, в частности, свидетельствует наличие сингенетических включений минералов с разной степенью окисленности серы (галенита и барита) [257].

Распределение $Al - O^-$ центров в структуре кварца. Природу аномального плеохроизма дымчатого кварца и аметиста удалось раскрыть лишь в последнее время с помощью детального анализа особенностей спектров ЭПР $Al - O^-$ центров. Установлено [430], что

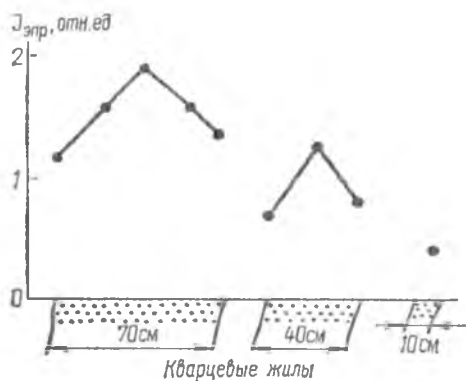


Рис. 21. Зависимость содержания $Al - O^-$ центров в кварце от мощности жилы и положения в ней образцов (гидротермальные жилы Донбасса)

на спектре ЭПР аномально-плеохроичных кристаллов в отличие от нормально-дихроичных наблюдается различие в интенсивности разных групп линий,

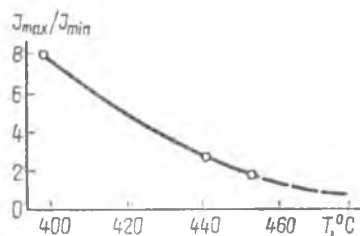


Рис. 22. Зависимость J_{max}/J_{min} кварца от температуры его кристаллизации [430]. J_{max}/J_{min} — отношение интенсивности самой интенсивной и самой слабой групп линий в спектре ЭПР

свидетельствующее о неодинаковой заселенности алюминием (железом) тетраэдров элементарной ячейки. По аналогии с полевыми шпатами, но на более низком уровне концентраций Al , это явление можно рассматривать с позиций упорядочения изоморфно замещенных элементов. Следовательно, оно имеет типоморфное значение (см. § 2).

Исследования Л. И. Цинобера и М. И. Самойловича [430] показали, что отношение интенсивностей различных групп линий определяется собственной симметрией грани, создавшей данную пирамиду роста. Поскольку на гранях основных ромбоэдров имеются три ориентировки тетраэдров, то спектр ЭПР состоит из трех пар групп линий различной интенсивности. Упорядоченное распределение примеси понижает симметрию кристалла и проявляется в аномальной двусосности и аномальном плеохроизме.

Распределение катионов в структуре зависит, как известно, прежде всего от внешних условий кристаллизации. Экспериментальные данные [339, 430] и наши наблюдения показали, что главными факторами распределения алюминия в структуре кварца являются температура кристаллизации (обратная зависимость с упорядочением, рис. 22), скорость роста (более сложная зависимость) и щелочность кварцобразующей среды (повышение рН способствует упорядочению алюминия).

Касаясь роли температурного фактора, следует отметить, что дискуссия [17, 151, 476, 483, 488] о типоморфном значении содержания алюминия в кварце как геотермометра и вообще о влиянии температуры на $\text{Si} \leftarrow \text{Al}$ замещение беспредметна, если с одинаковым подходом обсуждаются генетически неоднотипные объекты. По нашему мнению, превалирующее влияние температуры имеет место при росте кристалла из газовых растворов, генетическую природу которого по

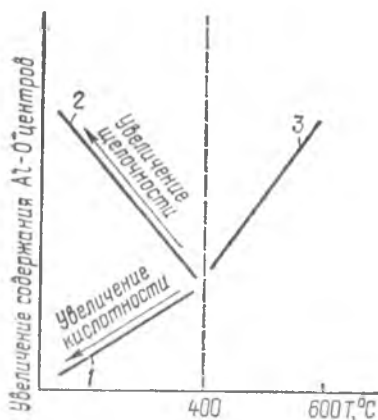


Рис. 23. Тенденция (обобщенная схема) изменения содержания Al—O центров в кристаллах кварца:

1 — горный хрусталь, цитрин и амethyst из камерных пегматитов и гидротермальных жил; 2 — кристаллы из гидротермальных жил и низкотемпературных кварцевых гнезд в карбонатных породах Донбасса; 3 — зональные кристаллы-гиганты из полнодифференцированных камерных пегматитов

литик Л. А. Орлова). При нарушении эволюционно изменяющихся внешних параметров (переход от спокойного режима к беспокойному), например, в результате тектонического воздействия (система становится более открытой) усиливается влияние других факторов $\text{Si} \leftarrow \text{Al}$ замещения (скорости роста кристаллов, состава и концентрации растворов), и кривая температурной зависимости приобретает сложный вид.

Для выяснения роли ведущих факторов $\text{Si} \leftarrow \text{Al}$ замещения в гидротермальных условиях необходимо учесть, что в процессе роста кристаллов при понижении температуры в разных генетических ситуациях наблюдаются неодинаковые тенденции изменения содержания структурного алюминия (рис. 23). Логично в целом отрицать ведущее влияние температуры на вхождение алюминия в структуру кристаллов кварца, образовавшихся из гидротермальных растворов. Отметим, что анализ рассматриваемой проблемы с точки зрения химического состава среды минералообразования и связанного с ним рН растворов показывает следующие зависимости. В зональных кристаллах Донбасса со-

данным включений минералообразующей среды можно трактовать как пневматолитовое минералообразование, действовавшее в пределах температур от 600 до 400 °C [95]. В этом интервале постепенное уменьшение температуры сопровождается адекватным уменьшением содержания структурного алюминия (см. рис. 17), свидетельствуя о спокойном режиме формирования пегматитов в пневматолитовую стадию. В такой ситуации $I_{\text{эпр}}$ — показатель температуры кристаллизации кварца (геотермометр). Определять ее можно по рассчитанному нами уравнению регрессии: $T = 3,9 \cdot I_{\text{эпр}} + 335,6$. Погрешность составляет ± 5 °C. Общее содержание алюминия (структурного и неструктурного) в кристаллах этой стадии изменяется более сложно, с тенденцией к его увеличению от 0,1 до 0,6% с понижением температуры (дакные количественного спектрального анализа, ана-

держание структурного алюминия коррелирует с величиной отношения $\frac{\text{Si} \leftarrow \text{Al} + (\text{Li}, \text{Na})}{\text{Si} \leftarrow \text{Al} + \text{H}}$, которое (см. § 2) зависит в основном от режима рН растворов. Для пирамид роста основных ромбоэдров переход от слабоокрашенных зон к цитриновым и далее к дымчатым зонам увеличивающейся густоты независимо от их расположения в кристалле сопровождается увеличением содержания алюминия и, как следует из приведенного отношения, соответствует повышению рН кварцобразующей среды. Отсюда следует, что фактор щелочности раствора в зависимости содержания в кварце алюминия — условия образования был ведущим. Теоретической основой этого тезиса является положение о том, что [43] повышение рН раствора, особенно за счет щелочных элементов, легко отдающих электроны и способствующих приобретению алюминием четверной координации (переходу в анионное состояние $[\text{AlO}_4]^{5-}$), благоприятствует изоморфному замещению $\text{Si} \leftarrow \text{Al}$. Вместе с тем понижение рН раствора способствует стабилизации катионной формы $\text{Al}_{\text{VI}}^{3+}$. С этим положением согласуются данные экспериментального исследования [12] и наш фактический материал, касающийся пониженного содержания алюминия в «кислых» разновидностях кварца (радиационно устойчивом горном хрустале, аметисте, иногда цитрине), а также контрастного его содержания в кварце из гнезд в карбонатных породах. В «кислых» зонах и кристаллах (аметисте) содержание структурного алюминия минимальное, а в «щелочных» (морионе) — максимальное, хотя температура образования их одинакова.

Связь величины $\text{Si} \leftarrow \text{Al}$ замещения со скоростью роста кристаллов имеет, по нашим данным, частично согласующимся с экспериментальными исследованиями [339, 420, 428], обратную зависимость.

Приведем основные выводы по типоморфному значению $\text{Al} - \text{O}^-$ центров в кварце:

1. В магматогенных образованиях вариации их содержания отражают в основном кислотность — щелочность кварцобразующей среды (прямая зависимость), содержание летучих компонентов (обратная) и скорость кристаллизации (обратная).

2. В сложных многофазных гранитных интрузивах минимальные концентрации $\text{Al} - \text{O}^-$ центров приходится на разновидности, кристаллизовавшиеся из магмы с повышенным содержанием летучих компонентов. Такие граниты обычно рудоносны.

3. Метасоматическое преобразование гранитов, сопровождаемое перекристаллизацией или грануляцией кварца, вызывает уменьшение точечных дефектов, в том числе $\text{Al} - \text{O}^-$ центров, вплоть до нулевых значений в апогранитах. К аналогичному результату эти явления приводят и в других образованиях.

4. В камерных пегматитах установлены два основных типа распределения $\text{Al} - \text{O}^-$ центров в ихтиоглиптах и зернистых агрегатах: а) с постепенным наращиванием концентрации от ранних к более поздним выделениям и б) с приблизительно одинаковым уровнем значений по всему разрезу. Становление пегматитов с первым типом распреде-

ления совершалось преимущественно в магматическую стадию, со вторым — отличалось интенсивным проявлением еще постмагматических процессов. В жильных редкометальных пегматитах концентрация $Al - O^-$ центров отражает в основном степень проявления в них альбитизации.

5. В зернистых агрегатах кварца гидротермальных жил содержание и распределение $Al - O^-$ центров отражает степень родства жил с магматическими породами, pH среды и метаморфизм жил.

6. В условиях роста кристаллов кварца из гидротермальных растворов ведущим фактором направленности $Si \leftarrow Al$ замещения является pH среды: повышение pH способствует увеличению содержания алюминия, увеличение кислотности — уменьшению его содержания. Примерно в температурном интервале $600-400^\circ C$ формирования камерных пегматитов степень замещения $Si \leftarrow Al$ в кристаллах кварца коррелирует с температурой кристаллизации (прямая зависимость, см. выше уравнение регрессии). Отклонение от этой зависимости — признак нарушения эволюционного развития минералообразования в занорыше, приводящего к росту кристаллов ухудшенного качества.

7. Характер распределения алюминия по неэквивалентным позициям структуры природного кварца отражает в основном температуру и pH: разупорядочению способствуют повышение температуры и понижение pH. По экспериментальным данным [339], упорядочению алюминия благоприятствует еще скорость роста кристаллов.

Ti^{3+} центры представляют собой электронные центры ($Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$), которые в отличие от $Al - O^-$ центров установлены не во всех изучавшихся образцах кварца, хотя по данным полуквантитативного спектрального анализа ($0, n - 0,00 n \%$) титан зафиксирован практически во всех образцах. Аналогичное распределение Ti^{3+} центров кварца отмечалось и другими исследователями [32, 98, 175, и др].

По данным ЭПР (определения А. В. Сперанского и А. Б. Брика), Ti^{3+} всегда присутствует в магматическом кварце (граниты, графика камерных пегматитов) и в его высокотемпературных постмагматических выделениях. В кварце рапакививидных гранитов с температурой гомогенизации $810-830^\circ C$ (расплавные включения) концентрация титановых центров составляет $\sim 0,04 \%$, в соговой разновидности камерных пегматитов (температура образования $\geq 600^\circ C$) — $0,01-0,02$, в морионе ($\sim 380-400^\circ C$) — $0,005-0,006 \%$, в кварце регенерации ($\sim 250^\circ C$) — не установлена. В процессе перекристаллизации магматического материала содержание Ti^{3+} уменьшается от $0,0 n$ до $0,00 n \%$ (камерные пегматиты) или его центры уничтожаются (апограниты). В последнем случае титан выходит из структуры и в околосоматических зонах образует «ореол» TiO_2 .

В кварце гидротермальных жил и гидротермально-метасоматических образований Ti^{3+} центры фиксируются спорадически ($0,001-0,002 \%$) и только в наиболее высокотемпературных разновидностях — цитринах. В низкотемпературных кристаллах, зонах и зернистых

агрегатах, а также индивидах с включениями углеводов (Донбасс, Карпаты, Крым) Ti^{3+} не установлен.

Таким образом, содержание Ti^{3+} центров в кварце определяется в основном двумя факторами — температурой кристаллизации (прямая зависимость) и степенью проявления наложенных процессов (обратная зависимость).

Водородные дефекты. Сделаны интересные попытки использовать информацию по ИК-спектроскопии кварца для установления температуры его кристаллизации, полиморфной модификации SiO_2 , изоморфных замещений и др. [42, 98, 102, 103, 179, 429]. Сотрудниками ВНИИСИМСа широко испытаны возможности рассматриваемого метода при установлении типоморфных особенностей кварца [178, 179, 416 и др.]. Однако имеющиеся публикации по типоморфизму водородных дефектов кварца базируются в основном на материале контрастной природы из разных удаленных друг от друга месторождений, пород и жил неодинакового возраста и генетического облика. В связи с этим данная информация, являясь в общем ценной вследствие ее общего характера, не всегда, как показано ниже, может быть использована для генетической интерпретации вариаций спектров в пределах одного объекта. Нами поставлена задача установить по данным ИК-спектроскопии изменение типоморфных признаков кварца в процессе формирования камерных пегматитов, гидротермальных жил Донецкого и частично Криворожского бассейнов, жильных образований и редкометальных метасоматитов северо-западной части Украинского щита [285], а также низкотемпературных образований Донбасса [257].

Камерные пегматиты. С опубликованные результаты исследования кварца этих образований методом ИК-спектроскопии имеют фрагментарный характер. Исследования проводились в основном с целью выбора кварца в качестве физического эталона. Полученные нами данные делятся на три группы, примерно соответствующие трем типам пегматитовых тел: 1) полнодифференцированным продуктивным, 2) неполнодифференцированным непродуктивным или низкопродуктивным и 3) топазоносным.

На ИК-спектрах кварца из пегматитов первого типа видно, что серый кварц из кварцевой зоны характеризуется интенсивной слабо-разрешенной полосой поглощения с максимумом в области частот 3400 см^{-1} (рис. 24, а, обр. 1). Съемка этого образца при 77 К показала изменение в спектре (рис. 24, а, обр. 2): центр тяжести диффузной полосы поглощения сместился в низкочастотную область (максимум 3240 см^{-1}), а усложняющие общую кривую отдельные пики претерпели незначительное смещение и стали более четкими. В таком виде спектр обр. 2 интерпретируется следующим образом: поглощение при 3310 и 3370 см^{-1} обусловлено колебанием OH , ассоциирующих в решетке с Al , заместившим Si в дефектных тетраэдрах, — так называемая $OH(Al)$ -полоса [347]; поглощение при 3475 см^{-1} связано с колебанием OH , возмущенных межузловым литием — $OH(Li)$ -полоса [347]. Общее поглощение, наложенное на дискретный спектр, связано с наличием в кварце молекул воды, которая при низкой температуре замерзает с образова-

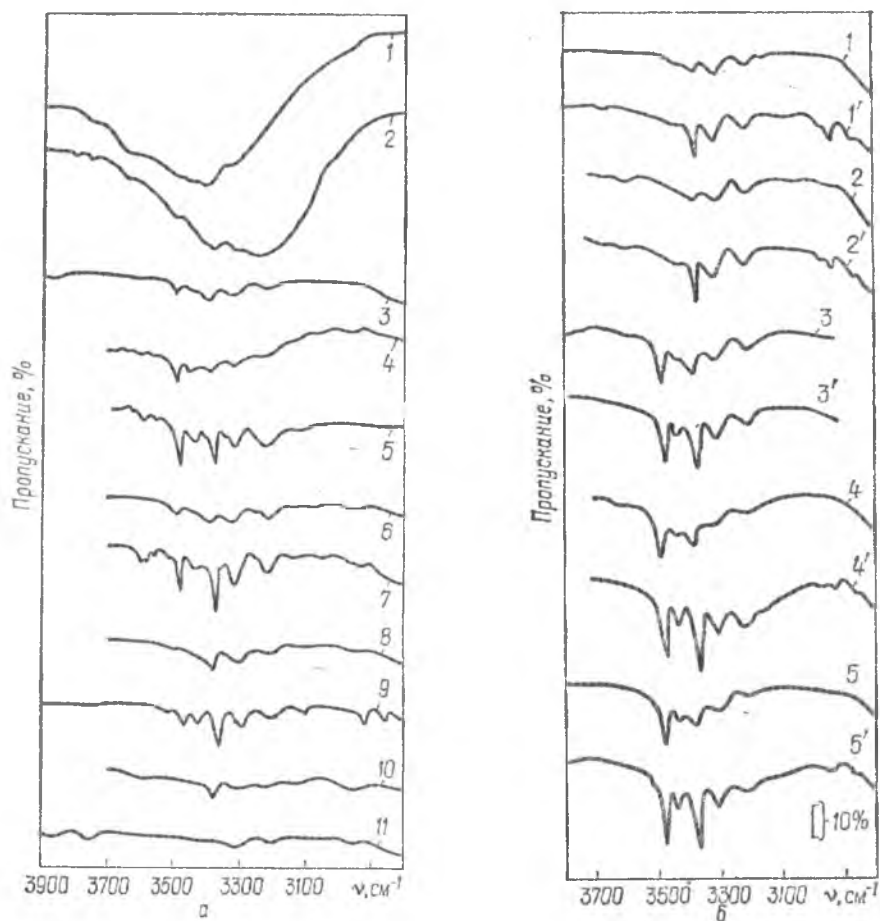
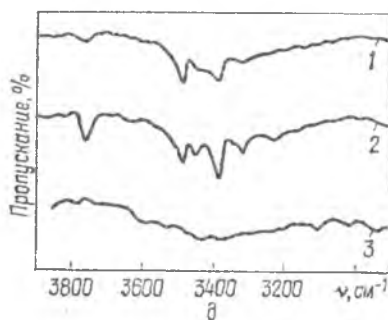
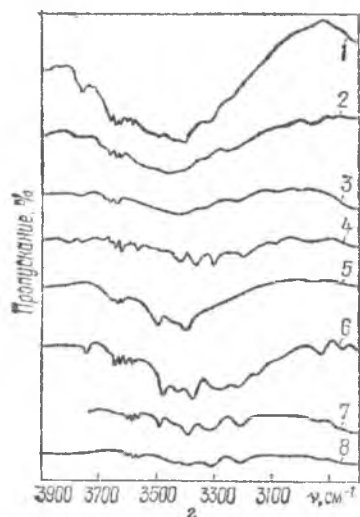
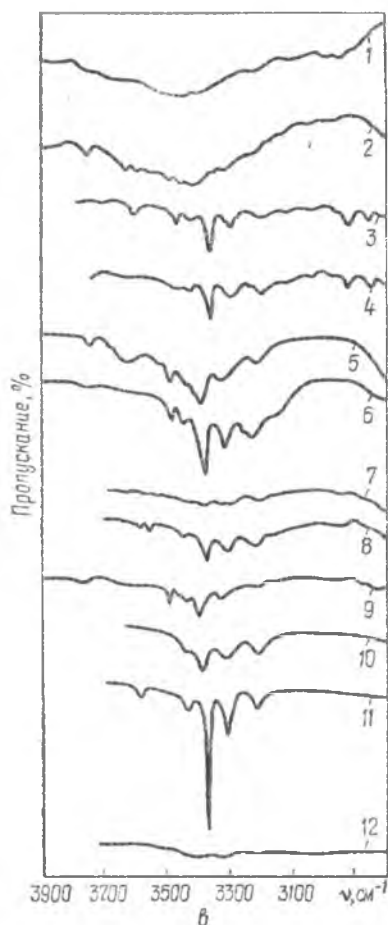


Рис. 24. ИК-спектры кварца из камерных пегматитов:

а — полнодифференцированные продуктивные тела: 1 — серый кварц из кварцевого ядра, до-дымчатый кварц, контактирующий с обр. 4, 8 — дымчатый кристалл, 10 — морион, 6 — зоны кристалла-гиганта: 1 — морион из внешней зоны кристалла, 2 — дымчатый кварц, 77 К;

б — низкопродуктивные тела: 1 — серый кварц из пегматоидной зоны, 2 — серый кварц из из кристалла, 7 — сотовый дымчатый кварц, 9 — поздний дымчатый кристалл, 10 — морион, *г* — топазоносные тела: 1 — серый кварц из графическо-пегматоидного выделения, 2 — дым кварц, 7 — светло-дымчатый кристалл, 8 — морион; 4, 6 — то же, что и 3, 5, но сняты при *д* — сотовый кварц (кварцевое ядро) с полосой поглощения в области 3750 см^{-1} : 1 — пластин

нием (рис. 24, *а*, обр. 2) одной из полиморфных модификаций льда. Такой (рис. 24, *а*, обр. 1) или примерно такой вид ИК-спектра имеет в описываемых пегматитах мутный сливовой кварц, образовавшийся в доинверсионный период. По литературным данным [102, 103], рассматриваемый тип ИК-спектра обычно приписывается низкотемпературному кварцу. В данном случае это не так, поскольку температура его образования около 600°C . «Низкотемпературный» облик спектра отражает не первоначальную температуру кристаллизации кварца, а более



3 — светло-дымчатый кварц из нижней части кварцевого ядра, 4 — сотовый кварц, 6 — свет-
 11 — кварц регенерации; 2, 5, 7, 9 — то же, что и 1, 4, 6, 8, но сняты при 77 К;
 3 — горный хрусталь, 4, 5 — серый сотовый кварц; 1'—5' — то же, что и 1—5, но сняты при
 кварцевого ядра, 3 — дымчатый сотовый кварц из кристалла, 5 — дымчатый сотовый кварц
 12 — кварц регенерации; 4, 6, 8, 11 — то же, что и 3, 5, 7, 10, но сняты при 77 К;
 чато-серый кварц из графической зоны, 3 — серый полосчатый кварц, 5 — сотовый
 77 К;
 ка, 2 — то же, но снята при 77 К, 3 — таблетка с КВг

позднее его преобразование (перекристаллизацию), сопровождавшееся возникновением дефектов (полостей) с водой. В итоге кварц приобрел агрегатное строение и помутнел.

Нижние периферические части кварцевого ядра, имеющие светлоресчатую окраску, характеризуются дискретным ИК-спектром без заметных признаков присутствия воды (рис. 24, а, обр. 3). На нем выделяются три OH (Al)-полосы при 3315, 3380 и 3440 см^{-1} и одна OH (Li)-полоса — при 3475 см^{-1} . Такой вид ИК-спектра дает основание

предположить, что у рассматриваемой части кварцевого ядра иное происхождение, чем у всей зоны. Подобные ИК-спектры характерны также для сотового и контактирующего с ним светло-дымчатого кварца из внутренних зон кристаллов (рис. 24, а, обр. 4—8). Им свойственны следующие особенности: а) в сотовом кварце ОН (Li)-полоса по интенсивности аналогична ОН (Al)₃₃₇₅ или несколько интенсивнее последней; б) переход от сотового кварца к светло-дымчатому сопровождается изменением соотношения интенсивностей этих полос в пользу ОН (Al); в) в высокочастотной области спектра данных образцов зафиксированы (в сотовом кварце при комнатной и низкой температурах, а в светло-дымчатом только при низкой температуре) слабые полосы поглощения с максимумами при 3552, 3585 и 3600 см⁻¹, которые можно интерпретировать [518] как ОН (K)-полосы.

Переход от светло-дымчатого кварца к дымчатому и мориону (рис. 24, а, обр. 9 и 10) сопровождается исчезновением ОН (Li)-полосы и уменьшением общей концентрации водородных дефектов, в результате чего ИК-спектр приобретает очень простой — с двумя (3310 и 3375 см⁻¹) или тремя (3310, 3375 и 3440 см⁻¹) ОН (Al)-полосами — и характерный вид для мориона, образовавшегося в щелочных условиях полнодифференцированных пегматитов.

Кварц регенерации (рис. 24, а, обр. 11), который в отличие от мориона выкристаллизовался [59, 147] при более низкой температуре и содержит незначительное количество Al — О⁻ центров, характеризуется обычно высокой прозрачностью в ИК-области или незначительным поглощением, соответствующим слабоинтенсивным ОН (Al)- и ОН (K)-полосам. Последние по частоте аналогичны ОН (K)-полосам сотового кварца, но по интенсивности им уступают. Иногда на ИК-спектре кварца регенерации в области 3750 см⁻¹ (рис. 24, а, обр. 11) фиксируется необычная для кварца полоса поглощения.

В пределах одного зонального кристалла-гиганта, сформировавшегося примерно при 600—380 °С, наблюдается типичная картина изменения ИК-спектров, свойственная продуктивным пегматитам. Анализ ИК-спектров рис. 24, б позволяет сделать следующие выводы:

1. Внешняя зона (пирамиды роста основных ромбоэдров) кристалла, представленная морионом, характеризуется присущим данной разновидности простым ИК-спектром — наличием двух хорошо разрешенных полос поглощения с максимумами при 3310 и 3370 см⁻¹ и одной слабо проявленной и уширенной полосой при 3440 см⁻¹. Все они ответственны за колебание гидроксильных групп, локализованных на дефектных тетраэдрах.

2. Дымчатый кварц, постепенно внутри кристалла сменяющий морион, имеет аналогичный ему ИК-спектр с незначительным количественным различием — иной суммарной интенсивностью ОН (Al)-полос.

3. Внутренние зоны кристалла-гиганта — горный хрусталь и сотовый кварц — составляют качественно другую группу ИК-спектров, отличающихся наличием наряду с интенсивными ОН (Al)-полосами (3310, 3370, 3440 см⁻¹) соразмерной с ними ОН (Li)-полосы поглощения в области 3470—3476 см⁻¹. При этом соотношение интенсивностей

ОН (Al)₃₃₇₀ и ОН (Li)-полос возрастает при переходе от сотового кварца к горному хрусталу. Аналогичный ИК-спектр имеет светло-розовый кварц, иногда находящийся во внутренних зонах крупных индивидов.

4. ИК-спектры литийсодержащих кристаллов кварца из камерных пегматитов в отличие от ИК-спектров кристаллов из гидротермальных жил Донбасса (см. ниже) имеют только одну (из трех установленных в Донбассе) ОН (Li)-полосу в области частот 3470—3476 см⁻¹.

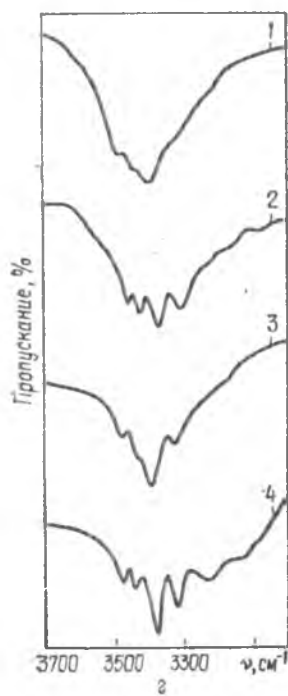
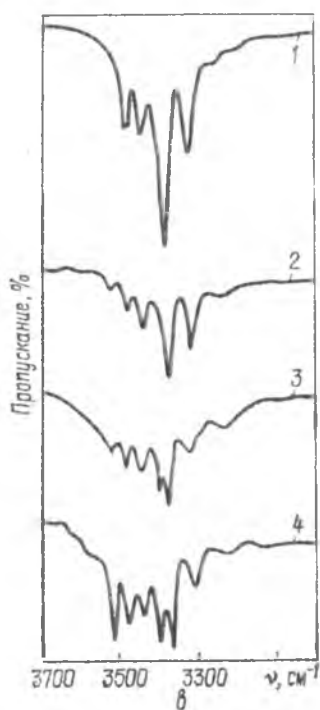
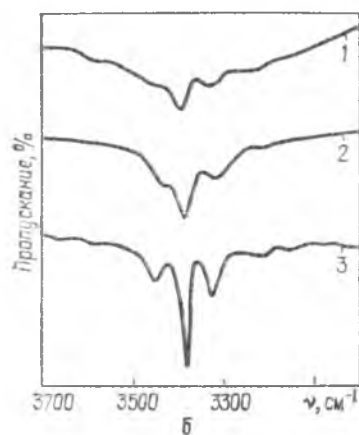
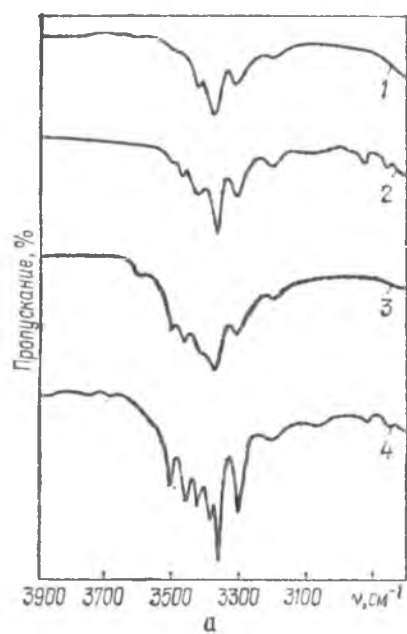
5. Общее количество водородных дефектов возрастает при переходе от внешних зон к внутренним и коррелирует с повышением температуры и понижением рН среды.

6. В области 2800—3000 см⁻¹ фиксируются относительно небольшие полосы поглощения, связанные с колебанием С—Н-связей [267]. Их интенсивность выше на ИК-спектрах мориона и дымчатого кварца, чем на таковых сотового кварца. Для горного хрустала не характерны.

ИК-спектры кварца из низкопродуктивных и непродуктивных пегматитов (рис. 24, в), имея много общего с ИК-спектрами кварца из первого типа пегматитов (рис. 24, а), одновременно характеризуются присущими только им особенностями: 1) интенсивность ОН (Al)-полосы во всех разновидностях кварца, особенно высокотемпературных (рис. 24, в, обр. 3—8), больше (иногда в пять — восемь раз) интенсивности ОН (Li)-полосы; 2) резкое уменьшение содержания Li, ОН-ассоциации при переходе к позднему дымчатому кварцу или мориону, типоморфное для пегматитов первого типа, в данной ситуации наблюдается редко (рис. 24, в, обр. 9); 3) у мориона повышено содержание гидроксидов (рис. 24, в, обр. 10, 11), кроме того, на его спектрах появляется не установленное на спектрах мориона из пегматитов первого типа поглощение в области частот 3585 см⁻¹ (рис. 24, в, обр. 11) — ОН (К)-полоса. ИК-спектры высокотемпературного водосодержащего кварца (рис. 24, в, обр. 1, 2) и низкотемпературного кварца регенерации (рис. 24, в, обр. 12) подобны таковым из пегматитов первого типа.

ИК-спектры кварца топазоносных пегматитов (рис. 24, з) по интенсивности ОН (Al)-полос поглощения ближе к ИК-спектрам кварца пегматитов второго типа, а по набору полос поглощения — к ИК-спектрам кварца пегматитов первого типа. Характерны К (ОН)-полосы. Они зафиксированы при 77 К в большинстве пластинок кварца. Преимущественно кварцу топазоносных пегматитов присуще наличие на ИК-спектрах высокотемпературных разновидностей (первоначально β-модификация) трех-четырех сближенных полос поглощения в области частот 3600—3700 см⁻¹ (3620 — 3630, 3640—3650, 3665 см⁻¹), которые являются диагностическими для полимерных соединений HF [267]. Учитывая данные по ИК-спектрам синтетического кварца, выращенного из фторидных растворов [16], и геохимические условия кристаллизации топазоносных пегматитов, отличающиеся прежде всего высокой активностью F, можно полагать, что рассматриваемые полосы поглощения в области частот 3600—3700 см⁻¹ обусловлены наличием в кварце фтористо-водородных комплексов.

В заключение рассмотрим полосу поглощения в области 3750 см⁻¹. Наиболее часто она фиксируется в кварце из крупных обособлений



(кварцевая и пегматоидная зоны), сотовом и в кварце регенерации (рис. 24, *д*). Природа ее точно не установлена. Однако, учитывая данные спектра, снятого при 77 К (рис. 24, *д*, обр. 2), наличие во всех снятых пластинках включений, если не существенно газовых, то со значительным содержанием газовой фазы, а также литературные данные [155], мы полагаем, что описываемая полоса поглощения обусловлена валентными колебаниями пареообразной воды включений.

Гидротермальные жилы. ИК-спектры кристаллов горного хрусталя из жил Донбасса тесно связаны с наведенной окраской кварца и минеральным составом жил [285]:

1. Индивиды из нерудоносных (без сульфидного оруденения) мономинеральных кварцевых жил, отличающиеся четким зональным распределением окраски (сменой цитриновых пирамид роста дымчатыми), характеризуются существенным изменением ИК-спектра (рис. 25, *а*) — в направлении роста понижается общее содержание ОН и ослабевают ОН (Li)₃₄₇₀ и ОН (Li)₃₅₁₀-полосы. Внешние зоны роста окрашены в густой дымчатый цвет и имеют обычный для дымчатого кварца ИК-спектр (рис. 25, *б*). Последний присущ и кристаллам горного хрусталя, окрашивающимся зонально в дымчатый цвет, которые также находятся в нерудоносных мономинеральных кварцевых жилах.

2. Для ИК-спектров кристаллов кварца, окрашивающихся более чем на 90% в цитриновый цвет (кварцевые и кварц-карбонатные жилы) (рис. 25, *в*), наряду с ОН (Al)-полосами характерны относительно интенсивные ОН (Li)-полосы с максимумами при 3470, 3510 и 3400 см⁻¹. В ИК-спектрах густо окрашенного высокотемпературного цитрина фиксируется в виде плеча поглощение при 3585 см⁻¹, которое мы, по аналогии с кварцем камерных пегматитов, относим за счет ОН (К)-полосы, считая ее типоморфной для кислой (слабощелочной) среды минералообразования. Сравнение ИК-спектров литийсодержащего кварца (Донбасс) и кварца камерных пегматитов (Волынь) и учет условий образования минералов дают основание для следующего предположения: повышение температуры способствует статистическому распределению в структуре Li, ОН-ассоциации, понижение температуры — упорядоченному распределению. В первом случае на ИК-спектре фиксируется одна полоса поглощения — ОН (Li)₃₄₇₅, во втором — три: ОН (Li)₃₄₀₀, ОН (Li)₃₄₇₅, ОН (Li)₃₅₁₀. По приближенным оценкам температура кристаллизации в первом случае более 400°, во втором — менее 400° С (при прочих равных условиях).

3. Кристаллы кварца из рудоносных (с сульфидами) жил Донбасса отличаются отсутствием или слабым проявлением зональности и

Рис. 25. ИК-спектры кристаллов кварца из гидротермальных жил Донбасса:

а — дымчато-цитриновые кристаллы (жила Ореховская): 1 — дымчатая со слабым желтым оттенком головка кристалла, 3 — цитрин из нижней части кристалла; 2, 4 то же, что и 1, 3 соответственно, но сняты при 77 К;

б — дымчато-зональные кристаллы: 1 — балка Козья, 2 — Торезский карьер; 3 — то же, но снят при 77 К;

в — нерудоносные кристаллы цитриновой окраски: 1, 2 — балка Шевцова, 3 — Острый Бугор, 4 — Ореховская жила; все образцы сняты при 77 К;

г — рудоносные кристаллы (кварц-сульфидные жилы): 1 — призматический кристалл с включениями иголок буланжерита, 3 — то же, но без буланжерита; 2, 4 — то же, что и 1, 3 соответственно, но сняты при 77 К

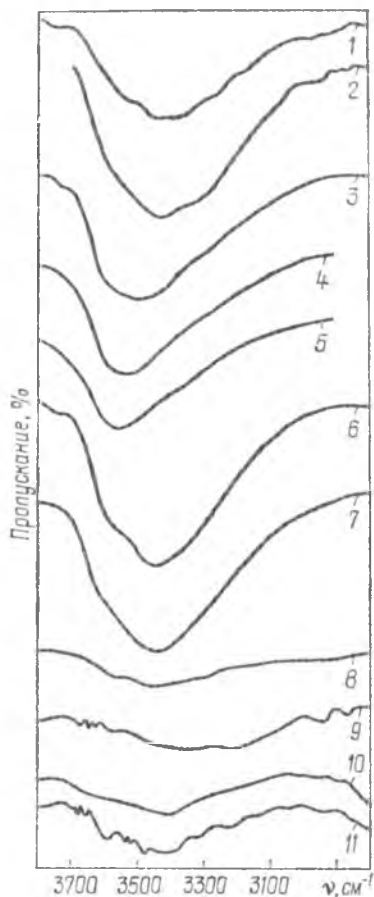


Рис. 26. ИК-спектры кристаллов горного хрусталя и аметиста из гидротермальных жил Криворожского бассейна:

горный хрусталь: 1 — снят при 77 К, 2 — при комнатной температуре, 3 — при 225 °С, 4 — при 360 °С, 5 — при 500 °С, 6 — снят после прогрева при 700 °С, 7 — при 800 °С, 8 — снята таблетка с КВг после прогрева до 500 °С; аметист: 9 — снят при 77 К, 10, 11 — при комнатной температуре

необычной наведенной окраской — светлой дымчато-цитриновой с бурым оттенком. Своеобразны и ИК-спектры данного кварца. В отличие от широко распространенных цитринов (рис. 25, в, обр. 2, 3) им свойственна только одна ОН (Li)-полоса с максимумом поглощения в области частот 3470 см⁻¹ (рис. 25, в). В этом рудноносный кварц качественно сходен с литийсодержащими разновидностями кварца из камерных пегматитов (см. выше). Характерно также наложение диффузного спектра (колебание Н₂О) на дискретный. Редко встречаются индивиды, показывающие только дискретный спектр.

В Криворожском бассейне нами исследовались образцы зональных кристаллов из рудника им. Ленина [215]. ИК-спектры горного хрусталя первых трех зон практически одинаковы и отличаются от ИК-спектра аметиста четвертой (венчающей кристалл) зоны. Спектр горного

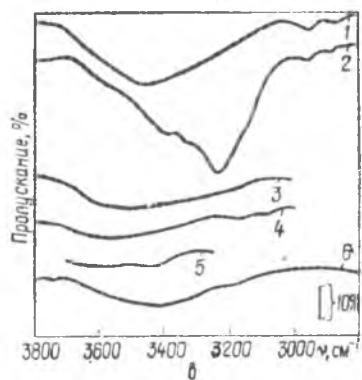
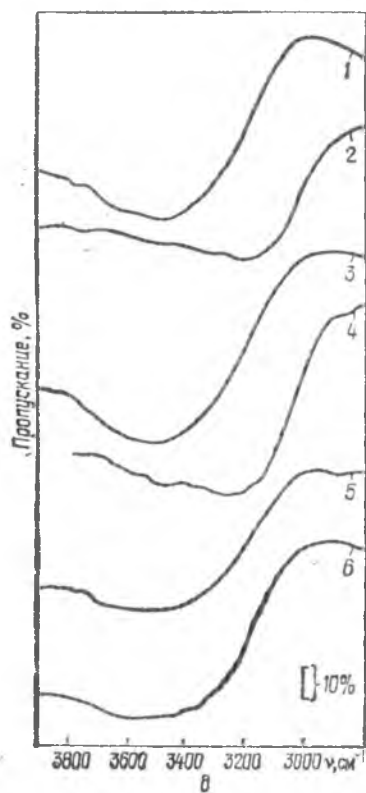
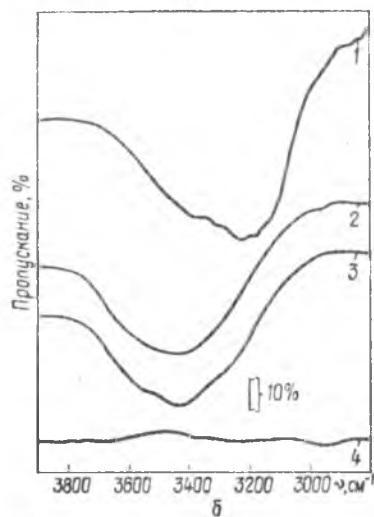
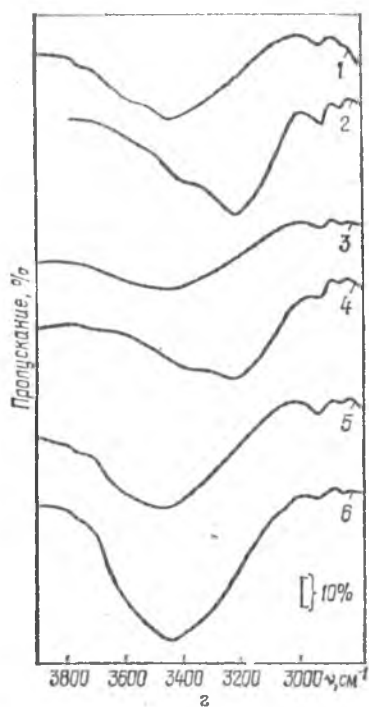
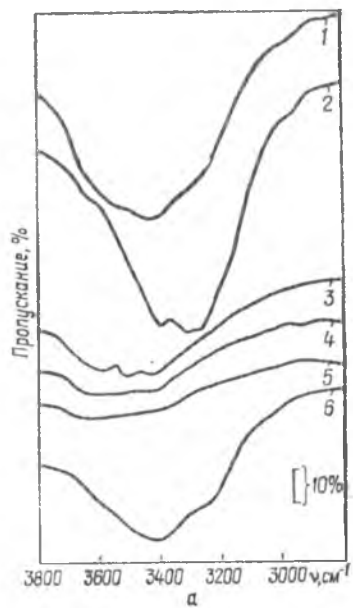
хрусталя представлен широкой диффузной полосой поглощения с максимумом 3440 и плечом 3550 см⁻¹ и совпадает со спектром полимеризованных молекул воды (рис. 26, обр. 1, 2), типичным также для кварца из метасоматитов (см. ниже). В то же время характер спектров, полученных в процессе нагревания пластинок кварца, показывает, что форма нахождения молекул воды в этих образцах существенно отличается от рассмотренных ниже. Об этом свидетельствуют такие особенности состояния воды: а) отсутствие свободных ОН-связей (или изолированных молекул воды) при нагревании, в результате чего на ИК-спектрах, снятых последовательно при 225 и 500 °С (рис. 26, обр. 3—5), наблюдается только смещение максимума поглощения в высокочастотную область без образования дополнительного пика, появления которого обычно связывается с наличием свободных ОН-связей; б) высокая температурная устойчивость молекул воды (нагрев до температуры 800 °С) не уменьшает интенсивности поглощения (рис. 26, обр. 6, 7), а спектр охлажденного образца соответствует ис-

ходному; в) наличие молекул воды в образцах, подвергшихся механическому воздействию. В ИК-спектре порошка кварца, спрессованного в таблетку с КВг, в отличие от ИК-спектров кварца из метасоматитов (см. ниже), снятых в аналогичных условиях, в области частот $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ фиксируется четкая полоса поглощения (рис. 26, обр. 8), почти аналогичная по конфигурации таковой обр. 1 и 2. Отмеченные спектроскопические особенности дают основание считать, что вода в кристаллах горного хрусталя Кривбасса не связана с трещинами или вакуолями, а находится в закрытых полостях типа дефект-каналов или даже структурных каналов, которые, будучи тесно связанными со структурой кварца, препятствуют появлению свободных молекул воды или разрыву отдельных связей при нагревании. В этих условиях молекулярная вода составляет с каркасом структуры как бы единое целое, поэтому удалить ее можно лишь при разрушении структуры кристалла. Кварц с такой водой не окрашивается в фиолетовый цвет.

ИК-спектры амethysta Криворожья заметно отличаются от ИК-спектров ассоциирующего с ним горного хрусталя. Они характеризуются следующими особенностями: а) сложным дискретно-диффузным спектром (рис. 26, обр. 9—11), причем диффузность обусловлена водой, не связанной со структурой кварца; при низкой температуре она замерзает с образованием льда; б) многочисленными слабоинтенсивными полосами поглощения (обр. 11) в относительно широком диапазоне спектра, в том числе при 3585 см^{-1} ОН (К)-полосой; в) наличием полос в области частот $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$, обусловленных С—Н-связями.

М е т а с о м а т и т ы. Исследовались серые полупрозрачные и непрозрачные выделения кварца массивной текстуры, широко распространенные в районе развития редкометальных гранитов и метасоматитов [71]. ИК-спектры всех образцов (рис. 27) характеризуются наличием довольно интенсивных диффузных полос поглощения в диапазоне частот $3000\text{—}3800\text{ см}^{-1}$ с максимумом поглощения 3450 см^{-1} . Конфигурация полос и их спектральное положение совпадают с ИК-спектрами молекул воды, находящихся в жидкой фазе. В спектрах некоторых образцов можно выделить три намечающихся пика — при 3550, 3450 и 3200 см^{-1} . Природа этих колебаний точно не установлена. Одни авторы интерпретируют их как антисимметричное, симметричное колебания и первый обертона деформационного колебания, другие склонны приписывать их наличию несвязанных молекул воды (высокочастотный пик), молекул воды с одним протоном, участвующим в водородных связях (средний пик), и молекул воды, в которых оба протона возбуждены водородными связями (низкочастотный пик) [155]. Третья модель основана на представлении, согласно которому высокочастотный пик соответствует наличию в молекуле свободной ОН, а низкочастотные пики — более связанным молекулам. Эта модель использована нами при интерпретации спектров [285].

В ИК-спектре безрудного мономинерального кварца (в виде прожилков он находится в различных гранитах пержанского комплекса) (рис. 27, а, обр. 1) выделяются три пика на широкой полосе поглощения в области частот $3000\text{—}3600\text{ см}^{-1}$. Постепенное нагревание образца до температуры 400°C (обр. 5) вызывает смещение высокочастотного



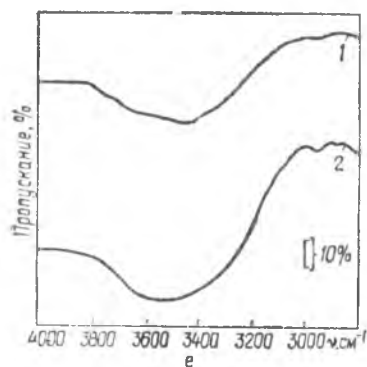


Рис. 27. ИК-спектры зернистых агрегатов кварца из района редкометалльных метасоматитов:

а — прожилки в гранитах хочинского типа: 1 — снят при комнатной температуре, 2 — при 77 К, 3 — при 200 °С, 4 — при 300, 5 — при 400 °С, 6 — при комнатной температуре (после прогрева);

б — прожилки в грейзенах, образовавшихся по гранитам: 1 — снят при 77 К, 2 — при комнатной температуре, 3 — при 300 °С, 4 — снята таблетка из 150 мг КВг и примерно 5 мг образца;

в — кремневидные выделения из прожилков в гранитах и метасоматитах: 1 — снят при комнатной температуре, 2 — при 77 К, 3 — при 230 °С, 4 — при 450, 5 — при 500 °С, 6 — при комнатной температуре (после прогрева);

г — нерудноносный кварц из мономинеральных жил в гранитах и метасоматитах: 1 — метасоматиты, 2 — то же, но снят при 77 К, 3 — граниты хочинского типа, 4 — то же, но снят при 77 К, 5 — гранит пержанского типа, 6 — гранит львовковского типа;

д — рудноносный кварц из полиминеральных жил в метасоматитах 1, 3, 5, 6 — сняты при комнатной

температуре, 2, 4 — при 77 К; *е* — из кварц-флюоритовых [1] и кварц-амазонитовых [2] прожилков

кварца вплоть до 3650 см^{-1} , при этом увеличивается его интенсивность, в то время как положение низкочастотного пика (3400 см^{-1}) не меняется. В ИК-спектре остывшего образца исчезает высокочастотный пик, хотя в целом конфигурация и интенсивность полосы совпадают с таковыми в исходном образце. Исчезновение высокочастотного пика можно объяснить, предположив, что в кварце есть различные ассоциации молекул воды и те молекулы, которые находились в несвязанном состоянии, при нагревании из кварца были удалены. ИК-спектр образца, снятый при 77 К (рис. 27, *а*, обр. 2), хотя и смещен в низкочастотную область, от спектра гексагонального льда отличается прежде всего значительной интенсивностью пика 3400 см^{-1} , а также наличием максимума поглощения в области частот 3300 см^{-1} , не характерного для гексагональной фазы.

ИК-спектр кварца из прожилков в грейзенах (по гранитам) приведен на рис. 27, *б*. В отличие от предыдущего спектра он содержит диффузное поглощение в области частот $3000\text{—}3700\text{ см}^{-1}$ с максимумом 3450 см^{-1} (рис. 27, *б*, обр. 2). При 77 К образец дает спектр, аналогичный спектру гексагонального льда. После прогрева на спектре фиксируется плечо 3550 см^{-1} , указывая на появление частично несвязанных молекул воды (рис. 27, *б*, обр. 3). Растретый образец, снятый с КВг, дает в области частот 3400 см^{-1} «отрицательное» поглощение, что свидетельствует об отсутствии в нем (после истирания) воды (рис. 27, *б*, обр. 4).

На рис. 27, *в* приведен типичный ИК-спектр кварца (обр. 1), который в виде прожилков в метасоматитах и гранитах широко распространен в районе шахты № 1. Спектр образца сходен со спектром обр. 2 (рис. 27, *б*), но при нагревании возрастает частота максимума поглощения всей полосы (рис. 27, *в*, обр. 3). После охлаждения до комнатной температуры спектральное положение максимума восстанавливается, но интенсивность значительно падает. Вероятно, количество молекул воды в ассоциатах небольшое (что может быть связано с очень незначительными размерами микрополостей), во всяком случае меньше, чем в обр. 2 (рис. 27, *б*), хотя число их на единицу объема может быть зна-

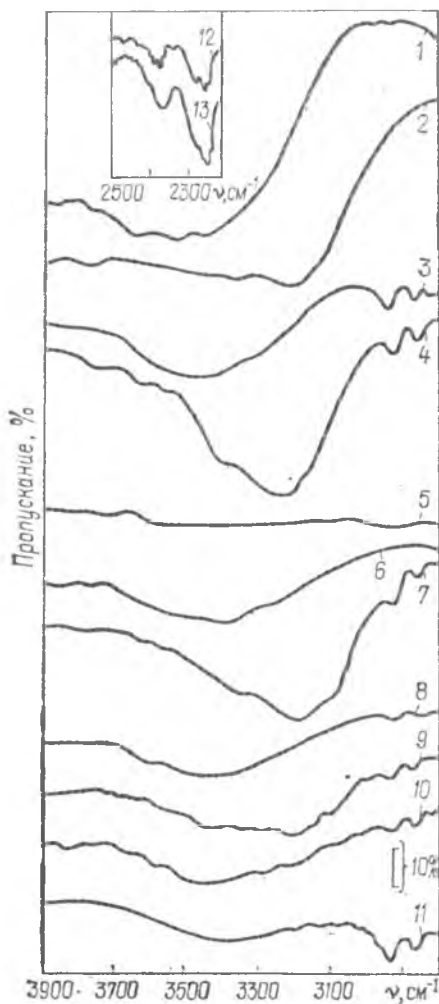


Рис. 28. Характерные ИК-спектры кварца из метасоматически измененных пород разных районов:

1 — серый массивный кварц из рудной жилы, Пержанский район; 2 — то же, снят при 77 К; 3 — серый массивный кварц из мономинеральной (безрудной) жилы в гранитах сырницкого типа; 4 — то же, снят при 77 К; 5 — то же, но снята таблетка с КВг при комнатной температуре; 6 — жильный кварц с рибекитом, шахта «Глеватая», Криворожский бассейн; 7 — то же, снят при 77 К; 8 — серый кварц из прожилков в щелочных метасоматитах Северного Криворожья, Анновский карьер; 9 — то же, снят при 77 К (наиболее мутная часть пластинки); 10 — то же (наиболее прозрачная и бездефектная часть пластинки); 11 — то же, при комнатной температуре, таблетка обр. 10. Вверху — фрагменты ИК-спектра кварца (Пержанский район), на которых зафиксированы полосы поглощения углекислоты: 12 — кварц рудоносного метасоматита; 13 — мономинеральный прожилок в граните

сительным. При нагревании все связи в ассоциате разрываются и исчезает характерная для жидкой фазы воды частота поглощения 3400 см^{-1} .

ИК-спектры рудоносного кварца (с сульфидной и редкометальной минерализацией) по сравнению с ИК-спектрами нерудоносного кварца (рис. 27, *г*) имеют четко выраженные отличия, проявляющиеся в сильной асимметрии полос поглощения в области частот $3000\text{—}3800\text{ см}^{-1}$ (максимум 3500 см^{-1}) в результате слабого снижения интенсивности высокочастотного края полосы и появления обособленного максимума в области частот 3750 см^{-1} (рис. 27, *д*). Низкотемпературные спектры соответствуют аналогичным спектрам нерудоносного кварца, но положение полосы 3750 см^{-1} при этом не изменяется. Частота поглощения данной полосы совпадает с частотой колебания ν_3 изолированных молекул воды [285]. Отметим также отсутствие на данных спектрах полос поглощения С—Н-связей.

ИК-спектры кварца из кварц-амазонитовых и кварц-флюоритовых жил (рис. 27, *е*) занимают по общей конфигурации основной полосы поглощения примерно промежуточное положение между ИК-спектрами рис. 27, *г*, *д*.

ИК-спектры пластинок кварца из щелочных метасоматитов Криворожья [71], снятые при комнатной температуре, между собой практически не различаются (рис. 28, обр. 6, 8) и подобны ИК-спектру неру-

доносного кварца с. Перги (рис. 28, обр. 3). Однако съемка при 77 К показала, что прозрачные участки пластинок содержат незамерзающую воду, что особенно характерно для кварца (рис. 28, обр. 10), образующего в щелочных метасоматитах прожилковидные выделения, к которым приурочен тетраферрибиотит. Анализ спектров в целом позволяет заключить, что в зернистом кварце из метасоматитов Криво-рожья, как и в его кристаллах из пород этого региона (см. выше), имеется вода двух типов: а) жидкая, содержащаяся в микрополостях (включениях), и б) вода, находящаяся в более мелких дефектах кварца, химически связанная со структурой, она не удаляется при растирании кварца и не замерзает при низкой температуре.

Н и з к о т е м п е р а т у р н ы е о б р а з о в а н и я. Изучался уже описывавшийся [257] зональный низкотемпературный кварц из зоны сочленения Донбасса с Приазовьем. В области валентных колебаний гидроксильного зона роста свидетельствуют о заметном различии в отношении содержания H_2O и характера гидроксилсодержащих группировок (рис. 29). Общей особенностью данных ИК-спектров является присутствие диффузной полосы поглощения. На нее иногда накладываются узкие полосы поглощения. По соотношению полос поглощения молекулярной воды и гидроксильных и общему содержанию водородных дефектов выделяются четыре типа ИК-спектров: а) сложный диффузно-дискретный спектр аметиста с невысоким содержанием H_2O и OH (рис. 29, обр. 1); б) диффузно-дискретный спектр горного хрусталя (обр. 2, 3); в) дискретный при 77 К и слабодиффузный при комнатной температуре спектр дымчатого кварца (обр. 4, 5) с низким содержанием OH ; г) диффузный спектр полупрозрачных и непрозрачных разновидностей шестоватого кварца с высоким содержанием H_2O (обр. 6, 8). На ИК-спектре аметиста зафиксировано много слабых полос, среди которых выделяется полоса с максимумом 3585 см^{-1} — OH (К)-полоса, указывающая на важную роль калия в создании дефектной структуры аметиста, в том числе центров окраски.

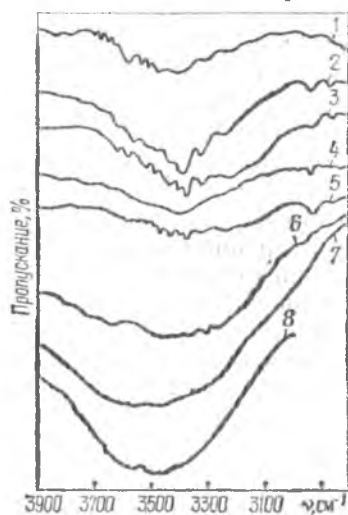


Рис. 29. ИК-спектры поглощения зонального низкотемпературного кварца (Донбасс):

1 — аметист; 2, 3 — горный хрусталь; 4 — дымчатый кварц; 5 — то же, снят при 77 К; 6—8 — полупрозрачный и непрозрачный (молочно-белый) шестоватый кварц

* * *

Попытаемся выяснить возможности ИК-спектроскопии для установления температуры и рН кристаллизации кварца. С этой целью высчитанные на дискретных ИК-спектрах коэффициенты поглощения основных полос поглощения (наиболее характерные приведены в

табл. 4) сопоставлялись с данными о включениях минералообразующей среды в кварце. Принимая во внимание данные А. Каца [518] о кислотном происхождении водорода в кварце, мы сопоставили значения рН включений минералообразующей среды кварца с величинами показателя $D_{\text{OH}(\text{Li}+\text{Al})}$, представляющего собой сумму частных коэффициентов поглощения полос $\text{OH}(\text{Li})_{3470}$, $\text{OH}(\text{Al})_{3310}$, $\text{OH}(\text{Al})_{3440}$ и $\text{OH}(\text{Al})_{3370}$. В результате установлена обратно пропорциональная зависимость между величиной рН и значением $D_{\text{OH}(\text{Li}+\text{Al})}$ для зон кристалла (сотовый кварц, горный хрусталь, дымчатые разновидности), сформировавшихся примерно в интервале температур 600—380 °С полнодифференцированных пегматитов (рис. 30). Наличие такой зависимости дало нам возможность рассчитать уравнение регрессии: $\text{pH} = -0,96 D_{\text{OH}(\text{Li}+\text{Al})} + 8,58$, позволяющее определять рН кварцобразующей среды с точностью, присущей методам термобарогеохимии. При переходе к кварцу регенерации эта зависимость нарушается, что свидетельствует о нарушении (перерыве в росте) эволюционного роста кристалла [147].

Вытекающее из данных ИК-спектров повышение кислотности кварцобразующих растворов (рис. 30) в ряду морион—дымчатый кварц — горный хрусталь — сотовый кварц подтверждается кроме замеров рН включений также результатами газового анализа кварца, который свидетельствует о понижении содержания водорода в данном ряду при переходе к дымчатым разновидностям [147]. Здесь следует иметь в виду, что речь идет не об истинных значениях рН (данные рН включений, замеренные при нормальных условиях, как известно, не всегда отражают истинные значения кислотно-щелочного потенциала), а о направлении их изменения в процессе роста кристаллов⁸.

Для выявления температуры кристаллизации кварца сопоставлялись температуры гомогенизации включений (близких к истинным температурам кристаллизации кварца) с различными показателями ИК-спектров — $\frac{\text{OH}(\text{Li})}{\text{OH}(\text{Al})}$, $\frac{\text{OH}(\text{Li})_{3470}}{\text{OH}(\text{Al})_{3340}}$, ΣOH и др. В результате эмпирически найдено, что наилучшие результаты получаются при использовании первых двух показателей, особенно $\frac{\text{OH}(\text{Li})}{\text{OH}(\text{Al})}$, который представляет собой отношение коэффициента поглощения полосы $\text{OH}(\text{Li})_{3470}$ (для гидротермального кварца Донбасса присвоены еще $D_{\text{OH}(\text{Li})_{3400}}$ и $D_{\text{OH}(\text{Li})_{3510}}$) к сумме коэффициентов поглощения полос $\text{OH}(\text{Al})_{3310}$, $\text{OH}(\text{Al})_{3370}$ и $\text{OH}(\text{Al})_{3440}$. Этот же показатель, но в площадном выражении полос поглощения, рекомендуют для определения температуры образования кварца И. Л. Комов и др. [179]. На общей схеме соотношения рассматриваемых величин (рис. 31, а) видны прямая зависимость $\frac{\text{OH}(\text{Li})}{\text{OH}(\text{Al})}$ от температуры и более крутой наклон кривой для кристаллов кварца гидротермальных жил по сравнению с

⁸ Для характеристики кислотности — щелочности кварцобразующих растворов И. Л. Комов и др. [179] предлагают применять отношение площадей полос $\frac{\text{OH}_{3600}}{\text{OH}(\text{Al})}$. Мы, к сожалению, использовать этот показатель не смогли, поскольку на наших спектрах полоса OH_{3600} плохо выражена.

кривой для кристаллов кварца камерных пегматитов. При более детальном анализе ИК-спектров кварца из камерных пегматитов статистически установлены два типа кривых (рис. 31, б), соответствующие

Т а б л и ц а 4. Коэффициент поглощения основных полос поглощения ИК-спектров кристаллов кварца

Разновидность кварца	Характеристика	$\nu, \text{см}^{-1}$					
		ОН (А) ₃₃₁₀	ОН (А) ₃₃₇₀	ОН (А) ₃₄₄₀	ОН (Л) ₃₄₇₀	ОН (Л) ₃₄₀₀	ОН (Л) ₃₅₁₀
Камерные пегматиты							
Морион	Головка кристалла-гиганта	0,23	0,42	—	—	—	—
Дымчатый кварц	Зона кристалла-гиганта, сменяющая морион	0,22	0,32	—	—	—	—
Горный хрусталь	Зона кристалла-гиганта, сменяющая дымчатый кварц	0,23	0,62	0,19	0,48	—	—
Сотовый кварц	Внутренняя зона кристалла-гиганта	0,38	0,78	0,39	0,81	—	—
Морион	Продуктивный пегматит	0,22	0,51	0,13	0,09	—	—
»	Низкопродуктивный и непродуктивный пегматиты	0,46	0,79	0,34	0,39	—	—
Дымчатый кварц	Продуктивный пегматит	0,19	0,35	0,10	0,21	—	—
»	Низкопродуктивный и непродуктивный пегматиты	0,29	0,53	0,22	0,17	—	—
Сотовый кварц	Продуктивный пегматит	0,12	0,69	0,33	0,69	—	—
»	Низкопродуктивный и непродуктивный пегматиты	0,20	0,79	0,41	0,31—0,41	—	—
Гидротермальные жилы Донбасса							
Дымчатый с желтым оттенком (окраска наведена) кварц	Головка гексагонально-призматического кристалла	—	0,53	—	0,15	—	0,09
Цитрин (окраска наведена)	Нижняя часть этого кристалла	—	0,98	—	0,53	0,71	0,50

П р и м е ч а н и е Коэффициент поглощения рассчитан на толщину образца 1 см.

полнодифференцированным пегматитам различной продуктивности: кривая 1 характеризует более продуктивные пегматиты, чем кривая 2. Рассчитанные по таким зависимостям уравнения регрессии имеют следующий вид: 1) $T = 393 K + 366$ (продуктивные пегматиты, погрешность $\pm 4^\circ \text{C}$); 2) $T = -122 K + 519$ (непродуктивные пегматиты,

погрешность $\pm 50^\circ \text{C}$, где $K = \frac{\text{OH}(\text{Li})}{\text{OH}(\text{Al})}$, T — температура кристаллизации кварца.

При сравнении наших данных с подобной информацией И. Л. Ковова и др. [179] отмечена противоположная тенденция изменения значения $\frac{\text{OH}(\text{Li})}{\text{OH}(\text{Al})}$ от температуры кристаллизации кварца. Не сомневаясь

в правильности их и наших данных, мы объясняем это расхождение

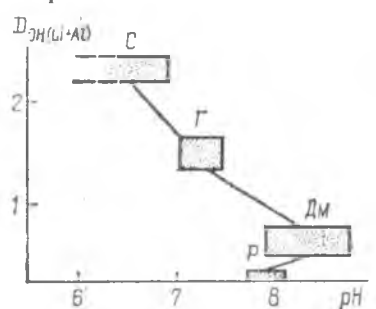


Рис. 30. Отношение между величиной коэффициента поглощения алюминиево-литиево-водородных полос поглощения ($D_{\text{ОН}}(\text{Li} + \text{Al})$) и значением pH включений в кварце из камерных пегматитов:

С — сотовый кварц; Г — горный хрусталь; Дм — дымчатые разновидности; Р — кварц регенерации

спецфикой поведения лития в процессе минералообразования. В камерных пегматитах имеет место своеобразный парадокс: с понижением температуры кристаллизации кварца, сопровождающимся повышением в растворе концентрации лития, уменьшается количество литиево-водородных дефектов в более поздних зонах и зарождения кварца. Предполагается, что в продуктивных пегматитах это связано с конкурирующим воздействием литиевых слюдов, роль которых возрастала с понижением температуры раствора и с увеличением pH при понижении температуры кварцобразующих растворов. Такая геохимическая ситуация характерна для пегматитовых жил, характеризующихся в период пневматолито-гидротермального ($\sim 600\text{—}400^\circ \text{C}$) минералообразования относительно спокойным (эволюционным) режимом кристаллизации. При этом различие концентрации лития в растворах вызывает появление двух типов кривых (рис. 31, б). В случае нарушения указанного режима, сопровождающегося ухудшением кристаллосырья, кривые зависимости $\frac{\text{OH}(\text{Li})}{\text{OH}(\text{Al})}$ от температуры приобретают более сложный вид.

В типично непродуктивных неполнодифференцированных пегматитовых телах, в которых литиевые слюды отсутствовали и дымчатые кристаллы росли в условиях повышенной кислотности растворов (см. ниже), наблюдается тенденция к увеличению показателя $\frac{\text{OH}(\text{Li})}{\text{OH}(\text{Al})}$ с понижением температуры кристаллизации кварца, т. е. здесь имеет место закономерность, установленная для кварца хрусталеносных провинций [179].

Приведенные данные показывают, что к определению температуры кристаллизации кварца по алюминиево-литиево-водородным дефектам следует подходить осторожно с учетом данных о поведении элементов в процессе формирования геологических объектов. Точность определения температуры образования кварца методами термобарогеохимии более высокая, чем по данным ИК-спектров. Однако последний [179] имеет преимущество перед методом гомогенизации в случае необходи-

мости получения только относительных значений температуры и может широко использоваться при исследовании кварца, лишенного включений.

Считая, что показатель $D_{\text{OH}(\text{Li}+\text{Al})}$ в значительной мере отражает рН кварцобразующей среды, мы сопоставили его и с температурой образования кварца, влияющей на рН растворов. В цифровом выражении по четырем точкам это удалось сделать только для зонального кристалла-гиганта (рис. 32, а) из продуктивного пегматита. Из полученных данных следует, что $D_{\text{OH}(\text{Li}+\text{Al})}$ в процессе роста кристаллов плавно уменьшается и лишь на заключительной стадии — в период роста вен-

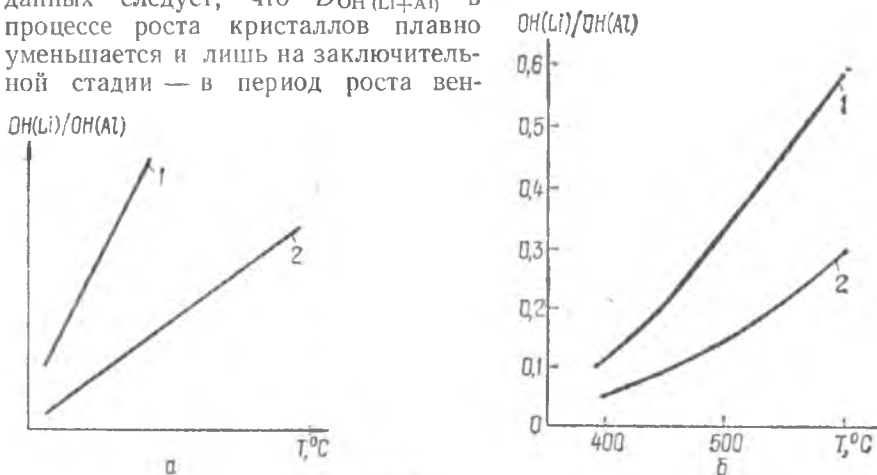


Рис. 31. Зависимость показателя $\frac{\text{OH}(\text{Li})}{\text{OH}(\text{Al})}$ от температуры образования кристаллов кварца:

а — две основные тенденции изменения $\frac{\text{OH}(\text{Li})}{\text{OH}(\text{Al})}$ от температуры;

б — зависимость $\frac{\text{OH}(\text{Li})}{\text{OH}(\text{Al})}$ от температуры кристаллизации кварца в полнодифференцированных пегматитах различной продуктивности (см. текст);

1 — гидротермальные жилы Донбасса; 2 — камерные пегматиты

чающей кристалл морионовой зоны — слабо возрастает. Для некоторых кристаллов увеличение показателя не установлено. Интерпретируя данные с точки зрения связи $T-D_{\text{OH}(\text{Li}+\text{Al})}$, можно говорить о том, что кристаллы кварца из продуктивных пегматитов с понижением температуры росли в условиях повышающейся щелочности растворов, которая в некоторых случаях незначительно уменьшалась на заключительной стадии формирования индивидов.

Более разнообразная картина связи $T-D_{\text{OH}(\text{Li}+\text{Al})}$ получена при сопоставлении данных о кристаллах кварца из пегматитов различной продуктивности (рис. 32, б): а) по величине рН кристаллы кварца из непродуктивных и низкопродуктивных пегматитов кристаллизовались в менее контрастных условиях, чем из продуктивных; б) начальная стадия роста кристаллов (сотовый кварц) непродуктивных пегматитов отличалась более высокими значениями рН, чем продуктивных; в) дымчатые разновидности кристаллов кварца продуктивных пегма-

титов образовались в более щелочных условиях, чем непродуктивных. Перегиб кривой, соответствующий повышению кислотности кварцобразующих растворов, смещен в сторону более высокой температуры при переходе от продуктивных пегматитов к непродуктивным. Следовательно, в последних щелочной период, т. е. период кристаллизации основной массы полезного ископаемого [147], проявлен слабо или отсутствует.

На основании анализа ИК-спектров кварца с примесью воды выделяются три типа воды, различающиеся формой нахождения и характе-

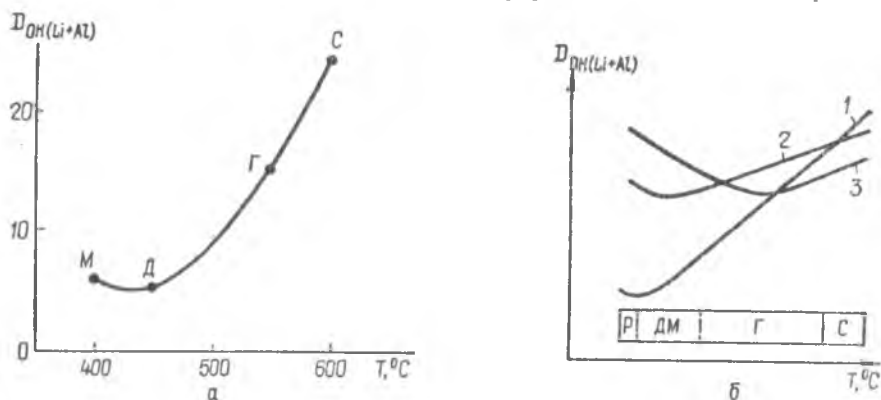


Рис. 32. Зависимость коэффициента поглощения алюминиево-литиево-водородных полос $D_{OH(Li+Al)}$ от температуры образования кристаллов кварца:

а — в процессе роста зонального кристалла-гиганта камерных пегматитов; б — в процессе формирования кристаллов из пегматитов различной продуктивности: 1 — продуктивные пегматиты, 2 — низкопродуктивные, 3 — непродуктивные; Р — кварц регенерации, ДМ — дымчатые разновидности; Г — горный хрусталь; С — содовый кварц; Д — дымчатый кварц; М — морион

ром взаимодействия со структурой кварца. Первые два типа (практически все зернистые агрегаты кварца и мутные кристаллы) характеризуются наличием воды в конденсированном состоянии, поэтому ее спектр аналогичен спектру жидкой воды. Различия между ними заключаются в том, что в одних случаях (например, первый тип воды в жильном кварце из района редкометальных метасоматитов) вода находится в микрополостях и может быть легко удалена при механическом разрушении, т. е. эта вода со структурой кварца практически не связана; в других случаях (второй тип воды в горном хрустале Криворожского бассейна) молекулы воды, хотя и полимеризованы (ИК-спектр отвечает спектру жидкой воды), но тесно связаны со структурой кварца. Они, вероятно, находятся в структурных или мелких дефектных каналах кварца. Такая вода не замерзает при 273 К и по своим кристаллохимическим особенностям соответствует конституционному типу воды. Ее удаление возможно только при разрушении структуры кварца. Вода третьего типа отличается прежде всего агрегатным состоянием, которое, судя по частоте поглощения при 3750 см^{-1} , можно интерпретировать как паробразное.

Генетическое значение воды второго типа окончательно не выяс-

нено. Наиболее вероятно, что она свидетельствует об образовании кварца из низкотемпературных гидротермальных коллоидных растворов. Такое предположение согласуется с данными о внутреннем строении кристаллов горного хрусталя Криворожского бассейна [215], напоминающем внутреннее строение халцедона коллоидного происхождения. Заметим, что коллоидные структуры обнаружены в хорошо ограненных кристаллах кварца [427].

Редкой примесью в кварце является фтор. Если приведенная выше интерпретация полос поглощения в области частот 3600—3700 см^{-1} верна, то можно считать, что появление фтора в решетке кварца — типоморфный признак его высокотемпературного происхождения и кристаллизации в кислой среде с высокой концентрацией фтора, благоприятной для образования топаза.

Приведенные данные ИК-спектров, относящиеся к примесному составу кварца, коррелируют с результатами термобарогеохимических исследований. Так, сотовый кварц полнокристаллических пегматитов отличается повышенным содержанием литиево-водородных дефектов и одновременно характеризуется повышенным количеством лития в минералообразующих растворах включений. Повышение содержания водорода во включениях кварца этих пегматитов обычно сопровождается возрастанием концентрации водородных дефектов в его решетке. Аналогичная связь обнаружена также в кварце гидротермальных жил Донбасса. Калиевые полосы зафиксированы только на ИК-спектрах высокотемпературного цитрина, в котором (и только в нем) валовым методом установлены ионы калия. В этих образованиях коррелирует также литий, т. е. если он есть во включениях, то входит также в структуру. Кварц топазоносных пегматитов, имея фтористо-водородные и $\text{K}(\text{OH})$ -дефекты, одновременно характеризуется высокими содержаниями фтора, главным образом в минеральной форме [59, 144, 237], и калия в растворе многофазовых включений. По экспериментальным данным [262], рост кварца из кислых растворов происходит лишь при наличии в растворе ионов фтора.

Физические свойства. К традиционно используемым в типоморфном анализе свойствам — окраске, плотности, рефракции, твердости, погасанию [47, 54, 55, 109, 196, 422 и др.] — в последнее время прибавились термолюминесценция, аномальный плеохроизм и двуосность,

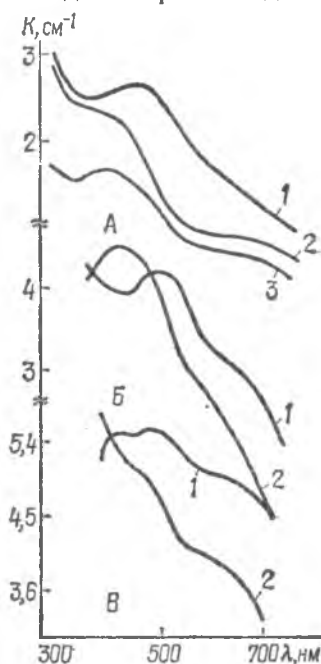


Рис. 33. Спектры поглощения кварца Донбасса:

А. 1 — дымчатый кварц, 2 — цитрин, 3 — дымчато-цитриновый кварц; поляризованные спектры поглощения фиолетово-дымчатого (Б) и зеленовато-дымчатого (В) кварца: 1 — вектор E параллелен главной оси, 2 — перпендикулярен к главной оси

трибо- и пьезоэлектрические свойства, энергия активации процесса электропроводности и другие электрические характеристики кварца [395, 430, 468 и др.].

Окраска. Окраска кварца может быть обусловлена [109, 307, 347, 362 и др.] изоморфными примесями (точечные примесные дефекты, радиационная окраска), структурными (тепловыми) дефектами (Е-центры окраски), механическими примесями других минералов (аллохроматическое окрашивание). В пределах Украины широко распространен

кварц с центрами (или предцентрами) окраски первого типа — морион, дымчатый кварц, цитрин, аметист, розовый кварц.

Гидротермальные жилы.

В кристаллах кварца Донецкого и Криворожского бассейнов наведенная окраска (в природном состоянии — горный хрусталь) распределена зонально и по характеру оптических спектров делится на три группы [385], соответствующие визуально наблюдаемым разновидностям радиационной окраски кварца: цитриновой, дымчато-цитриновой и дымчатой (рис. 33, 1). В дымчато-цитриновых кристаллах после отжига цитриновой компоненты ($\sim 180^\circ\text{C}$) дымчатая окраска сохраняется. Обратим внимание на общность и различие спектров поглощения индивидов из рудоносных и нерудоносных жил. Плотность окраски первых значительно слабее [385], особенно в ультрафиолетовой области (рис. 34, 35), а форма спектров и характер их изменения

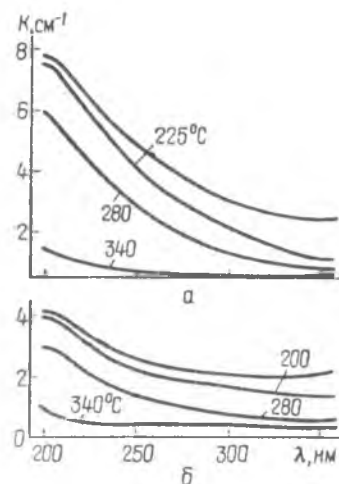


Рис. 34. Спектры поглощения нерудоносного (а) и рудоносного (б) кварца дымчато-цитриновой окраски и изменение поглощения по мере отжига

при отжиге свидетельствуют об одинаковом наборе центров окраски в обоих случаях, отличающихся лишь концентрацией этих центров — большей в нерудоносном и меньшей в рудоносном кварце.

Радиационный цитрин имеет различную природу [348]. В Донецком бассейне установлен [385] цитрин II (центры $\text{Al} - \text{O}^- - \text{Li}, \text{H}$) и III типов (Е-центры). Первый преобладает и встречается практически во всех жилах, второй — только в нерудоносных. В Криворожском бассейне радиационный цитрин (II тип) встречается редко (более часто — аметист) и за пределами железорудной полосы. В ее пределах широко распространен кварц (преимущественно зернистые агрегаты) с аллохроматической окраской — цитрин I типа (низкотемпературные прожилки альпийского типа) и особенно красный кварц, придающий декоративность джеспилитам. По данным электронно-микроскопических исследований красный цвет обусловлен мелкими включениями кристаллов гематита.

Дымчатая радиационная окраска кристаллов кварца Донбасса отличается разнообразием оттенков. Наряду с обычной буровато-дымчатой встречается фиолетово- и зеленовато-дымчатая окраска

(см. рис. 33, Б, В). Она типоморфна для низкотемпературных (мономинеральные жилы) кристаллов, ограниченных $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}1\}$ и визуально близких к гексагональной симметрии (сдвойникованы по дофинейскому закону). Эти кристаллы характеризуются также (среди гидротермальных образований) повышенными концентрациями $Al - O^-$

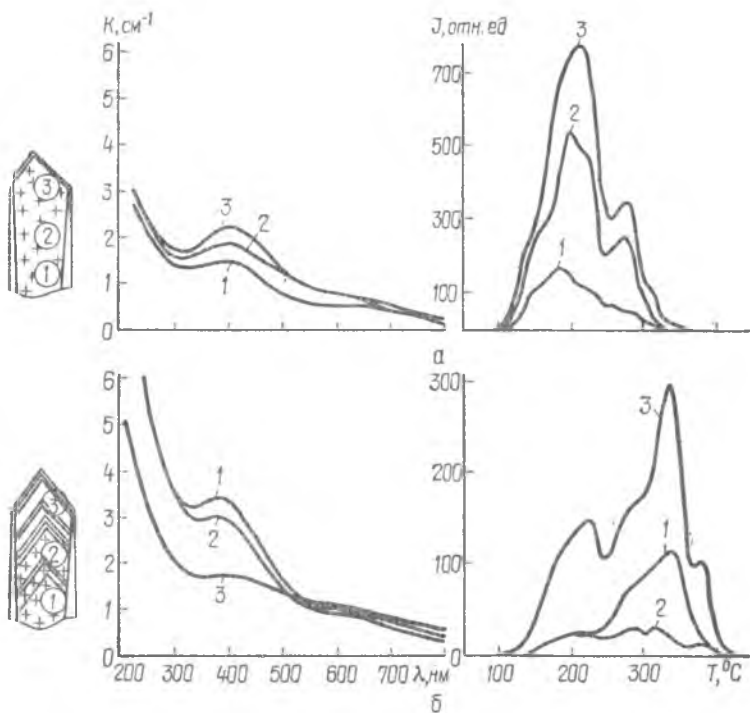


Рис. 35. Распределение окраски, спектры поглощения и кривые термолюминесценции рудоносного (а) и нерудоносного (б) кварца Донбасса: 1—3 — места отбора образцов и соответствующие им кривые

центров (~ 20 опт. ед.), Е-центров, двуосностью и аномальным плеохроизмом, большей плотностью окраски (визуально — морион) и термоустойчивостью [385]. Исследование их поляризованных спектров подтверждает данные [540] о сложном строении полосы поглощения A_2 [460 нм], состоящей из двух полос (420 и 485 нм), и показывает различный характер дихроизма полос 620, 485 и 420 нм.

Представляется важным отметить типоморфную для кристаллов кварца Донбасса и Кривбасса «обратную» цветовую зональность (см. рис. 9), которая может быть следствием метаморфогенного происхождения жил или их отдаленной связи с интрузивом (см. § 11) и свидетельствует (см. § 2) о повышении рН среды в процессе роста кристаллов. В заключение отметим следующее:

1. Визуально рудоносный кварц выделяется равномерно распределенной в кристалле дымчато-цитриновой окраской, плотность которой

не изменяется или плавно увеличивается к головке. Нерудоносный кварц имеет четко выраженную зональную окраску.

2. Рудоносный и нерудоносный кварц отличается также спектрами оптического поглощения. Для нерудоносного кварца характерна повышенная интенсивность ультрафиолетовых полос поглощения (205, 230, 285 нм), что отражает в общем случае большую концентрацию в нем структурных дефектов (*E*-центров) — следствие быстрого роста из сильно пересыщенных растворов и колебания *PT*-параметров.

3. Оптические свойства (по мере роста рудоносных кристаллов) качественно сохраняются и проявляются с большей интенсивностью, показывая эволюционный характер развития минералообразующего процесса. Для нерудоносного кварца эти свойства не выдержаны ни в качественном, ни в количественном отношении, свидетельствуя о скачкообразном изменении параметров среды минералообразования. Подтверждением этому служит изменение температуры гомогенизации первичных включений от 142 до 167 °С в зоне роста призмы мощностью всего в 1 мм [217].

В других гидротермальных образованиях Украинского щита (среда гранитов, метасоматитов, частично пород метаморфического комплекса) кварц обычно наследует цвет кварца вмещающих пород или «заимствует» определенные центры окраски, подтверждая свое «родство» с ними. Так, в железорудной толще Кривбасса наиболее часто наблюдается аметист, в прожилках чарнокитов — голубой кварц, в черно-кварцевых гранитах — морион и дымчатый кварц, в редкометалльных метасоматитах — серый кварц.

Аметист в некоторых случаях [215] венчает зональные кристаллы горного хрусталя, образовавшиеся, по нашему предположению, из коллоидных растворов. Если оно верно, то центры аметистовой окраски возникают при низкой температуре и только из истинных растворов. Аметистовая окраска, как и низкая температура и повышенная концентрация (активность) Fe^{3+} в среде минералообразования, — отражает понижение рН среды минералообразования и повышение роли (активности) калия относительно натрия. Поэтому можно заключить, что аметистовая окраска не парагенетична с дымчатой, образованию центров ($\text{Al} - \text{O}^- - \text{Na}$) которой благоприятствуют (см. § 2) щелочная среда и повышенная активность натрия.

Средне- и низкотемпературные агрегаты зерен кварца в силу специфических условий кристаллизации представлены, как правило, серой или молочно-серой непрозрачной разновидностью, не поддающейся радиационному окрашиванию даже при полном насыщении ловушек вследствие низкого содержания изоморфных примесей или реализации изоморфизма ($\text{Si} \leftarrow \text{Al} \vdash \text{H}$), что не приводит к созданию центров окраски. Поэтому радиационно устойчивый кварц может свидетельствовать также о низкой рН среды, наложенных процессах (перекристаллизация, метасоматоз) или об отсутствии в среде изоморфных примесей.

Пегматиты. Наибольшее разнообразие природных окрасок свойственно кристаллам кварца из камерных пегматитов. Они являют-

ся генотипным месторождением и содержащиеся в них кристаллы неоднократно описывались [89, 147, 209, 222, 231 и др.] как показательные примеры зонально-секториального распределения окраски. На кристаллах-гигантах визуально выделяются зоны окрашенного (дымчатые, дымчато-цитриновые, цитриновые, розовые, морионовые) или неокрашенного сотового кварца и горного хрусталя (см. рис. 10—13). Искусственное облучение γ -лучами (доза ≥ 1 Мрад) этих зон независимо от природного цвета приводит к темно-дымчатой окраске. После прекращения роста кристаллов-гигантов (350—400 °С) в камерных пегматитах образуются радиационно устойчивые или слабо окрашивающиеся в дымчатый цвет горный хрусталь (кварц регенерации — 280—320 °С) и низкотемпературные кристаллы аметиста, цитрина (II тип), а также аллохроматически окрашенный кварц (тигровый глаз, цитрин I типа, кровавик). Более детальное рассмотрение этих данных позволяет отметить следующее:

1. Смене цвета внутри кристалла α -кварца (изначально) «горный хрусталь — дымчатый кварц — морион» соответствуют понижение температуры и повышение pH.

2. В визуально дымчатых и морионовых зонах наряду с центрами собственно дымчатой ($Al - O^- - Na$) присутствуют также центры цитриновой окраски II ($Al - O^- - Li, H$) и III типов (Е-центры). В кристаллах кварца из полнодифференцированных пегматитов концентрация $Al - O^- - Li, H$ уменьшается с повышением pH и понижением температуры. Содержание центров цитриновой окраски III типа в первом приближении коррелирует с температурой (прямая зависимость) и степенью пересыщения среды и может быть оценено отжигом (более 250 °С) дымчатой компоненты — кристалл приобретает цитриновую окраску различной плотности или переходит в горный хрусталь.

3. Широкое развитие цитриновых зон (II тип) в кристаллах кварца из пегматитов, находящихся в пределах малоперспективных зон (окраины пегматитового поля), и преобладающее развитие дымчатых зон в кристаллах кварца из пегматитов центральной части месторождения свидетельствуют о кристаллизации первых при пониженном pH (см. раздел «Водородные дефекты»).

4. Розовая окраска кварца (замещение $Si^{4+} \leftarrow Ti^{3+} + (R, H)^+$) — типоморфный признак повышенной температуры кристаллизации (в пегматитах Волины 500—550 °С) и, возможно, пониженной щелочности.

5. Появление в пегматитах аметиста — признак предшествовавшего или сопутствующего его образованию кислотного выщелачивания железосодержащих минералов, понижения щелочности растворов и повышения активности калия.

Плеохроизм. Условия кристаллизации нормально-дихроичных и аномально-плеохроичных кристаллов кварца различаются [430]: первые более высокотемпературные, вторые формируются при температуре 400—450 °С и ниже. В связи с этим по наличию или отсутствию аномального плеохроизма (он наблюдается визуально), являющегося след-

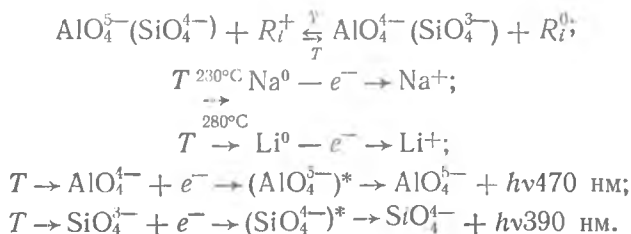
ствием соответственно упорядоченного или неупорядоченного распределения алюминия по тетраэдрическим позициям структуры кварца (см. раздел «Al — O⁻ центры»), можно даже в полевых условиях производить в первом приближении деление кристаллов кварца на индивидуальные умеренно- и высокотемпературные.

Термолюминесценция. Несмотря на проведенные многочисленные исследования природных и искусственных кристаллов кварца [25, 90, 362, 363, 416, 536 и др.] все еще не разработаны конкретные модели, с помощью которых можно было бы объяснить механизм термо-высвечивания, а также все наблюдавшееся нами разнообразие ТЛ-свойств и приписать максимумы ТЛ определенным центрам захвата. Вместе с тем метод ТЛ в комплексе с другими данными, в первую очередь ЭПР, ИКС и оптического поглощения, позволяет получить информацию, необходимую для установления эмпирических закономерностей изменения светимости кварца в зависимости от его генезиса и дальнейших фундаментальных обобщений.

Рудодносные и нерудодносные гидротермальные жилы и низкотемпературные образования. Особенности ТЛ кварца этих минеральных комплексов достаточно подробно рассмотрены в наших работах [199, 223, 257, 385], поэтому ограничимся лишь изложением основных положений:

1. В кварце из жил Донбасса одновременно присутствуют несколько электронных центров захвата различной природы, однако среди них выделяются два типа (рис. 36), доминирующих по концентрации, с которыми связаны два главных максимума ТЛ — около 230 и 280 °С (природное состояние или облученные после высвечивания небольшой дозой рентгеновских лучей).

2. Процесс возбуждения и ТЛ кварца можно представить в рамках изученного материала следующим образом:



3. Интенсивность главных максимумов ТЛ при 230 и 280 °С и их соотношения отражают содержание и соотношение концентраций электронных центров захвата, которыми являются Na⁺ и Li⁺, выступающие как объемные компенсаторы при изоморфном замещении Si⁴⁺ ← Al³⁺. При этом главные центры рекомбинации и одновременно центры свечения — дырочные комплексы AlO₄⁴⁻ и SiO₄³⁻, обуславливающие полосы излучения в ближней ультрафиолетовой и голубой областях спектра (390 и 470 нм).

4. Повышенная интенсивность главных максимумов ТЛ 230 и 280 °С отражает повышенные концентрации этих центров в кристаллах

и характерна для рудоносного кварца (кварц-сульфидные жилы), что позволяет по данным ТЛ производить перспективную оценку сульфидного и связанного с ним золотого оруденения.

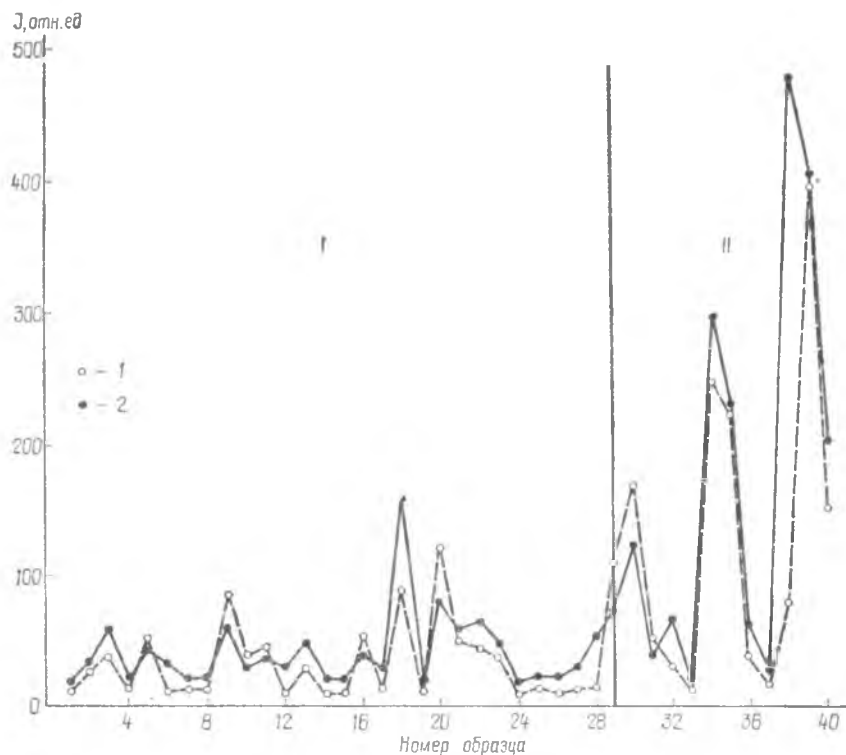


Рис. 36. Изменение интенсивности (среднее значение) максимумов ТЛ кварца при 230 (1) и 280 °C (2) из гидротермальных жил Донбасса:

I — нерудоносный кварц, *II* — рудоносный; место отбора образца: 1, 2 — балка Козья, зернистые и шестоватые агрегаты, кристаллы; 3—6 — жила «Уральская», различные агрегаты и кристаллы; 7 — Новолюбовинский участок, то же; 8, 9 — балка Наташкина, зернистые агрегаты и кристаллы; 10—12 — севернее шахты «Утренняя», агрегаты, кристаллы, горный хрусталь; 13 — Дьяковский сброс, кристалл различной прозрачности; 14 — жила «Дьяковская», агрегаты и кристаллы; 15 — участок «Павловка», то же; 16 — балка Киселева, то же; 17, 18 — пос. Нижний Нагольчик — с. Дьяково, агрегаты, кристаллы; 19 — балка Шевцова, то же; 20—22 — участок Острый Бугор, агрегаты и кристаллы; 23 — жила «Ореховская», то же; 24 — участок «Греково», то же; 25 — с. Миллерово, Ростовская область, то же; 26 — кварц в угле, шахта № 25; 27, 28 — Березовский участок, агрегаты и кристаллы; 29, 30 — Бобринское рудопроявление, скв. 281, агрегаты и кристаллы; 31, 32 — там же, карьер на горе, агрегаты и кристаллы; 33, 34 — там же, магистральная канава, то же; 35, 36 — Нагольно-Тарасовское полиметаллическое месторождение (участок «Журавка»), то же; 37 — отвалы шахты «Утренняя», то же; 38 — Центрально-Нагольчанский участок; 39, 40 — Есауловское полиметаллическое месторождение, агрегаты и кристаллы

5. Кристаллы кварца, облученные γ -лучами, характеризуются такими ТЛ-свойствами: рудоносные образцы отличаются преобладающим свечением в низкотемпературной области (180—220 °C), нерудоносные — в высокотемпературной (320—350 °C). В целом рудоносный и нерудоносный кварц отличаются концентрацией различных центров захвата при относительно близком наборе центров излучения.

ТЛ рудоносных кристаллов, как и окраска, по мере их роста качественно сохраняется и проявляется со все большей интенсивностью, отражая эволюционный характер развития минералообразующего процесса. Для нерудоносного кварца ТЛ-свойства не выдержаны ни в качественном, ни в количественном отношении, свидетельствуя о скачкообразном изменении параметров среды минералообразования.

6. Различие ТЛ-свойств рудоносного и нерудоносного кварца является общей закономерностью и отражает в основном различие рН среды их образования. По нашим данным, основанным на расчете

$$pH_{\text{отн.ед.}} = \frac{Si^{4+} \leftarrow Al^{3+} + R^{+}}{Si^{4+} \leftarrow Al^{3+} + H^{+}} \quad (\text{см. § 2}), \text{ для рудоносных кристаллов}$$

эта величина колеблется в пределах от 200 до 500, нерудоносных — от 20 до 150 (расчет произведен с использованием данных ТЛ и ИКС по облученным кристаллам).

Своеобразны ТЛ-свойства кварца из низкотемпературных образований [257]. Так, на кривой ТЛ аметиста фиксируются два четких пика — при 280 и 450 °С. Положение высокотемпературного максимума соответствует температуре обесцвечивания синтетического аметиста [416]. Максимум при более низкой температуре связан, по-видимому, с разрушением центров дымчатой окраски. Отсутствие на кривых ТЛ дымчатого шестоватого кварца и горного хрусталя высокотемпературных максимумов (≥ 290 °С), что может быть вызвано отсутствием в структуре титановых и Е-центров (согласуется с данными ЭПР), подтверждает низкую температуру образования и свидетельствует об относительно невысокой степени пересыщения кварцобразующих растворов.

Камерные пегматиты и вмещающие их граниты. Рассмотрим ТЛ зерен и ихтиоглиптов кварца из пегматитов различной продуктивности, минерализации и внутреннего строения. На кривых ТЛ (записаны О. А. Красильщиковой, ИГФМ АН УССР) в природном состоянии зафиксированы максимумы при таких температурах (в °С): 190—210, 220—250, 260—280, 290—320, 330—360. После облучения рентгеновскими лучами кроме этих максимумов в низкотемпературной области получены пики при 100—120, 130—150 и 160—180 °С. По преобладающему максимуму ТЛ мы выделили для кварца пегматитов четыре типа кривых: 1) с главным максимумом при 290—320 °С; 2) при 260—280; 3) при 220—250; 4) при 330—370 °С. Кривые первого типа наиболее характерны для кварца из непродуктивных и низкопродуктивных (неполнодифференцированных) пегматитов, второго типа — из продуктивных пегматитов, включая зерна вмещающих гранитов. Третий тип кривых ТЛ, как и первый, свойствен кварцу главным образом из непродуктивных и низкопродуктивных пегматитов. Кривые четвертого типа относятся к кварцу из топазносных и непродуктивных пегматитов.

Интенсивность ТЛ варьирует от десятков до тысяч относительных единиц. Наиболее показательно изменяют интенсивность максимумы при 220—250, 260—280 и 290—320 °С. Сопоставление интенсивности I максимумов (средних значений) при 260—280 °С показало, что кварц полнодифференцированных продуктивных пегматитов характеризуется

более высокими значениями I , чем слабодифференцированных непродуктивных (рис. 37, а). Если же сравнить кварц этих пегматитов по максимуму при температурах 220—250 °С, то картина распределения I — обратная (рис. 37, б). Примерно такое же соотношение I максимумов при 220—250 и 260—280 °С установлено и для кварца, облученного рентгеновскими лучами, причем разница одноименных максимумов тем больше, чем больше различие пегматитов в степени их преобразо-

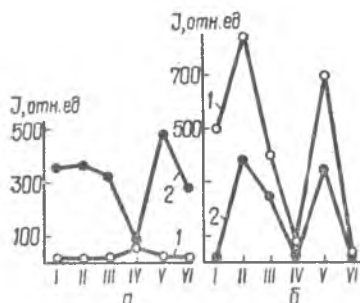
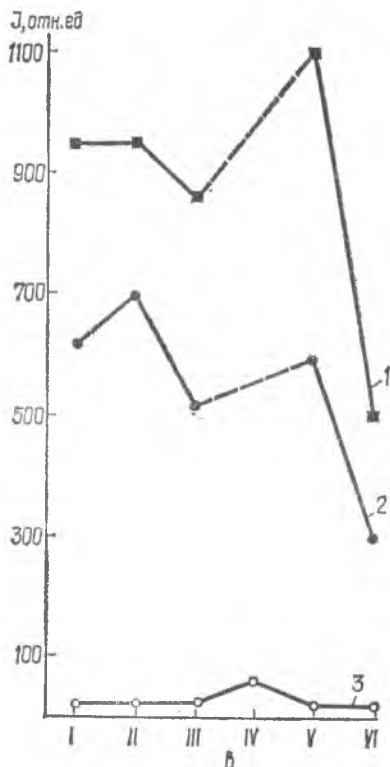


Рис. 37. Распределение интенсивности (I , отн. ед.) природной термолюминесценции кварца по зонам пегматитов различной продуктивности:

а — для максимума ТЛ при 260—280 °С; б — при 220—250 °С; 1 — непродуктивное дифференцированное пегматитовое тело; 2 — продуктивное; в — непродуктивный слабодифференцированный пегматит; 1 — для максимума ТЛ при 290—320 °С, 2 — при 220—250, 3 — при 260—280 °С; I — гранит у верхнего контакта с пегматитовым телом; II — периферическая графическая зона над занорышем; III — пегматоидная зона над занорышем; IV — серый кварц из мономинеральных обособлений; V — разноструктурные образования в нижней части пегматитовых тел; VI — измененный гранит под пегматитом



вания в постмагматическую стадию. При переходе к непродуктивным пегматитам, формирование которых закончилось практически в магматическую стадию, в кварце наблюдается увеличение концентрации центров, ответственных за свечение при температурах 220—250, 290—320 и 330—370 °С (рис. 37, в).

Таким образом, при переходе от полнодифференцированных продуктивных пегматитов к слабодифференцированным непродуктивным интенсивность свечения кварца уменьшается (нередко до исчезновения) при температурах 260—280 °С (для образцов в природном состоянии), возрастает при 220—250 °С, и в неизменных магматических телах содержится кварц с интенсивным свечением при температурах 290—320, иногда 330—370 °С.

Неодинаково светится также кварц гранитов, вмещающих камерные пегматиты, особенно пегматитоносных и непегматитоносных.

Кварц из гранитов γ_1 светится с максимумом при температурах 220—250 °С (400 отн. ед.), 290—320 (450 отн. ед.) и 330—370 °С (550 отн. ед.); кварц гранитов γ_2 и γ_3 — при 220—250 (230—380 отн. ед.) и 260—280 °С (270—400 отн. ед.). Эти данные свидетельствуют в пользу «фазового» различия гранитов γ_1 и γ_2 [222] и подтверждают более высокотемпературное происхождение γ_1 . Граниты γ_2 , содержащие кварц

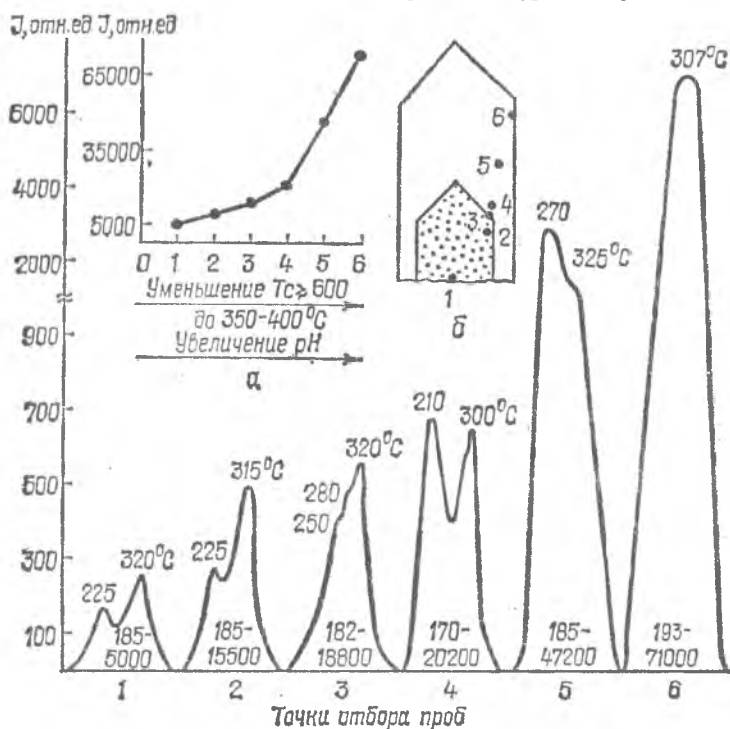


Рис. 38. Изменение термолуминесцентных свойств кристалла-гиганта кварца, выросшего в условиях эволюционного изменения внешних условий минералообразования в занорыше:

a — изменение интенсивности свечения максимума при температуре около 180 °С (его значения даны внутри каждой кривой — график внизу) в зависимости от температуры и pH среды минералообразования;

b — примерная схема опробования кристалла для ТЛ-исследований; 1—3 — сотовый кварц; 4 — горный хрусталь; 5, 6 — соответственно дымчатый и темно-дымчатый кварц. Кривые ТЛ записаны В. А. Стешиным (ИГФМ АН УССР) для образцов, облученных рентгеновскими лучами

с интенсивным свечением при температурах 260—280 °С, представляются образованными из расплава, обогащенного летучими компонентами, т. е. наиболее пегматитоносными должны быть граниты γ_2 , что и наблюдается в действительности.

Кварц в приконтактовых метасоматически измененных гранитах, особенно под пегматитовыми телами, характеризуется изменчивостью ТЛ-свойств — не светится или светится по-разному во всем температурном интервале, свидетельствуя о сложной геохимической природе его преобразования, в ходе которого одни дефекты уничтожались, дру-

гие возникали, третьи оставались без изменения. Кварц графической зоны наследует дефекты кварца неизменных околосегментовых гранитов. В остальных зонах картина более сложная, но со стабильной тенденцией к индивидуализации в пределах генетических типов пегматитов.

Приведенные данные позволяют заключить следующее: а) высоко-температурным гранитам и слабо перекристаллизованным с преобла-

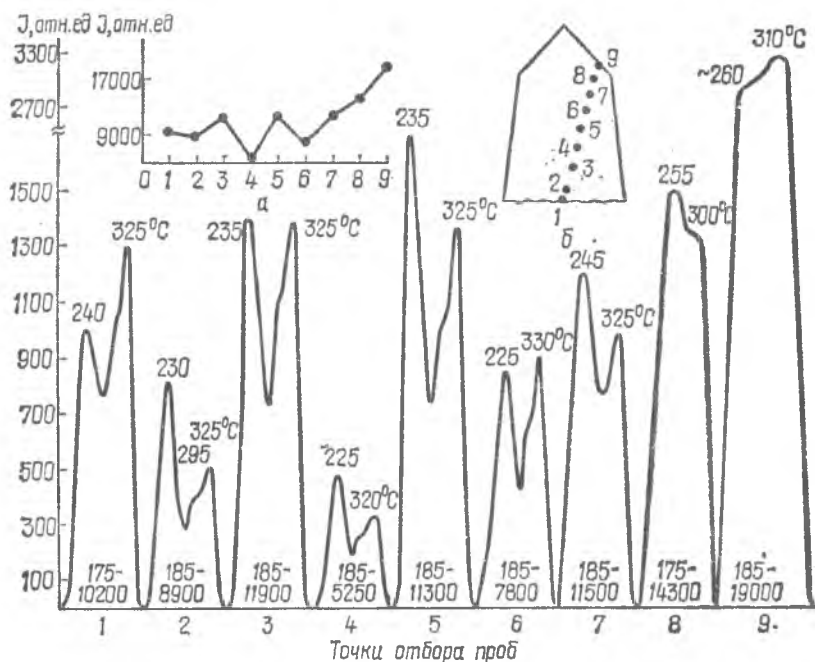


Рис. 39. Изменение термолуминесцентных свойств кристалла-гиганта кварца, выросшего в условиях скачкообразного изменения внешних условий минералообразования в занорыше:

а — изменение интенсивности свечения максимума при температуре около 180 °С (его значения показаны внутри каждой кривой — график внизу) в зависимости от места отбора пробы;

б — примерная схема опробования кристалла; 1—7 — горный хрусталь; 8, 9 — дымчатый кварц. Кривые ТЛ записаны В. А. Степиным (ИГФМ АН УССР) для образцов, облученных рентгеновскими лучами

данием магматического материала пегматитам свойствен кварц с преобладающим свечением при температурах 220—250, 290—320 и 330—370 °С, которое, возможно, связано с алюминиевыми, титановыми и Е-центрами; б) переход к гранитам и их полнодифференцированным пегматитам, которые кроме магматической стадии минералообразования претерпели интенсивное постмагматическое воздействие, сопровождается появлением в кварце преобладающего свечения при температурах 260—280 и 220—250 °С, связанного соответственно с литиевыми и натриевыми центрами захвата; в) повышение продуктивности пегматитов коррелирует с увеличением в структуре кварца отношения концент-

рации литиевых центров к натриевым; г) повышенная концентрация литиевых центров захвата в кварце полнодифференцированных пегматитов согласуется с теоретической моделью (см. § 10) кристаллизации этих пегматитов из расплава, обогащенного летучими компонентами и редкими элементами, среди которых одним из ведущих был литий; этим обосновывается метод кварцеметрии О. Д. Ставрова [383], или в данном случае лучше сказать, Li-кварцеметрии для поисков и оценки пегматитов.

Особого внимания заслуживает типоморфизм ТЛ-свойств кристаллов кварца из занорышей камерных пегматитов:

1. В зависимости от условий роста кристаллов выделяются два крайних типа изменения их термовысвечивания. Первый соответствует индивидам, образовавшимся в условиях спокойного режима минералообразования в камере (рис. 38), второй характеризует кристаллы, которые росли в среде со скачкообразным изменением внешних условий (рис. 39).

2. Основные особенности ТЛ кристаллов первого типа: а) преобладание по интенсивности высокотемпературного максимума (315—325 °С) над среднетемпературными (220—260 °С) в кристаллах, образовавшихся при температуре около 600 °С и более (сотовый кварц); б) общее возрастание светимости при переходе от ранних зон (сотовый кварц) к поздним (морион), соответствующее понижению температуры (от 600 до 350—400 °С) и увеличению рН; в) более чем десятикратное возрастание (в этом же направлении) интенсивности низкотемпературного максимума (около 180 °С), коррелирующее с увеличением рН и понижением температуры.

3. Для второго ТЛ-типа кристаллов кварца характерно скачкообразное изменение этих параметров (см. рис. 39), в какой-то мере повторяющее картину распределения в них $Al - O^-$ центров (см. рис. 18).

Общей особенностью описываемых кристаллов кварца независимо от скраски является преобладание максимума ТЛ при температуре около 180 °С, который обычно характерен для цитрина гидротермальных жил [463, 464] и резко уменьшает интенсивность при переходе к дымчатым разновидностям. В данном случае интенсивность этого максимума наиболее велика в темно-дымчатых кристаллах и зонах, что свидетельствует о специфичности ТЛ пневматолитового (?) кварца камерных пегматитов и одновременно подтверждает ее связь (рис. 38, а) с ростом индивидов в условиях повышенной щелочности, вероятно, редко достигаемой при образовании кварца в гидротермальных жилах. На этом основании природу свечения при температуре около 180 °С логично связать с наличием «щелочных» электронных центров, возникающих при замещении кремния алюминием [363].

При переходе от внутренних зон кристаллов-гигантов к внешним уменьшается разрешаемость пиков ТЛ в средне- и высокотемпературной области и образуется один широкий максимум в интервале температур 250—330 °С (рис. 38, 39). На его крыльях иногда выделяются «уступы» при температурах 250—260, ~ 280, ~ 300, ~ 320 °С. Наиболее верным представляется мнение [363], что этот пик имеет сложную приро-

ду, т. е. его нельзя приписать какому-то одному центру захвата, а процесс ТЛ заключается в высвечивании непрерывного ряда ловушек, в пределах которых есть центры с мало различающейся глубиной захвата. Определенный вклад в свечение в этой области могут внести титановые центры ($\sim 320^\circ\text{C}$), Е-центры и некоторые (прежде всего с литием) алюминиевые центры.

Метасоматиты, альпийские жилы и другие образования. Однотипность большинства кривых ТЛ кварца из метасоматитов Суцано-Пержанской зоны позволяет сравнить интенсивности наиболее характерного пика при температурах $280-320^\circ\text{C}$ [71]. Интенсивность этого пика породообразующего кварца изменяется от 400 до 4000 отн. ед. ($I_{\text{ср}} = 2300$), жильного — от 20 до 400 отн. ед. ($I_{\text{ср}} = 200$), причем интенсивность пика жильного кварца рудоносных образований отличается более высокими средними значениями [71].

В Криворожском бассейне изучен кварц [71] из метасоматических образований и для сравнения — породообразующий кварц из железисто-кремнистых пород и кварц-турмалиновых и других жил альпийского типа. Особенностью кривых ТЛ кварца из метасоматических образований является наличие интенсивного пика при температуре около 320°C ; его температурное положение не изменяется для образцов в природном состоянии и для облученных после высвечивания до температуры 450°C .

Обращает на себя внимание сходство кривых ТЛ кварца Криворожского бассейна и метасоматитов Суцано-Пержанской зоны и в то же время их отличие от кривых ТЛ кварца из жил альпийского типа. Последние подобны кривым ТЛ жильного кварца из образований Нагольного кряжа (см. выше). Можно предположить, что условия кристаллизации породообразующего кварца были благоприятными для образования центров, ответственных за свечение при температуре около 320°C , и в дальнейшем последовались более поздним кварцем, возникающим в процессе метасоматических преобразований гранитов и железисто-кремнистых пород.

Таким образом, типоморфной особенностью кварца метасоматитов как Суцано-Пержанской зоны, так и Криворожского бассейна является относительно интенсивная ТЛ при температурах $290-320^\circ\text{C}$, которая одновременно различается по интенсивности для генетически разнородного кварца. Этот факт можно трактовать как результат генетического родства (например, общей связи с единым магматическим очагом для Пержанского района или с процессами метаморфизма для Криворожского бассейна) изучавшегося кварца и вместе с тем неодинаковых физико-химических условий его кристаллизации.

Приведенные выше данные по типоморфным особенностям кварца рассмотрены с позиций классических представлений (морфология) и с точки зрения новых достижений, касающихся его дефектного строения. В краткой форме они отражены в табл. 5, составленной по результатам исследований автора и, частично, литературным источникам. Информация табл. 5 относится к наиболее распро-

Т а б л и ц а 5. Основные типоморфные признаки кварца

Признак	Типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Габитус и облик кристаллов	Кристаллы изометричного облика и бипирамидального габитуса — высокая температура кристаллизации ($> 1000^{\circ}\text{C}$, изначально β-кварц, эффузивные породы); переход к призмопирамидальному габитусу (камерные пегматиты) — понижение температуры, но не ниже температуры α—β перехода. Дальнейшее понижение температуры не имеет четкого отражения во внешней морфологии в связи с превалирующим влиянием степени пересыщения, pH и других факторов. В камерных пегматитах (600—400°C) кристаллы призматического габитуса — преимущественно эволюционное изменение среды минералообразования, остроромбоздрического габитуса — скачкообразное. В гидротермальных жилах: а) увеличение роли длиннопризматических кристаллов — повышение pH и степени пересыщения; б) возрастание роли изометричных (призморомбоздрический, ромбоздрический габитус) форм — переход к низкотемпературным и холодноводным образованиям, пониженное пересыщение; в) степень внешней «тригонизации» кристаллов — функция прежде всего пересыщения (прямая зависимость). Кристаллы искаженной морфологии — регенерация осколков, ориентировка во время роста; регенерация, сопровождаемая образованием игольчатых индивидов (гидротермальные жилы) или «щеток» (камерные пегматиты), — раскрытие системы, резкое падение давления, увеличение пересыщения	В низкопродуктивных и непродуктивных камерных пегматитах часты остроромбоздрические индивиды, в высокопродуктивных — преобладают призматические. В рудоносных гидротермальных жилах (таких, например, как в Донбассе) преобладают кристаллы призматического габитуса с гексагональным сечением, в нерудоносных — широко распространены индивиды «тригонального» облика и длиннопризматического габитуса
Рельеф граней	Типоморфный признак завершающей стадии роста кристаллов или начальной стадии изменения. Вицинали I типа (по Кальбу) — щелочной характер кварцобразующего раствора, бугры роста и вицинали II типа — понижение pH растворов. Вичинальная пирамидка, являющаяся вершиной линейного ростового дефекта, — кристаллизация из раствора с очень низким пересыщением; аксессуарии роста, располагающиеся независимо, — значительное пересыщение	—

Признак	Типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Анатомия кристаллов	Наличие ранней сотовой зоны — признак начала роста при $T > 573^{\circ}\text{C}$. Смена зон с увеличивающейся плотностью дымчатой окраски (камерные пегматиты) — кристаллизация в условиях повышения рН и понижения температуры в интервале $\sim 600 - 400^{\circ}\text{C}$. Чередование сотовых зон с дымчатыми — скачкообразное изменение параметров в высокотемпературной области. Переход от дымчатых зон к цитриновым и аметистовым — понижение рН. Уменьшение роли (геометрически выделяемых) пирамид роста призмы коррелирует с понижением температуры и повышением рН. Наличие на границе зон присыпок и следов растворения — резкое изменение PT -параметров.	Сложные зависимости
Двойники	Ключ Мюгге: кристалл не sdвойникован по дофинейскому закону — температура образования $< 573^{\circ}\text{C}$; sdвойникован: а) двойниковая граница обходит грани дипирамиды и трапезоэдра — температура образования $< 573^{\circ}\text{C}$; б) двойниковая граница сечет эти грани — температура образования $> 573^{\circ}\text{C}$. Инверсионные дофинейские двойники — результат $\alpha-\beta$ перехода; бразильские двойники — кристаллизация при низкой температуре; секториальные дофинейские двойники — относительно стабильные условия кристаллизации, пятнистые — менее стабильные	—
Морфология зерен и подобных им выделений	Идиоморфные выделения в гранитах — повышенное содержание летучих компонентов в расплаве. Смена мелкозернистого кварца гигантозернистым (гидротермальные жилы) — увеличение давления Гранулированный кварц — метаморфогенное преобразование; совершенствование формы зерен (переход к полигональным выделениям) — возможный результат метасоматического преобразования пород; разлитостой кварц — деформация; кварц с планарными элементами — ударный метаморфизм; волокнистые и пластинчатые выделения (халцедон) — коллоидная среда минералообразования, пониженное значение рН	Сложные зависимости

Признак	Типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Al—O[—] центры Подтипы I Al—O[—]/H⁺, II Al—O[—]/ (Li⁺ H⁺) III Al—O[—]/ (Na⁺, Li⁺, H⁺)	Содержание центров (без учета иона-компенсатора) — концентрация алюминия в среде (прямая зависимость), pH среды (прямая зависимость), скорость роста (обычно обратная зависимость), температура кристаллизации (коррелирует только в интервале температур 600—400 °C эволюционного минералообразования в камерных пегматитах, прямая зависимость). Резкое уменьшение концентрации центров — перекристаллизация (грануляция). Переход от подтипа I к подтипу III (гидротермальные образования) — повышение pH, наоборот — понижение pH. Разупорядоченное распределение центров по позициям структуры — повышенная температура ($\approx 400^\circ\text{C}$), пониженное значение pH; упорядоченное — пониженная температура ($< 400^\circ\text{C}$), повышенное значение pH	В высокопродуктивных камерных пегматитах — примерно одинаковая концентрация Al—O[—] центров в зернистых агрегатах кварца, непродуктивных — повышается от внешних зон к внутренним; в кристаллах рудоносных жил (с сульфидным оруденением, Донбасс) — изменяется мало, нерудоносных — меняется существенно
Ti ³⁺ центры	Отражают повышенную температуру кристаллизации (прямая зависимость) и степень проявления наложенных процессов (обратная)	—
Fe—O [—] центры	Наиболее характерны для низкотемпературного кварца (аметист), выросшего из калийсодержащих растворов пониженной щелочности	—
Ge ³⁺ центры	Характерны для цитрина II типа. Отражают повышенную концентрацию германия в среде, содержание падает с увеличением давления	Индикатор германиевого оруденения
E-центры	Кристаллизация в условиях быстрого роста (высокая температура, сильное пересыщение), нестабильные условия	—
Водородные дефекты	Отражают в основном pH и температуру кристаллизации в водных средах (построены соответствующие графики и выведены эмпирические уравнения для определения этих параметров минералообразования, см. § 6). Уменьшение количества протонов в жильном кварце может быть также следствием грануляции	Количество дефектов снижено в кварце (в том числе в кристаллах пьезокварца), сопровождающем полезные ископаемые, которые образуются при повышенных значениях pH
Степень совершенства кристаллического строения, пьезоэффект	В жильном кварце — показатель глубины образования жил (прямая зависимость, коррелирует с увеличением размера зерен, см. выше)	Пьезоэффект — поисковый признак камерных пегматитов и хрустальных жил

Признак	Типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Окраска	Переход морион — дымчатый кварц — цитрин — аметист, горный хрусталь — понижение pH; розовый кварц — дымчатый кварц — морион — понижение температуры и повышение pH; морион — аметист — понижение pH; цитрин III типа — II типа — I типа — понижение температуры, изменение состава среды. Плотность окраски — показатель дозы радиационного облучения (при прочих равных условиях). Аномальный плеохроизм — $T \leq 400-450^\circ\text{C}$, нормальный дихроизм — $T \geq 400-450^\circ\text{C}$	—
Термолюминесценция	Интенсивное свечение в высокотемпературной ($> 290^\circ\text{C}$) области (магматические образования — рапакививидные граниты, камерные пегматиты) — высокая температура кристаллизации; резкое понижение ТЛ (во всем интервале) — перекристаллизация под действием кислых флюидов, кристаллизация в условиях пониженного pH. Резкая изменчивость ТЛ-свойств в пределах образца (штуфа) гранита — постмагматическое преобразование. Сохранение качественной картины ТЛ или ее изменение по определенной закономерности в процессе роста индивидов — эволюционное развитие среды минералообразования; невыдержанность ТЛ (в качественном и количественном отношении) — скачкообразное развитие. Более высокая интенсивность свечения в области температур $315-325^\circ\text{C}$ относительно свечения в области $220-260^\circ\text{C}$ (камерные пегматиты) — температура образования кварца $\geq 600^\circ\text{C}$. Общее возрастание светимости при переходе от сотового кварца к мориону (зональные кристаллы-гиганты камерных пегматитов) — понижение температуры и повышение pH. Преобладание свечения в области температур $290-320^\circ\text{C}$ — преимущественно кварц (ихтиоглипы, зерна) из неполнодифференцированных пегматитов, в области температур $260-280^\circ\text{C}$ — кварц полнодифференцированных камерных пегматитов. Возрастание интенсивности максимума $\sim 180^\circ\text{C}$ (камерные пегматиты) — увеличение pH и понижение температуры, максимумов 230 и 280°C (гидротермальные жилы) — повышение pH	Резкое понижение интенсивности свечения в гранитах — приобретение интрузией рудогенерирующей способности. Повышение концентрации литиевых центров захвата — положительный критерий продуктивности пегматитов (метод кварцеметрии О. Д. Ставрова). Относительно интенсивное свечение при температурах 230 и 280°C — рудоносные (с сульфидным оруденением, Донбасс) гидротермальные жилы, слабое свечение — нерудоносные

Признак	Типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Включения	Малое количество первичных включений — медленный рост, низкая степень пересыщения, большое — быстрый рост, высокая степень пересыщения. Крупные включения — небольшая скорость роста, возможность подвода питающего вещества потоком флюида (а не диффузией); мелкие — большая скорость роста; уменьшение размеров (метаморфические комплексы) — возможное влияние давления. Включения в виде отрицательных кристаллов — обычно следствие послынного роста; совершенствование формы (приближение к равновесному отрицательному кристаллу) — постепенное повышение температуры. Включения (отрицательные кристаллы) гексагональной симметрии — изначальная кристаллизация β-модификации, включения тригональной симметрии — α-модификации. Вторичные включения (залечивание трещин во время роста и после кристаллизации) отражают: вариации состава зон кристаллов (гетерометрия), фазовые переходы, температурное воздействие и пр. Расположение включений по сотовым трещинам — температура образований кварца более 573 °С. Растресканные включения — влияние перегрева, резкое понижение давления. Состав включений отражает в основном геохимическую обстановку среды минералообразования. Например, преобладание Mg, Ca (среди катионов) и восстановленных газов в газовой-жидких включениях кварца из гранитов — возможный признак кристаллизации последних из расплава, образовавшегося в результате дифференциации подкорковых магм основного и среднего состава; преобладание во включениях щелочей, галогенов и окисленных газов — признак кристаллизации коровых гранитов и пегматитов	Насыщенность включений CO_2 — положительный поисковый и оценочный признаки многих полезных ископаемых (эндоуглекислотный метод В. А. Калужного). Температура гомогенизации расплавных включений в кварце внешних зон камерных пегматитов понижается при переходе от непродуктивных тел к продуктивным

* Тире означает отсутствие данных или их недостаточную информативность.

страненному в земной коре кварцу, образовавшемуся из водных сред — расплавов, растворов, расплавов-растворов. Иными признаками наделены кристаллы кварца, выросшие в углеводородной среде, которым посвящен следующий раздел.

Типоморфные особенности нового генетического типа кристаллов кварца⁹. В Альпах [537, 544, 569, 576, 577], Карпатах [39, 61, 64, 65, 128], Крыму и Донбассе [65, 148, 214] встречаются кристаллы кварца, получившие названия: «мармарошский диамант», драгомит [249], «оконный кварц» (Fensterquarz) [569]. Места их распространения или сопредельные районы нефтегазоносны, и поэтому установление типоморфных особенностей этого кварца имеет теоретическое и практическое значение. В Карпатах, Крыму, Донбассе описываемый минерал приурочен к глубинным разломам, поэтому есть основания считать его индикатором миграции нефтяных флюидов при формировании газоконденсатных и нефтяных залежей.

Морфология кристаллов. Первое описание кристаллов дал в 1885 г. Лейдольт, а в дальнейшем дополнили О. И. Матковский [249] и др. Кристаллы представлены хорошо ограненными индивидами, преимущественно двуглавыми. Величина их обычно не превышает 2 см по L_3 , иногда достигая 5 см (Донбасс) и больше (Альпы). Призма $t\{10\bar{1}0\}$, положительный и отрицательный ромбоэдр $r\{10\bar{1}1\}$ и $z\{0\bar{1}11\}$ являются габитусными формами. Изредка встречаются грани тригональной бипирамиды $s\{1121\}$ (Карпаты [64], Альпы [569]) и трапецеэдра $x\{51\bar{5}\}$ (Альпы [569]). Относительное развитие граней призмы и ромбоэдров определяет своеобразие габитуса кристаллов: 1) призматический; 2) ромбоэдрический с преимущественным развитием граней ромбоэдров (положительного и отрицательного); 3) псевдокубический с резко преобладающим развитием граней положительного ромбоэдра. Кристаллы псевдокубического габитуса встречаются сравнительно редко (Карпаты) и имеют небольшие размеры (менее 1,0—1,5 см). Облик кристаллов призматического габитуса удлинённый, ромбоэдрического и псевдокубического — близкий к изометричному, уплощенный. Многие индивиды из всех районов отличаются скелетным строением.

Из аксессуаров роста основное внимание уделялось изучению вициналей [65], которые на гранях ромбоэдров r и z кристаллов из Карпат, Крыма, Донбасса представлены асимметричными трехгранными пирамидами I типа (по Кальбу). Они имеют четкое слоисто-ступенчатое строение. Наблюдается также пластинчатые аксесории роста, по форме отвечающие трехгранным пирамидам со «срезанной» вершиной параллельно плоскости ромбоэдра. При больших увеличениях на этих площадках иногда видны единичные пологие трехгранные пирамиды I типа. Количество вицинальных пирамид обычно велико (рис. 40), размеры 0,1—1,0 мм, реже 5—8 мм. Последние образуются при зарастании каверн, возникших при скелетном росте (рис. 41, б). Иногда под вершиной вицинальной пирамиды находятся крупные включения минералообразующего раствора (рис. 41, в, г). Интересно, что возникший дефект не исчезал довольно длительное время, и можно говорить о существовании пирамиды роста вицинальной пирамиды [230].

⁹ Раздел написан совместно с Д. К. Возняком.

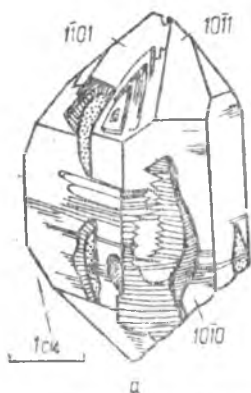


Рис. 40. Множественные мелкие вицинали I типа на смежных гранях основных ромбоэдров кристалла кварца (Донбасс):

a — общий вид кристалла; *б* — деталь грани $\{10\bar{1}1\}$; *в* — детали грани $\{01\bar{1}1\}$



Внутреннее строение кристаллов изучалось преимущественно на образцах из гидротермальных образований [65] Донбасса и частично Карпат и Крыма. В одних случаях (рис. 42, *a*, *б*) основная масса вещества кристаллов находится в пирамидах роста ромбоэдров, в других (рис. 42, *в*, *г*) — в пирамиде роста призмы *т*. В последнем случае грани ромбоэдров выступают в роли граней торможения. Полости, каверны, возникшие при скелетном росте кристаллов, отмечаются преимущественно в пирамидах роста основных ромбоэдров (рис. 42, *a*), реже — призмы $\{10\bar{1}0\}$. Они свидетельствуют о росте индивидов в потоке движущегося раствора [445].

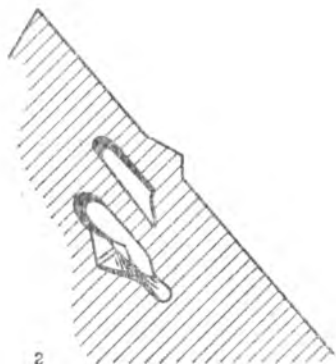


Состав и физические свойства кварца изучены лишь на образцах из Донбасса и частично Карпат и Альп. Гамма-облучение (доза 0,62 МГр) кристаллов кварца Донбасса [65, 214] и Карпат усиливает лишь плотность дымчатой окраски и практически не влияет на бесцветные участки. Подобная ситуация наблюдается в скелетных образованиях кварца Альп [537].

По данным ИК-спектроскопии кварц Донбасса содержит незначительное количество водородных (в виде ОН) дефектов или вовсе не содержит гидроксидов. На спектрах (рис. 43, а, обр. 1—3) колебаниями ОН, возмущенных близлежащими в дефектных тетраэдрах ионами алюминия, зафиксированы ОН (Al)-полосы в областях 3310 и 3435 см^{-1} и слабое поглощение в областях 3487 см^{-1} (горный хрусталь, обр. 1) и 3450 см^{-1} (дымчатая разновидность, обр. 3). Из двух последних полос первая достоверно приписывается [518] колебаниям гидроксидов, возмущенных межузельным литием — ОН (Li)-полоса,

Рис. 41. Форма поверхностей смежных граней основных ромбоэдров и призмы кристалла кварца (Донбасс):

а — общий вид кристалла; б — деталь грани {1101}, хорошо выражена слоистость крупных вихвальных образований; в — грань {101̄}; г — схема расположения включений и вихвальных в разрезе, перпендикулярном к грани {101̄} (масштаб по глубине не выдержан)



вторая (3450 см^{-1}) предположительно связывается нами с натрием — $\text{OH}(\text{Na})$ -полоса. Более низкочастотная область ИК-спектра (рис. 43, а) отличается наличием двух довольно заметных поглощений в области $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$, которые обусловлены колебаниями C—H -связей в соединении органической природы. Последнее по частоте наиболее достоверно диагностируется как метан [267]. В целом ИК-спектры кристаллов с включением углеводородов свидетельствуют о весьма низкой концентрации гидроксидов, что по отношению к обычному

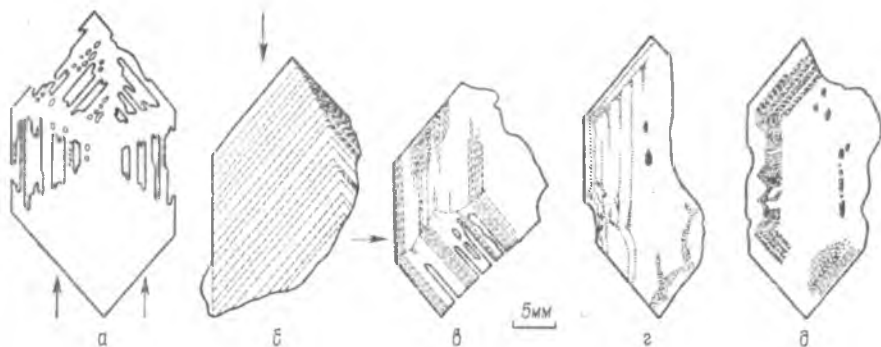


Рис. 42. Схема внутреннего строения некоторых кристаллов кварца с включениями углеводородов и возможное положение их в потоке минералообразующего флюида (его направление указано стрелками):

а — скелетный кристалл; б—д — зарисовки пластинок из кристаллов кварца Донбасса (крапом обозначена дымчатая окраска, черным цветом — включения минералообразующих растворов)

гидротермальному кварцу трактуется как следствие кристаллизации в щелочных условиях [179, 285]. Из ИК-спектров также следует, что в данных кристаллах в качестве изоморфных примесей кроме протонов находятся алюминий, литий и натрий. По данным ЭПР (измерение А. В. Сперанского, ИГЕМ АН СССР) содержание структурного Al (Al—O^- центр) составляет в необлученных кристаллах $0,0n\%$. После облучения содержание Al—O^- центров (измерение В. В. Мазыкина, ИГФМ АН УССР) несколько увеличилось. В темно-дымчатых участках оно составило 12—14 отн. ед. (до облучения 10—11 отн. ед.), в неокрашенных — 2—3 отн. ед. Этим методом Ti^{3+} не зафиксирован.

При сравнении ИК-спектров описываемого кварца с ИК-спектрами кристаллов горного хрусталя из широко распространенных в Донбассе обычных гидротермальных жил (рис. 43, а, обр. 4—5) обнаружено их четкое различие по содержанию водородных дефектов. В тесной связи с этой особенностью его конституции находятся и другие его свойства. Минерал обладает высокой прозрачностью, сильным блеском, интенсивно (на несколько порядков выше обычного кварца) светится с максимумом в области температуры 280°C (рис. 43, б). После облучения ионизирующими лучами кристаллы не окрашиваются в желтый цвет. Последние два свойства согласуются с данными ИК-спектроскопии, независимо подтверж-

дая преимущественно изоморфное замещение по схеме $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Al}^{3+} + (\text{Li}, \text{Na})^+$, поскольку протоны ($\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$) при плюсовой температуре не участвуют в создании центров ТЛ и способствуют при наличии лития (его содержание в данных кристаллах не ниже, чем в цитринах) созданию центров желтой окраски. Интенсивность пика ТЛ возрастает при переходе от горного хрусталя к дымчатой разновидности и от этих образцов в природном состоянии к их анало-

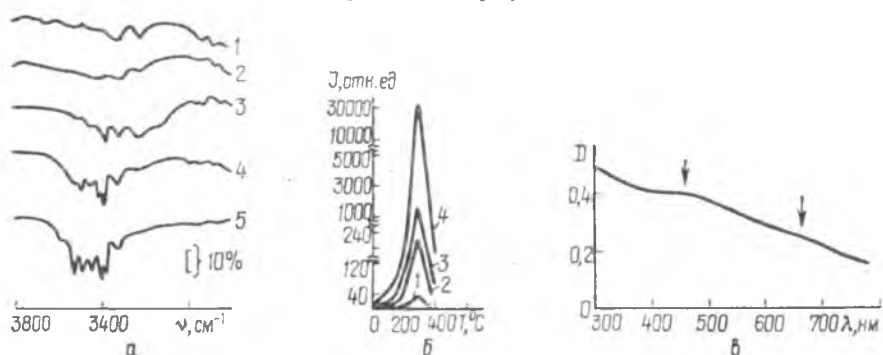


Рис. 43. Физические свойства кристаллов кварца с включениями углеводородов (Донбасс):

а — ИК-спектры; 1 — двухугольный кристалл горного хрусталя призморомбоздрического габитуса с небольшими участками дымчатой разновидности, район с. Нижние Деревички Краснодарского района (снимался в натуральном виде при ориентировке граней $\{10\bar{1}0\}$ перпендикулярно к лучам: расстояние между гранями призмы 6 мм); 2 — пластинка из кристалла, окрашенная преимущественно в дымчатый цвет (толщина 2 мм). р. Деревичка в 5 км к югу от г. Краснодона; 3 — то же, снят при температуре жидкого азота; 4 — пластинка из кристалла горного хрусталя (толщина 2 мм). Нагойный край; 5 — то же, снят при температуре жидкого азота; б — кривые термолуминесценции: 1 — горный хрусталь в природном состоянии; 2 — дымчатый кварц в природном состоянии; 3, 4 — соответственно 1, 2, явсвеченные и облученные рентгеновскими лучами; в — спектр оптического поглощения дымчатой разновидности

гам, облученным рентгеновскими лучами. Из этого следует, что в описываемых образцах резко превалирует один центр захвата. Его природа, судя по данным ИКС, ЭПР и результатам исследования иного кварца Донбасса [199], вероятно, может быть объяснена моделью литий-алюминиевого дефекта.

Спектр оптического поглощения дымчатой разновидности кварца (кривая записана В. А. Стешиным, ИГФМ АН УССР, на высокочувствительной установке, созданной на основе спектрофотометра СФ-4) практически аналогичен спектру дымчатого кварца из других районов (рис. 43, в). На кривой выделяются два слабо выраженных максимума (при 460 и 665 нм), связанных с дырочными $\text{Al}-\text{O}^-$ центрами [347].

Включения минералообразующих флюидов. В кварце много первичных и вторичных включений минералообразующего раствора [65], размеры которых изменяются от сотых долей до 5—6 мм (по наибольшему измерению). Обычно группа первичных включений небольших размеров находится в одной плоскости, параллельной грани ромбоэдра или призмы. Иногда включения окружают каверны или

крупные уплощенные включения. Форма их — отрицательные кристаллы, реже неправильная. Первичные включения больших размеров (до 6 мм) представлены полостями преимущественно неправильной и более или менее уплощенной формы. Они наблюдаются в пирамидах роста основных ромбоэдров, реже призмы $\{10\bar{1}0\}$.

Вторичные включения имеют форму отрицательных кристаллов, неправильную и находятся в залеченных трещинах. В кристаллах кварца Карпат [61, 128] отмечены растресканные включения.

Наполнение первичных включений: $L_2 (G_2)$; $L_2 (G_2) + L_1$, $L_1 = 2 - 5\%$; $L + L_2 (G_2)$, $L = 20 - 90\%$; $L + G$, $L = 80 - 95\%$, где L — водный раствор с низким содержанием солей (последний кристаллик льда исчезает при температуре около 1°C); L_1 — жидкие углеводороды (в Донбассе эта фаза, по-видимому, представлена водным раствором); $L_2 (G_2)$ — метановый раствор, находящийся при комнатной температуре в надкритическом состоянии, фазовый состав которого представлен жидкостью (L_2) или газом (G_2) и устанавливается лишь по типу гомогенизации при низких температурах; G — газовая фаза. Наполнение вторичных включений аналогично наполнению первичных, однако среди них преобладают водные газовой-жидкие. Кроме того, в кварце Карпат отмечены трехфазные включения (водный раствор + жидкие углеводороды + газ).

В периферийных частях кристаллов иногда отмечается совместное нахождение в одной зоне роста включений водных растворов и метановых типа $L_1 + L_2 (G_2)$. Встречаются также первичные включения (преимущественно неправильной формы), в которых водный раствор (L) и фаза $L_2 (G_2)$ находятся в переменных количествах. Эти факты указывают, что в момент захвата таких сообществ включений минералообразующий раствор был гетерогенным — водный раствор + метановый раствор (газ либо жидкость). По данным Д. К. Возняка [143], рН водного раствора первичного газовой-жидкого ($L = 95\%$) включения равен $7,8 \pm 0,2$ (Донбасс).

Химический состав включений исследовался масс-спектрометрическим, хроматографическим и криометрическим способами. Раствор включений $L_2 (G_2)$, $L_2 (G_2) + L_1$ состоит преимущественно из метана. Содержащиеся в них другие компоненты (CO_2 , N_2 , H_2O , углеводороды) в сумме обычно не превышают 5—10%. В составе жидких (при нормальных условиях) углеводородов преобладают насыщенные углеводороды. Фазы $L_2 (G_2)$, L_1 включений в кристаллах кварца Карпат в ультрафиолетовом свете люминесцируют в голубых тонах, в образцах из Донбасса, иногда Карпат [39] раствор включений на него не реагирует. На основании данных о химическом составе включений можно утверждать, что они по составу отвечают газоконденсатам и легким нефтям.

Раствор включений и его отношение к росту кварца. В природных кристаллах кварца повсеместно встречаются первичные и вторичные включения водных растворов солей, обогащенных газовыми компонентами. Они небезосновательно считаются маточными, аутигенными кварцобразующими растворами. Водные растворы широко используются при искусственном выращивании кристаллов кварца. Поэто-

му многочисленные находки в исследуемом кварце первичных включений метановых растворов можно было бы оценить как ксеногенные, тем более что гетерогенность минералообразующего раствора в заключительный период формирования кристаллов кварца из Донбасса и Карпат подтверждается (см. выше) совместным нахождением в одной зоне роста включений метановых и водных растворов и наличием

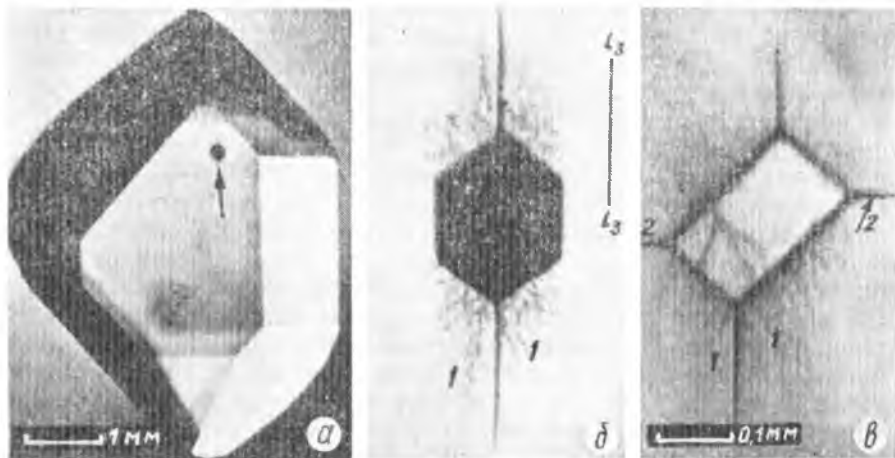


Рис. 44. Кварц из Карпат (мармарошский «диамант»:

a — воднопрозрачный хорошо ограненный кристалл, содержащий лишь одно включение (указано стрелкой) — первичное метановых растворов типа L_2 ; *б* — вид включений в $(10\bar{1}0)$; *в* — то же включение в $(1\bar{1}01)$; 1 — ореолы субмикроскопических дочерних включений находятся в плоскостях, параллельных граням призмы $\{11\bar{2}0\}$; 2 — грани $(\bar{1}011)$ ромбоэдра

включений, в которых соотношение между метановым и водным растворами самое различное. Однако имеются факты, свидетельствующие о возможности роста кварца из метановых растворов [61, 64]. Вокруг растресканных включений, содержащих метановый надкритический раствор, есть залеченные трещины разрыва — «дочерние» включения, которые по составу аналогичны материнским (рис. 44). Из этого следует, что трещины разрыва в кварце залечивались раствором материнского включения; а если происходит залечивание трещин, то возможен и рост самого кристалла из метановых растворов.

Особый интерес в познании среды образования кварца должны представлять находки включений метановых растворов, в которых не обнаружена вода. Метан довольно хорошо растворим в воде и поэтому отсутствие следов воды во включениях метановых растворов свидетельствует о том, что в момент захвата включений этот раствор не находился в динамическом равновесии с водой. Известно [143, 164], что захват кристаллами раствора, находящегося в гетерогенном состоянии (фазы А и Б), осуществляется включениями, в которых содержится: а) одна лишь фаза А; б) одна фаза Б; в) фазы А и Б в разных количествах. Поэтому отсутствие в центральных зонах кристаллов газовой-жидких включений водных растворов и одинаковый объем фазы (для случаев, когда она представлена водным раствором) во

включениях метановых растворов, температуры гомогенизации которых составляют 75—85 (Карпаты), 150—160 °С (Донбасс), могут, по-видимому, также указывать на гомогенность минералообразующего флюида. При изменении нормальной скорости роста граней и захвата последних включений из гетерогенной системы количество фазы водного раствора (L_1) изменялось бы [164, 232].

Предположение об образовании кристаллов кварца Донбасса из метановых растворов подтверждается также его конституционными особенностями. Описываемые кристаллы кварца по сравнению с кристаллами из обычных гидротермальных жил Донбасса отличаются прежде всего отсутствием или очень низким содержанием водородных дефектов. Нередко их ИК-спектр в области валентных колебаний ОН имеет вид ровной линии или линии с «отрицательным» поглощением. При этом мы всегда обнаруживали полосы, ответственные за колебания С—Н связей (2800—3000 см⁻¹). Иной вид имеют ИК-спектры обычного кварца. На них всегда независимо от толщины пластинки фиксируются полосы поглощения, соответствующие различным колебаниям ОН или молекул воды. Анализ этих данных дает основание сделать такой вывод: *присутствие в кварце водородных дефектов (ОН, Н₂О) является типоморфным признаком его образования из водных растворов, а их отсутствие — признаком его образования из углеводородных кремнийсодержащих растворов.*

Р Т - условия кристаллизации кварца. Если минералообразующий флюид был гомогенный, то температура и давление момента гомогенизации включений метановых растворов типа $L_2 (G_2) + L_1$ отвечают минимальным условиям минералообразования. Для первичных включений центральных зон кристаллов температура составляет 75—85 °С, давление — $(2,8 — 10) \cdot 10^4$ кПа для Карпат [61] и 150—160 °С, $(3,5 — 4) \cdot 10^4$ кПа для кварца Донбасса [214]. Близкие значения получены и для кварца Альп. Периферийные зоны кристаллов кварца Донбасса, Карпат образовались при температурах 120—160 °С. В кварце Карпат [61, 128] отмечены растресканные включения, свидетельствующие, вероятно, о кратковременном повышении температуры. Уменьшение плотности метанового раствора включений от центра к периферии кристаллов кварца Донбасса и Карпат указывает на снижение давления флюида к концу процесса кристаллизации.

§ 7. Слюды

Слюды благодаря широкому диапазону устойчивости используют при решении разнообразных, в том числе прикладных, задач минералогии [75, 291, 333 и др.]. Для некоторых регионов и по актуальным проблемам имеются сводные работы [93, 140, 172, 227, 253, 368, 371, 402, 404 и др.], однако обобщающего труда по типоморфизму минералов этой группы до сих пор нет.

Общие положения. Заметный прогресс в исследовании конституции слоистых силикатов диктует рассмотрение типоморфизма слюд предварить кратким изложением новых данных, расширяющих генетическое значение слюд:

1. Группа слюд пополнилась феррисиликатными представителями — тетраферрифлогопитом и тетраферрибиотитом [289, 328 и др.].

2. Расширились представления о реальных структурных особенностях слюд — деталях строения и расположения слоев, характере распределения катионов в тетраэдрах и октаэдрах, углах разворотов тетраэдров [106, 130, 140, 253 и др.], каждая из которых может иметь типоморфное значение [438].

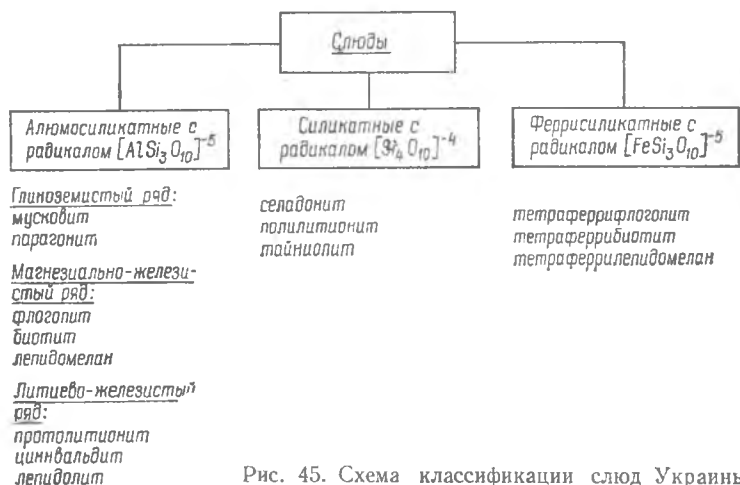


Рис. 45. Схема классификации слюд Украины

3. Политипизм слюд приобретает конкретное типоморфное значение [100, 130, 170, 302 и др.].

Открытие слюд с $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$, а также уточнение кристаллохимической индивидуальности селадонита [130, 221] позволили нам классифицировать слюды Украины по такому принципу: первоначальное деление произвести по составу тетраэдров, дальнейшее — по составу октаэдров и межслоевого промежутка (рис. 45).

Слюды глиноземистого ряда. Широко распространены в разнообразных минеральных комплексах и устойчивы до температуры 675°C [122]. Типоморфные особенности мусковита в области верхней границы устойчивости установлены [286] на примере образцов из метаморфических комплексов Криворожья. В мусковите высокометаморфизованных пород (обр. 1, верхи амфиболитовой фации) по сравнению с мусковитом (обр. 3) зеленосланцевой фации наблюдается уменьшение интенсивности линии ЯМР как водорода, так и алюминия. В первом случае оно связано с уменьшением протонов, во втором — с искажением симметрии ближайшего окружения алюминия в октаэдрах. Такая картина согласуется с температурной зависимостью интенсивностей линий ЯМР для H и Al в мусковитах (рис. 46, а) и различием в значении начальной температуры дегидроксилизации (рис. 46, б). При прогреве образцов при температуре выше 600°C интенсивности указанных линий резко уменьшаются. После полной

дегидроксидизации наблюдается лишь линия Al_{IV} . В процессе нагревания мусковита протоны покидают структуру и спектр ЯМР ушивается до ненаблюдаемости. Уменьшение интенсивности линий ЯМР Н и Al для обр. 1 обусловлено прогрессивным метаморфизмом (гранат-мусковитовый гнейс), вызвавшим уход из решетки части ОН, что привело к переходу соответствующего количества алюминия из шестерной координации в пятерную. Следовательно, мусковит у верхней температурной границы устойчивости частично дегидроксидирован и

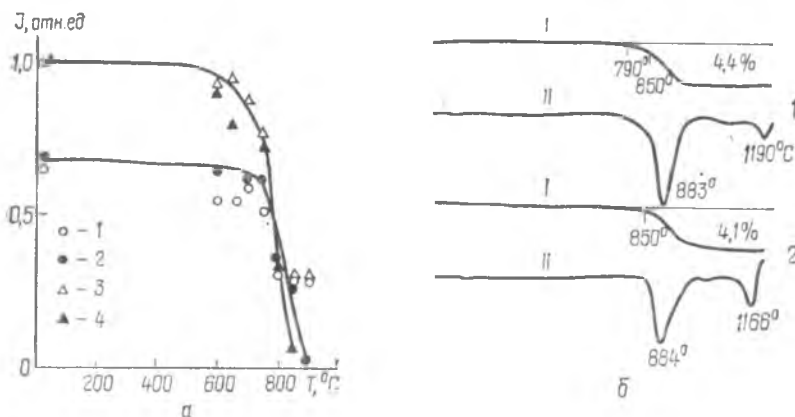


Рис. 46. Зависимость интенсивностей линий ЯМР (а) Al и Н от температуры прогрева и кривые нагревания (б) мусковита:

а: 1 — Al в обр. 1, 2 — Н в обр. 1, 3 — Al в обр. 3, 4 — Н в обр. 3; б: 1 — соответствует обр. 3, 2 — соответствует обр. 1 (см. текст); I — кривые потери массы, II — дифференциальные кривые. Спектры ПМР записаны А. М. Калиниченко на частоте 16 мГц. ЯМР Al — А. С. Литовченко на частоте 20 мГц. Термические анализы выполнены в термической лаборатории ВСЕГЕИ (Б. К. Касатов)

характеризуется наличием дефектов в октаэдрах в связи с приобретением частью алюминия пятерной координации.

Нижнюю температурную границу устойчивости мусковита в эндогенных образованиях составляет серицит. Однако этот термин не имеет четкого определения [93, 188, 295, 312, 559 и др.]. Большинство авторов акцентируют внимание на размерной особенности серицита — мелкошуйчатости. Достаточно ли этого для выделения разновидности? Нет. Этот признак не имеет в данном случае классификационной силы. Вместо с тем термин «серицит» (шелковистый) после введения его в 1850 г. К. Листом приобрел широкое распространение. Для решения этого противоречия нами предпринято комплексное исследование мелкошуйчатых слюд мусковитового типа Украины [215, 219, 222, 223 и др.]. Оказалось, что не все они однотипны по конституционным особенностям. Часть слюд аналогична обычному мусковиту-2 M_1 , или железистому, поэтому применять к ним термин «серицит» не рекомендуется. Другим слюдам свойственны специфические особенности, составляющие, по нашему мнению, сущность серицита:

1. Неупорядоченное размещение вдоль оси «b» слоев, в общем соответствующее модификации 1 Md .

2. Наличие по данным ПМР слабосвязанной воды. Спектр ПМР состоит из двух компонент (рис. 47) — узкой с $\Delta H \sim 1$ гс (линия I), обусловленной слабосвязанной водой, и широкой с $\Delta H = 2,7 \pm 0,8$ гс (линия II), соответствующей ОН. В образце мусковита фиксируется только линия ОН (обр. 2). Количество слабосвязанной воды не превышает 1%.

3. Плохая окристаллизованность чешуек и наличие мелких включений других минералов.

4. Уменьшение угла оптических осей (до $20-25^\circ$) и двупреломления (0,036 против 0,048 у мусковита).

В химическом отношении серицит-1*Md* может существенно не отличаться от мусковита-2*M₁*. Различие состава устанавливается обычно статистически и заключается в повышении в сериците-1*Md* по сравнению с мусковитом-2*M₁* количеств Si, катионов R_{VI}^{2+} , понижении содержания K и появлении H_2O , т. е. по составу серицит-1*Md*, с одной стороны, приближается к фенгиту, а с другой — к гидрослюдам. Имеющиеся данные по составу серицита (за счет включений других минералов) часто неточны. ИК-спектроскопия показывает более четкое различие сопоставляемых минералов (рис. 47). У серицита-1*Md* полоса поглощения валентных колебаний Si—O связей отличается увеличенной шириной и диффузностью (влияние неупорядоченной структуры), хуже проявлено поглощение, соответствующее колебанию Si—O связей в области частот $410-440\text{ см}^{-1}$, и фиксируется поглощение при 1650 см^{-1} (колебание молекул воды).

Серицит завершает постмагматическое преобразование пород, гидротермальное минералообразование в рудных жилах и околорудных зонах, а также является ранним продуктом метаморфизма глинистых пород. В последнем случае он наследует химико-структурные особенности своих предшественников — гидрослюд (повышенные содержания Si и R^{2+} , структуру 1*Md* и др.), возникших еще в постдиagenетическом процессе [106, 192 и др.]. Можно заключить, что серицит — типоморфный минерал низкотемпературных гипогенных процессов минералообразования, совершающихся при умеренных и низких давлениях. Например, в Криворожском бассейне [215] серицит-1*Md* приурочен к зеленосланцевым образованиям, метаморфизованным не выше гранатовой зоны. При переходе к ставролитовой и силлиманитовой зонам он заменяется мусковитом-2*M₁*. По данным [295], серицит существует только до изограды биотита.

Закономерности изменения состава глиноземистых слюд в широком диапазоне условий регионального метаморфизма рассмотрены многими авторами [24, 188, 295, 481, 486, 501, 504, 525, 545, 547,

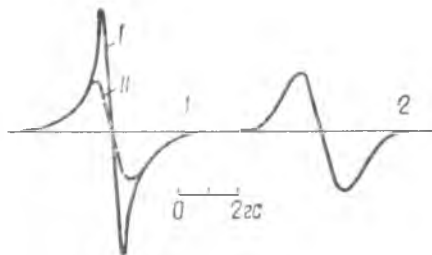


Рис. 47. Спектры ПМР глиноземистых слюд из Криворожского бассейна:

1 — серицит-1*Md* из хлорит-серицит-углистого сланца; 2 — мусковит-2*M₁* из гнейса

558, 581, 583 и др.] и устанавливались нами на примере метаморфических комплексов Криворожья и Приазовья [215, 219]. Обобщение этих данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Состав слюд определяется главным образом тремя факторами: температурой, давлением и парагенезисом минералов. Влияние первых двух неодинаково в различных парагенезисах, поэтому построение минералогических термометров и барометров необходимо

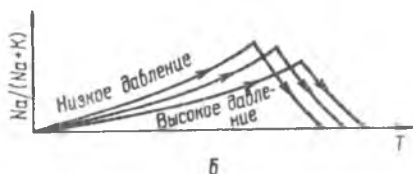
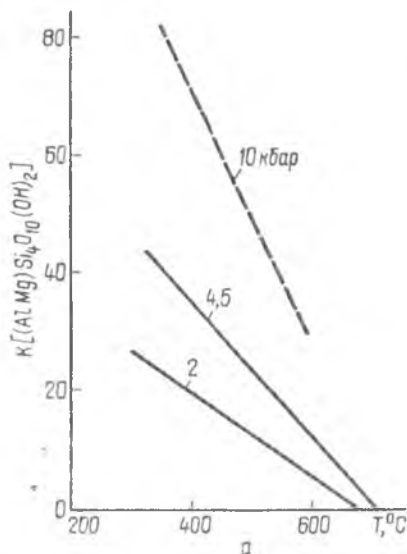


Рис. 48. Изменение состава мусковита в зависимости от PT -условий:

а — зависимость вхождения селадонитового минала от температуры при различных давлениях (построена К. Гудотти и Дж. Сасси [504] по данным Б. Велди [581]); б — зависимость вхождения натрия в мусковит от температуры при различных давлениях [504]

производить на парагенетической основе. Так, с увеличением температуры содержание селадонитового минала в мусковите снижается в парагенезисе мусковит + ортоклаз + плагио-

клаз + биотит + кварц, но повышается в парагенезисе мусковит + Al_2SiO_5 + парогонит + кварц [188].

2. В общем виде повышение температуры вызывает увеличение содержания Al_{IV} , уменьшение роли катионов R^{2+} , уход из структуры H_2O и увеличение количества калия.

3. Давление, особенно если оно велико, а температура относительно невысокая (глаукофан-лавсонитовая фация), способствует изменению состава в направлении: мусковит — фенгит — селадонит (рис. 48, а).

4. Содержание натрия в мусковите при повышении температуры изменяется скачкообразно (рис. 48, б) — вначале возрастает (примерно до ставролитовой фации), а затем падает. Мусковит, обогащенный селадонитовым миналом, обычно содержит минимальное количество натрия, и наоборот, что коррелирует с влиянием давления. Для геотермометрии [188] наиболее пригодны по мере возрастания температуры парагенезисы: мусковит + парогонит [513]; мусковит + Al_2SiO_5 + + плагиоклаз; мусковит + силлиманит + ортоклаз + кварц. Не-пригодные парагенезисы мусковит + плагиоклаз, мусковит + микроклин или мусковит + Al_2SiO_5 , поскольку в них вхождение натрия в мусковит определяется соотношением Na/K и другими факторами [575].

5. Железистость слюд определяется прежде всего составом вмещающих пород.

6. Содержание Ti^{3+} отражает в основном температуру метаморфизма (прямая зависимость).

7. Фуксит и фукситизация мусковита — типоморфный признак физических (низкие ступени метаморфизма, обычно не выше фации зеленых сланцев) и химических условий преобразующихся пород (наличие поблизости хромсодержащих пород).

8. Во влиянии температуры и давления на изоморфные замещения в диоктаэдрических слюдах проявляется антагонизм (см. § 2). Вместе с тем существует парадокс: повышение температуры метаморфизма сопровождается «очисткой» (своеобразная антиавтолизия) мусковита от изоморфных примесей. Перекристаллизационный способ роста мусковита благоприятствует реализации стремления решетки к минимуму энергии в результате избавления от полученных в наследство от гидрослюд изоморфных примесей. Поскольку эти особенности состава слюд отражаются в рентгеновских данных, то последнее, в частности параметры «*b*» и «*c*» элементарной ячейки, приобретают типоморфное значение [198, 484, 496, 504]. Рентгеновский метод эффективен, если выполняются условия выбора минералов для задач геобаротермометрии (см. выше и § 2) и, вероятно, найдет широкое применение при картировании метаморфических пород и решении спорных вопросов генезиса образований, претерпевших больше чем один акт метаморфизма [484]. На начальных стадиях метаморфизма, когда в реакциях участвуют фазы с разбухающими слоями, степень метаморфизма можно оценивать по соотношению A/B (A — высота отражения при 1 нм; B — при $\sim 1,05$ нм), возрастающему при прогрессивном метаморфизме [585].

9. С увеличением степени метаморфизма из мелких (тысячные и сотые доли миллиметра) выделений серицита различной формы, содержащих обычно включения других минералов, возникают более крупные (без включений) с упорядоченной структурой кристаллы мусковита с хорошо развитой формой {001}, а иногда и боковыми гранями [215, 552]. В этом процессе реализуется стремление индивидов уменьшить общую поверхностную энергию с увеличением средних размеров, изометричности и уменьшением числа пластинок в единице объема пород.

10. По термическим свойствам выделяются три группы слюд [294]. В целом понижение степени метаморфизма слюд отражается в уменьшении разности температур между эндотермическими эффектами дегидроксидизации и разрушения решетки.

Типоморфные особенности мусковита из пегматитов, в том числе Украины, изучены недостаточно. Имеются существенные расхождения в трактовке его генезиса, отразившиеся, в частности, при выделении генераций, количество которых, по данным разных авторов, изменяется от трех до семи [259, 264, 271, 296, 332, 447 и др.].

Пегматиты Украинского щита в одно время были объектом добычи мусковита [219]. Кроме обычного наиболее распространенного мусковита встречаются следующие разновидности: железистый,

литневый мусковит, фуксит, розовый, волокнистый мусковит, серицит [215, 219, 222 и др.]. В пегматитах платформенного типа мусковит — относительно редкий минерал. Он содержит различное количество изоморфных примесей с тенденцией к обогащению ими. Состав мусковита в пегматитах геосинклинального типа изменяется по-разному; в слюдоносных и керамических жилах преобладает мусковит с относительно невысоким содержанием примесей — показатели al_{IV} , al_{VI} и al достигают максимальных величин [219]; в редкометалльных и редкометалльно-мусковитовых наряду с таким мусковитом широко развиты разновидности с повышенными содержаниями Fe, Mg, Li, а также Rb, Cs, Be, Ta, Nb, Sn, F. По соотношению объемов этих мусковитов ориентировочно можно судить о степени «редкометальности» пегматитов. В собственно редкометалльных пегматитах существует также ряд литиево-алюминиевых слюд. В пределах общих тенденций изменения состава мусковита в пегматитах УЩ, частично отмечавшихся также в пегматитах других регионов [254, 447, 460 и др.], установлены локальные зависимости: а) повышение кислотности пегматитообразующей среды способствует образованию (за счет стремления алюминия к октаэдрическому окружению) мусковита, приближающегося по составу к идеальному; б) повышение щелочности — вхождению железа и магния в октаэдрический слой и переходу $Al_{VI} \rightarrow Al_{IV}$; в) возрастание давления — образованию мусковита с повышенным содержанием селадонитового минала. Поэтому последний типоморфен для глубоких (кианитовый тип метаморфизма) пегматитов [345]. В целом эффект от давления по сравнению с влиянием состава и pH среды менее значителен.

Фуксит — относительно редкая слюда пегматитов [219] — показатель наличия минералов хрома и температуры преобразования пегматитов (менее 400° С).

Мусковит розовый — типоморфный признак метасоматических преобразований с участием марганца и редкометальности пегматитов [219, 379].

Мусковит заслуживает внимания также в гранитах [227, 388]. В анатектических гранитах Украины он представлен мелкочешуйчатыми выделениями, соответствующими серициту или обычному мусковиту. Иную конституцию имеет мусковит в редкометалльных гранитах и сопровождающих их метасоматитах [132, 219]:

1. *Мусковит-2M₁ железистый* — типоморфный минерал мусковит-альбитовых апогранитов и кварцевых альбититов. Его состав близок к формуле $(K_{0,90}Na_{0,04}Ca_{0,02})_{0,96}(Al_{1,40}Fe_{0,43}^{2+}Fe_{0,09}^{3+}Mg_{0,04}Li_{0,11})_{2,07} \times (OH_{1,81}F_{0,19})_{2,0}[Al_{0,91}Si_{3,09}O_{10}]$; параметры элементарной ячейки увеличены: $a = 0,522$, $b = 0,904 - 0,905$, $c = 1,990 - 2,005$ нм; $\beta = 94^\circ 35' - 95^\circ 35'$; $2V$ понижен ($\sim 25^\circ$); $n_g \geq 1,600$; плеохроизм слабый. Появление такого мусковита в гранитах — признак их высокотемпературного щелочного преобразования, которое может сопровождаться отложением танталит-колумбита. Мусковит-2M₁ железистый образуется до кристаллизации литиево-железистых слюд и отличается промежуточным (ди-триоктаэдрическим) заполнением октаэдров.

В слюдах Украинского щита превышение диоктаэдричности достигает 0,2 на формулу [219].

2. *Мусковит-1М железистый* образуется после литиево-железистых слюд, замыкая следующий ряд: лепидомелан — сидерофиллит — мусковит-2М₁ — литиево-железистые слюды (протолитионит — циннвальдит — лепидолит). Его состав близок к формуле $(K_{0,91} Na_{0,01} Ca_{0,02})_{0,94} (Al_{1,35} Fe_{0,23}^{3+} Fe_{0,11}^{2+} Li_{0,05} Mg_{0,04} Mn_{0,02})_{1,85} (OH_{1,71} F_{0,29})_2 O [Al]_{0,81} Si_{3,19} O_{10}$; параметры элементарной ячейки также увеличены: $a = 0,522$; $b = 0,904$, $c = 1,01$ нм; $\beta = 101^\circ 10'$. Мусковит-1М железистый характерен для микроклиновых метасоматитов и, судя по низкой величине Li/Rb отношения [132], пониженному количеству Al_{VI} , принадлежности к политутипу 1М и повышенной фенгитовости, образовался при низкой температуре из растворов повышенной щелочности. Поэтому мусковит-1М железистый — признак интенсивной постмагматической переработки гранитов и перспективности на редкометальное оруденение.

3. *Мусковит грейзенов* — третья генерация мусковита редкометальных гранитов и связанных с ними гидротермально-метасоматических образований. Его состав и структура изменяются в широких пределах [132, 219], свидетельствуя о различных условиях образования [18].

Слюды магнезиально-железистого ряда. Образуются в широком диапазоне *РТ*-условий и используются при корреляции и расчленении магматических пород [138, 204, 293, 367, 376 и др.], определении температурных условий, фациальной и формационной принадлежности минеральных комплексов [48, 126, 186, 187, 229, 240, 274, 541 и др.], установлении режима кислотности — щелочности среды [242, 346 и др.] и генезиса пород [172, 224, 234, 292, 317 и др.], определении геохимических условий среды минералообразования [239, 263 и др.].

В качестве типоморфных признаков биотитов используются содержание видообразующих элементов, элементов-примесей и их изотопный состав. Барий в магматических слюдах показывает четкую тенденцию к накоплению в более ранних генерациях глубинных образований. Так, в биотите-I из камптонитов Приазовья содержание BaO составляет ~1%, а в биотите-II — сотые доли процента. Литий, рубидий и цезий, наоборот, накапливаются в поздних слюдах [383]. Натрий наиболее отчетливо коррелирует с pH среды слюдообразования (прямая зависимость). Вариации скандия в биотите используются для определения температуры кристаллизации — термометр Офгедала, однако термодинамически он не обоснован. Степень окисления железа в биотитах определяется прежде всего величиной Eh, поэтому она наиболее высокая в биотитах эффузивных [451] и щелочных пород [219]. По мнению Г. Ф. Ферштатера [413], степень окисления железа силикатов мало зависит от глубины их образования, поскольку возрастание кислородного потенциала приводит главным образом к обогащению магнетита. Окисление железа в биотитах может быть также следствием воздействия радиационных излучений. В этом случае выделяется характерный мессбауэровский квадрупольный дублет

Fe^{3+} [135]. По степени окисления железа биотитов намечается критерий различия перемещенных и неперемещенных гранитоидов [350, 402], а по изменению содержания гидроксидов — критерий различия метаморфизма по давлению. С увеличением давления возрастает количество Si и уменьшается количество OH [159]. Вариации содержания

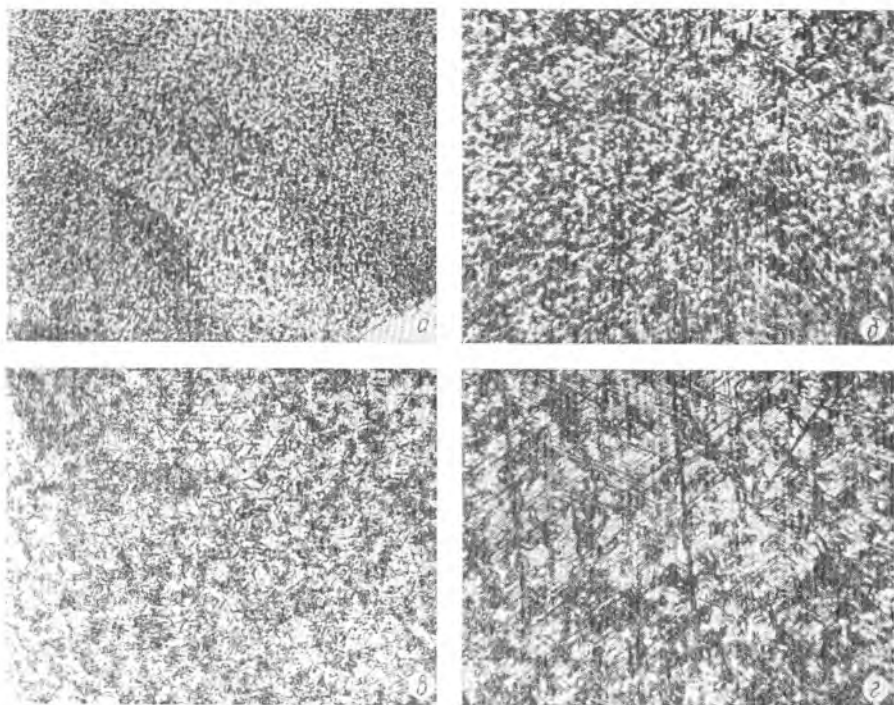


Рис. 49. Структуры распада биотита титанистого:

а — г — переход от аморфных точечных включений TiO_2 до удлиненных кристаллов рутила, двойникованных по типу сассенитовой решетки; без анализатора, ув. 80

дейтерия свидетельствуют о природе воды расплава. При кристаллизации исходной магмы разброс значений δD биотитов невелик. Значительные вариации δD предположительно связываются с двойственным источником воды — магматическим и метеорным [524].

Литературные данные по генетической информативности основных химических особенностей магнезиально-железистых слюд (железистости, глиноземистости и титанистости) противоречивы. По поводу изменения железистости биотитов высказаны такие точки зрения: она определяется содержаниями железа и магния во вмещающих породах [274, 280 и др.], составом вмещающих пород и PT -условиями [187, 511 и др.], кремнекислотностью и минеральными парагенезисами вмещающих пород [138, 489, 491 и др.], преимущественно PT -условиями [126, 490 и др.]. T и $p\text{H}$ [242 и др.], преимущественно давлением [266], P_{O_2} в системе [462, 589]. Примерно такие же суждения высказаны и по поводу вариаций глиноземистости [229, 240, 274, 378,

402, 413, 509, 541 и др.]. Меньше расхождений имеется в интерпретации титанистости слюд. Эти представления, хотя и не лишены субъективности, отражают сложные зависимости, существующие между составом биотитов и определяющими его факторами. Высказано даже сомнение в принципиальной возможности использования состава метаморфических биотитов для расшифровки условий образования пород [24]. Справедливым представляется мнение [402], что существо проблемы заключается в том, какие из особенностей состава биотитов и в каких ситуациях определяются причинами внутреннего порядка, какие — внешними.

Железистость слюд. В пределах Украинского щита величина железистости ($f = \frac{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn} + \text{Mg}} \cdot 100\%$) слюд изменяется от 2 до 99% [215, 219, 222, 280, 317, 368, 402 и др.]. Среди изверженных пород наименьшие значения железистости имеет флогопит из карбонатитов. В слюдах бефорситов она составляет 11—24%, альвикитов — 2—32, севитов — 30—58, канадитов — 42—58% [219]. Между железистостью слюд и соответствующих им карбонатитов корреляция отсутствует. Судя по минеральным парагенезисам [80] железистость отражает степень окисленности железа. Увеличение концентрации Fe^{3+} способствует кристаллизации магнетита, ильменита и уменьшению железистости флогопита. При дефиците алюминия Fe^{3+} входит в тетраэдры (тетраферрифлогопит), способствуя согласно концепции электроотрицательности увеличению магнезиальности октаэдров. Повышение железистости слюд иногда связано с взаимодействием карбонатитовой магмы и вмещающих пород. В целом невысокая, а иногда самая низкая (среди изверженных пород Украинского щита) железистость слюд карбонатитов отражает глубинный характер зарождения карбонатитовой магмы.

Пониженной железистостью (32—36%) отличаются также вкрапленники биотита титанистого (биотит-I) в лампрофирах Приазовья, что может быть следствием глубинного происхождения вкрапленников. Такого состава слюда в основной магме кристаллизуется при повышенном давлении (более $25 \cdot 10^4$ кПа) и температуре около 1000—1100° С [593]. Образованные на глубине кристаллы биотита-I принесены лампрофировой магмой по трещинам в приповерхностные слои. В процессе ее кристаллизации и взаимодействия с вмещающими граносиенитами образовывался биотит-II, $f = 73—75\%$ [219]. В новых условиях биотит-I становится неустойчивым, оплавляється и в периферических зонах распадается на TiO_2 + биотит-III (рис. 49).

В гранитоидах базальтоидного происхождения биотиты характеризуются повышенной магнезиальностью [204, 452]. Однако эта связь не универсальна. Для ее выявления необходимо знание других типоморфных признаков биотитов, какими, в частности, являются повышенные содержания титана, бария, хрома, никеля. Анализ с этой точки зрения биотитов повышенной магнезиальности из древних гранитоидов Украинского щита [219, 402] дает основание предположить, что они принадлежат породам корового происхождения.

В гранитоидах Украинского щита железистость слюд колеблется от 40 до 99% [280, 402 и др.]. Наиболее четко обособляются две группы значений железистости, типоморфную информативность которых рассмотрим на примере слюд Приазовья (рис. 50). В гранитоидах платформенного типа ранние слюды представлены лепидомеланом, который в геосинклинальных гранитоидах заменяется биотитом средней железистости или близкой к ней. Аналогичная картина

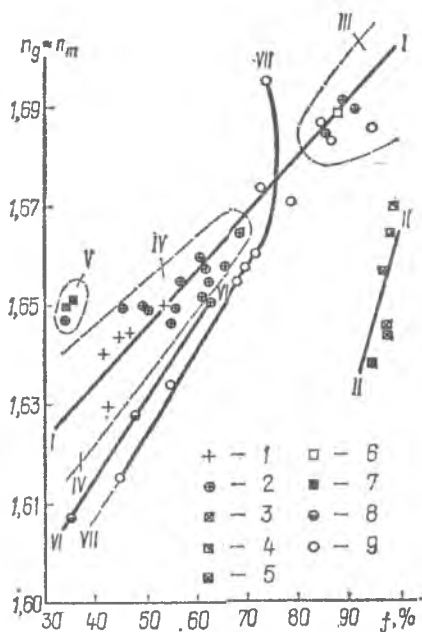


Рис. 50. Диаграмма зависимости показателя преломления $n_g \approx n_m$ магнезиально-железистых слюд от их общей железистости f .

Слюды: 1 — гранодиоритов, 2 — гранитов, 3 — метасоматически измененных гранитов каменноугольного типа, 4 — апогранитов Пержанского района, 5 — измененных лезниковских гранитов (Коростенский плутон), 6 — рапакивиновых гранитов, там же; 7 — лампрофировых даек, 8 — пегматитов, 9 — граносиенитового комплекса; I—I — линия изменения железистости биотита в гранитах, по В. С. Соболеву [376]; II—II — сидерофиллита и литиевого сидерофиллита из гранитоидов (апогранитов и их пегматитов) платформенного типа; III — поле лепидомелана из гранитов и сиенитов платформенного типа; IV — поле биотита из гранитоидов подвижных зон; V — поле биотита титанистого из лампрофировых даек и чарнокитов; VI—VI линия изменения железистости биотита из гранитных пегматитов, связанных с гранитами подвижных зон; VII — VII линия биотита граносиенитового комплекса, в различной степени претерпевшего влияние основных и ультраосновных пород

изменения железистости биотитов установлена в древних гранитоидах Кольского полуострова, Урала, Дальнего Востока [23, 124].

Предполагается, что граниты платформ образовались из расплава, возникшего в процессе последовательной дифференциации основной магмы. Ее ранние дифференциаты поглотили основное количество магния и поэтому в поздних дифференциатах (гранитной магме) резко возросло отношение Fe/Mg. В такой гипотезе высокая железистость биотитов — показатель высокой степени дифференцированности исходной магмы (см. § 9) и кристаллизации ранних дифференциатов в условиях повышенных температуры и щелочности. Если это так, то относительно пониженная железистость биотитов из гранитоидов подвижных зон обусловлена иным механизмом формирования гранитоидов. Здесь можно предположить кристаллизацию из расплава, возникшего в процессе и вследствие складкообразования за счет расплавления (анатексиса) осадочно-метаморфической толщи или в результате других метаморфогенно-метасоматических преобразований. Наше представление о природе железистости слюд гранитов согласуется с представлением о двух ветвях выплавления гранитов [303]: позднегеосинклинальной (корни в породах амфиболитовой или гранулитовой фации) и субплатформенной (корни ее уходят в нижнюю часть коры, где P_H выше, а P_{O_2} ниже, чем в гнейсах).

Рассмотрим зависимость железистости слюд от железистости пород и изменение состава слюд в связи со щелочностью пород. Известно, что железистость слюд возрастает в серии нормальных по щелочности пород — от основных разновидностей к кислым (это коррелирует также с понижением температуры кристаллизации, а в некоторых случаях — с убыванием фугитивности кислорода); слюды щелочных пород нередко обладают наибольшей железистостью. Это общая закономерность. Из рассмотрения данных по изучавшейся серии пород [280] следует вывод о существовании близкой к прямой зависимости между железистостью гранитов и слюд. Изменение железистости слюд в щелочных породах приводит к нарушению такой зависимости, свидетельствуя о неравновесном характере биотитов в высокощелочных нефелинсодержащих породах и их метасоматическом происхождении.

Зависимость состава слюд от щелочности пород обладает такими особенностями [280]:

1 Увеличение щелочности пород сопровождается увеличением содержания в слюдах Fe^{2+} , Al_{IV} и Fe^{3+} и уменьшением количеств Mg и суммарного Al.

2. В комплексе граносиенитовых пород эта закономерность сохраняется (но в других масштабах) от гранитов до фойяитов для всех элементов, кроме Al_{IV} , который обнаруживает обратную зависимость.

3. Обратная зависимость наблюдается также для Mg и Fe^{2+} биотитов из мариуполитов и, вероятно, связана с сильным реакционным влиянием основных пород.

Железистость биотитов метаморфических пород определяется в основном железистостью пород [404]. Следствием этого, в частности, является «неожиданный» вывод [187] об отсутствии в биотитах из метаморфических пород, в том числе Украинского щита, соответствия между железистостью и степенью замены Si на Al, установленного в биотитах изверженных пород [94, 489] и находящего объяснение в рамках концепции электроотрицательности. Вместе с тем [108, 126, 266 и др.] при прогрессивном метаморфизме отмечается тенденция уменьшения железистости биотита (главным образом за счет абсолютного увеличения содержания магния), что вызвано необходимостью образования более плотной структуры. Если магния в системе недостаточно или он интенсивно поглощается другой фазой, то в биотите структура может уплотниться в результате политипного перехода (см. ниже) или реализации иного изоморфного замещения. На железистость метаморфических слюд может повлиять также парагенезис минералов [187].

Глиноземистость слюд. Алюминий играет в силикатах двоякую роль, образуя алюмосиликаты и силикаты алюминия, которые, согласно общей кристаллохимической закономерности [374], кристаллизуются при различной щелочности. Это положение — теоретическая основа использования глиноземистости биотитов в качестве pH-метра [242]: $6\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_{2.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_2[\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{10}] + 21\text{SiO}_2 + 3\text{K}_2\text{O} = 5\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] + 7\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] + \text{H}_2\text{O}$.

Расчет показывает [242], что смещению реакции вправо способствуют повышение химической активности калия (увеличение pH) и

снижение химического потенциала воды (возрастание температуры). Рассмотрим биотиты Украинского щита, для которых рассчитаны:

$$al_{VI} = \frac{Al_{VI} \cdot 100\%}{Mg + Fe^{2+} + Mn + Fe_{VI}^{3+} + Al_{VI}};$$

$$al_{IV} = \frac{Al_{IV} \cdot 100\%}{Al_{IV} + Si}; \quad ag = \frac{Na + K}{Al}.$$

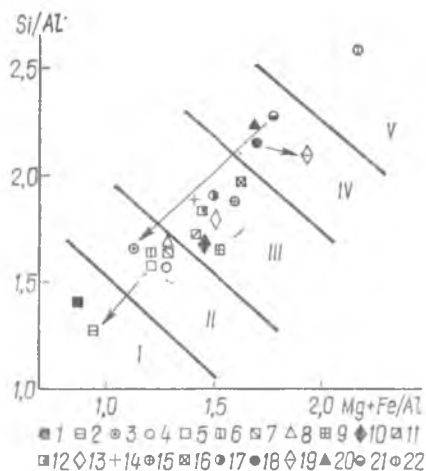


Рис. 51. Диаграмма изменения глиноземистости магнезиально-железистых слюд из гранитоидов Украинского щита (средние данные).

Сидерофиллит: 1 — из метасоматически измененных гранитов (каменноугольский, лезниковский и пержанский типы), 2 — из жильных пегматитов житомирско-кировоградского комплекса; *биотит*: 3 — железистый из графической зоны камерных пегматитов Волыни, 4 — из биотит-плагиоклазовых и биотитовых гнейсов, 5 — житомирских гранитов северо-западной части щита, 6 — житомирских гранитов Ингуло-Ингулецкого водораздела, 7 — бобринецких гранитов, 8 — коростышевских гранитов, 9 — мокромосовских гранитов, 10 — кировоградских гранитов северо-западной части щита, 11 — биотитовых мигматитов, плагиогранитов и гранитов кировоградского типа Ингуло-Ингулецкого водораздела, 12 — гранитов Верблюжского и Боковьянского массивов, 13 — богуславских и росинских гранитов, 14 — уманских гранитов, 15 — гранодиоритов и диоритов, 16 — долиньских гранитов, 17 — осницких гранитов, 18 — рапакиви Корсунь-Новомиргородского плутона, 19 — пегматитов этого плутона, 20 — токовско-

го гранита, 21 — рапакививидных гранитов Коростенского плутона. 22 — щелочных нефелинсодержащих пород Приазовья.

Стрелками показаны изменения состава слюды при переходе от гранитов к родственным им пегматитам; I—V — поля возрастающей щелочности пород

На диаграмме А. А. Маракушева и И. А. Тарарина (рис. 51) точки составов слюд расположены в виде полосы, в пределах которой нами выделены поля различной щелочности, возрастающей в направлении I—V. В поле I пониженной щелочности попал сидерофиллит из метасоматически измененных гранитов (апогранитов) пержанского, каменноугольского и лезниковского типов. Здесь же находятся точки, соответствующие биотитам из жильных пегматитов житомирско-кировоградского комплекса. Слюды указанного поля характеризуются также в среднем наиболее высокими значениями al_{IV} (достигает 36%), al_{VI} (16—29%) и низкими величинами ag (0,36—0,56). Анализ этого материала и литературных данных [234, 293, 349] позволяет заключить: высокая глиноземистость биотитов может быть следствием образования гранитов метасоматическим путем или метасоматической переработки интрузивных гранитов.

Среди гранитоидных пород Украинского щита максимальной щелочностью обладают рапакиви и рапакививидные граниты Коростенского и Корсунь-Новомиргородского плутонов (рис. 51, поле IV). Лепидомелан в них характеризуется также пониженными значениями al_{IV} (до 20%), al_{VI} (часто равно нулю) и повышенными ag (достигает 0,81). Неожиданными оказались характеристики биотита из токовско-го гранита, попавшего в поле IV повышенной щелочности.

Промежуточным по величине щелочности, в том числе по показателям ag , al_{IV} , al_{VI} , является биотит полей II и III, соответствующий в основном гранитам анатектической породы.

Флогопиту карбонатитов, биотиту из нефелинсодержащих пород граносенитового комплекса Приазовья, а также биотиту титанистому из лампрофиров свойственны наиболее высокие значения ag (0,8—1,2), обычно нулевые значения al_{VI} и резко пониженные величины al_{IV} . Близость этих характеристик данных слюд может быть следствием принадлежности их к единой формации повышенной щелочности.

Из сопоставления величин al_{IV} и al_{VI} слюд из различных групп щелочности следует вывод: при повышении щелочности среды вначале уменьшается количество Al_{VI} , а содержание Al_{IV} увеличивается или изменяется мало, а затем (соответствует переходу из поля IV в поле V на рис. 51) при $Al_{VI} = 0$ уменьшается содержание Al_{IV} .

В интерпретации генетической информативности глиноземистости метаморфических биотитов есть существенные расхождения: по одним данным с повышением степени метаморфизма в биотитах увеличивается количество Al_{VI} , а замещение $Si \rightleftharpoons Al$ не зависит от метаморфизма [402], по другим [273, 274, 509 и др.] — более чувствительны к PT -условиям изоморфные замещения в тетраэдрах, но оцениваются по-разному. Так, У. Т. Гарри предполагает увеличение Al_{IV} с увеличением степени метаморфизма, а Л. Н. Никитина, наоборот, — уменьшение. В. В. Закруткин [126] считает, что при повышении степени метаморфизма количество K, Mg, Ti и Si в биотитах увеличивается, а Na, Fe^{2+} , Al_{VI} и Al_{IV} — уменьшается. А. А. Маракушев [240] пришел к такому выводу: с понижением степени метаморфизма биотит обогащается алюминием в глиноземистых породах и, наоборот, обедняется им в породах, относительно бедных глиноземом, становясь при этом устойчивым в ассоциациях со все более высоким отношением железа к магнию. Есть еще и другие суждения [48, 402, 404, 529]. Такое расхождение взглядов обусловлено трудностями учета онтогенических и кристаллохимических особенностей метаморфизующихся слюд. Более однозначно интерпретируются [108, 240, 387 и др.] широкие вариации глиноземистости и железистости (в пределах одной толщи) метаморфических биотитов как результат диафорирования пород.

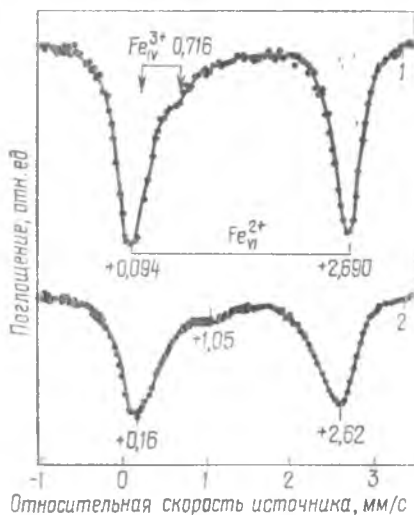


Рис. 52. ЯГР-спектры слюд Приазовья:
1 — тетраферрифлогопит из карбонатитов;
2 — биотит железистый ($K_{0,90}Na_{0,04}$

$Ca_{0,05}O_{0,99}$ $(Fe_{1,67}^{2+}Mg_{0,74}Fe_{0,23}^{3+}Mn_{0,06}^{2+})$
 $Li_{0,04}O_{0,274}$ $(OH_{1,75}F_{0,25})_{2,0}$ $[Al_{1,03}Ti_{0,19}Fe_{0,01}^{3+}Si_{2,77}O_{10}]$ из пегматондного марнуполита

Титанистость слюд. Этот вопрос обсуждался неоднократно [127, 168, 187, 219, 274, 361, 402, 404, 503, 546, 554 и др.]. Результаты исследований кратко сводятся к следующему: а) содержание титана в слюдах определяется главным образом температурой кристаллизации (прямая зависимость); б) среднее содержание титана в биотитах амфиболитовой фации составляет 0,22, гранулитовой — 0,48 [127], зеленосланцевой (наши данные) — 0,14 формульных единиц; в) информация о влиянии состава октаэдрического слоя биотитов на изоморфное вхождение титана в их структуру [187, 503, 554], а также о валентности и распределении его в структуре [274, 393 и др.] противоречива; г) биотиты по сравнению с другими магнезиально-железистыми силикатами наиболее изоморфноемкие по отношению к титану.

Экспериментальные трудности установления кристаллохимической роли титана в слюдах отразились на противоречивости данных по типоморфизму титанистости слюд. Результатов химического анализа здесь недостаточно. Так, различная роль титана (см. ниже) в биотитах из гранитов гранулитовой фации Украинского щита и щелочного комплекса Приазовья приводит к тому, что при существенной разнице в температурах кристаллизации эти слюды иногда не отличаются по массовому содержанию титана. В связи с этим решение вопроса о его типоморфном значении в слюдах невозможно без установления валентности и распределения по позициям.

На первый взгляд кажется, что наличие в природе тетраферрислюд свидетельствует о предпочтительности Fe^{3+} перед Ti при восполнении дефицита Al_{IV} . С таким представлением, в частности, согласуются экспериментальные данные об искусственных гранатах, в которых по избирательности замещений в тетраэдрах установлен следующий ряд [516]: $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Ti}$. В таком случае слюды из щелочных пород, имеющие дефицит Al_{IV} , должны (за счет наличия $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$) обладать обратной схемой абсорбции, чего в действительности не наблюдается. Следовательно, в таких слюдах либо катионы в октаэдрах и тетраэдрах распределены по-особому, либо $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ нет и его место занимает Ti . Для решения данной задачи биотиты железистые с повышенным содержанием титана и дефицитом Al_{IV} (граносиенитовый комплекс Приазовья) подверглись комплексному исследованию. Характерный ЯГР-спектр приведен на рис. 52 (обр. 2), иллюстрирующий типичные для биотитов пики $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$, $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$ и отсутствие $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$. Метод ЭПР (съемка А. И. Новожилова) и спектры оптического поглощения (М. Н. Таран) также показали отсутствие Ti^{3+} . Отсюда следует вывод [361]: в процессе слюдообразования в щелочных условиях титан ведет себя аналогично кремнию и в четырехвалентном состоянии строит тетраэдры (изоморфизм $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Ti}^{4+}$). Аналогичная картина установлена во флогопите и тетраферрифлогопите из карбонатитов Приазовья, причем в них присутствует только $\text{Ti}_{\text{IV}}^{4+}$, независимо от количества $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ (рис. 52, обр. 1). Таким образом магнезиально-железистым слюдам из щелочных пород и карбонатитов по избирательности тетраэдрического слоя в отношении изоморфных замещений присущ ряд: $\text{Al}^{3+} > \text{Ti}^{4+} >$

$> \text{Fe}^{3+}$. Этот факт можно интерпретировать как следствие генетической общности магматического очага щелочных пород и карбонатов и некоторой близости геохимических условий их кристаллизации.

Иная роль титана в слюдах из пород кислого ряда — гранитах, пегматитах, метаморфогенных образованиях. В них преобладает $\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$, характеризующийся такими закономерностями распределения: а) его содержание неодинаково в слюдах из различных по возрасту и генезису пород [215, 402 и др.]; б) среди гранитоидных пород Украинского щита наиболее высокое содержание титана (здесь и ниже атомное, %) отмечается в биотитах из чарнокитов, чудново-бердичевских и коростенских гранитов (до 2,3%); минимальное содержание свойственно слюдам из гранитов, претерпевших метасоматическое преобразование (апограниты) или возникших метасоматическим путем [350]; в) среднее содержание титана уменьшается при переходе от слюд из ранних фаз гранитов к слюдам более поздних фаз и от слюд гранитов к слюдам из родственных пегматитов (1,48 и 1,13% — соответственно биотиты житомирско-кировоградских гранитов и их пегматитов); г) в биотитах метаморфических комплексов подтверждается ранее установленная зависимость (см. выше) возрастания содержания титана от увеличения степени метаморфизма [215]; д) в процессе термального воздействия на слюды (диафторез) и выветривания титан уходит из решетки, образуя TiO_2 .

Особая роль титана предполагается в глубинных мегакристаллах биотита (биотит-1) из лампрофиров Приазовья. В них установлены наиболее высокое содержание TiO_2 (7,5—8,5%) среди слюд Украины и по данным спектров оптического поглощения (см. ниже) наличие $\text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}$. В биотите-II этих образований роль титана аналогична его роли в биотите щелочных пород.

В результате сделаем следующие выводы:

1. Написание кристаллических формул триоктаэдрических магнезиально-железистых слюд целесообразно выполнять по такому правилу: дефицит Al_{IV} вначале восполнять Ti^{4+} , а затем, если его не хватает, дополнять Fe^{3+} .

2. Щелочная среда (нефелинсодержащие комплексы) способствует стабилизации $\text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}$. Его содержание в биотите определяется в основном соотношением концентраций алюминия, кремния и титана и лимитируется структурными возможностями слюд. В такой ситуации $\text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}$ — типоморфный признак повышенной щелочности, повышенной глиноземистости и умеренных давлений в среде слюдообразования.

3. Повышение кислотности (кремнекислотности) среды минералообразования способствует стабилизации $\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$, количество которого в слюде определяется в основном температурой кристаллизации.

4. В слюдах лампрофировых даек роль титана двойственная: в ранних мегакристаллах он находится преимущественно в форме

Ti_{IV}^{4+} , в более позднем биотите железистом в форме Ti_{IV}^{4+} . В первом случае под влиянием давления можно предположить смену координации $Ti_{IV}^{4+} \rightarrow Ti_{VI}^{4+}$ — эффект «выдавливания», аналогичный переходу $Al_{IV} \rightarrow Al_{VI}$ и $Fe_{IV} \rightarrow Fe_{VI}$ (см. § 2), т. е. появление в слюдах Ti_{VI}^{4+} — типоморфный признак повышенных щелочности и давления.

Слюды литиево-железистого ряда. Известны на Украине в гранитах, пегматитах, метасоматитах и гидротермальных жилах [132, 219, 222], т. е. практически во всех генетических ситуациях, благоприятных для их образования [78, 93, 227, 315, 369, 388, 397, 454], и приурочены к трем геолого-структурным районам — Коростенскому плутону, Приазовью и Суцано-Пержанской тектонической зоне.

В пределах Коростенского плутона рассматриваемые слюды установлены в дайкообразных телах редкометалльных гранитов и в камерных пегматитах. В первом случае, по данным О. В. Зинченко [131а], они представлены протолиитионитом и циннвальдитом. Отсутствие данных детального исследования не позволяет сделать широкие выводы об их типоморфном значении.

В камерных пегматитах Во л ы н и состав слюд колеблется в широких пределах. В полнодифференцированных телах они представлены полным изоморфным рядом, который обрывается в неполнодифференцированных [142, 222, 281]. С понижением температуры изменение химической конституции слюд определялось в основном изоморфными замещениями $LiAl_{VI} \rightarrow 2 (Fe^{2+}, Mg)$, $LiSi \rightarrow (Fe^{2+}, Mg) Al_{IV}$, $F \rightarrow OH$, обусловившими ряд лепидомелан — протолиитионит — циннвальдит — лепидолит. Температурный интервал выделения 650—300 °C (лепидомелан ≥ 600 °C, протолиитионит ~ 600 — 400, циннвальдит и лепидолит ~ 400 —300). Содержание лития коррелирует с температурой образования слюд и поэтому в качестве дополнительного признака может быть использовано как геотермометр [543].

Сопоставление состава слюд с условиями образования [222] позволяет сделать следующие выводы: а) наличие в пегматитах протолиитионита и более высоколитиевых слюд — типоморфный признак обогащенности расплава-раствора летучими компонентами и проявления постмагматических процессов (перекристаллизация, метасоматоз); б) наличие в пегматитах только железистой разновидности — свидетельство их формирования преимущественно в магматический этап кристаллизации (так называемые прогопегматиты); в) возрастание роли литиевых слюд от периферии к центру тел вплоть до появления лепидолита в занорышах отражает увеличение роли лития в процессе пегматитообразования и является результатом развития пегматитов в тектонически спокойных условиях; г) в первом приближении можно говорить о близкой к прямой зависимости между степенью дифференцированности тел, интенсивностью проявления в них постмагматических процессов и изменением состава слюд слева направо в изоморфном ряду лепидомелан — лепидолит.

В П р и а з о в ь е литиево-железистые слюды приурочены к редкометалльным пегматитам и гранитоидам каменномогильского типа [219]. В последних установлены лепидомелан (сидерофиллит), про

толитнионит и циннвальдит. В наименее измененных гранитах с роговой обманкой присутствует лепидомелан. В более измененных разновидностях преобладает сидерофиллит, который по мере увеличения степени преобразования гранитов (апограниты) сменяются литиевым сидерофиллитом и протолитионитом. Циннвальдит установлен только в пегматитовых жилах. В химическом отношении описываемые слюды характеризуются: а) высокой, приближающейся к пределу, железистостью; б) высокой глиноземистостью; в) повышенной фтористостью [219]. По этим особенностям данные слюды — типичные постмагматические минералы, возникшие в кислотную стадию преобразования гранитов. С точки зрения зонального распределения слюд в подобных массивах [227, 369, 454 и др.] граниты каменноугольного типа можно рассматривать (на наблюдаемом срезе) как претерпевшие только начальные стадии метасоматоза; более высокие их горизонты снесены эрозией.

В пределах Суцано - Пержанской тектонической зоны наиболее распространен сидерофиллит [28], менее развит протолитионит, замещающий сидерофиллит, а еще меньше — лепидолит, образующийся по более железистым слисдам. На восточном фланге интенсивно альбитизированных гранитов часто наблюдается циннвальдит. В метасоматитах и грейзенах преобладает железистый мусковит, а протолитионит и циннвальдит играют второстепенную роль [132]. Возрастные соотношения слюд подчинены следующим реакционным рядам: сидерофиллит — литиево-железистые слюды — мусковит железистый; сидерофиллит — мусковит железистый. Разнообразны выделения слюд в поздних прожилках среди гранитов и метасоматитов. В них впервые в СССР обнаружен железистый лепидолит политипной модификации 20 [216]. Об условиях кристаллизации описываемых слюд ориентировочно можно судить на основании следующих термобарогеохимических данных: а) температура гомогенизации включений раннего кварца пержанских гранитов, с которым ассоциирует сидерофиллит, составляет 420 °С; б) кварц из прожилково-жильных обособлений в пержанских гранитах кристаллизовался в температурном интервале (без поправки на давление) 300—180 °С; в) минералообразующие растворы, из которых кристаллизовался кварц метасоматитов (350—200 °С), были обогащены углекислотой; г) кварц прожилков, содержащих лепидолит-20, кристаллизовался при температуре выше 232 °С из растворов, в значительной степени обогащенных CO_2 , и при относительно высоком давлении, о чем свидетельствует растрескивание включений до начала их гомогенизации. С точки зрения режима рН главная масса породообразующих слюд выделялась в кислотную стадию. Часть слюд в метасоматитах формировалась, судя по парагенезисам (слюдиты, микроклиниты), в условиях относительно повышенной щелочности, отразившейся в изменении величины Li/Rb-отношения [131, 449].

Слюды Суцано-Пержанской тектонической зоны являются носителями помимо лития, рубидия и цезия других редких и рассеянных элементов. Сидерофиллит богат ниобием, танталом, оловом, цинком, иттрием, редкими землями, гафнием, вольфрамом, молиб-

деном, цирконием, фтором и др. В слюдах метасоматитов содержание этих элементов резко убывает. Самые поздние слюды практически «стерильны» в отношении большинства из перечисленных элементов. Лишь рубидий, отчасти цезий и таллий (но не литий) в поздних слюдах играют относительно повышенную роль. Автолизия слюд вызывает появление в метасоматитах значительного числа минералов редких элементов. При этом среднее содержание ряда элементов (например, редких земель, ниобия, титана, циркония) в метасоматитах остается на том же уровне, что и в пержанских гранитах, по которым развиваются метасоматиты. Это относится и к литию. Его среднее содержание в метасоматитах и пержанских гранитах низкое и идентично [132].

Сравнение литиевых слюд Украинского щита с таковыми из других регионов позволяет отметить одну важную особенность — отсутствие полилитнионита, типоморфного для условий повышенной щелочности [167, 354, 454 и др.]. Наличие этого минерала можно предположить в гидротермально-метасоматических образованиях граносиенитового комплекса Приазовья, где уже обнаружен магниевый аналог полилитнионита — тайниолит.

Тетраферрислюды. Вначале они были получены искусственно, затем найдены в природе [289, 328, 515, 588 и др.]. По условиям нахождения слюды с $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ делятся на три основные группы [289]: тетраферрифлогопит, связанный с ультраосновными породами, тетраферрифлогопит карбонатитов и тетраферрибиотит, приуроченный к щелочным метасоматитам железисто-кремнистых формаций. Породам, вмещающим феррисиликатные слюды, свойственно низкое содержание алюминия или его отсутствие. Наиболее показательны по условиям нахождения слюды Кольского полуострова и Украины [289, 328].

Кристаллохимические формулы слюд с $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ (рассчитаны кислородным методом)

1. $(\text{K}_{0,89}\text{Na}_{0,03}\text{Ca}_{0,03})_{1,0} (\text{Mg}_{1,65}\text{Fe}_{0,92}^{2+}\text{Fe}_{0,28}^{3+}\text{Mn}_{0,01})_{2,86} (\text{OH})_{2,0} [\text{Fe}_{1,04}^{3+}\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{2,93}\text{O}_{10}]$.
2. $(\text{K}_{0,90}\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,04})_{1,0} (\text{Mg}_{1,48}\text{Fe}_{1,37}^{2+}\text{Fe}_{0,03}^{3+}\text{Mn}_{0,02})_{2,93} (\text{OH})_{2,0} [\text{Fe}_{0,71}^{3+}\text{Al}_{0,23}\text{Si}_{3,01}\text{O}_{10}]$.
3. $(\text{K}_{0,82}\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,04})_{0,91} (\text{Mg}_{0,66}\text{Fe}_{1,85}^{2+}\text{Fe}_{0,10}^{3+}\text{Ti}_{0,10})_{2,71} (\text{O}:1_{1,98}\text{F}_{0,02})_{2,0} [\text{Fe}_{0,32}^{3+}\text{Al}_{0,81}\text{Si}_{2,37}\text{O}_{10}]$.
4. $(\text{K}_{0,90}\text{Na}_{0,08})_{0,98} (\text{Mg}_{2,81}\text{Fe}_{0,20}^{2+}\text{Mn}_{0,01}\text{Ni}_{0,01})_{3,03} (\text{OH}_{1,77}\text{F}_{0,23})_{2,0} [\text{Fe}_{0,22}^{3+}\text{Al}_{0,79}\text{Ti}_{0,03}\text{Si}_{2,95}\text{O}_{10}]$.
5. $(\text{K}_{0,91}\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,03})_{1,02} (\text{Mg}_{2,90}\text{Fe}_{0,07}^{2+}\text{Fe}_{0,11}^{3+})_{3,08} (\text{OH}_{1,62}\text{F}_{0,23}\text{O}_{0,15})_{2,0} [\text{Fe}_{0,36}^{3+}\text{Al}_{0,77}\text{Ti}_{0,01}\text{Si}_{2,86}\text{O}_{10}]$.
6. $(\text{K}_{0,82}\text{Na}_{0,06})_{0,88} (\text{Mg}_{2,74}\text{Fe}_{0,34}^{2+})_{3,08} (\text{OH}_{1,90}\text{F}_{0,10})_{2,0} [\text{Fe}_{0,38}^{3+}\text{Al}_{0,54}\text{Ti}_{0,03}\text{Si}_{3,02}\text{O}_{10}]$.
7. $(\text{K}_{1,02}\text{Na}_{0,09}\text{Ca}_{0,04})_{1,15} (\text{Mg}_{2,88}\text{Fe}_{0,16}^{2+}\text{Mn}_{0,01})_{3,05} (\text{OH})_{2,0} [\text{Fe}_{0,84}^{3+}\text{Al}_{0,08}\text{Ti}_{0,03}\text{Si}_{2,95}\text{O}_{10}]$.

Примечания: 1—3 — тетраферрибиотит из щелочных метасоматитов Криворожского бассейна; 4—7 — тетраферрифлогопит из Ковдора.

К характерным чертам химического состава слюд, обусловленным замещением $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+} \leftarrow \text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ (см. кристаллохимические формулы), относятся пониженное содержание (по сравнению с алюмосиликатными слюдами) или отсутствие алюминия при повышенных концентрациях Fe^{3+} , являющегося кристаллохимическим аналогом Al в тетраэдрическом слое и определяющем принадлежность данных слюд к феррисиликатам (или алюмоферрисиликатам), а не к алюмосиликатам. В тетраферрибиотите увеличение содержания $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ сопровождается увеличением количества магния в октаэдрическом слое. Такая направленность изменения состава диктуется требованиями стабильной структуры (решетки с минимальной энергией). По аналогии с алюмосиликатными слюдами [548] можно предположить, что вхождение в структуру слюды более электроотрицательного Fe^{3+} , чем Al^{3+} , обуславливает в октаэдрах изоморфное замещение более электроотрицательного Fe^{2+} менее электроотрицательным Mg^{2+} .

Структурные особенности тетраферрислюд обусловлены прежде всего наличием «аномальной» по размерам структурной единицы — тетраэдра $[\text{FeO}_4]^{5-}$. Следствием этого, в частности, являются большие параметры элементарной ячейки. Так, в одном из образцов $a = 0,5373 \pm 0,0003$ нм, $b = 0,9311 \pm 0,0003$, $c = 1,0306 \pm 0,0002$ нм, $\beta = 100^\circ 06' \pm 0^\circ 05'$. Это наиболее высокие значения параметров для природных слюд вообще. Тетраферрифлогопит принадлежит исключительно к одной политипной модификации 1M, тетраферрибиотит — к 1M и 1Md, причем первая модификация типоморфна для условий свободного роста, вторая — для трансформационно выросших индивидов. Вхождение Fe^{3+} в тетраэдрические позиции приводит к увеличению размеров тетраэдрической сетки, значительному развороту тетраэдров ($\alpha = 11,45^\circ$) и некоторому растяжению октаэдрической сетки [289].

ИК-спектры слюд с $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ в области частот $400\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ имеют заметные различия по сравнению с ИК-спектрами аналогичных по составу октаэдрических слоев алюмосиликатных слюд [289]. Прежде всего наблюдается смещение в длинноволновую область ($\Delta\nu$ достигает 50 см^{-1}) главной полосы валентных колебаний Si—O связей. Уменьшение ее частоты связано с ослаблением силовой константы тетраэдрического слоя, обусловленным изоморфным замещением $\text{Al} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$. В целом намечается прямая зависимость $\Delta\nu$ от содержания $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ [289].

ЯГР-спектры практически всех тетраферрислюд (рис. 53) в первом приближении представляют собой наложение по крайней мере двух дублетов: одного от Fe^{2+} и одного от Fe^{3+} . Второй дублет Fe^{3+} виден четко только в спектре тетраферрибиотита. Основной дублет Fe^{3+} имеет четко выраженный максимум в области $0,72\text{ мм/с}$ (для тетраферрибиотита разрешается и второй максимум дублета). Поскольку присутствие в спектре исследованных слюд только одного дублета Fe^{2+} необычно (в особенности для тетраферрибиотита), так как

согласно общепринятой интерпретации [319] это соответствует «заселению» Fe^{2+} одной из двух неэквивалентных позиций, для выявления субструктуры пика применен Фурье-анализ [289]. Он позволил сделать вывод, что данный дублет нельзя приписать одной структурной позиции — он соответствует обоим позициям одновременно. Отличие ЯГР-спектров исследованных тетраферрислюдов от биотитов, в которых, как правило, выделяются два квадрупольных дублета Fe^{2+} , обусловлено, по-видимому, меньшей однородностью катионного состава октаэдрического слоя биотитов.

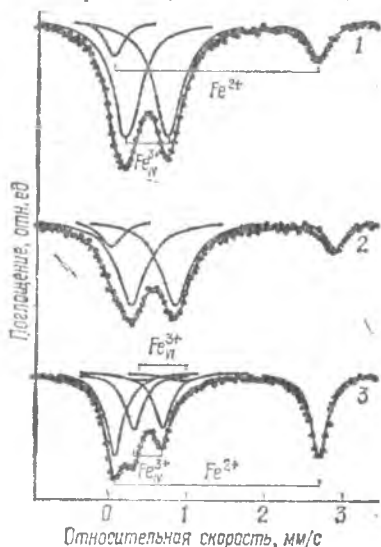


Рис. 53. ЯГР-спектры тетраферрислюдов:

1 — тетраферрифлогопит из ультраосновных пород Кондора; 2 — то же, но снят при 87 К; 3 — тетраферрибиотит из щелочных метасоматитов Кривого Рога

словия их образования (имеются в виду только постмагматические выделения): преимущественно средние температуры гидротермально-метасоматического процесса в среде, обедненной алюминием и одновременно содержащей достаточное количество Fe^{3+} , а также отличающейся щелочной реакцией и относительно повышенным потенциалом кислорода [289]. В карбонатах роль окислителя железа, вероятно, играет углекислота. В таких условиях благодаря в основном амфотерным свойствам Fe^{3+} повышается способность к образованию комплекса FeO_4 , занимающего в структуре слюды место AlO_4 . Наиболее существенная типоморфная особенность химической конституции тетраферрислюдов — низкая глиноземистость — отражает главную особенность состава вмещающих пород.

Силикатные (тетрасиликатные) слюды. Рассмотрим два минеральных вида — селадонит и тайниолит. Важность рассмотрения типоморфизма селадонита стала реальной после выполнения детальных структурных исследований и др. [125, 129, 130, 215, 221]. Ка-

Типоморфные особенности тетраферрислюдов необычны по сравнению с флогопитом и биотитом. Среди конституционных признаков прежде всего отметим состав, типоморфность которого связана с изоморфным замещением $\text{Al}_{\text{IV}} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$. Во взаимосвязи с составом находятся повышенные параметры элементарной ячейки, особенно b , достигающие наиболее высоких значений среди слюд вообще, увеличенные размеры тетраэдрической сетки, большой дитригональный разворот тетраэдров и связанная с ним шестерная координация межслоевого катиона. Типоморфизм физических свойств отражен в «обратной схеме» абсорбции ($Np > Nm > Ng$), повышенной рефракции, красном цвете, пониженной спайности по (001).

Типоморфные признаки тетраферрислюдов отражают следующие ус-

саясь типоморфизма структуры, прежде всего отметим, что селадонит, образованный в условиях свободного роста, обладает более совершенной структурой, чем выросший метасоматическим путем. По данным электронографии особый интерес вызывает повышенное значение среднего расстояния Si—O, равное 0,1635 нм (для других калиевых слюд оно составляет 0,161—0,162 нм). Из-за малого угла φ межслоевой катион оказывается в необычной для диоктаэдрических слюд почти правильной гексагональной призме с расстоянием $(K—O)_{cp} = 0,3075$ нм, которое меньше аналогичного расстояния для других калиевых слюд [130].

Температура кристаллизации детально изучавшегося селадонита Кривбасса соответствовала низкотемпературной гидротермальной стадии формирования метасоматитов. Нижняя температурная граница образования точно не известна, но не исключено, что она опускалась до температур холодноводных растворов [215]. В свете этих данных становятся понятными структурные и другие типоморфные особенности селадонита, например увеличение средних длин связей Si—O в тетраэдрах, которое должно уменьшать прочность тетраэдрической сетки, в связи с чем ее непрерывность может сохраняться при не слишком высоких температурах. О пониженной термической устойчивости селадонита по сравнению с термической устойчивостью других слюд свидетельствуют также данные термического анализа [215]. При сравнительно невысокой устойчивости структуры селадонита степень ее совершенства является чувствительным типоморфным признаком. Высокое совершенство структуры — результат образования селадонита в условиях свободного роста из низкотемпературных гидротермальных растворов, характеризующихся отсутствием (или незначительным содержанием) алюминия и высокой относительной концентрацией Fe^{3+} и Si. В то же время подобный по составу глауконит, образованный не гидротермальным путем, а в результате трансформационных процессов в осадочных условиях, отличается от указанного селадонита менее совершенной структурой. Подтверждением может служить тот факт, что степень совершенства структуры селадонита понижается для образцов, возникших метасоматическим путем.

Типоморфизм *тайниолита* — редкой в природе слюды (на Украине обнаружена только в фенитах Приазовья [219]) — можно раскрыть с помощью анализа геохимии его октаэдрических катионов Li и Mg. Еще в работах Д. И. Менделеева и А. Е. Ферсмана указывалось, что эти элементы могут легко замещать друг друга. Однако в природе существует непрерывный изоморфный ряд лепидомелан — лепидолит и отсутствует ряд флогопит — лепидолит. Этот факт мы объясняем разделением геохимической истории Li и Mg (в соответствии с их свойствами) в процессе слюдообразования. Тайниолит не может возникнуть ни в одной магматической системе земной коры, поскольку Li и Mg строят свои минералы в разное время ее эволюции. Его возникновение — следствие проявления сложных процессов преобразования (метасоматоза) пород, в ходе которых один из этих элементов (обычно литий) привносится растворами, а другой (магний) извлекается из пород. Таким образом, типоморфное значение тайниолита

заключается в следующем: а) является индикатором низко- или безалюминиевых сред минералообразования; б) свидетельствует о наложенных процессах, преобразовании исходных пород и, возможно, постмагматической природе растворов.

Политипизм слюд. Явление политипизма в современной трактовке представляет собой частный случай полиморфизма [130]. Накоплен довольно обширный материал по политипизму природных и искусственных слоистых силикатов [49, 93, 104, 106, 129, 130, 170, 227, 315, 371, 392, 454, 574 и др.], однако «... мы еще далеки от исчерпывающей теории политипизма» [49]. А. С. Поваренных отмечает, что «... главный камень преткновения в учении о политипизме — объяснение самого явления, а вместе с ним и условий, управляющих образованием политипов» [313, с. 6]. Анализ литературного материала, особенно после работы Х. С. Йодера и Х. П. Эйгстера [593], вероятно, впервые обративших внимание на связь политипизма слюд с условиями образования, показывает, что политипизм слюд — явление многогранное, обусловленное действием разных факторов: состава слюды, особенностей ее роста, химизма среды минералообразования и др. Поэтому политипные модификации в отличие от полиморфных модификаций обычно характеризуются более широкими областями существования на *PT*-диаграмме. Данные по слюдам Украины и другим регионам [215, 219, 222, 223, 291, 317, 394 и др.] подтверждают [372] ведущую роль состава октаэдрического слоя слюд при кристаллизации их политипных модификаций. Новые возможности для генетической интерпретации политипизма слюд раскрываются в результате детальных структурных исследований политипов [130, 438 и др.], позволяющих учитывать образование модификаций в тесной связи с составом и строением всех структурных элементов слюд.

Модификация 1М Наиболее распространенная (табл. 6), что может быть связано с размещением кремния и алюминия в тетраэдрах, при котором межслоевые катионы оказываются в центрах симметрии [438]. Типоморфное значение модификации 1М магнетитно-железистых слюд удобно изложить, обратившись к диаграмме зависимости $n_g \approx n_m$ от f (см. рис. 50). По нашим статистическим данным, биотиты гранитоидов и метаморфических пород, попадающие на линию I—I и поля III и IV этой диаграммы, принадлежат к политипной модификации 1М. Например, 96 лауэграмм, снятых для несколько отличающихся генезисом лепидомеланов Коростенского плутона, показали исключительно модификацию 1М. При переходе к слюдам вверх или вниз от линии I—I, соответствующем отклонению от *PT*-условий амфиболитовой фации метаморфизма, наряду с модификацией 1М встречаются 2М₁, 3Т, 2М₂, их сростки, сложные политипы.

Мусковитового типа слюды 1М установлены в сланцах зеленосланцевой фации Криворожья [215], гидротермальных образованиях редкометалльных метасоматитов северо-западной части Украинского щита [132] и в зонах околорудных изменений Закарпатья [258]. В первом случае модификация 1М образуется при трансформационных процессах и является метастабильной формой в ряду 1Мд → 1М →

Таблица 6. Распространение политипных модификаций слюд в минеральных комплексах Украины

Модификация	Слюда	Место обнаружения
1М	Флогопит, флогопит бариевый, биотит, лепидомелан, тетраферрифлогопит, тетраферрибиотит, циннвальдит, лепидолит, мусковит, мусковит железистый, селадонит, тайниолит	<i>Магнезиально-железистые слюды:</i> древние (архейские и протерозойские) гранитоиды Украинского щита — граниты и пегматиты подвижных зон и платформ, образовавшиеся при умеренных (примерно условия амфиболитовой фации) <i>PT</i>-условиях, в том числе метасоматически измененные граниты (апограниты); граносиенитовый комплекс Приазовья, метаморфический комплекс, в том числе карбонатные породы Украинского щита (верхи зеленосланцевой фации, амфиболитовая фация) <i>Тетраферрислюды:</i> карбонатиты Приазовья, гидротермально-метасоматические образования (щелочные метасоматиты) железисто-кремнистой формации, малиниты Покрово-Киреевского массива <i>Литиево-железистые слюды:</i> апограниты, камерные и редкометалльные пегматиты, метасоматиты с редкометалльной минерализацией <i>Мусковит:</i> метаморфические сланцы низких ступеней метаморфизма, редкометалльные метасоматиты, зоны окорудных изменений <i>Селадонит:</i> щелочноземельные и щелочные метасоматиты железисто-кремнистой формации, измененные базальты Волыни, прожилковые образования в породах тетерево-бугской серии Побужья, вулканические породы Карадага <i>Тайниолит:</i> амфибол-полевошпатовые метасоматиты (фениты) Приазовья
1Мd	Серицит, биотит, тетраферрибиотит	<i>Серицит:</i> породы «глинистого» облика, претерпевшие лишь начальную ступень метаморфизма (филлиты, сланцы) — не выше биотитовой зоны (изограды); измененные породы и низкотемпературные грейзены <i>Биотит:</i> низкотемпературные серицитсодержащие метаморфические сланцы (Криворожье, Карпаты и др.) и низкотемпературные гидротермально-метасоматические образования (Приазовье, Кривбасс) <i>Тетраферрибиотит:</i> щелочные метасоматиты Криворожского бассейна, в которых тетраферрибиотит возник трансформационным путем по другим слюдам модификации 1М

Модификация	Слюда	Место обнаружения
2M ₁	Мусковит, мусковит железистый, фуксит, биотит титанистый, редко литиево-железистые слюды	<i>Мусковит и фуксит</i> : метаморфический комплекс (начиная примерно от биотитовой зоны и выше), пегматиты, высокотемпературные грейзены, измененные граниты, метасоматиты <i>Биотит титанистый</i> : граниты, чарнокиты и жильные (лампрофиры) породы, образовавшиеся или преобразованные в условиях повышенных РТ-условий (обычно гранулитовая фация и выше)
3T	Литиево-железистые слюды, мусковит, биотит	Камерные пегматиты Волыни, метасоматически измененные граниты (апограниты) Приазовья и северо-западной части Украинского щита, пегматиты малых интрузий Приазовья, иногда метаморфические породы
2M ₂	Гюмбелит	Прожилковые выделения в продуктивной толще каменноугольных отложений Донбасса
2O	Лепидолит железистый	Прожилковые выделения в гранитах и метасоматитах Суцано-Пержанской тектонической зоны (северо-западная часть Украинского щита)
Сростки простых политипных модификаций и сложные поли типы	Биотит, тетраферрибиотит, биотит титанистый	В основном метаморфические породы, претерпевшие несколько актов метаморфизма, лампрофиры

→ 2M₁; поэтому распространена ограниченно, свидетельствуя о низких температурах метаморфизма и о замедлении (торможении) реакции трансформации 1M → 2M₁. Иная генетическая и кристаллохимическая природа [130] предполагается в однослойном мусковите, возникшем в условиях гидротермального минералообразования (табл. 6). Мусковит-1M в такого рода образованиях — нередко распространенный минерал, особенно в окolorудных метасоматитах и рудных жилах полиметаллических, медноколчеданных, оловянных, вольфрамовых, медно-молибденовых и других месторождений [31, 69, 100, 104, 265, 592 и др.], где с понижением температуры уменьшается роль модификации 2M₁ и возрастает роль 1M. Данные о преимущественном развитии мусковита-1M в осадочных и метаморфических комплексах [512] уже устарели.

Анализ структурных особенностей гидротермального мусковита-1M показал [130, 438], что для его образования необходимо упорядоченное распределение изоморфно замещающих друг друга катионов и что его нельзя считать метастабильным. В гидротермальных

средах в отличие от твердофазовых превращений при метаморфизме создаются (за счет активной диффузии) условия для формирования энергетически выгодных (устойчивых) структур. Суммируя изложенное и данные эксперимента [582, 594], можно заключить, что возникновение в природе мусковита-1М — следствие протекания низкотемпературных процессов, крайние проявления которых выражены в образовании, с одной стороны, метастабильной фазы (метаморфизм), а с другой — устойчивой фазы (гидротермальный или гидротермально-метасоматический процесс, особенно в рудных комплексах), отличающейся упорядоченным распределением изоморфных катионов и увеличенным углом β [130]. Так, у мусковита-1М из редкометалльных метасоматитов Украинского щита β составляет $101^{\circ}20'$, а из сланцев Криворожья — $100^{\circ}25'$.

Рассматривая селадонит (см. табл. 6) заметим, что прочность [130] его слоев максимальна в направлении оси «b», в связи с чем имеет место анизотропия роста. Из этого логически вытекает необходимость одинаковой ориентировки слоев в структуре и как следствие — формирование структуры 1М вопреки тому, что по общим особенностям взаимного расположения катионов смежных слоев она менее устойчива, чем структура $2M_1$. С одной стороны, это указывает на то, что фактор анизотропии роста кристаллов сильнее, чем фактор структурного контроля в отборе выгодного расположения слоев, с другой — вскрывает одну из причин невысокой устойчивости структуры селадонита (она не может формироваться при повышенных температурах) и отсутствие других его полиморфных модификаций. Возможно, при более высокой температуре ($>400^{\circ}\text{C}$) соотношение между факторами анизотропии роста и структурного контроля изменилось бы, благоприятствуя кристаллизации модификации $2M_1$, но этого не происходит, поскольку селадонит в таких условиях не кристаллизуется [125].

Модификация 1Md. Появление в метаморфических комплексах (табл. 6) серицита-1Md свидетельствует о начальных стадиях метаморфизма глинистых осадков, а в гидротермальных образованиях и измененных породах — об их низкотемпературном происхождении (преобразовании), либо (при наличии ряда $2M_1 \rightarrow 1M \rightarrow 1Md$) о проявлении минералообразования в заключительную низкотемпературную стадию [31, 215].

Биотит-1Md также возникает при низких температурах [317] или при замещении серицита-1Md в процессе метаморфизма. Тетраферрибиотит-1Md установлен только как продукт трансформации однослойного биотита [289]. В условиях свободного роста он кристаллизуется в модификации 1М. Эти данные согласуются с результатами синтеза [593, 594], показавшими, что модификация 1Md образуется при низкой температуре как в триоктаэдрических, так и в диоктаэдрических слюдах.

Модификация $2M_1$. Наиболее характерна для мусковита (табл. 6). В мусковитсодержащих комплексах Украины, образовавшихся при $T > 400^{\circ}\text{C}$, преобладает мусковит- $2M_1$. Ниже этой температуры кристаллизуются как $2M_1$, так и $3T$, $1M$, $1Md$ и их смеси, что согласуется с данными по другим регионам [104, 371 и др.] и опытов

по нагреванию [593, 594], в ходе которых мусковит $1M$ и $3T$ переходит в $2M_1$.

Биотит- $2M_1$ — сравнительно редкая [152, 227, 315, 317, 388, 392, 574 и др.] и недостаточно изученная модификация. По нашим наблюдениям, ее кристаллизации способствуют условия, приводящие к росту биотитов с повышенными содержаниями Ti_{V1}^{4+} , Ti_{V1}^{3+} (см. раздел «Титанистость слюд») или Al_{V1} (см. раздел «Глиноземистость слюд»), вызывающих диоктаэдризацию структуры, которая предрасположена к модификации $2M_1$. На роль алюминия в данном явлении обратил внимание также Е. Н. Панов [293]. Такие слюды образуются в разных условиях, поэтому биотит- $2M_1$ — конвергентная модификация. При нагревании [593, 594] биотит- $2M_1$ переходит в биотит- $1M$. Следовательно, при кристаллизации высокотемпературного биотита титанистого роль температурного фактора в формировании поли типа $2M_1$ скорее отрицательная. Следует обратить внимание и на роль давления, поскольку в ряду $1M \rightarrow 3T \rightarrow 2M_1$ [477, 550] объем элементарной ячейки уменьшается.

Модификация $3T$. Своеобразный эталон модификации $3T$ установлен в камерных пегматитах (см. табл. 6), где изменение состава слюд в ряду лепидомелан — лепидолит сопровождается сменой поли типов по схеме [222, 394]: $1M \rightarrow 3T \rightarrow 1M$, в котором $3T$ оказался протолитионит. Образованию ее способствовали [291] спокойный режим кристаллизации, медленный рост (иначе невозможен рост слюды с таким большим периодом вдоль оси «с») и слабое пересыщение раствора (пневматолит (?)).

Аналогичный ряд поли типов $1M \rightarrow 3T \rightarrow 1M$ литиево-железистых слюд установлен также в пегматитах Приазовья и редкометалльных метасоматитах северо-западной части Украинского щита. Однако здесь он устанавливается только статистически и реализуется в более широком масштабе изменения состава, что обусловлено кристаллизацией в условиях менее закрытой и более лабильной системы, чем в полнодифференцированных камерных пегматитах. Приоткрывание пегматитовой системы сопровождается смещением по составу модификации $3T$ или ее выпадением. Переход $3T \rightarrow 1M$ при ином, чем в продуктивных пегматитах Волыни, составе слюд установлен также в других геологических образованиях [315].

Мусковит- $3T$ — недавно считавшийся минералогическим раритетом — ныне известен во многих местах [93, 104, 130, 169, 222, 371, 478, 514, 523, 528 и др.]. В трактовке генетической природы этой модификации есть существенные расхождения. П. В. Коваль и др. [169] допускают существование пересыщения, способствующего метастабильной кристаллизации, что не согласуется со структурными особенностями поли типа $3T$ [505] — упорядоченным распределением катионов. Последнее коррелирует с медленной кристаллизацией и незначительной степенью пересыщения среды [438]. Существуют расхождения и в оценке температуры кристаллизации. По одним, мусковит- $3T$ — типоморфный минерал зеленосланцевой фации метаморфизма [523], по другим — он спутник высокометаморфизованных пород [478]. М. В. Скосырева [371] мусковит- $3T$ считает типоморфным

минералом регрессивного метаморфизма. Такая интерпретация типоморфизма мусковита-3Т связана с тем, что этот политип в пределах сохранения структуры 3Т способен существенно изменять свою конституцию, отражающую довольно широкий спектр условий кристаллизации. Необходимы дополнительные исследования.

Модификация 2М₂. Установлена в лепидолите и слюдах мусковитового типа из колчеданных, полиметаллических, медных, ртутных, угольных, золоторудных месторождений и редкометальных гранитов [66, 93, 104, 107, 223, 227, 340, 371], где приурочена к участкам, претерпевшим интенсивное окислительное метасоматическое преобразование, по времени образования нередко соответствующее отложению руд.

Условия нахождения мусковита-2М₂ (трещины, штокверки, полости, брекчии), малоглубинный характер сопровождаемых им месторождений, тенденция заполнения пустот и трещин, появившихся в процессе метаморфизма или окислительного изменения пород, тесная ассоциация с рудами и некомпенсированный (?) характер изоморфных замещений согласуются с предположением о его образовании в условиях пониженного давления и повышающейся щелочности [340].

Модификация 2О. Из пяти модификаций слюд (1М, 2М₁, 3Т, 2М₂, 2О; слюда 6Н не обнаружена) 2О наименее изучена, что объясняется редкостью ее находок [482, 498]. В СССР известна только одна наша находка лепидолита-2О железистого. Он обнаружен в керне, где входит в состав гидротермальных прожилков [216], секущих пержанский гранит и лейкократовый кварц-полевошпатовый метасоматит. В исследованных образцах лепидолит представлен сочетанием двух политипных модификаций 2О и 1М с преобладанием 2О. Они характеризуются едиными периодами $a = 0,523$, $b = 0,9055$ нм, периодом $c = 1,98$ нм для модификации 2О, периодом $c = 1,005$ нм и углом $\beta = 100^\circ 30'$ для модификации 1М.

Имеющийся незначительный материал по слюде 2О не дает возможности сделать окончательные выводы о ее типоморфном значении. Тем не менее можно говорить об особом генетическом положении пержанского лепидолита-2О, слагающего совместно с сидеритом, алюмофторидами и флюоритом зональные кварцевые прожилки в гранитах и метасоматитах. Эти парагенезисы кристаллизовались из средне-температурных растворов ($>230^\circ \text{C}$), исключительно насыщенных CO_2 , F, а также Si, Al, Fe и щелочными элементами, особенно Li. Такие сложные по составу литий-фтористые растворы могли возникать в качестве остаточных продуктов дифференциации палингенной магмы пержанских гранитов, возможно, даже ликвационным путем.

Эволюция политипных модификаций слюд в процессе минералообразования. При кристаллизации внедренной или излившейся гранитной магмы образуется биотит-1М, который (по теоретическим соображениям) не может быть иной модификацией, поскольку характеризуется благодаря достаточно высокой температуре образования и скорости роста, статистическим или близким к нему распределением катионов, являющимся неперемнным условием роста политипа 1М

биотита. Такие граниты наиболее распространены. Формируются они в условиях, близких к PT -параметрам амфиболитовой фации метаморфизма. Если же в граните обнаруживается преимущественное развитие не $1M$ модификации, а другой, например $2M_1$, то есть основание предполагать, что данный гранит образовался в «нестандартных» условиях амфиболитовой фации. Это могут быть, к примеру, условия повышенных температуры и давления, особенно давления,

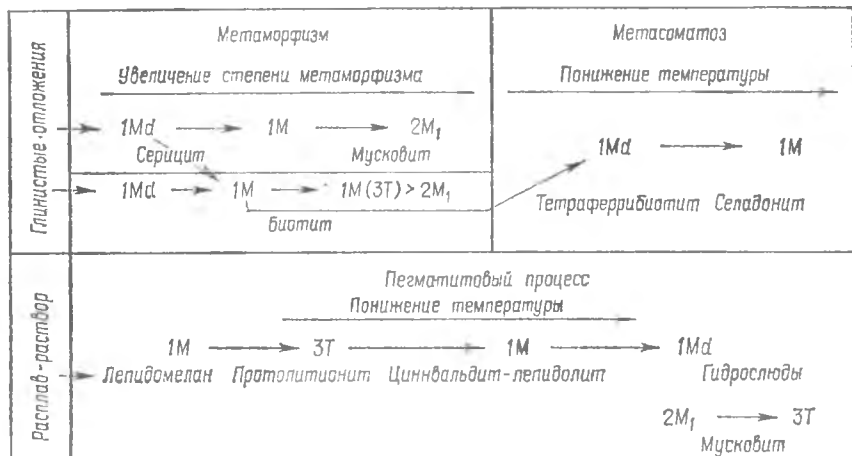


Рис. 54. Схема эволюции полнитипных модификаций слюды в процессе метаморфизма, метасоматоза пород Криворожского бассейна и формирования камерных пегматитов

как при росте биотита- $2M_1$ титанистого в чудново-бердичевском граните, или, наоборот, эти параметры и pH понижены, как в гранитах кукульбейского комплекса Забайкалья [152]. Если гранитоиды содержат несколько полнитипных модификаций слюды или их сростки, то можно предполагать формирование массива в результате более чем одного акта внедрения или постмагматического преобразования (метасоматоз, метаморфизм). Таким образом, температура и давление в магматическом процессе выступают в какой-то мере антиподами по отношению к модификациям $1M$ и $2M_1$ биотита: высокая температура (эффузивные породы) способствует кристаллизации $1M$, высокое давление — кристаллизации $2M_1$ (глубинные породы). Однако это правило справедливо при выполнении следующих условий: а) кристалл растет послойно; б) давление довольно высокое и «работает» принцип Ле-Шателье. Если рост биотита совершается по механизму Франка (спиральный рост) под действием винтовой дислокации, то могут образовываться сложные полнитипы или сростки простых модификаций.

В пегматитовом процессе слюдообразование начинается с кристаллизации биотита- $1M$, который в зависимости от химизма и динамики развития пегматитообразующей среды заменяется мусковитом $2M_1$ или серией литиевых слюд, кристаллизующихся в различных полнитипах ($1M$, $3T$, $2M_1$, $2M_2$). Заканчивается формирование пегматитов обычно образованием мусковита $1M$, $3T$ и гидрослюды- $1M$ (рис. 54).

Метаморфический процесс примечателен двумя основными рядами эволюции политипов, соответствующих повышению степени метаморфизма: мусковитовым — $1Md \rightarrow 1M \rightarrow 2M_1$ и биотитовым — $1Md \rightarrow 1M \rightarrow 1M + 2M_1$ (рис. 54).

Наиболее разнообразны политипы слюд, образовавшихся в гидротермальных условиях. Последние обуславливают различия в механизме роста, скорости кристаллизации, а также метастабильной кристаллизации, приводя к ослаблению структурного контроля политипизма слюд [170]. При стабильных условиях минералообразования каждому составу будет соответствовать строго определенная модификация. Их нарушение вызывает кристаллизацию «аномальных» модификаций, например нескольких политипов для слюды близкого состава.

Структурное состояние октаэдрического и тетраэдрического слоев слюд. В большинстве слюд 1M тетраэдры заселяются статистически, согласуясь с пространственной группой $C2/m$. Переход к упорядоченному состоянию, установленному в мусковите-1M [130], сопровождается понижением симметрии до $C2$ и соответствует кристаллизации из растворов (а не трансформационным путем) при низкой температуре и в условиях стабильности физико-химических параметров в период осаждения сульфидов (галенитовая зона). Упорядоченное распределение тетра- и октаэдрических катионов и симметрия слюд $C2$ установлены также в мусковите-3T [505]. Роль давления при распределении катионов обычно противоположна роли температуры, т. е. повышение давления должно способствовать упорядочению кремния и алюминия в тетраэдрах, что и наблюдалось при кристаллизации искусственных слюд [487]. Делаются попытки выявить порядок — беспорядок в распределении ОН и F в слюдах [557].

Возможность различного распределения катионов в структуре литиево-железистых слюд, в частности в октаэдрическом слое, следует из экспериментальных и теоретических данных [549 и др.].

Кристаллохимические формулы литиево-железистых слюд из камерных пегматитов Волины (рассчитаны кислородным методом по данным анализов, выполненных Б. В. Мирской, ИГФМ АН УССР)

1. $(K_{0,84}Na_{0,08})_{0,92}(Li_{0,54}Fe_{1,15}^{2+}Al_{0,62}Fe_{0,26}^{3+}Mg_{0,17}Ti_{0,03}Mn_{0,02})_{2,79}(OH_{0,90}Fe_{1,10})_{2,0}[Al_{1,05}Si_{2,95}O_{10}]$.
2. $(K_{0,84}Na_{0,06}Ca_{0,04})_{0,94}(Li_{0,50}Fe_{1,15}^{2+}Al_{0,73}Fe_{0,24}^{3+}Mg_{0,02}Ti_{0,02}Mn_{0,02})_{2,72}(OH_{1,06}F_{0,94})_{2,0}[Al_{1,19}Si_{2,81}O_{10}]$.
3. $(K_{0,84}Na_{0,06}Ca_{0,03})_{0,93}(Li_{0,70}Fe_{0,90}^{2+}Al_{0,99}Fe_{0,05}^{3+}Mg_{1,02}Ti_{0,02}Mn_{0,02})_{2,79}(OH_{1,39}F_{0,61})_{2,0}[Al_{0,89}Si_{3,12}O_{10}]$.
4. $(K_{0,97}Na_{0,03})_{1,0}(Li_{0,93}Fe_{0,88}^{2+}Al_{0,95}Fe_{0,02}^{3+}Mg_{0,03}Ti_{0,02}Mn_{0,03}Na_{0,02})_{2,82}(OH_{1,43}F_{0,57})_{2,0}[Al_{0,87}Si_{3,13}O_{10}]$.
5. $(K_{0,85}Na_{0,04}Ca_{0,03})_{0,92}(Li_{1,19}Fe_{0,61}^{2+}Al_{1,10}Fe_{0,04}^{3+}Mg_{0,02})_{2,98}(OH_{1,35}F_{0,64}O_{0,01})_{2,0}[Al_{0,66}Si_{3,34}O_{10}]$.

6. $(K_{0,88}Na_{0,12})_{1,0}(Li_{0,97}Fe_{0,59}^{2+}Al_{0,90}Fe_{0,19}^{3+}Mg_{0,04}Mn_{0,03}Ca_{0,03}Na_{0,11})_{2,86}(OH_{1,67}F_{0,33})_{2,0}[Al_{0,71}Ti_{0,01}Si_{3,28}O_{10}]$.
7. $(K_{0,83}Na_{0,04}Ca_{0,02})_{0,89}(Li_{1,34}Fe_{0,01}^{2+}Al_{1,06}Fe_{0,02}^{3+}Mg_{0,03}Mn_{0,08})_{2,54}(OH_{1,25}F_{0,75})_{2,0}[Al_{0,59}Si_{3,41}O_{10}]$.

Примечание. Протолютионит-3Т: 1 — бочонковидный кристалл из кварцевого ядра на контакте с полевошпатовой зоной, 2 — дигипирамидальный кристалл, включенный в дымчатый кварц из кварцевого ядра; цинвальдит-1М: 3 — пластинчатые кристаллы из занорышевой области, 4 — пластинчатые и изометричные выделения в опале, цементирующем брекчию в занорыше. 5 — ассоциирующий с клеветандитом, 6 — из занорыша; 7 — лепидолит-1М из занорыша.

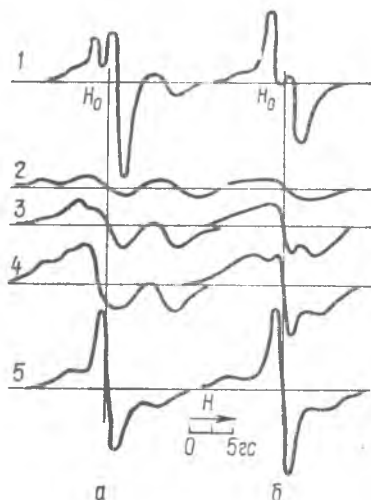


Рис. 55. Спектры ПМР литиево-железистых слюд при V , равном 0° (а) и 90° (б):

1—5 — номера образцов соответствуют номерам кристаллохимических формул; V — угол между приложенным магнитным полем H_0 и перпендикуляром к грани $\{001\}$ слюды

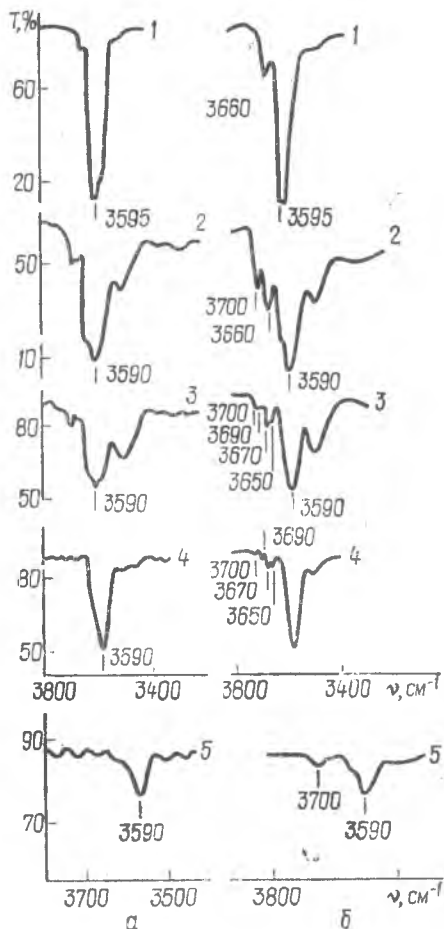


Рис. 56. ИК-спектры литиево-железистых слюд в области валентных колебаний гидроксидов при θ , равном 0° (а) и 30° (б):

1—5 — соответствуют кристаллохимическим формулам 1, 3, 5, 6, 7. Толщина пластинок (в мк): 1 — 60, 2 — 180, 3 — 200, 4 — 150, 5 — 60

Рассмотрим результаты наших исследований [142] методом ПМР (кристаллохимические формулы, рис. 55). Для данного ряда характерны спектры обр. 3 и 5. Первый состоит из трех хорошо разрешенных компонент с примерным соотношением интегральных интенсивностей 2:2:3. Линия 3 отодвинута в сторону больших полей относи-

тельно H_0 при $V = 0$ и интерпретируется наличием протонов, локализованных вблизи двух ионов Fe и вакансии [140]. Две другие линии обусловлены триоктаэдрическим мотивом, причем одна из них (сдвинутая в малые поля на 2,2 Гс) обусловлена протонами, локализованными вблизи одного иона Fe, а другая — протонами с диамагнитным окружением. Второй спектр интерпретировать аналогичным образом невозможно из-за его неразрешенности. Для проверки этого предположения рассчитано по методике Веддера [580] число протонов, локализованных в магнитно-неэквивалентных позициях описываемых образцов. Оказалось, что статистическое распределение приводит, как правило, к неразрешенным, а нестатистическое — к мультиплетным спектрам [142]. Это послужило основанием отнести обр. 1—4 к слюдам с преимущественно нестатистическим распределением октаэдрических катионов, а обр. 5 — со статистическим. Аналогичное распределение показали также данные ИК-спектроскопии (рис. 56) и рентгеноструктурного анализа [290, 291]. Анализ 32 спектров ПМР слюд (спектры записаны А. М. Калиниченко, ИГФМ АН УССР) позволяет сделать следующие выводы:

1. Пегматиты с полной дифференциацией зон и спокойными условиями пневматолитово-гидротермального минералообразования содержат протолитионит с распределением катионов, приближающимся к нестатистическому. Пегматитовые тела с менее четкой дифференциацией зон — обычно следствие начального недостатка летучих в магме или их ухода в процессе становления пегматитов — содержат слюды с менее упорядоченным распределением катионов.

2. По характеру распределения октаэдрических катионов литиево-железистых слюд можно судить о таких взаимосвязанных генетических параметрах: а) степени активности летучих компонентов, прежде всего фтора [551], — прямая зависимость с упорядоченностью; б) скорости кристаллизации — обратная зависимость; в) тектоническом режиме формирования пегматитов — нарушения и связанное с ними падение давления будут способствовать разупорядочению катионов вплоть до исчезновения литиево-железистых слюд; г) степени дифференцированности пегматитовых тел — прямая зависимость с упорядоченностью.

Кристаллохимические формулы магнезиально-железистых слюд (рассчитаны кислородным методом на ЭВМ МИР-2 по программе, составленной С. Б. Степченко, ИГФМ АН УССР)

1. $(K_{0,87}Na_{0,06}Ca_{0,02})_{0,95}(Fe_{1,03}^{2+}Mg_{1,02}Fe_{0,14}^{3+}Al_{0,41}Mn_{0,01}Ti_{0,12})_{2,73}(OH)_{2,0}[Al_{1,42}Si_{2,58}O_{10}]$.
2. $(K_{0,30}Na_{0,06}Ca_{0,06})_{0,92}(Fe_{1,19}^{2+}Mg_{0,84}Fe_{0,52}^{3+}Mn_{0,03}Ti_{0,15})_{2,73}(OH_{1,68}F_{0,3})_{2,0}[Al_{1,28}Ti_{0,14}Si_{2,58}O_{10}]$.
3. $(K_{0,78}Na_{0,09}Ca_{0,04})_{0,91}(Fe_{1,33}^{2+}Mg_{0,68}Al_{0,68}Fe_{0,10}^{3+}Ti_{0,13}Li_{0,07})_{3,04}(OH_{1,32}F_{0,09}O_{0,59})_{2,0}[Al_{1,37}Si_{2,63}O_{10}]$.

4. $(K_{0,60}Na_{0,35}Ca_{0,04})_{0,99}(Fe_{1,34}^{2+}Mg_{0,21}Fe_{0,57}^{3+}Al_{0,92}Mn_{0,02}Ti_{0,10})_{3,16}(OH_{1,66}F_{0,34})_{2,0}[Al_{1,13}Si_{2,87}O_{10}]$.
5. $(K_{0,91}Na_{0,05}Ca_{0,02})_{0,98}(Fe_{1,70}^{2+}Mg_{0,74}Fe_{0,25}^{3+}Mn_{0,08}Li_{0,02})_{2,79}(OH_{1,80}F_{0,20})_{2,0}[Al_{1,04}Ti_{0,11}Si_{2,85}O_{10}]$.
6. $(K_{0,90}Na_{0,02}Ca_{0,11})_{1,03}(Fe_{0,03}^{2+}Mg_{2,46}Fe_{0,13}^{3+}Al_{0,21}Mn_{0,01}Ti_{0,03})_{2,87}(OH_{1,90}F_{0,06}O_{0,04})_{2,0}[Al_{1,22}Si_{2,78}O_{10}]$.
7. $(K_{0,97}Na_{0,05}Ca_{0,05})_{1,07}(Fe_{0,23}^{2+}Mg_{2,55}Fe_{0,03}^{3+}Al_{0,12}Ti_{0,07})_{3,00}(OH_{1,68}F_{0,14}O_{0,18})_{2,0}[Al_{1,23}Si_{2,77}O_{10}]$.
8. $(K_{0,74}Na_{0,04}Ca_{0,02})_{0,80}(Fe_{0,52}^{2+}Mg_{1,76}Fe_{0,11}^{3+}Al_{0,39}Ti_{0,09})_{2,87}(OH)_{2,0}[Al_{1,23}Si_{2,77}O_{10}]$.
9. $(K_{0,88}Na_{0,06}Ca_{0,01})_{0,95}(Fe_{1,03}^{2+}Mg_{0,90}Fe_{0,11}^{3+}Al_{0,69}Ti_{0,07})_{2,80}(OH_{1,76}F_{0,09}O_{0,15})_{2,0}[Al_{1,35}Si_{2,65}O_{10}]$.
10. $(K_{0,82}Na_{0,04}Ca_{0,04})_{0,90}(Fe_{1,02}^{2+}Mg_{0,73}Fe_{0,21}^{3+}Al_{0,78}Ti_{0,10})_{2,84}(OH_{1,34}F_{0,04}O_{0,62})_{2,0}[Al_{1,23}Si_{2,77}O_{10}]$.
11. $(K_{0,85}Na_{0,02}Ca_{0,09})_{0,96}(Fe_{0,88}^{2+}Mg_{1,22}Fe_{0,39}^{3+}Al_{0,22}Mn_{0,02}Ti_{0,09})_{2,82}(OH_{1,72}F_{0,02}O_{0,26})_{2,0}[Al_{1,27}Si_{2,73}O_{10}]$.
12. $(K_{0,85}Na_{0,09}Ca_{0,01})_{0,95}(Fe_{0,99}^{2+}Mg_{0,82}Fe_{0,28}^{3+}Al_{0,80}Mn_{0,01}Ti_{0,10})_{3,00}(OH_{1,54}F_{0,03}O_{0,43})_{2,0}[Al_{1,16}Si_{2,84}O_{10}]$.
13. $(K_{0,67}Na_{0,03}Ca_{0,01})_{0,71}(Fe_{1,23}^{2+}Mg_{1,05}Fe_{0,14}^{3+}Al_{0,32}Mn_{0,01}Ti_{0,20})_{2,95}(OH_{1,76}F_{0,01}O_{0,23})_{2,0}[Al_{1,22}Si_{2,78}O_{10}]$.
14. $(K_{0,69}Na_{0,03}Ca_{0,04})_{0,76}(Fe_{1,20}^{2+}Mg_{0,69}Fe_{0,19}^{3+}Al_{0,53}Ti_{0,08})_{2,69}(OH_{1,95}F_{0,05})_{2,0}[Al_{1,48}Si_{2,52}O_{10}]$.
15. $(K_{0,72}Na_{0,04}Ca_{0,02})_{0,78}(Fe_{1,18}^{2+}Mg_{0,84}Fe_{0,25}^{3+}Al_{0,47}Mn_{0,02}Ti_{0,19})_{2,95}(OH_{1,47}F_{0,03}O_{0,50})_{2,0}[Al_{1,21}Si_{2,79}O_{10}]$.
16. $(K_{0,90}Na_{0,02}Ca_{0,07})_{0,99}(Fe_{1,24}^{2+}Mg_{1,00}Fe_{0,21}^{3+}Al_{0,31}Mn_{0,02}Ti_{0,10})_{2,88}(OH_{1,64}F_{0,03}O_{0,33})_{2,0}[Al_{1,24}Si_{2,76}O_{10}]$.
17. $(K_{0,85}Na_{0,02}Ca_{0,05})_{0,92}(Fe_{1,09}^{2+}Mg_{0,98}Fe_{0,37}^{3+}Al_{0,24}Mn_{0,03}Ti_{0,07})_{2,78}(OH_{1,91}F_{0,04}O_{0,05})_{2,0}[Al_{1,27}Si_{2,73}O_{10}]$.
18. $(K_{0,85}Na_{0,04}Ca_{0,05})_{0,94}(Fe_{1,32}^{2+}Mg_{1,04}Fe_{0,32}^{3+}Al_{0,08}Mn_{0,03}Ti_{0,21})_{3,00}(OH_{1,36}F_{0,04}O_{0,60})_{2,0}[Al_{1,22}Si_{2,78}O_{10}]$.
19. $(K_{0,86}Na_{0,06}Ca_{0,03})_{0,95}(Fe_{1,49}^{2+}Mg_{0,42}Fe_{0,27}^{3+}Al_{0,49}Mn_{0,01}Ti_{0,14})_{2,82}(OH_{1,72}O_{0,28})_{2,0}[Al_{1,33}Si_{2,67}O_{10}]$.

20. $(K_{0,88}Na_{0,02}Ca_{0,03})_{0,93}(Fe_{2,24}^{2+}Mg_{0,31}Fe_{0,04}^{3+}Al_{0,12}Mn_{0,02}Ti_{0,15})_{2,88}(OH_{1,90}F_{0,10})_{2,0}$
 $[Al_{1,29}Si_{2,71}O_{10}]$.
21. $(K_{0,89}Na_{0,04}Ca_{0,02})_{0,92}(Fe_{2,01}^{2+}Mg_{0,29}Fe_{0,33}^{3+}Mn_{0,04}Li_{0,02})_{2,69}(OH_{1,79}F_{0,21})_{2,0}$
 $[Al_{1,09}Ti_{0,11}Fe_{0,08}^{3+}Si_{2,72}O_{10}]$.
22. $(K_{0,79}Na_{0,08}Ca_{0,02})_{0,89}(Fe_{1,48}^{2+}Mg_{0,69}Fe_{0,37}^{3+}Ti_{0,11}Mn_{0,02}Al_{0,02}Li_{0,01})_{2,70}(OH_{1,99}F_{0,01})_{2,0}$
 $[Al_{1,37}Si_{2,63}O_{10}]$.
23. $(K_{0,90}Na_{0,04}Ca_{0,05})_{0,99}(Fe_{1,67}^{2+}Mg_{0,74}Fe_{0,19}^{3+}Mn_{0,06}Li_{0,03})_{2,69}(OH_{1,75}F_{0,25})_{2,0}$
 $[Al_{1,01}Ti_{0,15}Fe_{0,08}^{3+}Si_{2,76}O_{10}]$.
24. $(K_{0,87}Na_{0,09}Ca_{0,01})_{0,97}(Mg_{1,55}Fe_{0,65}^{2+}Ti_{0,42}Fe_{0,12}^{3+}Al_{0,08})_{2,82}(OH_{1,63}O_{0,37})_{2,0}$
 $[Al_{1,33}Si_{2,67}O_{10}]$.

Примечания. *Пегматит:* 1 — Гутро-Бирусинский р-н, Восточный Саян, 2 — щелочной комплекс Вишневых гор, Урал, 3 — подешовчатая зона, карьер в районе г. Первомайска, Украинский штат, 4 — Волынь, 5 — марипулитовый, Приазовье; *скарн:* 6 — кальцит-диопсид-тремолит-флогопитовый, Западное Криворожье (из коллекции Р. Я. Белевцева), 7 — диопсид-скаполит-амфиболовый, Приазовье (из коллекции Р. И. Сироштана); 8 — сланец кордиерит-флогопитовый, Северное Криворожье (из коллекции Р. Я. Белевцева); 9 — пегматит кордиерит-гранит-биотитовый, р. Ингул, выше с. Софиевки; 10 — мигматит амфибол-биотитовый, р. Боковенька, ниже с. Б. Федоровки; 11 — гранит порфировидный эпидот-амфибол-биотитовый, Западное Криворожье, Христофоровский массив; 12 — амфиболит, Анастасьевская купольная структура, Прингугуль; 13 — биотитовая оторочка вокруг будины диопсид-плагиоклазового гнейса, Прингугуль; 14 — гнейс гранат-биотитовый, балка Кавунова, Прингугуль; 15 — гранит порфировидный амфибол-биотитовый, р. Верезовка, ниже хут. Шевченко, Долинский массив; 16 — амфиболит мигматизированный, р. Ингул, ниже с. Анно-Требиньки; 17 — гранит порфировидный амфибол-биотитовый, р. Сугоклея, ниже г. Бобринец; 18 — гранит порфировидный гиперстен-амфибол-биотитовый, Боковнянский массив (из коллекции Р. И. Сироштана); 19 — сланец мусковит-биотитовый, Западное Криворожье (из коллекции Р. Я. Белевцева); 20 — метасоматически измененный гранит у нижнего контакта с пегматитом камерного типа, Коростенский плутон; 21 — щелочные (нефелиновые) пегматитовые образования балки Мазурова, Приазовье; 22 — камптонитовая дайка (биотит-II), Хлебодаровский карьер в Приазовье; 23 — пегматитовый биотитовый мариуполит, Октябрьский массив, Приазовье; 24 — камптонитовая дайка (биотит-I), Приазовье.

Различаются также спектры ПМР биотитов (кристаллохимические формулы, рис. 57). В этом смысле показательны спектры обр. 2 и 3 (рис. 57, а). Из их анализа видно [141], что нестатистическое распределение имеет место в обр. 2, а статистическое — в обр. 3. Остальные спектры (рис. 57, а) с некоторыми осложнениями [141] приближаются к спектрам обр. 2 или 3.

Спектры ПМР поликристаллов в меньшей степени характеризуют распределение пара- и диамагнитных катионов, так как локальные поля усредняются до нуля. Из рис. 57, б следует, что спектры ПМР слюд с малым содержанием железа (до 0,2 формульного количества) представляют собой узкие одиночные линии. В интервале железистости 0,2—2,20 их можно разделить на два типа: одно- и двухкомпонентные. Первые характеризуют статистическое распределение, вторые — нестатистическое (рис. 57, в).

Структурное состояние октаэдрического слоя биотитов различается также по данным ИКС [290]. Так, в биотите из граносиенитового комплекса Приазовья (Октябрьский массив) при нормальном падении ИК-излучения регистрируется (рис. 58, обр. 1) полоса в области частот 3550 см^{-1} , обусловленная в основном ОН, находящимися в

диоктаэдрическом окружении Fe^{3+} , при наклоне образца — полоса с максимумом 3665 см^{-1} . Теоретический расчет по методу [579] для статистического распределения Fe^{2+} и Mg показал, что наиболее вероятной ситуацией является 3Fe^{2+} [290], которой и соответствует поглощение при 3665 см^{-1} . Слаборазрешенный максимум при 3690 см^{-1} соответствует ОН, связанным с 2MgFe .

ИК-спектры несколько более магнизиальных биотитов щелочного комплекса Приазовья (рис. 58, обр. 2—4) характеризуются диоктаэдрической полосой с $\nu_{\text{max}} = 3545 - 3558 \text{ см}^{-1}$ и триоктаэд-

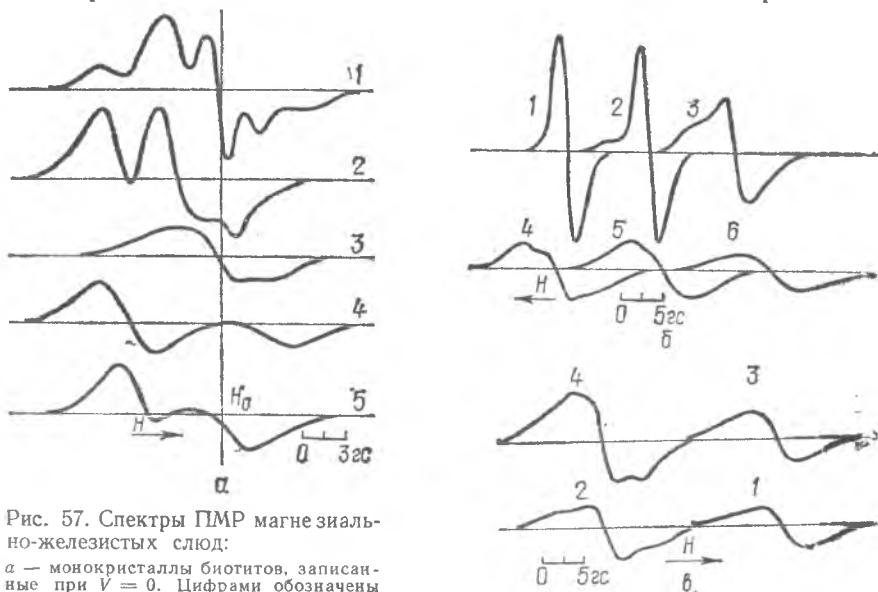


Рис. 57. Спектры ПМР магнизиально-железистых слюд:

а — монокристаллы биотитов, записанные при $V = 0$. Цифрами обозначены номера образцов, соответствующие номерам кристаллохимических формул;

б — мелкошуйчатый биотит, 1—6 — соответствуют кристаллохимическим формулам 6—9, 16, 19;

в — то же, 1—4 соответствуют кристаллохимическим формулам 11—14

рической полосой при $3665-3670 \text{ см}^{-1}$. Статистическое распределение катионов для описываемых образцов дает наиболее вероятную ситуацию 2FeMg [290], чему должна соответствовать полоса колебаний ОН с максимумом в области 3680 см^{-1} . Наблюдаемый некоторый сдвиг максимума в низкочастотную область спектра, особенно для обр. 3 (рис. 58), свидетельствует, очевидно, об определенной предпочтительности группировок из 3Fe по сравнению со статистическим распределением катионов, хотя не исключено, что вклад в интенсивность этой полосы дает 1-полоса, обусловленная колебанием ОН, находящихся в триоктаэдрическом окружении трех- или двухвалентных катионов. Близость химического состава (кристаллохимические формулы 5, 22, 23) октаэдрических слоев данных слюд не предопределила, однако, полную идентичность их ИК-спектров (рис. 58, обр. 2—4). Прежде всего обр. 2 обладает дополнительной диоктаэдрической

полосой с максимумом при 3595 см^{-1} , которая характерна для ОН, связанных с ионами алюминия, что не согласуется с составом. Кроме того, при широком масштабе записи ($32\text{ мм} \cdot 100\text{ см}^{-1}$) обнаруживаются некоторые тонкие различия в форме полос и характере расщепления на отдельные максимумы полосы при $3660\text{—}3670\text{ см}^{-1}$. Более сходны эти полосы в обр. 3 и 4, однако и они имеют различия: в обр. 4 слабо выражен максимум возможной *I*-полосы при 3645 см^{-1} . Очевидно, в этом образце высокозарядные катионы сконцентрированы преимущественно вокруг вакансий и последние распределены более упорядоченно, что и подтверждается повышенной интенсивностью полосы при

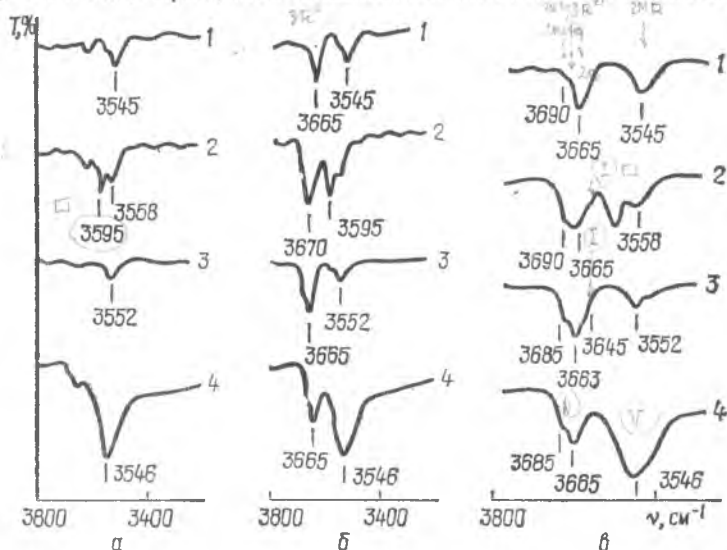


Рис. 58. ИК-спектры биотита железистого в области валентных колебаний гидроксидов при Θ , равном 0° (а) и 30° (б, в) (в — масштаб регистрации $32\text{ мм} \cdot 100\text{ см}^{-1}$):

1 — соответствует кристаллохимической формуле 21 ($d = 40$); 2 — соответствует формуле 22 ($d = 50$); 3 — соответствует формуле 23 ($d = 70$); 4 — соответствует формуле 5 ($d = 100$); d — толщина пластинки, в мк

3545 см^{-1} . Полоса в области 3550 см^{-1} исследованных биотитов проявляется независимо от содержания трехвалентного железа (рис. 58, обр. 3) и поэтому может быть обусловлена $[493]\text{ OH}$, находящимися в диоктаэдрическом окружении 2Fe^{2+} ¹⁰. ИК-спектр следующего образца подтверждает это предположение. Тетраферрибиотит (рис. 59, обр. 2) при отсутствии R^{3+} -катионов и высокой заселенности октаэдров имеет сравнительно интенсивную полосу поглощения в области частот 3550 см^{-1} , регистрируемую при нормальном падении ИК-излучения. Низкочастотное положение полосы указывает на принадлежность ОН ионам железа. Гидроксиды, находящиеся в триоктаэдрическом окружении Mg и Fe^{2+} , дают три узкие полосы при 3680 (2FeMg),

¹⁰ По данным [555], в биотитах железистых $\nu = 3550\text{—}3560\text{ см}^{-1}$ может быть обусловлена элементами $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}$.

3696 (2MgFe) и 3710 см^{-1} (3Mg). Необычно четкое разрешение полос и соотношение их интенсивностей, отличающееся от ожидаемого при статистическом распределении катионов [290], свидетельствует о предпочтительности определенных ситуаций, из которых наиболее вероятно 2FeMg .

ИК-спектры биотитов из граносиенитового комплекса Приазовья различны также в области частот $400\text{—}1500\text{ см}^{-1}$. Среди них можно выделить две группы (рис. 60): первая — обр. 1—4 и вторая — обр. 5—7. На ИК-спектре обр. 1, являющегося типичным представителем первой группы, зафиксированы полосы поглощения при частотах

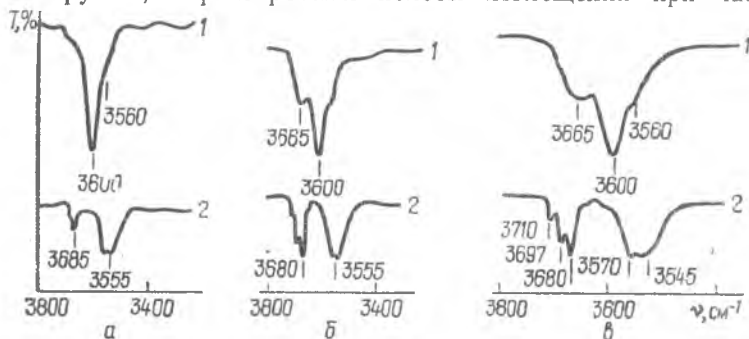


Рис. 59. ИК-спектры биотита алюминиевого и тетраферрибиотита в области валентных колебаний гидроксидов при Θ , равном 0° (а) и 30° (б, в) (в — масштаб регистрации $32\text{ мм} \cdot 100\text{ см}^{-1}$):

1 — соответствует кристаллохимической формуле 3 ($d = 50$); 2 — соответствует формуле 2 ($d = 35$) (на с. 122); d — толщина пластинки, в мк

$465, 650, 682, 730, 782$ и 1020 см^{-1} . На спектре обр. 5 проявились, по существу, только три более или менее четкие полосы при частотах $452, \sim 720, 1010\text{ см}^{-1}$. Природа полос поглощения в области частот $600\text{—}800\text{ см}^{-1}$ в общей форме известна. Она интерпретируется как результат колебаний различных комбинаций Si—O—Si и Si—O—Al связей. Однако сопоставление с другими слюдами показывает, что в ИК-спектрах большинства биотитов средней железистости, устойчивых в гранитах умеренных глубин и температур кристаллизации, обсуждаемые полосы не фиксируются или фиксируются очень слабо. В ИК-спектрах слюд ряда сидерофиллит — циннвальдит они заметно проявлены лишь для низкотемпературного циннвальдита, слабо — для протолинита и отсутствуют в ИК-спектрах высокотемпературного сидерофиллита. На ИК-спектрах флогопита область частот $600\text{—}800\text{ см}^{-1}$ представлена по-разному — от диффузных до хорошо разрешенных полос. Анализ этого материала наводит на мысль о связи полос поглощения в области частот $600\text{—}800\text{ см}^{-1}$ не только с составом тетраэдрического слоя, но и с его структурным состоянием, в частности распределением кремния, алюминия и их изоморфных партнеров. Спектры с хорошей разрешенностью полос поглощения принадлежат относительно низкотемпературным метасоматическим биотитам, возникшим в условиях повышенной щелочности среды. Слюды, устойчивые в гранитах и сиенитах, более высокотемпературные и харак-

теризуются ИК-спектрами второй группы. В целом, если сравнить ИК-спектры щелочных и кислых пород, то спектры первой группы более характерны для щелочных пород, второй группы — для кислых. Из этого следует вывод: понижение температуры кристаллизации и повышение рН среды минералообразования способствуют упорядочению тетраэдрических катионов биотитов, что проявляется на ИК-спектрах в разрешении полос поглощения в области частот 600 — 800 см^{-1} . Способствует этому и разнородный состав тетраэдров «щелочных» биотитов, в которых наряду с Si и Al в заметных количествах присутствуют Ti^{4+} и, возможно, Fe^{3+} [219].

Биотит алюминиевый (рис. 59, обр. 1) отличается интенсивной полосой при частоте 3600 см^{-1} (с плечом при 3560 см^{-1}), которую дают OH, связанные с ионами алюминия и частично железа. Триоктаэдрическая полоса (частота 3660 см^{-1}) проявлена слабо.

ИК-спектры биотитов из лампрофировой дайки (рис. 61, а) снимались на двух участках пластинок: красного (биотит-I) и серого (биотит-III). Рассмотрим их последовательно. В красной разновидности основные максимумы диоктаэдрической полосы находятся в области частот 3610—3630 см^{-1} , а триоктаэдрическая полоса поглощения, регистрируемая при нормальном падении ИК-излучения на образец, — в области частот 3700—3705 см^{-1} . При отсутствии Al_{VI} столь высокочастотное положение диоктаэдрической полосы, очевидно, указывает на возможность наличия ионов магния рядом с вакансией. Интенсивность же триоктаэдрических полос при повороте образца возрастает таким образом, что полностью перекрывает диоктаэдрическую полосу и в результате регистрируется одна широкая, хотя и структурируемая, полоса поглощения с постепенным спадом интенсивности в сторону низких частот. Наблюдаемый сложный спектр свидетельствует о том, что кроме самой интенсивной полосы при частоте 3705 см^{-1} (OH, связанные с 3Mg) имеются также и другие, более низкочастотные три-

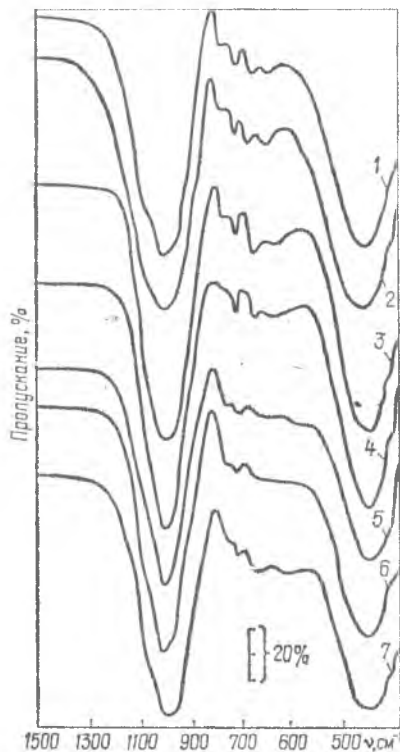


Рис. 60. ИК-спектры магнезиально-железистых слюд из граносиенитового комплекса Приазовья:

1 — биотит железистый из слюдита, Октябрьский массив; 2 — флогопит железистый из контакта сиенитов с пироксенитами, Октябрьский массив; *лепидомелан*: 3 — из мариуполитового пегматита, Октябрьский массив, 4 — из пегматоидного мариуполита, 5 — из сиенитовой породы, 6 — из гранита Южно-Кальчикского массива, балка Лисьи Норы, 7 — биотит железистый из пойкилитового сиенита, Покрово-Киреевская структура

октаэдрические полосы, которые не проявляются при нормальном падении ИК-радиации и обусловлены группировками разных ионов (магния, железа, титана).

По данным ПМР (рис. 61, б) спектр биотита-I состоит из трех хорошо разрешенных компонент с соотношением интенсивностей 1 : 5 : : 8 — соответственно линии I, II, III (в дальнейшем D, C [B, A]). Линии I и II смещены относительно линии III в сторону меньших полей на $6 \pm 0,5$ и $2,7 \pm 0,5$ гс. Обсуждаемый спектр можно рассматривать как суперпозиции линий ПМР протонов OH с различным чис-

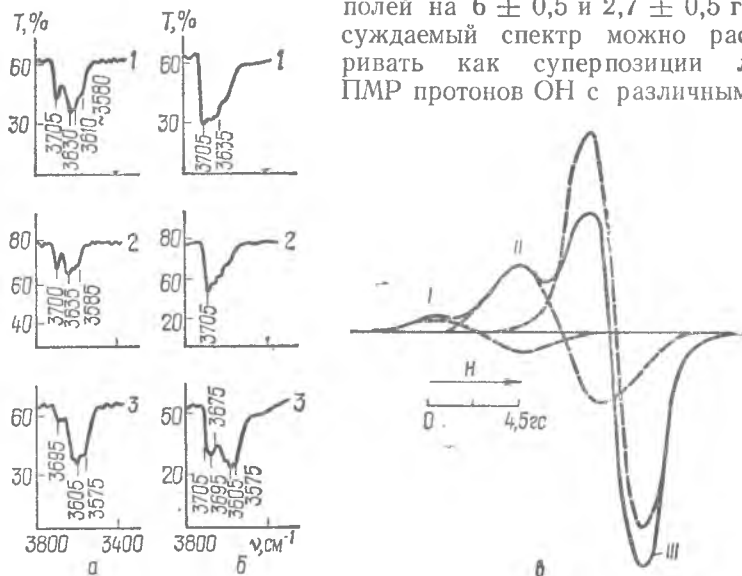


Рис. 61. ИК-спектры (в области валентных колебаний гидроксидов) при θ , равном 0° (а) и 30° (б), и спектр ПМР (в) красного биотита титанистого и трансформированного по нему серого биотита из лампрофировой дайки Приазовья:

I — биотит-I, соответствует кристаллохимической формуле 24 ($d = 60$); 2 — то же ($d = 80$); 3 — биотит-III, возник в результате распада твердого раствора биотита-I на TiO_2 + биотит-III ($d = 65$ мк). Объяснение в тексте.

лом парамагнитных соседей: линия I — вблизи протонов $3\text{Fe}^{(D)}$, линия II — $2\text{Fe}^{(C)}$, линия III — $1\text{Fe}^{(B)}$ или $0\text{Fe}^{(A)}$. Рассчитанное из состава слюды ожидаемое соотношение интенсивностей ПМР равно: $D : C : B : A = 0,2 : 2 : 5 : 5$. Оно показывает заметное отличие наблюдаемого соотношения от ожидаемого. Приведенные особенности спектра ПМР биотита-I предположительно согласуются с моделью его структуры, в которой реализуется распределение катионов в виде областей, обогащенных флогопитовым и лепидомелановым миналами.

В ИК-спектре серой разновидности (биотит-III) также наблюдается поглощение двух типов (рис. 61, а, обр. 3); при нормальном падении ИК-излучения отмечается различное соотношение интенсивности и форм полос. Диоктаэдрическая полоса смещена в сторону низких частот, что является следствием увеличения доли ионов железа, находящихся рядом с вакансией; уменьшилась интенсивность триокта-

эдрической полосы. При повороте образца увеличение поглощения последней приводит к более характерному для обычных биотитов частичному перекрыванию полос. При этом положение максимума триоктаэдрической полосы (3695 см^{-1}) типично для биотита магниального и обусловлено распределением магния и железа. Сравнение интенсивностей и положения триоктаэдрической полосы в красной и серой разновидностях указывает на уменьшение в биотите-III по сравнению с биотитом-I числа ОН, связанных с 3Mg .

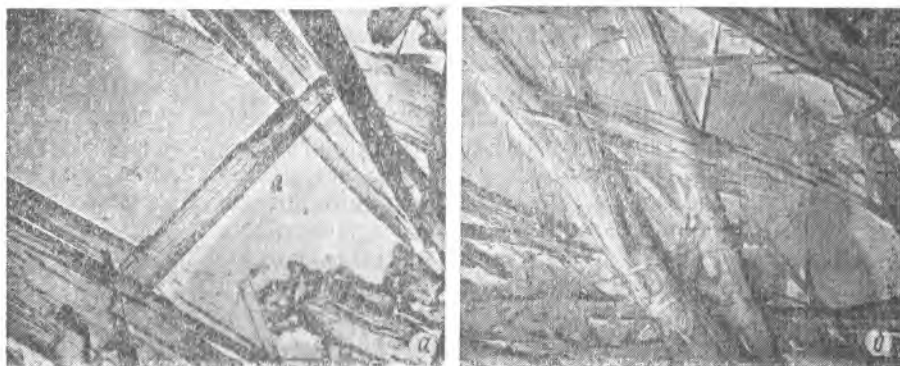


Рис. 62. Электронно-микроскопические снимки селадонита Криворожского бассейна, ув. 9000:

а — из пустот в сланцево-роговиковых породах, карьер ИнГОКа; б — псевдоморфоза по куммингтонит-асбесту, карьер ИнГОКа

ИК-спектры флогопита и тетраферрифлогопита типичны для таких представителей триоктаэдрических слюд [290] и без дополнительных исследований непригодны для использования в типоморфном анализе.

Приведенные данные показывают, что по реакции ОН на ближайшее окружение можно судить о различном характере распределения катионов в октаэдрах природных слюд. При этом отмечается следующая закономерность: повышение щелочности среды минералообразования способствует (при прочих равных условиях) упорядочению катионов в октаэдрах биотитов. Иллюстрирует эту закономерность ряд биотита с увеличивающейся тенденцией нестатистического распределения: обр. 1 (см. рис. 59) — обр. 2—4 (см. рис. 58) — обр. 2 (см. рис. 59).

Температура и давление теоретически должны влиять на распределение катионов в октаэдрах, но доказать это трудно из-за недостатка информации. Имеющиеся данные по биотитам из камптонитов Приазовья не противоречат теоретическому правилу: повышение давления и уменьшение температуры кристаллизации способствуют упорядочению катионов. Обратим внимание еще на такой факт. По данным ПМР биотиты из порфированных гранитов кировоградского типа имеют различную степень упорядоченности октаэдрических катионов: переход от биотитовых и эпидот-амфибол-биотитовых парагенезисов к биотит-амфиболовым и биотит-гиперстеновым сопровождается повышением упорядочения. В этом же направлении фиксируется смена

политипных модификаций по схеме: $1M \rightarrow 1M + 2M_1 \rightarrow 2M_1$, сопровождающаяся уменьшением объема элементарной ячейки политипов, что также не противоречит сформулированному выше правилу. Анализ с этой точки зрения более обширного материала (см. раздел «Политипизм») позволяет предположить, что увеличение давления до некоторого предела мало влияет на упорядочение октаэдрических катионов в биотитах. Дальнейшее возрастание давления вызывает уплотнение его структуры: а) увеличением упорядоченности ионов, б) возрастанием магнезиальности, в) сменой политипа 1M политипом $2M_1$. В каждом конкретном случае роль любого из этих изменений может меняться в зависимости от влияния других факторов среды. Если же эти изменения не реализуются, то биотит распадается.

Биотиты, претерпевшие сложные преобразования в процессе метаморфизма (гнейсы, мигматиты и др.), отличаются сложными спектрами ПМР [141], интерпретация которых затруднена. В них можно предполагать сложные «узоры» распределения катионов, возникшие в результате посткристаллизационного преобразования.

Съемка мусковита в области валентных колебаний гидроксильных (образцы из редкометалльных и слюдоносных пегматитов Приазовья) показала однотипные ИК-спектры [290]. Этот факт можно интерпретировать как результат заселения алюминием одних и тех же позиций независимо от условий образования. На всех ИК-спектрах зафиксирована интенсивная полоса поглощения в области частот $3630-3640\text{ см}^{-1}$ со слабым разделением на несколько максимумов. Высокий коэффициент поглощения гидроксильных групп [556], а также зависимость интенсивности полосы от поляризации света вдоль осей a и b [556, 579] являются ИК-спектроскопическими факторами, свидетельствующими об упорядоченном распределении алюминия по цис-октаэдрам.

Кристалломорфология слюд. Исследований на эту тему, исключая данные по мусковиту, мало [218, 222, 573]. Формой кристаллов слюд обычно иллюстрируется классическое проявление закона Браве, согласно которому на их индивидах плоскостями преимущественного ограничения должны быть шестигранники $\{001\}$. Однако эта зависимость подтверждается только статистически. Для селадонита, например, характерны удлинённо-ленточные кристаллы (рис. 62, а). Это показательный пример влияния тонких особенностей структуры минерала (а не структурного мотива в целом) на его морфологию. Согласно структурным данным [130], прочность слоев селадонита максимальна вдоль оси b . Она и обусловила анизотропию роста кристаллов — преимущественное развитие по $[010]$. Если же мы встречали кристаллы иной морфологии (пластинчато-изометричные или волокнистые), то на самом деле они оказывались агрегатами лентовидных кристаллов или образовались в специфических условиях: в результате наследования морфологии кристаллов триоктаэдрических слюд при трансформационном процессе или путем замещения волокнистых минералов (рис. 62, б).

Особого внимания заслуживает морфология кристаллов флогопита из карбонатитов Украинского щита. На них установлены (гониометр ГД-1, измерения В. М. Крочука) 33 простые формы, 16 из которых

являются новыми для флогопита [218]. По облику выделяют следующие кристаллы: а) удлиненные по $[001]$ (рис. 63, а) или по $[100]$; б) таблитчатые (пластинчатые) по $[001]$ (рис. 63, б); в) уплощенные по $[010]$ (рис. 63, в); г) промежуточные между ними. С вмещающими карбонатами кристаллы флогопита разделены индукционными поверхностями. Кроме габитусных форм для них характерно большое количество мелких граней (рис. 63, г), находящихся преимущественно в

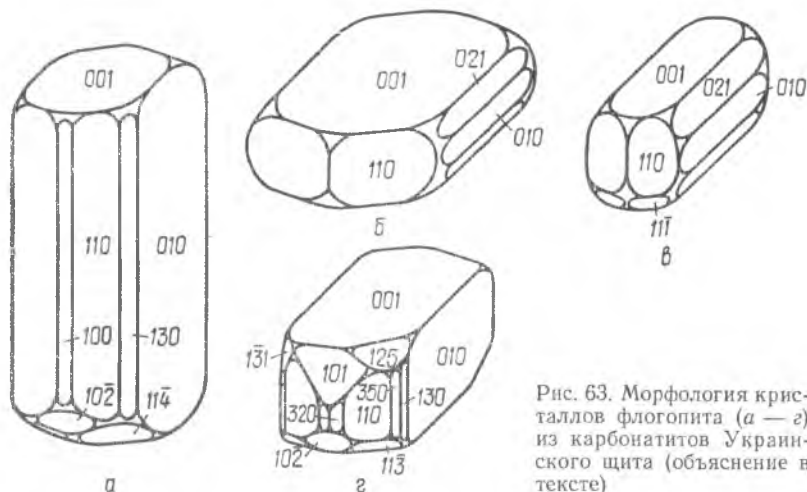


Рис. 63. Морфология кристаллов флогопита (а — г) из карбонатитов Украинского щита (объяснение в тексте)

поясе (010) . При этом наблюдается следующая закономерность — морфология кристаллов усложняется по мере приближения к контакту с вмещающими породами, что, возможно, связано с ускорением охлаждения расплава, повлекшего увеличение пересыщения. Другой важной типоморфной особенностью данных кристаллов является их сильная округленность — результат растворения плоских индивидов. Вследствие этого на них сохранились в большинстве случаев лишь центральные участки граней, а ребра и особенно вершины отсутствуют. Морфология описываемых кристаллов почти не имеет сходства с морфологией кристаллов, выращенных искусственно [35].

Большинство кристаллов хорошо развиты во всех направлениях. Это согласуется с их ростом в условиях малого пересыщения и в таком сопоставлении частично противоречит опытам Р. Керна [520], который считает, что у кристаллов слоистой структуры слабое пересыщение способствует развитию таблитчатого габитуса, а повышенное — удлиненных перпендикулярно к граням с высокой ретикулярной плотностью индивидов. Вместе с тем факторы усложнения форм кристаллов в приконтактных частях даек карбонатитовых тел согласуются с данными экспериментов Р. Керна. Округлость кристаллов флогопита, вероятно, связана с его преобразованием и является результатом растворения, проявившегося под воздействием ориентированного давления $[110]$ в процессе проработки пород постмагматическими растворами. Последние на определенном этапе взаимодействия с поро-

дами теряли химическую активность и вызывали в основном перекристаллизацию пород. В итоге возникли крупнозернистые карбонатные породы, содержащие такие же крупные выделения слюд, частично или полностью утратившие следы первоначальной огранки.

Иную природу имеют округлые кристаллы биотита титанистого в камптонитовых дайках Приазовья. Появление на них «округлости» —

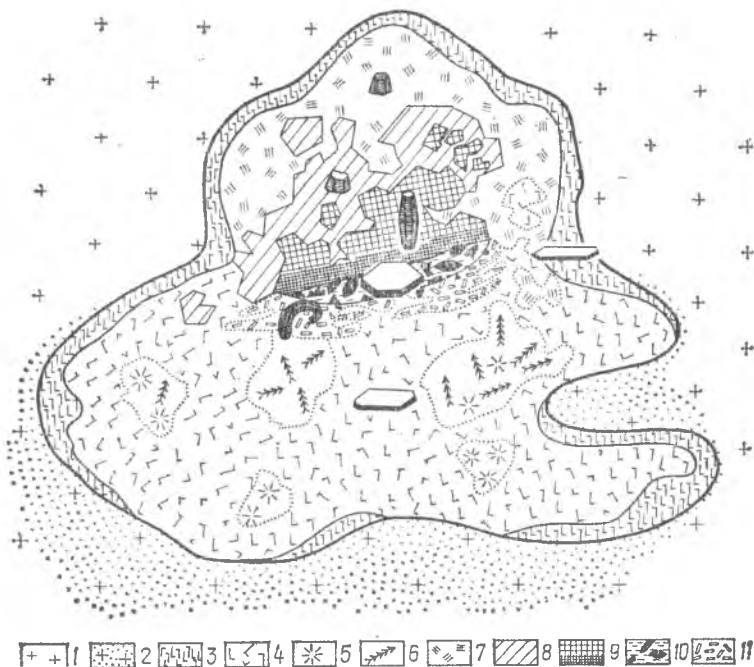


Рис. 64. Распределение основных форм кристаллов слюд по зонам камерного пегматитового тела:

1 — гранит; 2 — гранит, обогащенный темноцветными минералами; структура: 3 — мелкозернистая графическая, 4 — среднекрупнозернистая графическая, 5 — радиальная графическая, 6 — апографическая, 7 — пегматоидная; 8 — полевошпат; 9 — серый кварц с потемнением у контакта с занорышем; 10 — занорыш; 11 — зона выщелачивания

результат резкого изменения PT -условий нахождения слюды вследствие ее выноса из глубинных зон в приповерхностные слои, где она оплавлялась, сопровождаясь образованием на контакте с магмой корки, представленной в основном беститанистым биотитом-III.

Среди кристаллов слюд литиево-железистых из пегматитов выделяется [222] два основных морфологических типа (рис. 64): а) кристаллы пластинчатого облика и пинакондального габитуса, характерные для графической зоны и занорышевой области; б) кристаллы столбчатого (бочонковидного) облика и пирамидального (призматического) габитуса, установленные в пустотах зон и в кварцевом ядре. В пределах протолитионит-циннвальдитового ряда отмечено (впервые А. Л. Литвиным) уменьшение роли грани $\{010\}$ при переходе к менее железистым разновидностям, соответствующем понижению температуры крис-

таллизации (рис. 65). Можно полагать, что такое изменение морфологии грани {001} обусловлено убыстрением роста слюды вдоль [010] в результате упрочнения связей в этом направлении, подтверждаемым уменьшением параметра b ячейки.

Сопоставление приведенных данных с условиями кристаллизации литиево-железистых слюд [222] позволяет отметить следующие зависимости: а) при метасоматическом способе роста слюды ее морфология в основном определяется физико-химическими свойствами замещающихся минералов; б) в условиях свободного роста наблюдаются две тенденции изменения морфологии кристаллов — преимущественное развитие вдоль [001] и в плоскости ab ; первая коррелирует с медленной кристаллизацией из растворов пониженной пересыщенности и повышенной кислотности, вторая — со средой, отличающейся более высокой пересыщенностью и более высоким рН; в) принадлежность столбчатых кристаллов преимущественно к полимору 3Т, а пластинчатых — к 1М, что, возможно, является следствием различного механизма их роста: спирального в первом случае и послойного — во втором.



Рис. 65. Изменение морфологии грани {001} литиево-железистых слюд (протолитионит-цинвальдит) с уменьшением в них содержания железа (камерные пегматиты Волыни)

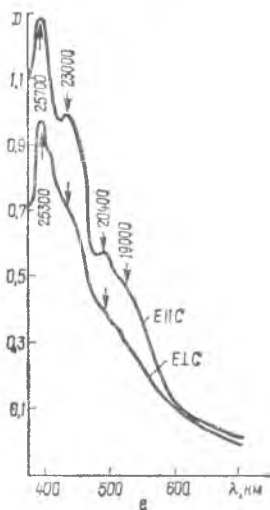
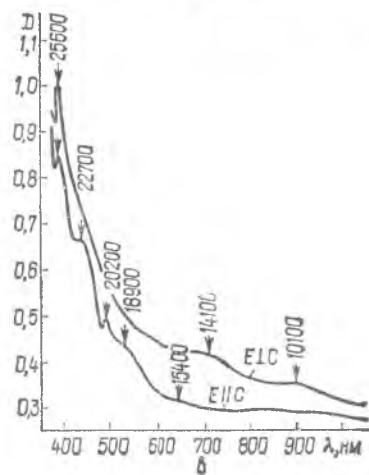
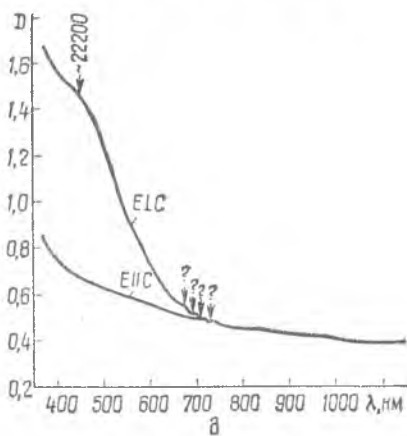
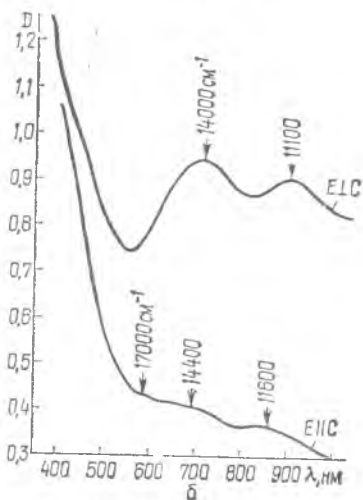
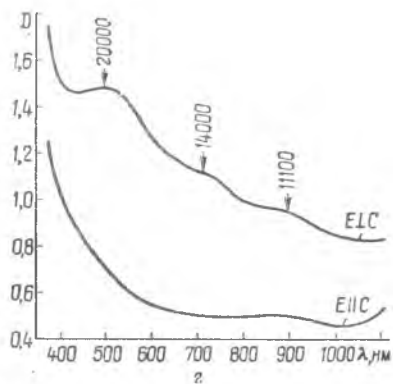
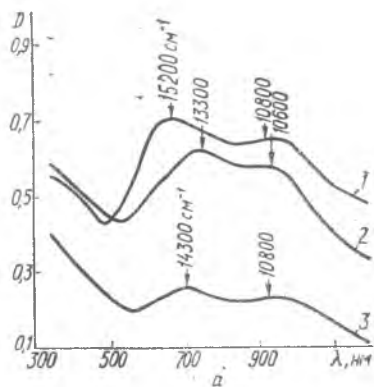
Типоморфизм морфологии кристаллов мусковита из пегматитов в разных аспектах изложен в ряде работ [270—272, 332 и др.] и нами не рассматривается, поскольку имеется аналогия с морфологическими особенностями мусковита в пегматитах Украины.

На основании изложенного приведем следующие выводы:

1. Кристаллы флогопита и биотита пинакоидального габитуса, возникшие в процессе кристаллизации из расплава основного и карбонатного состава, свидетельствуют о слабом пересыщении и незначительном (близкий к изотермическому режим) переохлаждении расплава. Нарушение этих условий, например, при излиянии магмы (эффузивные породы) или наличии значительного температурного градиента, свойственного кристаллизации дайкообразных тел, усложняет морфологию (облик и габитус) кристаллов слюд.

2. Преобразование магматического происхождения кристаллов слюд отражается в особенностях их внешней морфологии и позволяет судить о характере преобразующей среды. Так, растворение флогопита в карбонатах — свидетельство воздействия химически активных, фторсодержащих растворов; оплавление биотита в лампрофировой дайке — результат взаимодействия с расплавом в новых PT -условиях.

3. В условиях пневматолитового и гидротермального минералообразования облик кристаллов различен, а набор простых форм изменяется мало. При определении формы пинакоида {001} установлена



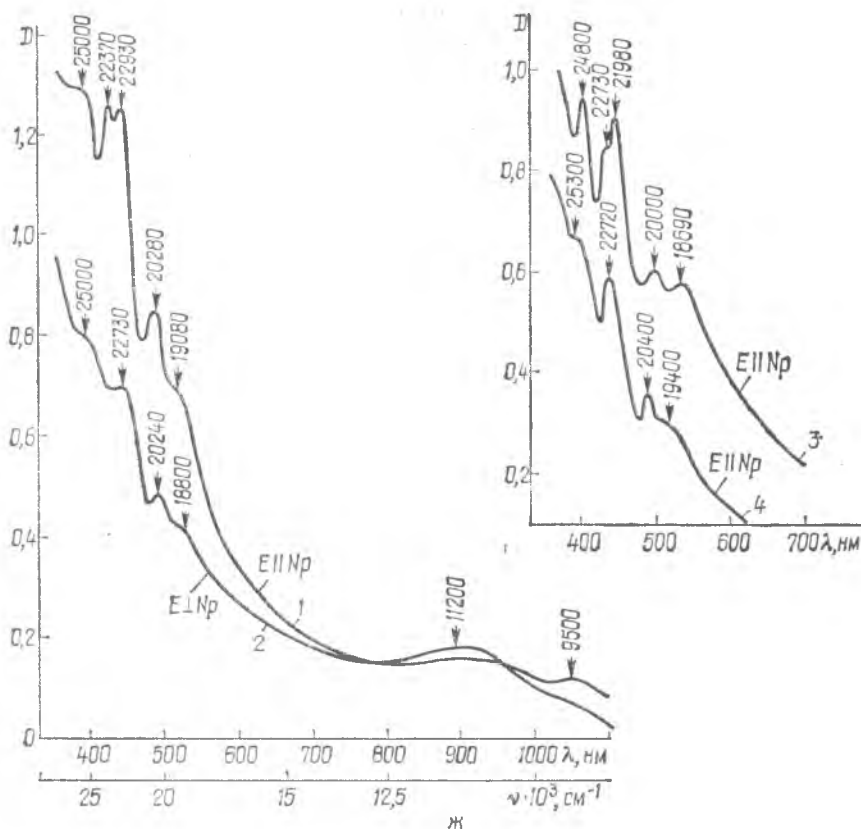


Рис. 66. Характерные спектры оптического поглощения слюд:

а — зеленый селадонит Кривбасса; 1 — из куммингтонитового сланца, шахта «Новая», 2 — из трещин сланцево-роговиковых пород, карьер ИнГОКа, 3 — из эгиринизированных магнетитовых роговиков, шахта им. В. И. Ленина;
 б — зеленый в шлифе (внешне черный) железистый биотит (биотит-II) из камптонитовой дайки Приазовья;
 в — зеленый с желтым оттенком флогопит, карбонаты Приазовья;
 г — красный биотит из чудново-бердичевского гранита;
 д — красный биотит-1 из камптонитовой дайки Приазовья;
 е — коричнево-красный тетраферрифлогопит из карбонатов Приазовья;
 ж — тетраферрибиотит (1, 2) из Криворожского бассейна, тетраферрифлогопит: 3 — Ковдор. 4 — Олд Черси (Канада)

(селадонит, частично литиево-железистые слюды) ведущая роль внутреннего фактора (в частности, состава октаэдрической сетки). Статистически наблюдаются две основные тенденции в изменении облика индивидов литиево-железистых слюд: а) преимущественного развития по [0001] в условиях слабого пересыщения и повышенной кислотности растворов и б) преобладающего роста в плоскости ab в условиях более высокого пересыщения и pH растворов.

Физические свойства слюд. В минералогической практике для различных целей широко используется показатель преломления слюд $n_g \approx n_m$. Особенно удобен он для определения железистости биотитов [376, 439 и др.]. Обратимся к диаграмме зависимости $n_g \approx n_m$

от f слюд (см. рис. 50). Прежде всего рассмотрим линию $I—I$, соединяющую поля III и IV , в пределах которых расположились точки слюд, относящиеся к наиболее распространенным гранитам, сформированным при умеренных PT -параметрах (примерно условия амфиболитовой фации). Эти данные и определение тектонического положения гранитов, т. е. деление гранитов на платформенные и подвижных зон [376], вытекающее из сопоставления n и f , составляют основное значение фигуративных точек линии $I—I$ и полей III и IV . Линия $I—I$ разделяет диаграмму на две основные части, в пределах которых слюды существенно различаются по генетическим особенностям. Нижняя часть диаграммы соответствует слюдам, которые по условиям образования приравняются к эпидот-амфиболитовой и более низким ступеням метаморфизма. Наиболее значительное отклонение n от линии $I—I$ показал сидерофиллит из апогранитов (линия $II—II$). При высокой, иногда максимальной, железистости его рефракция понижена, что связано с повышенным содержанием Al_{VI} (вызывающим абсолютное уменьшение железа) и F . Увеличение PT -параметров (гранулитовая фация и выше) приводит к обратному эффекту — отклонению n по направлению возрастания его величины от линии $I—I$. Это иллюстрируется точками в поле V , где находится биотит титанистый, возникший в условиях, как правило, не ниже гранулитовой фации. Главной причиной «аномально» высокой рефракции слюд в поле V является повышенное содержание титана.

Линия $VI—VI$ (см. рис. 50) относится к биотитам из пегматитов подвижных зон и закономерно за счет понижающих рефракцию примесей лития и фтора смещена вниз по отношению к полю IV . Понижение n наблюдается также в биотитах поздних фаз внедрения гранитов [321].

Своеобразное положение на диаграмме занимает линия $VII—VII$, соответствующая слюдам граносиенитового комплекса. Она сечет линию $I—I$ (возможно, этим иллюстрируется неравновесность этих слюд), свидетельствуя о резком различии геохимических условий кристаллизации слюд, находящихся на противоположных концах этой линии. В частности, крайняя верхняя точка соответствует лепидомелану с высоким содержанием Fe^{3+} (оксилепидомелану), возникшему в условиях повышенной щелочности, которая уменьшалась по мере кристаллизации все более магнезиальных разновидностей (взаимодействие с вмещающими породами), чему соответствует изменение n по линии $VII—VII$.

Обращаясь к *типоморфизму окраски*, акцентируем вначале внимание на широко распространенных в природе так называемых зеленых слюдах, цвет которых нередко «накладывается» на бурый или коричневый цвет более ранних индивидов, подвергшихся гидротермальному преобразованию. В камерных пегматитах Волыни и в грейзеновых образованиях Приазовья такая смена окрасок происходит примерно при температуре 300 °С. Зеленый цвет характерен также для селадонита. Судя по спектрам оптического поглощения¹¹, приро-

¹¹ Спектры записаны и расшифрованы А. Н. Платоновым и М. Н. Тараном, ИГФМ АН УССР.

да окраски селадонита и зеленых (в шлифе) триоктаэдрических слюд аналогична (рис. 66, а—в). Они характеризуются краем коротковолнового поглощения ($E > 25\,000\text{ см}^{-1}$) и широкими относительно интенсивными полосами в области частот $\sim 11\,000$ и $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$, поляризованными при $E \perp C$, причем дихроизм этих полос обуславливает отчетливый плеохроизм — зеленую и темно-зеленую окраску при $E \perp C$ и светло-желтую при $E \parallel C$. По данным Д. В. Роббинса и Р. Стренса [553], интенсивность полосы $11\,000\text{ см}^{-1}$ триоктаэдрических слюд коррелирует с содержанием в них FeO, а интенсивность полосы $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$ прямо пропорциональна произведению концентраций FeO и Fe_2O_3 . На этом основании полоса $\sim 11\,000\text{ см}^{-1}$ приписывается разрешенным по спине $d-d$ переходам (${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{T}_g$) в ионах FeVI^{2+} , а полоса $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$ — переносу заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, занимающих соседние позиции в октаэдрах.

Более разнообразна природа окраски красных триоктаэдрических слюд. Так, в спектрах поглощения красно-бурого биотита с повышенным содержанием TiVI^{3+} ($\text{TiO}_2 \sim 4\%$) из чудново-бердичевского гранита (рис. 66, з) кроме слабо проявленных полос $\sim 11\,000$ и $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$ фиксируется широкая интенсивная полоса $\sim 20\,000\text{ см}^{-1}$, которая приписывается [307] разрешенным по спине переходам ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ в ионах TiVI^{3+} . Интенсивность и поляризационные свойства полосы $\sim 20\,000\text{ см}^{-1}$ обуславливают бурые оттенки в окраске и плеохроизм: буровато-красный при $E \perp C$ и светло-желтый при $E \parallel C$.

Описанный спектр является типоморфным для титанистых слюд, возникших в условиях повышенных температур (верхи амфиболитовой фации, гранулитовая фация). Иной природы окраска биотита титанистого, возникшего при еще более высоких PT -параметрах (биотит-I из лампрофиров Приазовья). В его спектре полосы $d-d$ переходов в ионах Fe^{2+} и Ti^{3+} и переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ не проявлены, что может быть следствием особого структурного положения этих элементов. Красно-бурая окраска биотита-I обусловлена повышенной интенсивностью края коротковолнового поглощения, захватывающего часть видимой области (рис. 66, д). Кроме того, в спектре при $E \perp C$ четко проявляется наложенная на край поглощения широкая полоса с максимумом $\sim 22\,000\text{ см}^{-1}$, вносящая определенный вклад в окраску. Аналогичное усиление коротковолнового поглощения отмечалось ранее в спектрах некоторых Fe—Ti-содержащих минералов [553] и объясняется так называемым Ti-эффектом, который заключается в резком усилении интенсивности ультрафиолетовой полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ при вхождении ионов Ti^{4+} в соседние полиэдры [495]. Поэтому не исключено, что основная часть примеси титана в биотите-I находится в форме Ti^{4+} (конфигурация d^0), поэтому в его спектре нет полосы $20\,000\text{ см}^{-1}$. Широкую полосу $\sim 22\,000\text{ см}^{-1}$ в этом случае можно связать с переносом заряда $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ или $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$,

а отсутствие полос поглощения $\sim 11\,000$ и $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$ — с тем, что ионы Fe^{2+} завязаны в пары с ионами Ti^{4+} .

Третий тип красной окраски триоктаэдрических слюд присущ тетраферрислюдам [289]. Для их спектров в поляризации $E \parallel Np$ (коричневато-красная окраска в шлифе) характерно интенсивное поглощение в сине-фиолетовой и ближней ультрафиолетовой областях (рис. 66, *е, ж*). В спектрах, снятых при $E \perp Np$ (светло-желтая окраска в шлифе), поглощение в коротковолновой области существенно ослабевает, а узкие полосы поглощения выражены менее четко. Такой характер оптического поглощения и определяет аномальный плеохроизм тетраферрислюда, или так называемую обратную схему абсорбции. По поводу аномального плеохроизма слюд все исследователи единодушны во мнении о ведущей роли в этом явлении $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ [91, 328 и др.]. Спектры поглощения слюд с аномальным плеохроизмом уже по конфигурации существенно отличаются от спектров слюд с «прямой схемой» абсорбции, в структуре которых Fe^{2+} и Fe^{3+} находятся в октаэдрах. Узкие полосы поглощения в спектрах тетраферрислюда близки (или совпадают) по энергии к полосам $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ в спектрах ферриортоклаза [289]. Для оптических спектров тетраферрислюда характерно отсутствие полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в области частот $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$, играющей важную роль в плеохроизме слоистых силикатов [247, 494].

Еще один тип красной окраски (за счет резкого преобладания Fe_2O_3 над FeO) предполагается в биотитах вулканического происхождения, но экспериментально не подтвержден.

Природа окраски зеленых слюд обусловлена наличием определенно расположенных $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ и $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$. Они образуются в следующих условиях: а) при средних и низких температурах, средних и низких давлениях; б) в кислых породах обычно являются поствагматическими образованиями, часто возникают при повышенной активности водорода и пониженном рН растворов. В процессе регионального метаморфизма переход от зеленого биотита к красному осуществляется в интервале температур $600 - 700^\circ\text{C}$.

Красная окраска триоктаэдрических слюд с учетом ее природы интерпретируется следующим образом: I тип (центры окраски $\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$) — относительно высокотемпературные условия гранитообразования или метаморфогенного преобразования (верхи амфиболитовой фации, гранулитовая фация); II тип («Ti-эффект») — еще более высокие давление и температура глубинного минералообразования; III тип ($\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$) — индикатор прежде всего геохимических условий (низкоалюминиевая среда, повышенное рН, повышенная фугитивность O_2 или CO_2) и *PT*-условий, свойственных как магматическому, так и гидротермально-метасоматическому минералообразованию.

Рассмотрение типоморфизма слюд заключим обобщающими данными, приведенными в табл. 7, которая составлена по литературным и нашим данным.

Т а б л и ц а 7. Основные типоморфные признаки слюды

Признак	Его типоморфное значение	Возможное практическое значение *
<i>Слюды глиноземистого ряда</i>		
Морфология и размеры	Улучшение окристаллизованности чешуек и увеличение их размеров в метаморфических образованиях — повышенные степени метаморфизма. Крупные кристаллы мусковита в пегматитах — интенсивное проявление метасоматоза (?)	
Состав	В условиях метаморфизма в различных парагенезисах изменяется неодинаково. В общем виде: а) увеличение содержания Al_{IV}, уменьшение R^{2+}, уход из структуры H_2O и увеличение содержания К (приближение состава мусковита к идеальной формуле) — повышение температуры метаморфизма (наиболее четко в парагенезисах без Al_2SiO_5); б) изменение состава в направлении мусковит — фенгит — селадонит (особенно в условиях невысокой температуры) — повышение давления метаморфизма. Содержание Na (частично конвергентный признак) при повышении температуры изменяется скачкообразно — вначале возрастает (примерно до ставролитовой субфации), затем уменьшается; мусковит, обогащенный селадонитовым миналом, содержит пониженное количество Na, и наоборот, что коррелирует с давлением. Железистость метаморфических слюд в значительной мере определяется составом вмещающих пород, титанистость — температурой метаморфизма (прямая зависимость). Повышенное содержание Cr в мусковите (фуксит) характеризует физические (метаморфизм не выше фации зеленых сланцев) и химические условия преобразующихся пород (наличие поблизости хромсодержащих пород). Повышение кислотности (слюдоносные пегматиты) способствует «стерилизации» октаэдров, повышение щелочности — вхождению Fe и Mg	
	Мусковит жильных пегматитов отличается повышенным содержанием тех элементов, которые определяют рудную специализацию пегматитов	

Признак	Его типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Структура	Наличие в октаэдрическом слое Al-полиэдров с пятерной координацией — наложенный на мусковит высокотемпературный метаморфизм, граничащий с верхней границей устойчивости мусковита ($\sim 600^\circ\text{C}$). Политипный переход $1Md \rightarrow 1M \rightarrow 2M_1$ — повышение степени метаморфизма или температуры кристаллизации. Мусковит- $1Md$ (серичит) образуется в начальную стадию метаморфизма глинистых осадков или в заключительную стадию формирования гидротермальных жил и околорудных изменений пород, упорядоченный мусковит- $3T$ — в среде с незначительной степенью пересыщения (медленный рост); мусковит- $2M_2$ (гюмбелит) отражает пониженное давление и повышенное рН. Высокая степень упорядочения катионов указывает на рост в стабильных условиях и путем свободной кристаллизации (а не трансформации)	Переход от рудных тел (сульфидных, полиметаллических и др.) к вмещающим метасоматическим измененным породам сопровождается сменой политипов, чаще по схеме $2M_1 \rightarrow 1M \rightarrow 1Md$
Состав	<i>Слюды магнезиально-железистого ряда</i> Железистость (f) в комплексе с другими данными (глиноземистостью, n_g, политипизмом и др.) позволяет судить о происхождении расплавов, тектоническом положении гранитов, рН среды: а) предельно низкая железистость ($f \rightarrow 0$) слюд карбонатитов Приазовья — глубинное (подкоровое) зарождение карбонатитовой магмы, отсутствие ее взаимодействия с вмещающими породами; б) пониженная железистость ($f \approx 35\%$) ранних слюд лампрофиров — образование на большой глубине или генетическая связь с основными породами; в) высокая железистость (ленидомелан рапакививидных гранитов, $f > 90\%$) — высокая степень дифференцированности магмы, кристаллизация в платформенных условиях; г) средняя железистость биотита гранитов (житомирских, Кировоградских, уманских и др.) — кристаллизация гранитов в условиях подвижных зон (предположительно анатектической природы — расплавление осадочно-метаморфической толщи в процессе складкообразования); д) повышенную железистости способствует также повышение щелочности расплава; е) железистость биотита метаморфических пород	Чем выше значение отношения $\frac{\text{Al}_{\text{VI}}\text{Mg} - \text{Fe}_{\text{слюды}}}{\text{Al} - \text{O}_{\text{кварца}}}$ тем больше вероятность рудогенерирующей способности интрузии

Признак	Его типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Состав	определяется железистостью пород и в меньшей мере давлением при метаморфизме (обратная зависимость). Глиноземистость слюд из гранитов и пегматитов отражает в основном щелочность (обратная зависимость) и температуру кристаллизации (прямая). Высокая глиноземистость биотита (сидерофиллит) часто реализуется в процессе метасоматической переработки интрузивных гранитов (апограниты). Глиноземистость биотита метаморфического комплекса характеризуется сложными зависимостями от <i>PTC</i>-параметров. Наличие в слюдах Ti_{IV}^{4+} — повышенная щелочность, пониженная глиноземистость и умеренное давление. Повышенные кислотности (кремнекислотности) среды способствует стабилизации Ti_{VI}^{3+}, количество которого определяется в основном температурой кристаллизации (прямая зависимость); появление в слюдах (лампрофиры) Ti_{IV}^{4+} — возможный признак повышенных давления и щелочности. Барий в магматических слюдах — индикатор глубинности и времени кристаллизации (накапливается в более ранних генерациях), натрий коррелирует со щелочностью среды (прямая зависимость), скандий — с температурой кристаллизации (?), Fe^{3+} — с <i>Eh</i> и дозой радиационного воздействия, <i>ОН</i> — с давлением (с увеличением давления уменьшается количество <i>ОН</i> и возрастает содержание <i>Si</i>) и составом среды	
Структура	Биотит-1<i>M</i> в гранитах — кристаллизация в условиях, близких к амфиболитовой (особенно по давлению) фации; биотит-1<i>Md</i> — низкая температура, замещение серицита-1<i>Md</i>, начальные стадии гранитизации; биотит-2<i>M</i>₁ — конвергентная модификация. В метаморфических комплексах повышение степени метаморфизма способствует переходу 1<i>Md</i> → 1<i>M</i> → 1<i>M</i> + 2<i>M</i>₁. Упорядочение октаэдрических катионов — повышение давления и рН, понижение температуры, медленный рост, стабильные условия	

Признак	Его типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Окраска	Биотит зеленого цвета — средние и низкие температура и давление. Слюды красной окраски: а) I тип (центры $Ti_{\frac{3}{4}}^{3+}$) — повышенные температура и давление (верхи амфиболитовой фации, гранулитовая фация); б) II тип («Ti-эффект») — высокая температура и давление (выше гранулитовой фации) глубинного минералообразования	—
<i>Слюды литиево-железистого ряда</i>		
Морфология	В камерных пегматитах преимущественное развитие кристаллов по [0001] — слабое пересыщение и повышенная кислотность растворов (спиральный рост (?)); преобладающий рост в плоскости (001) — повышенные пересыщение и рН растворов	—
Состав	Появление в гранитах протолитионита и циннвальдита — кристаллизация гранитов из магмы с повышенным содержанием редких элементов и летучих компонентов (дайки гранитов в Коростенском плутоне) при пониженной температуре ($T_{\text{гом}}$ опускается до 600°С) или результат метасоматического преобразования интрузивных гранитов (апограниты Приазовья и северо-западной части Украинского щита). В камерных пегматитах: а) «продвижение» состава слева направо в изоморфном ряду лепидомелан — лепидолит — увеличение степени дифференциации пегматитов; б) возрастание роли литиевых слюд от периферии к центру тел — развитие в тектонически спокойных условиях; в) наличие только железистой разновидности — формирование преимущественно в магматический этап (протопегматиты); г) появление протолитионита и более высоколитиевых разновидностей — проявление постмагматических процессов (перекристаллизация, метасоматоз)	Наличие литиево-железистых слюд — положительный поисковый и оценочный признак многих видов полезных ископаемых: пьезокварца и драгоценных камней (камерные пегматиты), редкометалльных гранитов, метасоматитов и др.
Структура	Распределение октаэдрических катионов — активность (содержание) летучих компонентов, в первую очередь F (прямая зависимость с упорядочением), скорость кристаллизации (обратная зависимость), тектонический режим (открытие систем способствует	Протолитионит-3T в камерных пегматитах — положительный признак их продуктивности (особенно при наличии ряда $1M \rightarrow 3T \rightarrow 1M$)

Признак	Его типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Структура	разупорядочению катионов вплоть до исчезновения $Li-Fe$ слюд), степень дифференциации пегматитов (прямая зависимость с упорядочением). Протолитионит-3T — спокойный режим кристаллизации, медленный рост и слабое пересыщение растворов. Раскрытие пегматитовой системы сопровождается смещением по составу модификации 3T или ее выпадением в ряду политипов: $1M \rightarrow 3T \rightarrow 1M$. Лепидолит-2O (предварительные данные) — гидротермальная среда с высоким содержанием F и CO_2	

Тетраферрислюды

Конституция	Наиболее существенная особенность их конституции (замещение $Al_{IV} \leftarrow Fe_{IV}^{3+}$) отражает прежде всего геохимические особенности среды: низкое содержание или отсутствие Al, повышенную щелочность (карбонатиты, ультраосновные породы, метасоматиты железисто-кремнистой формации). Такую же информацию «несут» окраска (центры Fe_{IV}^{3+}) и «аномальный» плеохроизм ($Np > Nm > Ng$). Уменьшение степени $Al_{IV} \leftarrow Fe_{IV}^{3+}$ замещения — возможное следствие увеличения давления	—
-------------	---	---

Тетрасиликатные слюды

Конституция и свойства	Селадонит — проявление низкотемпературного гидротермального процесса в среде, обогащенной Si, Fe и обедненной Al (железисто-кремнистая формация). Об этом свидетельствует также всегда зеленый цвет селадонита. Высокая степень совершенства его структуры — свободный рост, пониженная степень совершенства — трансформационный рост. Тайниолит — низко- или безалюминиевая щелочная среда минералообразования, метасоматическое преобразование пород растворами, возможно, постмагматической природы	—
------------------------	---	---

* Тире означает отсутствие данных или их недостаточную информативность.

§ 8. Щелочные полевые шпаты

Несмотря на огромное количество работ по данным минералам, в том числе крупных обобщений [5, 46, 93, 207, 244, 252, 401, 567, 568 и др.], проблема типоморфизма полевых шпатов по-прежнему остается одной из актуальнейших. Наименее изучены условия роста и химико-структурных преобразований полевых шпатов (особенно в древних образованиях) после их кристаллизации, маскирующих типоморфные признаки стадий роста. Недостаточно разработаны также вопросы генетической информативности морфологии полевых шпатов¹² [195] и критерии, по которым можно было бы судить о способе образования зернистых агрегатов. В связи с этим в данном разделе в первую очередь акцентируется внимание на разработке этих вопросов.

Типоморфные признаки кристаллизации из гранитной магмы, постмагматической перекристаллизации, температурных условий и режима кислотности — щелочности (на примере гранитов и камерных пегматитов Коростенского плутона и по литературным данным). Геологическое положение, петрографическая характеристика и отчасти типоморфизм полевых шпатов Коростенского плутона приведены в нашей работе [222].

*Морфология кристаллов*¹³. Облик кристаллов микроклин-пертитов из пегматитов разнообразен [58, 222]: брусковидный, столбчатый, изометричный и таблитчатый по {010}. Исследование расположения икстиоглиптов кварца в блоках письменного гранита [8, 411, 432] показало, что главнейшими пирамидами роста полевого шпата на ранних стадиях формирования пегматитов являются $\langle \bar{2}01 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. Поэтому высокотемпературные индивиды отличаются преобладающим разрастанием вдоль [100], определяющим их брусковидный облик (рис. 67, а). Они наиболее широко распространены в пустотах графической зоны магматического происхождения. Габитусные грани на них $M\{010\}$ и $P\{001\}$; подчиненное значение имеют $l\{110\}$, $x\{\bar{1}01\}$, $y\{\bar{2}01\}$, $f\{130\}$, $p\{\bar{1}11\}$. Грани $\{\bar{1}01\}$ превалируют над $\{\bar{2}01\}$. Преобладающее развитие кристаллов вдоль [100] свойственно также полевым шпатам из вулканических пород и полученным в результате высокотемпературного синтеза [195], т. е. они отражают высокую температуру кристаллизации.

Второй тип кристаллов — столбчатый с наиболее развитыми гранями $M\{010\}$ и $l\{110\}$. К хорошо развитым граням относятся также $P\{001\}$ и $x\{\bar{1}01\}$, имеющие обычно одинаковые размеры. Столбчатые индивиды встречаются в пегматоидной, блоковой, реже полевошпатовой зонах. Наряду с кристаллами других обликов они отмечаются в трещинах графического пегматита и пустотах скелетной графики. Среди кристаллов столбчатого облика отдельно следует выделить

¹² В сводной работе [335] по типоморфным особенностям главных минералов пегматитов типоморфизм кристаллов щелочных полевых шпатов не рассмотрен.

¹³ Раздел написан по результатам исследований, проведенных совместно с Вовком.

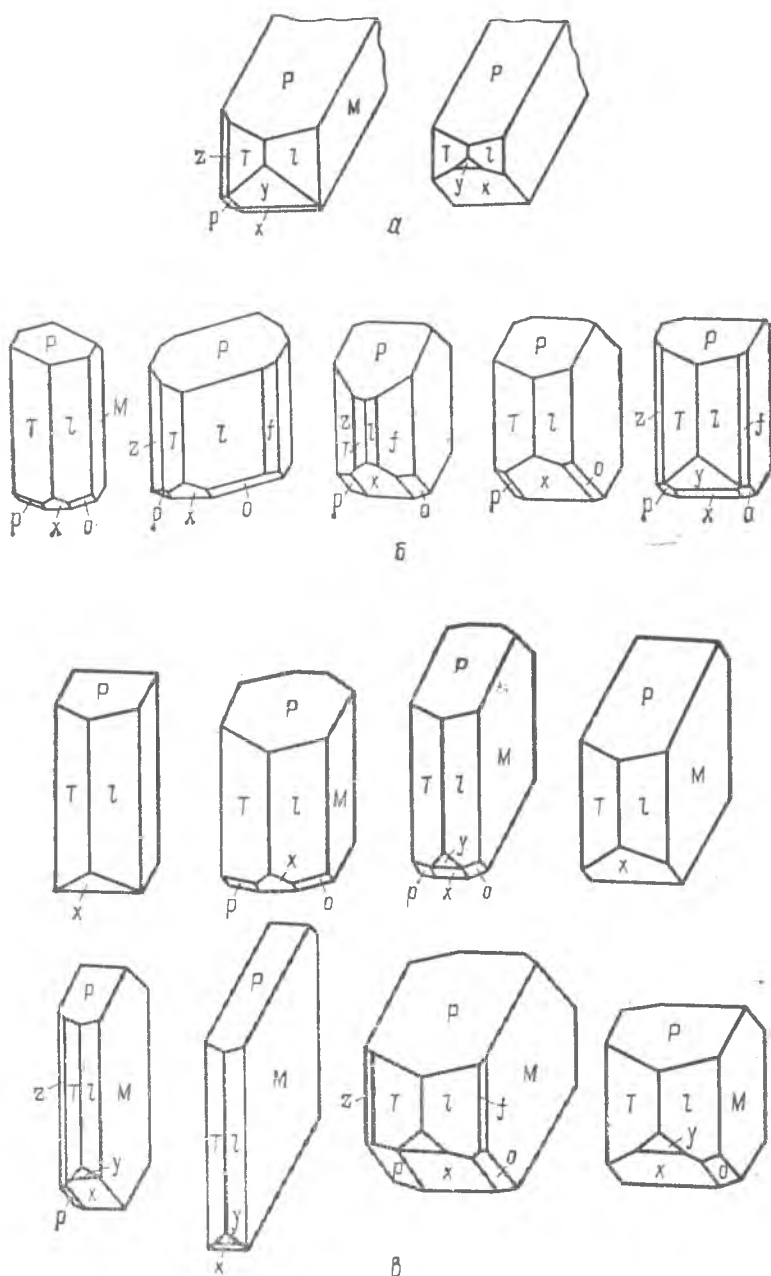


Рис 67. Характерные представители кристаллов микроклина (камерные пегматиты Вольни);

а — I тип; б — II тип; в — кристаллы разнообразного облика

индивиды занорышей (рис. 67, б). Для них характерно одинаковое развитие граней $M \{010\}$ и $I \{110\}$, в результате чего они приобретают псевдогексагональный вид.

Реже в пегматитах наблюдаются кристаллы таблитчатого по $\{010\}$ и изометричного облика (рис. 67, в). Изучение распределения габитусных типов кристаллов по зонам пегматитовых тел показало

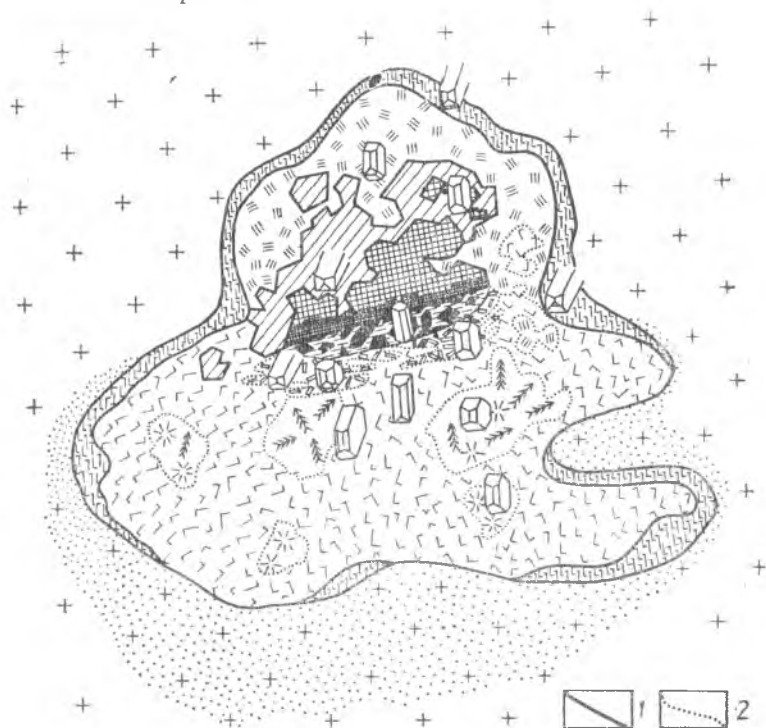


Рис. 68. Распределение основных форм кристаллов полевых шпатов по зонам камерного пегматитового тела:

1 — четкие контакты; 2 — нечеткие контакты. Остальные условные обозначения те же, что на рис. 64

(рис. 68), что в камерных пегматитах определенное положение занимают кристаллы микроклин-пертита лишь двух типов: 1) ранние брусковидные индивиды, свойственные классической графике; 2) столбчатые псевдогексагональные кристаллы, приуроченные к занорышевой области. В остальных зонах встречаются разнообразные типы кристаллов [58, 222].

Рассмотрение полевошпатовой структуры показывает, что главная роль в определении габитуса кристаллов принадлежит (алюмо)кремнекислородным цепочкам, тянущимся параллельно $[100]$ и $[001]$. Первые определяют вытянутость индивидов по $[100]$ [29, 375], вторые обуславливают развитие граней зоны $[001]$. Обращает на себя внимание псевдотетрагональность проекции структуры на плоскость, перпендикулярную к $[100]$. В ряду статистической последователь-

Формированию последнего благоприятствует также наличие в среде гидроксильных групп, способных, по мнению И. Костова [195], блокировать грань $\{110\}$.

Для альбита в камерных пегматитах четко выделяются кристаллы трех морфогенетических типов. Кристаллы первого типа таблитчатые и толстотаблитчатые по второму пинаконду [58, 222]. Они характеризуются бедным ограничением и образованы комбинацией простых форм $M\{010\}$, $P\{001\}$, $y\{201\}$ или $M\{010\}$, $P\{001\}$ и $x\{\bar{1}01\}$. Кристаллы второго типа вытянуты по зоне $(010):(\bar{1}01)$. Габитусными гранями являются $M\{010\}$, $x\{\bar{1}01\}$, реже $p\{\bar{1}\bar{1}1\}$ и $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$, подчиненное значение имеют грани $P\{001\}$, $f\{130\}$, $z\{\bar{1}\bar{3}0\}$, $l\{110\}$, $T\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $e\{021\}$, $n\{0\bar{2}1\}$, $\gamma\{\bar{1}\bar{1}2\}$, $\delta\{\bar{1}\bar{1}2\}$. Кристаллы третьего типа тонкопластинчатые по $\{010\}$. На них наиболее развиты грани $M\{010\}$, $l\{110\}$, $T\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $P\{001\}$ и $x\{\bar{1}01\}$.

Толстотаблитчатые индивиды самые ранние. Они образуются метасоматическим путем и нередко содержат реликты микроклина. Кварц в процессе их замещения, как правило, сохраняется. Кристаллы второго и третьего типов образуются на щелочной стадии формирования пегматитов — в процессе альбитизации. При метасоматическом образовании кварцевые вроски растворяются и микроклин полностью замещается альбитом. Подвижность компонентов в этом случае была неравномерной из-за разной концентрации натрия и кремния в растворе, а облик индивидов изменялся от брусковидного и толстотаблитчатого до пластинчатого по $\{010\}$.

Разная подвижность компонентов в процессе альбитизации тесно связана с режимом рН, что делает морфологию альбита чувствительным рН-метром пегматитообразования (рис. 69). В слабокислой среде образуется альбит с гранями $\{010\}$, $\{001\}$ и $\{201\}$; с увеличением рН появляются грани $\{\bar{1}01\}$, а затем небольшие $\{110\}$ и $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ (среда, близкая к нейтральной, $T_{\text{гом}} = 370 - 400^\circ\text{C}$). Кристаллы, вытянутые по зоне $(010):(\bar{1}01)$, образуются в слабощелочной среде (рН = 7,5—7,6, $T_{\text{гом}} = 360^\circ\text{C}$), а тонкопластинчатые индивиды — в щелочной (рН = 8,4—9,2, $T_{\text{гом}} = 300 - 330^\circ\text{C}$).

Альбит в камерных пегматитах почти всегда сдвойникован, монокристаллы встречаются редко. Главными законами двойникования являются альбитовый и карлсбадский. Наиболее ранние толстотаблитчатые кристаллы сдвойникованы только по альбитовому закону, а в тонкопластинчатом альбите из занорышей карлсбадские двойники преобладают над альбитовыми.

Таким образом, параллельно с изменением облика монокристаллов от толстотаблитчатого к тонкопластинчатому возрастает роль карлсбадских двойников по сравнению с альбитовыми. Это означает, что соотношение компонентов в среде и их подвижность влияют как на изменение облика монокристаллов, так и на возникновение двойников по определенному закону. Вытеснение альбитовых двойников карлсбадскими в процессе альбитизации свидетельствует о возрастании роли натрия и щелочности растворов.

Известный интерес представляет внутренняя морфология (анатомия) кристаллов полевых шпатов, в частности их зональное строение. Одна из возможных причин его образования такова [578]: кристаллизация в условиях низкого давления H_2O и высокого общего давления, способствующих периодическому пересыщению расплава определенными компонентами кристаллизующегося индивида, приводит в итоге к ритмической зональности.

Решетчатое двойникование и пертиты. Наиболее четкое решетчатое строение свойственно микроклинам из письменного гранита, хотя здесь встречаются и нерешетчатые калиевые полевые шпаты [222]. Индивиды решетки имеют характерную веретенообразную форму и одинаковые размеры. Микроклины других зон отличаются морфологическим разнообразием индивидов решетки и их непостоянными размерами [58, 222]. В первом случае решетчатое строение является типоморфным признаком кристаллизации из магматического расплава, обогащенного летучими компонентами, и возникло в ходе взаимосвязанных преобразований кристаллов в твердом состоянии ниже кривой сольвуса (распад, упорядочение и двойникование), но без воздействия наложенных процессов; во втором случае решетчатое строение — результат перекристаллизации магматического материала в постмагматическую стадию. Двойники роста в полевых шпатах встречаются менее часто, чем двойники, возникающие в ходе упорядочения структуры. Наличие карлсбадских двойников роста — возможный признак образования при температуре более $660^\circ C$ и низком давлении H_2O [538].

Пертитовые вроски альбита представлены различными генетическими типами [334]. Пертиты распада встречаются относительно редко и типоморфны для магматических образований (граниты и письменный пегматит). В алогографической и пегматоидной зонах преобладают вроски сегрегационного типа — индикаторы процессов перекристаллизации. В пегматоидной зоне еще встречаются сегрегационно-метасоматические, которые в полевошпатовой и блоковой зонах вытесняют другие типы. Пертиты распада и сегрегационные ориентированы главным образом по закону (15.0.2), сегрегационно-метасоматические — параллельно [100]. В микроклинах занорышей вроски метасоматического типа преобладают над сегрегационными.

Структурно-оптические особенности. По рентгенометрическим и оптическим данным калий-натриевые полевые шпаты камерных пегматитов представлены максимальным микроклин-пертитом (он преобладает) и промежуточным ортоклазом [222]. Значения $2V$ наиболее широко изменяются для калиевых полевых шпатов письменного пегматита — от 65° (промежуточный ортоклаз) до 84° (максимальный микроклин). Первое значение характерно также для вмещающих рапакививидных гранитов [222]. Калиевые полевые шпаты алогографической, пегматоидной и полевошпатовой зон представлены преимущественно решетчатым микроклином, среди которого наблюдаются перешетчатые участки с $2V = 74\text{—}78^\circ$. В кристаллах из занорышей значение $2V$ в периферической части обычно меньше ($66\text{—}71^\circ$), чем в центральной ($71\text{—}75^\circ$). Минимальное из найденных значений $2V$

свидетельствует об образовании микроклина не ниже данной степени упорядочения.

В зависимости от распределения алюминия по структурным позициям магматических полевых шпатов пегматитов выделяются (намечаются) две группы, соответствующие (рис. 70, а, б): а) полнодифференцированным продуктивным (с точки зрения кварца) и топазоносным пегматитам — $Al_{T,o} \geq 0,90$, $Al_{T,m} = 0,04 - 0,06$, $Al_{T,o} = Al_{T,m} =$

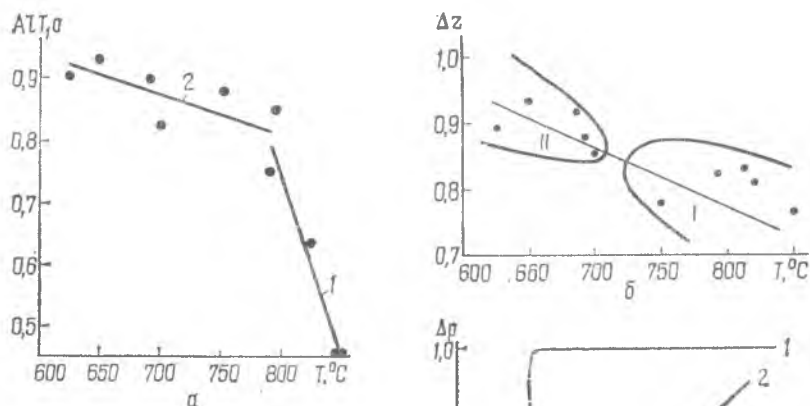


Рис. 70. Типоморфизм структуры калиевых полевых шпатов Коростенского плутона:

а — зависимость количества алюминия в позиции $T_{1,o}$ от температуры гомогенизации расплавных включений в сингенетичном кварце; полевые шпаты: 1 — гранитов, 2 — графической зоны камерных пегматитов;

б — зависимость коэффициента моноклинной упорядоченности (Δz) от температуры гомогенизации расплавных включений в кварце: I — поле гранитов и графической зоны неполнодифференцированных камерных пегматитов; II — поле продуктивных (кварцевых и топазоносных) камерных пегматитов;

в — обобщенная схема изменения рентгеновской триклинности (Δp) на вертикальном разрезе пегматитового тела: 1 — полнодифференцированные продуктивные пегматиты; 2 — неполнодифференцированные непродуктивные пегматиты

$= 0,01 - 0,03$, $\Delta z = 0,88$; б) неполнодифференцированным непродуктивным пегматитам — $Al_{T,o} = 0,83 - 0,88$, $Al_{T,m} = 0,05 - 0,09$, $Al_{T,o} = Al_{T,m} = 0,03 - 0,06$, $\Delta z = 0,77 - 0,87$. В калиевых полевых шпатах гранитов картина распределения алюминия более контрастная (рис. 70, а). Наряду с распределением, близким к распределению в образцах из магматических зон пегматитов (пегматитоносные граниты γ_2), выделяются калиевые полевые шпаты непегматитоносных гранитов γ_1 и γ_3 , в которых содержание алюминия в позициях $T_{1,o}$ и $T_{1,m}$ уменьшается до 0,40, Δz составляет 0,7—0,8, а $\Delta p = 0$ (низкий ортоклаз на диаграмме структурного состояния). При приближении к пегматиту наблюдается тенденция преимущественного концентрирования алюминия в позиции $T_{1,o}$ (максимальный микроклин).

Степень рентгеновской триклинности калиевых полевых шпатов

из письменного гранита имеет различную величину (0,2—0,85). Калиевые полевые шпаты из апографической, пегматоидной и полевошпатовой зон полнодифференцированных тел характеризуются близкими значениями $\Delta\rho$ в пределах 0,80—0,95. В небольших неполнодифференцированных телах $\Delta\rho$ постепенно увеличивается от периферии к центру тел [283].

Калиевые полевые шпаты вмещающих гранитов, удаленные от пегматита на расстояние более 2 м, показывают на дифрактограммах четкий нерасщепленный пик 131, отвечающий $\Delta\rho = 0$. В образцах, находящихся приблизительно в 2 м от контакта с пегматитовыми телами, $\Delta\rho$ характеризуется непрерывными значениями от 0 до 0,60. Калиевые полевые шпаты из гранитов у контакта с пегматитами имеют пики сложной формы, в которых наряду с отражением 131, отвечающим $\Delta\rho = 0$, выделяются пики с промежуточными значениями, не превышающими 0,71. Такие широкие пики сложной формы соответствуют образцам, представляющим собой смесь микроклина и ортоклаза, свидетельствуя о преобразовании околопегматитовых калиевых полевых шпатов гранитов в процессе становления пегматитов.

Схематически и с некоторой долей идеализации изменение $\Delta\rho$ калиевых полевых шпатов пегматитов показано на рис. 70, в. На нем выделены две кривые изменения рентгеновской триклинности полевых шпатов, соответствующие двум крайним типам пегматитовых тел: полнодифференцированным высокопродуктивным и слабодифференцированным непродуктивным. Пегматиты с промежуточными характеристиками занимают на рис. 70, в поле между линиями 1 и 2. На основе анализа многочисленных измерений нами установлено, что изменение $\Delta\rho$ калиевых полевых шпатов (рис. 70, в) соответствует пегматитам, становление которых заканчивалось в основном в магматическую стадию в результате постепенной кристаллизации расплава и без существенного проявления постмагматических процессов. Генетической модели такого типа пегматитов соответствуют полевые шпаты, для которых характерно **возрастание Si — Al** упорядочения по направлению к центру тел. Иная картина наблюдается для пегматитовых тел, претерпевших кроме магматической стадии кристаллизации интенсивное постмагматическое воздействие, в частности перекристаллизацию магматического материала. Такие пегматиты отличаются резким изменением (перегиб на кривой 1, рис. 70, в) Si — Al упорядоченности калиевых полевых шпатов при переходе от первично магматических разновидностей (периферическая письменная графика с калиевыми полевыми шпатами, в которых $2V = 65^\circ$) к перекристаллизованным (пегматоидная, полевошпатовая, кварцевая зоны). Это изменение обусловлено воздействием постмагматических растворов, которые в процессе перекристаллизации изменили (нивелировали) первоначальный магматический уровень Si — Al упорядоченности полевых шпатов. В итоге полевые шпаты в постмагматических образованиях, связанных с перекристаллизацией, характеризуются примерно одинаковой решеткой упорядоченного микроклина. Для сравнения отметим, что полевые шпаты из пегматитов Корсунь-Новомиргород-

ского плутона [57] отличаются менее стабильным структурным состоянием, чем полевые шпаты в полнодифференцированных пегматитах Волыни, что хорошо согласуется с более слабой и неравномерной перекристаллизацией корсунь-новомиргородских пегматитов.

Известно, что неупорядоченная полевошпатовая структура, возникающая при высокой температуре, с понижением ее, особенно постепенным, стремится к упорядочению. Роль геологического времени в этом процессе количественно трудно учесть. По статистике более упорядоченные модификации характерны для древних толщ [45, 206]. Однако конкретные сопоставления тектоно-магматических циклов (с учетом наложенных процессов) не выявляют различия в структурном состоянии полевых шпатов разных возрастных групп гранитоидов [499].

Попытаемся с учетом литературных данных систематизировать факторы, обуславливающие структурное состояние полевых шпатов, и конкретно определить типоморфное значение $Si - Al$ распределения по тетраэдрическим позициям.

Прежде всего представляет интерес выяснение роли температурного фактора и возможностей создания минералогического термометра на основе структурного состояния полевых шпатов. Этот вопрос не новый и дискутируется с начала века, когда стало известно, что увеличение температуры кристаллизации способствует повышению симметрии структуры в ряду микроклин—ортоклаз—санидин. Э. Мекинен [532], в частности, считал, что (цитируется по Д. С. Белянкину): «Ортоклаз и микроклин суть полиморфные модификации калиево-полевошпатового вещества. Температура превращения моноклинической модификации в триклинную лежит приблизительно при 600—700° С» [30, с. 11]. Д. С. Белянкин в отношении температуры сделал следующее замечание: «Вопрос о температуре превращения ортоклаза в микроклин должен быть оставлен открытым» (там же, с. 13). В историческом плане следует упомянуть еще работу М. А. Усова [403], в которой показано, что решетчатый микроклин характерен для абиссальных гранитов, а ортоклаз и санидин — для гипабиссальных.

В настоящее время, несмотря на огромный фактический материал по структурному состоянию полевых шпатов (см. выше), проблема стабильности и соотношения моноклинных, промежуточных и триклинных полевых шпатов в различных природных условиях не решена. В представлениях исследователей имеются существенные расхождения как в интерпретации самой природы превращений порядок — беспорядок в структурах полевых шпатов, так и в оценке величин параметров, особенно температуры этих превращений. Например, Н. Г. Судовиков [387] считал, что ортоклаз образуется при высокой температуре (более 500 °С) независимо от способа кристаллизации. Его точку зрения разделяют И. С. Седова и Н. В. Котов [351, 352], которые пришли к выводу, что при становлении гранитоидов граница ортоклаз-микроклинового превращения находится в интервале температур 550—600 °С, а в метаморфических образованиях при высокой температуре (более 550 °С) независимо от характера и интенсивности тектонических движений в широком интервале давлений возникает

и сохраняется ортоклаз. О стабильности упорядоченного ортоклаза при температуре около 600 °С пишет также Р. Ф. Мартин [533]. По его мнению, переход упорядоченного ортоклаза в максимальный микроклин (575 °С) и высокий санидин (около 800 °С) совершается по типу переходов I рода, причем предполагается, что промежуточные структурные состояния в отличие от крайних членов (высокий санидин, упорядоченный ортоклаз и максимальный микроклин) не имеют полей стабильности. Д. В. Стюарт и Т. Л. Райт [571], наоборот, считают, что часто встречающиеся в природе промежуточные ортоклазы устойчивы при температурах 625 — 750 °С в условиях выплавки гранитных магм. По экспериментальным данным Ю. Р. Гольдсмита и Ф. Лавеса [81], микроклины переходят в моноклинную модификацию при 525 °С. Высказанное несколькими авторами предположение о стабильности ортоклаза при низких температурах последующими исследователями рассматривалось как ошибочное [527, 530, 531 и др.]. Температура микроклин-ортоклазового превращения, трактуемого как переход I рода, по данным В. Н. Зырянова [133], составляет 375 ± 25 °С. Оценки температуры устойчивости микроклинов различные — от 200 — 250 до 600 °С [470, 531, 533 и др.].

В рассматриваемой проблеме наиболее корректны, по нашему мнению, взгляды Э. Э. Сендерова, Г. М. Яськина и др. [45, 357, 358, 470, 424, и др.], отдавших предпочтение представлениям о непрерывном уменьшении «равновесной степени порядка» моноклиновых форм с повышением температуры. Из проведенных ими экспериментальных исследований следует, что в интервале температур 500 — 800 °С стабильной формой является санидин, причем при 550 °С его равновесная форма отвечает содержанию алюминия в позиции $T_1 \approx 0,64$, а при 650 °С $\sim 0,6$; ортоклаз образуется ниже температуры 500 °С. Указанные авторы также предполагают, что при 500 ± 50 °С имеет место равновесие моноклинного калиевого полевого шпата, по степени упорядочения отвечающего границе ортоклаз — низкий санидин, и заметно упорядоченного микроклина.

Используя онтогенический подход и современные сведения о связи структурного состояния полевых шпатов с условиями их кристаллизации и преобразования, проследим типоморфную информативность данного признака на двух стадиях онтогенеза — роста и изменения. При этом считаем необходимым ввести два постулата: 1) в условиях кристаллизации магмы рост индивидов полевых шпатов всегда происходит быстрее упорядочения, тогда как в осадочной обстановке он может осуществляться по-разному [40]; 2) упорядоченные фазы полевых шпатов — это более устойчивые соединения, чем неупорядоченные [530].

Из расплава первоначально растут индивиды, представляющие собой неупорядоченные моноклинные модификации полевых шпатов [81, 82 и др.]. При прочих равных условиях степень их неупорядоченности тем выше, чем больше скорость роста и скорость охлаждения. Максимально высокий уровень таких соотношений отмечается при кристаллизации эффузивных пород, где эти факторы и высокая температура способствуют кристаллизации санидина с распределением алюминия по всем тетрадрам (T_{1o} , T_{1m} , T_{2o} и T_{2m}), близким к

статистическому. Иными словами, высокая температура кристаллизации и высокая скорость роста кристаллов благоприятствуют образованию неупорядоченной структуры, а высокая скорость охлаждения препятствует ее упорядочению. Аналогичные закономерности, но на более низком начальном уровне разупорядочения, присущи также гипабиссальным гранитам и пегматитам платформенного типа. По нашим данным, магматические полевые шпаты, ассоциирующие с кварцем, который содержит расплавные включения с температурой гомогенизации 830 — 600 °С, изменяют свое структурное состояние в ряду низкий ортоклаз — высокий — промежуточный — максимальный микроклин. В первом приближении оно коррелирует с температурой кристаллизации, содержанием летучих компонентов и характеризуется для наиболее разупорядоченных образцов такими данными: $T_{10} = 0,39$; $T_1 = 0,36$; $T_{20} = T_{2m} = 0,125$ ($\Delta p = 0$).

На стадии роста индивидов упорядочение структуры полевых шпатов затормаживается скоростью охлаждения системы и изоморфными примесями, особенно барием [5], рубидием и цезием [4, 84, 448], железом [485].

Различие разупорядочивающих, упорядочивающих и тормозящих упорядочение параметров в различных частях кристаллизующейся магмы приводит к зональному (вертикальному [44] или горизонтальному [519] в зависимости от конкретных условий) распределению структурных модификаций калиевых полевых шпатов в объеме массивов горных пород, что может представлять практический интерес, например, при определении уровня эрозонного среза.

Давление ввиду незначительного объемного эффекта при изменении структурного состояния калиевых полевых шпатов практически не влияет на их упорядочение [358]. Имеющиеся предположения о влиянии этого параметра [99] не убедительны. Заметный эффект, вероятно, можно ожидать только при очень высоком давлении и невысокой температуре, поскольку, по данным Дж. Смита и К. Хеттона [566], даже в условиях верхней мантии ($T > 900$ °С, $P > 290 \cdot 10^4$ кПа) устойчив высокий санидин. Имеются указания о переходе ортоклаза в микроклин в связи с деформацией кристаллов [587].

Выкристаллизовавшиеся из магмы полевые шпаты (близкие по структурному состоянию к санидинам) в дальнейшем, в зависимости от особенностей и интенсивности посткристаллизационных преобразований, испытывают разнонаправленное изменение структуры. На первых этапах основное влияние в этом процессе принадлежит летучим компонентам¹⁴, которые как катализаторы способствуют упорядочению структуры [591]. Вероятно, по этой причине полевые шпаты, выкристаллизовавшиеся из грапитных магм (особенно пегматитовых) с высоким содержанием летучих компонентов и не содержащих в большом количестве тормозящих упорядочение изоморфных примесей, обычно представлены разновидностями с разупорядочением, не превышающим уровень промежуточного ортоклаза. В связи с влия-

¹⁴ Роль летучих компонентов в рассматриваемой проблеме заключается и во влиянии на температуру кристаллизации главным образом в сторону ее понижения.

нием летучих компонентов в процессе упорядочения структуры полевых шпатов заслуживает внимания такой факт. В камерных полнодифференцированных пегматитах, выделяющихся среди гранитных магматических образований наиболее высокими содержаниями летучих компонентов и пониженной температурой¹⁵, в незатронутых перекристаллизацией зонах нередко присутствует (преобладает) промежуточный ортоклаз, хотя здесь, казалось бы, имеются все условия для полного перехода ортоклаза в упорядоченный микроклин. Этот факт дает основание для следующего предположения. Если процесс упорядочения структуры полевых шпатов представить в виде двух ступенек [507, 567]: $Al_{T_{c0}} + Al_{T_{cm}} \rightarrow Al_{T_{c0}} + Al_{T_{cm}}$ и $Al_{T_{cm}} \rightarrow Al_{T_{c0}}$, то эффект каталитического влияния летучих компонентов — более результативен на первой ступени (в пределах моноклинной симметрии), чем на второй. С таким предположением согласуется представление [358] о возникновении ортоклазов при температуре инверсии моноклинная — триклинная модификация или в области стабильности микроклинов (менее 500° С), а также широкая распространенность ортоклазов в природе, обусловленная малыми скоростями их превращения в микроклин.

При перекристаллизации магматических образований под воздействием выделившихся из магмы флюидов резко изменяется структурное состояние полевых шпатов. В камерных пегматитах Волыни, как отмечалось выше (рис. 70, в), это вызывает возникновение высокоупорядоченного микроклина. По экспериментальным данным повышение рН взаимодействующих с полевыми шпатами растворов способствует упорядочению их структуры в области низких и средних температур. Аналогичное упорядочение происходит и при метасоматическом росте калиевых полевых шпатов. В целом степень проявления постмагматических процессов — одна из важнейших причин, определяющих структурные особенности калиевых полевых шпатов.

Однако на стадии изменения индивидов не все процессы приводят только к упорядочению структуры калиевых полевых шпатов. Можно назвать по крайней мере два воздействия — тепловой поток и ионизирующее излучение, которые способствуют разупорядочению структуры в твердом состоянии. Так, Т. Л. Райт [590], Р. Х. Стайджер, С. Р. Харт [570] и другие исследователи установили разупорядочение микроклиновой структуры в зонах контактов с интрузией. А. Я. Вохменцев и др. [68] аналогичное явление в пегматитах объясняют тесной связью с развитием наложенного процесса мусковитизации, имевшего экзотермический характер. Разупорядочивающее влияние радиации в природе существует, но маскируется более сильным упорядочивающим воздействием гидротермальной обработки пород.

Альбит обладает более широким полем стабильности и более высокими скоростями упорядочения. Температурный интервал устойчивости низкого альбита примерно на 200° С шире, чем микроклина. Поэтому типоморфная информативность структуры альбита значительно

¹⁵ Температура гомогенизации расплавных включений понижается до 540° С [197].

уступает структуре калиевого полевого шпата. Адуляр в нашей работе не рассматривается.

В связи с разнонаправленным действием факторов, преобразующих структуру, наблюдаемые в настоящее время минералы нередко представляют собой структурно неоднородные индивиды [37, 38, 336, 337, и др.]. Н. А. Панеях [292] среди гранитов Верхояно-Чукотской области обнаружил полевые шпаты, характеризующиеся наличием пертитов и нераспавшейся гомогенной фазы, которые являются признаком кристаллизации в гиперсолвусных условиях, быстрого охлаждения и низкого P_{H_2O} . Раскрытие генетической природы таких неоднородностей — одна из важных задач в области типоморфизма минералов и часто не лишено практического смысла. Наличие в гранитах только максимального микроклина может быть следствием проявления интенсивных метасоматических процессов, с которыми может быть связано редкометальное оруденение; ход кривой изменения Δr калиевых полевых шпатов камерных пегматитов определяется прежде всего степенью постмагматического преобразования, с которым тесно связано образование пьезокварца и т. д.

В заключение отметим основные особенности типоморфного значения структурного состояния калиевых полевых шпатов.

1. Полевые шпаты, отличающиеся высокой степенью неупорядоченного распределения Si и Al (моноклинная модификация), отражают высокую температуру кристаллизации, быстрое охлаждение системы и (или) «сухие» условия синтеза.

2. В условиях земной коры давление существенно не влияет на структуру щелочных полевых шпатов.

3. Ортоклаз как показатель температуры менее информативен, чем санидин, поскольку образуется и существует в довольно широком интервале температур благодаря малой скорости превращения в микроклин.

4. Появление в изверженных породах максимального микроклина — возможный результат проявления наложенных постмагматических процессов (перекристаллизация, метасоматоз) или кристаллизации в гидротермальных условиях.

5. Полевые шпаты из гранитных образований абиссальных фаций обычно более упорядочены, чем таковые из гипабиссальных (без учета наложенных процессов), что связано с различной температурой и режимом кристаллизации.

6. Структурная неоднородность полевых шпатов — следствие сложной истории их роста и изменения.

Химический состав. В качестве типоморфного признака калий-натриевых полевых шпатов может служить изменение содержаний как натрия и калия, так и элементов-примесей [2, 5, 22, 46 и др.]. В двуполевошпатовых парагенезисах содержание натрия в калиевой фазе отражает PT -условия — термометр Барта (см. § 2). Интересные примеры использования состава полевых шпатов при решении петрологических проблем приведены в работах [356, 414 и др.].

Особенности состава магмы Коростенского плутона, в частности преобладание калия над натрием и низкое содержание кальция в

общем виде, предопределили состав полевых шпатов, кристаллизовавшихся в равновесных условиях¹⁶. Нарушение последних приводило к образованию полевых шпатов с более широким колебанием состава. Количество натрия возрастает от графической зоны к полевошпатовой за счет сегрегационно-метасоматических вростков альбита. Микроклинопертиты графической, апографической и пегматоидной зон характеризуются приблизительно одинаковыми содержаниями калия и натрия. Количество альбита в них составляет 33 — 37% (об. доля). Более четко выделяется полевошпатовая зона, где содержание указанного минерала превышает 40%. Увеличение количества натрия в данном случае соответствует возрастанию интенсивности наложенной перекристаллизации, сопровождавшейся метасоматическим ростом альбита. Кристаллы занорышевой области отличаются от остальных образцов низким (до 2,2%) содержанием натрия. Здесь микроклин и альбит кристаллизуются раздельно. Этот пример четко иллюстрирует влияние температуры на изоморфизм калия и натрия, резко уменьшающийся при переходе от магматических полевых шпатов к пневматолитово-гидротермальным.

Полевые шпаты письменного пегматита характеризуются близкими значениями средних содержаний акцессорных лития, рубидия и цезия [222]. Существенные различия начинают проявляться с апографической зоны, свидетельствуя о неодинаковой постмагматической истории пегматитов, отличающихся внутренним строением и минерализацией. Чувствительным показателем степени дифференциации и продуктивности пегматитов является K/Rb-отношение [222]. Na/Rb-отношение полевых шпатов — индикатор метасоматических преобразований пород. Оно уменьшается при переходе от неизмененных магматических образований (графическая зона пегматитов, граниты) к их метасоматически измененным разновидностям. Из элементов-примесей альбита наиболее чувствителен к изменению условий образования литий, содержание которого возрастает при понижении температуры кристаллизации и уменьшении щелочности среды минералообразования (переход от кристаллов I типа к III, см. рис. 69).

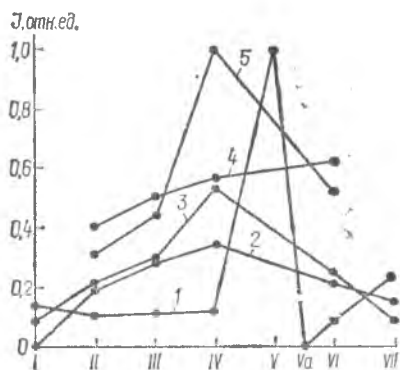


Рис. 71. Распределение интенсивности сигнала ЭПР NH_3^+ в щелочных полевых шпатах из различных зон камерных пегматитов.

Пегматиты: 1 — полнодифференцированный продуктивный, 2 — низкопродуктивный. 3, 4 — неполнодифференцированные непродуктивные, 5 — топазоносный; I — гранит у верхнего контакта с пегматитом; II — периферическая графическая зона над занорышем; III — пегматоидная зона; IV — полевошпатовая зона; V — кристаллы микроклина из занорыша и пустот в зоне выщелачивания; Va — метасоматический альбит из зоны выщелачивания; VI — разноструктурные образования в нижней части пегматита; VII — гранит под пегматитом

¹⁶ Рентгенометрическими и оптическими исследованиями установлено, что в калиевом полевоом шпате может содержаться незначительная изоморфная примесь натрия, а в альбите количество $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ не превышает первых процентов.

Катион-радикал NH_3^+ , изоморфно замещающий K^+ , впервые обнаружен в калиевых полевых шпатах пегматитов, генетически связанных с гранитами житомирско-кировоградского комплекса [252]. Он имеет характерный спектр ЭПР в порошке, что дает возможность в широком масштабе использовать этот метод для изучения распределения NH_3^+ в полевых шпатах описываемых пегматитов и связанных с ними гранитов. Количество NH_3^+ неодинаково в полевых шпатах, различных по составу и условиям нахождения [252]. Связь с составом определяется в основном стерическим эффектом: близость размеров ионов в паре $\text{K}^+ - \text{NH}_3^+$ и различие Na^+ и NH_3^+ способствуют изоморфному вхождению последнего в структуру калиевого полевого шпата и объясняют незначительное замещение в альбите.

Основные закономерности изменения сигнала ЭПР NH_3^+ в полевых шпатах показаны на рис. 71. Для этого определены средние значения интенсивности сигнала ЭПР (усл. ед.) образцов, отобранных из керна вертикальных скважин, т. е. характеризующие распределение NH_3^+ в полевых шпатах на вертикальном разрезе пегматитов. Содержание и характер распределения аммиака неодинаковы в пегматитовых телах, отличающихся степенью дифференциации, продуктивностью и минерализацией. В полнодифференцированных и продуктивных с точки зрения технического кварца пегматитовых телах установлены наиболее низкие и примерно одинаковые содержания NH_3^+ в калий-натриевых полевых шпатах, образовавшихся в магматическую стадию формирования пегматитов. Такие же средние содержания, но с несколько большей дисперсией, свойственны микроклин-пертитам из пегматоидной и полевошпатовой зон. На фоне этих относительно равных содержаний резко выделяются повышенные концентрации NH_3^+ в микроклинах из зоны выщелачивания и занорышевой области (рис. 71, зона Va). Образование в полнодифференцированных пегматитах контрастных по содержанию NH_3^+ полевых шпатов происходило в послейнверсионный (после $\alpha - \beta$ перехода кварца) период их формирования и совершалось из растворов, обогащенных аммиаком или его производными. Природа этого обогащения точно не известна.

При переходе от полнодифференцированного продуктивного пегматита к подобному телу (рис. 71, кривая 2), но небольшого размера и слабой продуктивности, наблюдается четкая тенденция к увеличению NH_3^+ в зонах II—IV. В зоне V этого пегматита микроклин не обнаружен. Подобная закономерность, но с более интенсивным обогащением NH_3^+ микроклин-пертита полевошпатовой зоны IV и с более высоким общим содержанием, характерна для неполнодифференцированных непродуктивных пегматитов. Высокие содержания NH_3^+ свойственны также микроклин-пертитам из пегматита, отличающегося наличием большого количества топаза (рис. 71, кривая 5). В результате отметим следующее:

1. В полевых шпатах, образовавшихся в доинверсионный период, содержание NH_3^+ возрастает при переходе от полнодифференцирован-

ных продуктивных к неполнодифференцированным непродуктивным пегматитам.

2. Полевые шпаты топазоносных пегматитов по содержанию аммиака ближе к полевым шпатам неполнодифференцированных пегматитов.

3. Преобразование полевых шпатов (метасоматоз и перекристаллизация) сопровождалось частичным или полным выносом аммиака из решетки полевых шпатов.

4. В послейнверсионный период развития пегматитов наиболее высокие концентрации NH_3^+ связаны с микроклином, образовавшимся из раствора (пневматолитово-гидротермальная стадия) в условиях свободного роста.

Включения органического вещества. Диагностика и распределение органического вещества в описываемых полевых шпатах камерных пегматитов и вмещающих их гранитов основаны на результатах исследования методом ЭПР [7]. Аналогичный спектр и такую же зависимость от температуры имеют сложные органические вещества с развитой сеткой сопряженных связей. Проведенные исследования показали различное содержание органического вещества в полевых шпатах гранитов и пегматитов. Особенно большие колебания присущи пегматитам.

В калий-натриевых полевых шпатах гранитов γ_1 [7], удаленных от пегматитов, рассматриваемая линия ЭПР не фиксируется, а в аналогичных минералах гранитов γ_2 (пегматитоносных) ее интенсивность составляет 16—30 отн. ед. Приблизительно такую же интенсивность имеет линия в полевых шпатах из гранитов γ_2 , контактирующих с верхней частью пегматитов. В полевых шпатах метасоматически измененных гранитов под пегматитовыми телами отмечаются две тенденции изменения интенсивности линии: уменьшение до 0,5 отн. ед. под полнодифференцированными пегматитами и увеличение до 40 отн. ед. — под неполнодифференцированными.

Основные закономерности изменения интенсивности линии в неизмененных метасоматическими процессами калий-натриевых полевых шпатов пегматитов показаны на рис. 72. Характер распределения сигнала ЭПР в полевых шпатах полнодифференцированных продуктивных пегматитов (рис. 72, кривая 1), для которого наиболее существенно увеличение количества органического вещества при переходе от собственно магматических образований к постмагматическим, свидетельствует о тесной геохимической связи органического вещества с постмагматическими флюидами, выделившимися в процессе кристаллизации расплава. Под влиянием этих растворов магматический

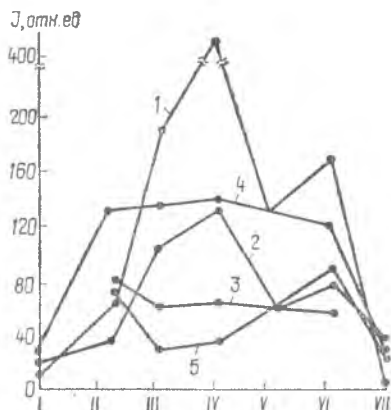


Рис. 72. Распределение интенсивности (I) линии ЭПР органического вещества в полевых шпатах из различных зон камерных пегматитов. Условные обозначения те же, что на рис. 71. Зона V соответствует зоне Vo

материал перекристаллизовывался и, возможно, синтезировались сложные углеводороды. Увеличение количества органического вещества в полевых шпатах полнодифференцированных пегматитов сопровождалось возрастанием концентрации углекислоты в растворах [147]. Иное распределение интенсивности линии ЭПР характерно для полевых шпатов неполнодифференцированных (со слабым развитием или отсутствием зоны выщелачивания и занорыша) пегматитов. Оно отличается близким и характерным для каждого пегматита уровнем значений по всему вертикальному разрезу пегматитов (рис. 72, кривые 2, 3). Топазоносные пегматиты (рис. 72, кривая 5) характеризуются уменьшением интенсивности линии при переходе от внешних зон к внутренним.

Замещение калий-натриевых полевых шпатов альбитом (альбитизация) привело к резкому уменьшению содержания органического вещества (прогиб на кривых 1, 2). В связи с этим в полнодифференцированных пегматитах, претерпевших интенсивное метасоматическое преобразование, наряду с полевыми шпатами, отличающимися высокими (до 450 отн. ед.), только им свойственными значениями интенсивностей линий ЭПР, часто встречаются измененные полевые шпаты с низкими значениями интенсивности (5 — 20 отн. ед.). При переходе к менее дифференцированным пегматитам этот контраст уменьшается. В процессе метасоматоза органическое вещество, экстрагированное из включений, фиксировалось в минералах, которые образовались позже, или выносилось за пределы пегматита. В этой связи интересны находки [147, 222] поздних минералов (опал, кварц регенерации) с включениями органического вещества. Поведение спектра ЭПР органического вещества полевых шпатов при пиролизе аналогично его поведению в черном опале описываемых пегматитов. Это свидетельствует о сходстве органического вещества опала и полевых шпатов камерных пегматитов. Однако количество органического вещества в черном опале значительно выше (достигает 3,9%), чем в полевых шпатах.

В неполнодифференцированных пегматитах со слабо проявленными постмагматическими процессами количество органического вещества находится на уровне содержания его в магматических полевых шпатах. Уменьшение содержания органического вещества в топазоносном пегматите, вероятно, связано с изначальной геохимической специализацией расплава — высокой активностью фтора и пониженной углекислотностью.

Таким образом, количество и распределение органического вещества в полевых шпатах камерных пегматитов и вмещающих гранитов являются их типоморфным признаком, позволяющим судить о степени постмагматической переработки пегматитов, а также о пегматитовости гранитов и продуктивности пегматитов. Типоморфные значения имеют также газово-жидкие и твердые включения в полевых шпатах [414].

Признаки метасоматического способа роста «крапленников» в гранитах (на примере гранитов Криворожского бассейна). Установление способа роста минералов имеет принципиальное значение для реше-

ния проблемы генезиса пород. Еще не так давно вопрос о времени и способе роста кристаллов и зерен в породах решался преимущественно на основе их морфологических соотношений (идиоморфизма). С этой точки зрения вкрапленники минералов обычно рассматривались петрографами как наиболее ранние выделения из расплава. Однако минералогами и кристаллографами, особенно В. Д. Никитиным [272], было показано, что подобные выделения (вкрапленники) могут иметь и метасоматическое происхождение. В представлениях о метасоматическом происхождении гранитов рассматриваемые объекты объяснялись, естественно, с позиций метасоматоза. В настоящее время по этому поводу существует разнообразная информация — приводятся данные как в пользу метасоматического способа роста порфировых вкрапленников, так и свободной кристаллизации из расплава. Наиболее детально, но преимущественно в петрографическом аспекте, эта проблема рассмотрена в статьях М. Б. Бородаевской [36], Ю. Б. Марина [243] и в книге Г. Б. Ферштатера и Н. С. Бородиной [414].

Попробуем на примере гранитов демуринского и токовского типов Криворожского бассейна выявить типоморфные признаки метасоматического происхождения порфировидных выделений полевых шпатов. Почему именно эти граниты привлекли наше внимание? Потому что они порфировидные, и по петрографическим данным [425] было высказано сомнение в их магматическом происхождении. Детальная минералогическая характеристика полевых шпатов Криворожского бассейна приведена в нашей работе [215]. Здесь мы приведем только данные, необходимые (наиболее информативные) для настоящего рассмотрения и касающиеся в основном полевых шпатов гранитов из карьеров Савро (демуринский тип) и Ток (токовский тип). Для сравнения приведем также некоторые сведения о полевых шпатах этого же района, не содержащих признаков метасоматического роста (чарнокиты и кварцевые монцониты). По химическому составу щелочные

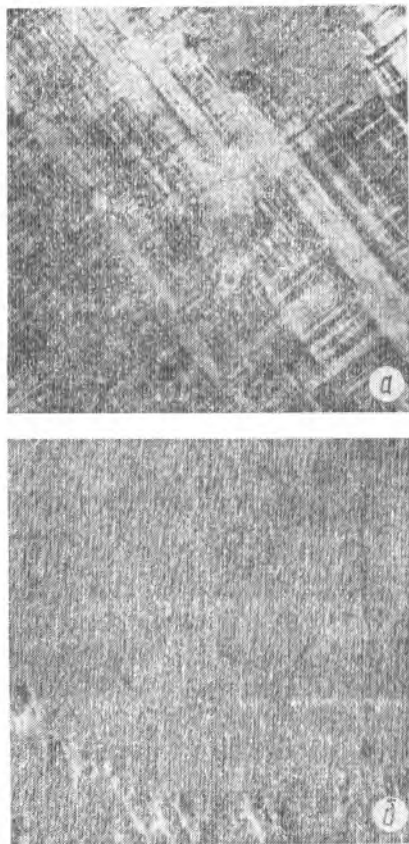


Рис. 73. Решетчатое и криптопертитовое строение вкрапленников полевых шпатов в гранитах:

a — микроклин из порфировидного гранита (карьер Савро, с анализатором, ув. 40);
б — промежуточный ортоклаз из зеленовато-серого чарнокита (карьер в южной части с. Ивановки, с анализатором, ув. 45)

полевые шпаты гранитов Кривбасса делятся на две группы: существенно калиевые, в том числе порфиновые вкрапленники в гранитах демуринского и токовского типа; калий-натриевые из разных гранитов, в том числе порфиновые вкрапленники в чарнокитах и кварцевых монцонитах.

В гранитах демуринского типа порфиновые вкрапленники представлены микроклином, образующим крупные зерна овальной формы (до 3 см в поперечнике) с неровной поверхностью, в результате чего граница контакта с основной массой породы имеет извилистую форму. На вкрапленниках не встречены плоские грани, обычные для магматических кристаллов щелочных полевых шпатов из эффузивных пород [223]. Аналогичные выделения в токовских гранитах нередко содержат реликты зерен плагиоклаза, кварца, биотита. Под микроскопом в тех и других установлена четкая микроклиновая решетка (рис. 73, а) без следов наложенных изменений. Порфировидные вкрапленники калий-натриевых полевых шпатов чарнокитов и монцонитов отличаются крипторешетчатым строением или локально проявленной микроклиновой решеткой (рис. 73, б).

По структурно-оптическим (как и химическим) особенностям описываемые полевые шпаты также делятся на две группы:

1. Максимальный микроклин демуринских и токовских гранитов: — $(2V) = 80-88^\circ$; $\angle Ng \perp (010) = 20-24^\circ$; θ (индекс ИК-упорядоченности) = 1,2—1,3; $\Delta\rho = 0,93-0,98$; молекулярное содержание альбитового минала $\leq 10\%$.

2. Промежуточный ортоклаз чарнокитов и монцонитов: — $(2V) = 64-70^\circ$; $\angle Ng \perp (010) = 4-10^\circ$; $\theta = 0,7-0,8$; $\Delta\rho = 0-0,4$; молекулярное содержание альбитового минала $\sim 30\%$.

Указанные полевые шпаты различаются и по термолюминесцентным свойствам, особенно в низкотемпературной ($180-200^\circ\text{C}$) области [215]: интенсивность ТЛ образцов первой группы (в природном состоянии и облученных рентгеновскими лучами после высвечивания) соответственно составляет 20—400 и 660—1800 отн. ед., второй группы — 200—1200 и 2800—9500 отн. ед. Эти данные хорошо коррелируют со степенью упорядоченности структуры полевых шпатов, в значительной мере ответственной за их ТЛ [309]. Оптическое и кристаллографическое исследования вкрапленников позволили установить в них слабое развитие пирамид роста, преобладающих в высокотемпературных разновидностях полевых шпатов (см. выше). Кроме того, в пластинках из порфировых зерен демуринских гранитов обнаружены первичные газово-жидкие включения, расположенные в зонах роста пирамид (110) (?). К сожалению, маленькие размеры включений ($< 0,0$ н мм) и слабая прозрачность пластинок не позволили провести их гомогенизацию.

Попытаемся установить связь химико-структурных и других особенностей вкрапленников с условиями их роста. Для этого рассмотрим взаимоисключающие гипотезы: 1) порфировидные выделения — продукт ранней кристаллизации расплава и 2) порфировидные выделения — метасоматические образования. Согласно экспериментальным данным [81, 358] и нашим наблюдениям по устойчивости структурных

форм калиевых полевых шпатов, микроклин устойчив ниже температуры 500 °С, т. е. значительно ниже, чем солидус любой гранитной системы. Вместе с тем из данных термобарогеохимии известно, что температура гомогенизации даже самых низкотемпературных расплавных включений заметно выше 500 °С. Из этого следует, что максимальный микроклин порфировых выделений не мог выкристаллизоваться из расплава. Можно допустить, что калиевый полевой шпат вкрапленников упорядочился до максимального микроклина в твердом состоянии под влиянием летучих компонентов. В этом случае должны были проявиться: 1) следы воздействия летучих компонентов (например, минералы, содержащие в своем составе летучие компоненты), как это наблюдается в таких ситуациях, 2) какие-нибудь реликты неупорядоченной структуры, учитывая замедленные скорости перехода ортоклаза в микроклин. Однако подобные признаки нами не обнаружены. Не установлен в описываемых вкрапленниках и такой признак магматической кристаллизации, как зональное строение — смена менее структурно упорядоченных форм (и соответствующих свойств) более упорядоченными при переходе от центральных зон к периферическим. Приведенное сопоставление, петрографические наблюдения и наличие первичных газовой-жидких включений в описываемых вкрапленниках дают основание отвергнуть предположение об их магматическом происхождении и принять гипотезу о метасоматическом способе роста в условиях воздействия калийсодержащих растворов. Здесь уместно привести высказывание Ю. Ир. Половинкиной [316] о том, что характерным примером калиевого метасоматоза в пределах Украинского щита является образование в породах, контактирующих с порфировидными гранитами, полевых шпатов, подобных полевым шпатам этих гранитов.

Таким образом, типоморфные признаки метасоматического происхождения порфировидных вкрапленников в гранитах следующие:

1. Высокая (близкая к максимальной или максимальная) степень упорядоченности структуры (при условии, что есть доказательства первичности такого структурного состояния, т. е. возникновение во время роста, а не приобретение после кристаллизации) и связанное с ней четкое решетчатое строение.

2. Существенно калиевый состав вкрапленников.

3. Отсутствие плоского ограничения и пирамид роста высокотемпературных разновидностей, а также наличие границ зерен.

4. Пониженная интенсивность ТЛ в низкотемпературной области.

5. Наличие первичных газовой-жидких включений минералообразующей среды и твердых включений (реликтов других минералов).

Отметим также, что степень надежности информации возрастает, если для реконструкции генезиса используются не один-два, а все признаки, поскольку отдельно взятые, особенно второй и третий, могут быть конвергентными.

Приведенный комплекс признаков не свойствен порфировидным вкрапленникам из чарнокитов, кварцевых молчонитов и некоторых других гранитов Кривбасса [215] и характерен для порфировидных вкрапленников из гранитов малых интрузий Приазовья (Каменные Могила, Екатериновка), лезниковского типа и Суцано-Пержанской

тектонической зоны. Метасоматическое происхождение полевого шпата в данном случае тесно связано с редкометальной минерализацией пород и поэтому представляет практический интерес.

Типоморфные признаки полевых шпатов из метасоматических зон с редкометальной минерализацией. Исследование термолуминесцентных свойств щелочных полевых шпатов из гранитоидных пород

Украинского щита показало [401], что интенсивность их ТЛ колеблется в пределах 30—3000 усл. ед., закономерно уменьшаясь при переходе от гранитоидов гранулитовой фации к амфиболитовой и далее к интрузивным платформенным гранитоидам и апогранитам. Из образцов

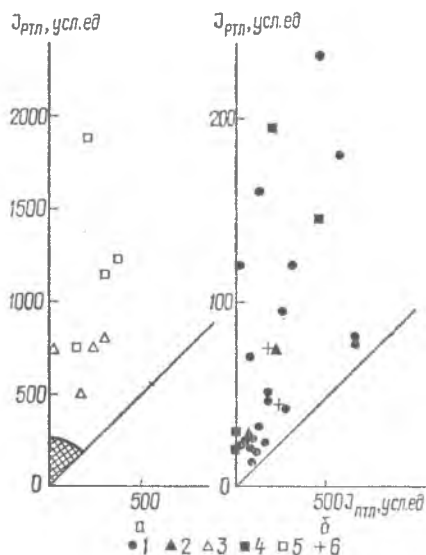


Рис. 74. Термолуминесцентные свойства щелочных полевых шпатов Украинского щита, отличающихся резко пониженным свечением [330]:

а — общий вид; б — фрагмент (штриховка) в увеличенном масштабе; 1 — редкометальные апограниты и метасоматиты; 2 — пегматитовые жилы и граниты, находящиеся в железисто-кремнистой толще, с редкометальным оруденением; 3 — то же, но вдали от оруденения; 4 — метасоматические выделения в мигматитах, ортотектитах и милонитах (зоны оруденения); 5 — то же, но вдали от оруденения; 6 — зоны молодой калишпатизации; $I_{ТЛ}$ — интенсивность природной ТЛ, $J_{ТЛ}$ — рентгеновской ТЛ, усл. ед.

с низкими значениями интенсивностей ТЛ представляют интерес полевые шпаты с минимальной интенсивностью, которые независимо от их территориальной принадлежности оказались в той или иной степени связанными, как правило, с редкометальной минерализацией. В одних участках щита они являются главными породообразующими минералами в редкометальных апогранитах и редкометальных полевошпатовых метасоматитах (пертозитах), в других — отмечаются в пегматитовых жилах и гранитоидных массивах, секущих железисто-кремнистые образования, в третьих — приурочены к метасоматическим выделениям в мигматитах, ортотектитах и милонитах в зонах редкометальной минерализации. В первом случае полевой шпат представлен максимальным нерешетчатым микроклин-пертитом с $2V = 74 - 90^\circ$ и $\Delta\rho = 0,88 - 0,91$. Полевой шпат из пегматитов и гранитоидов, секущих железистые кварциты и сланцы в районе редкометальной минерализации, также является максимальным микроклином с $\Delta\rho = 0,80 - 0,95$. Однако двойниковая решетка здесь выражена четко, а пертитовые вросстки альбита встречаются редко и в небольшом количестве. Описываемый полевой шпат представлен существенно калиевой разновидностью: более 90% $K[AlSi_3O_8]$, около 2% $Na[AlSi_3O_8]$ и 4—7% $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Калиевый полевой шпат в мигматитах, ортотектитах и милонитах, повсеместно замещающий плагиоклаз и содержащий реликты его зерен, представлен максимальным слабо сдвойникованным

Т а б л и ц а 8. Основные типоморфные признаки щелочных полевых шпатов

Признак	Его типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Морфология кристаллов	В рапакививидных гранитах и связанных с ними камерных пегматитах морфология кристаллов <i>калий-натриевых полевых шпатов</i> отражает следующее: а) преобладание пирамид роста $\{201\}$, $\{010\}$ и $\{001\}$, псевдотетрагональный (брусковидный) облик (габитусные формы $\{010\}$ и $\{001\}$), вытянутость по $[100]$ — высокая температура образования, быстрая кристаллизация; б) столбчатый облик (габитусные грани $\{110\}$ и $\{010\}$), вытянутость по $[001]$ — средняя температура, роль калия снижается, а кремния возрастает; в) адуляровидный (габитусные грани $\{110\}$ и $\{101\}$) изометричный облик — низкая температура кристаллизации, повышенная роль кремнезема в растворах. Морфология кристаллов <i>альбита</i> отражает в основном рН среды: а) толсто-табличные кристаллы с габитусными гранями $\{010\}$, $\{001\}$ и $\{201\}$ — слабокислая среда, появление граней $\{101\}$, а затем небольших $\{110\}$ и $\{1\bar{1}0\}$ соответствует некоторому увеличению рН; б) кристаллы, вытянутые по зоне (010): : $\{101\}$ — слабощелочная среда; в) тонкопластинчатые кристаллы (клевеландит) — щелочная среда; г) увеличение роли карлсбадских двойников и уменьшение альбитовых — повышение рН и активности натрия, понижение температуры. Зональное строение вкрапленников (смена от центра к периферии менее упорядоченных зон более упорядоченными) — кристаллизация из магматического расплава и понижение температуры. Эпитаксическая природа кварц-полевошпатовых сростаний, индукционное соотношение минералов и наличие расплавных включений — кристаллизация из расплава	—
Решетчатое двойникование и пертиты	Четкое решетчатое двойникование микроклина, веретенообразная форма индивидов и их одинаковые размеры в совокупности с пертитами распада —	В высокопродуктивных камерных пегматитах преобладают сегрегационные пертиты, в непро-

Признак	Его типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Решетчатое двойникование и пертиты	возможный признак кристаллизации из расплава с повышенным содержанием летучих компонентов. Морфологическое разнообразие индивидов микроклиновой решетки, их неодинаковые размеры в совокупности с сегрегационными пертитами — постмагматическая перекристаллизация. Отсутствие решетчатого двойникования в упорядоченном микроклине — возможное следствие влияния дислокационных преобразований	дуктивных — пертиты распада и сегрегационные
Состав	Содержание натрия в калиевой фазе двуполевошпатовых парагенезисов (изверженные породы) — <i>PT</i> -условия (термометр Барта с уточнениями). Рост относительно чистых калиевого полевого шпата и альбита — кристаллизация из растворов, метасоматоз; K/Rb -отношение (пегматиты, граниты) — степень дифференциации пород (обратная зависимость); Na/Rb -отношение — степень метасоматического преобразования пород (обратная зависимость); Na/Li -отношение (альбит) — понижение температуры и pH. При переходе от глубинных гранитоидов к гипабиссальным K/Rb -и Ba/Sr -отношения уменьшаются. Дифференциация гранитных магм сопровождается повышением содержания Rb , Cs , Pb , Tl и др.	Величина K/Rb -отношения имеет тенденцию понижаться при переходе от нерудоносных объектов к рудоносным (полезные ископаемые, связанные с гранитами и пегматитами)
Структурное состояние	Высокая степень неупорядоченного распределения Si и Al (моноклинные модификации) — высокая температура, быстрая кристаллизация, низкое содержание летучих компонентов. Структурное состояние, свойственное ортоклазу, — конвергентный признак. Высокоупорядоченная модификация (микроклин) — проявление наложенных постмагматических процессов (перекристаллизация, метасоматоз), кристаллизация в гидротермальных условиях и на больших глубинах (медленная кристаллизация, абиссальная фация). Общая закономерность: санидин — эффузивные породы; ортоклаз — гипабиссальные граниты; низкий ортоклаз, промежуточный микроклин — мезабиссальные граниты; в метаморфическом комплексе: микроклин — зеленосланцевая фация; микроклин, ортоклаз — амфиболитовая; ортоклаз, санидин — гранулитовая	Участки и зоны с оруденением (пегматиты, метасоматиты) обычно содержат максимально упорядоченные полевые шпаты

Признак	Его типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Центр $Al-O-Al$	Встречается практически во всех полевых шпатах. Наиболее информативны концентрация центров (pH и T) и соотношение интенсивностей неэквивалентных положений центров $Al-O-Al$, коррелирующее (прямая зависимость) со степенью неупорядоченности в распределении Si и Al	—
Центр Ti^{3+} $(Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+})$	Наиболее характерен для высокотемпературных разупорядоченных разновидностей. Коррелирует (камерные пегматиты и граниты) с содержанием Ti^{3+} в сингенетичном кварце и практиче- ских отсутствует в образцах, претерпевших постмагматическую перекристаллизацию, в метакристаллах калиевого полевого шпата, метасоматическом альбите и гидротермальных кристаллах	—
Центр Pb^{+} $(Pb^{2+} + e \rightarrow Pb^{+})$	Обычно показатель наложенной калишпатизации или гидротермальной переработки полевых шпатов, в ходе которых происходило замещение $K^{+} \rightarrow Pb^{2+}$ (амазонит)	—
Примесный ион Fe_{IV}^{3+}	Его вхождению в структуру способствуют повышение температуры, pH (?), уменьшение содержания алюминия в среде минералообразования	—
Центр N^{2-}	Встречается совместно с NH_3^{+} (см. ниже). По предварительным данным — показатель глубинного происхождения магматических расплавов	—
Катион-радикал NH_3^{+}	Возможный показатель глубинного происхождения расплавов (граниты, пегматиты). Наиболее высокие концентрации свойственны калиевым полевым шпатам, возникшим в средах с повышенной активностью фтора (топазоносные пегматиты, сиениты, метасоматиты), из гранитоидных пород, не претерпевших постмагматической перекристаллизации, и микроклину (камерные пегматиты), образовавшемуся из раствора в условиях свободного роста	—

Признак	Его типоморфное значение	Возможное практическое значение *
Включения	Низкое содержание или отсутствие органического вещества (рапакививидные граниты, камерные пегматиты) — бедность исходного расплава летучими компонентами, в первую очередь CO_2 , слабое проявление постмагматического минералообразования; высокое содержание (пегматиты) — интенсивная перекристаллизация магматического материала с участием флюидов, содержащих повышенное количество углекислоты; резкий контраст содержаний — перекристаллизация и метасоматоз. Количество воды во включениях коррелирует с глубиной (обратная зависимость) и температурой кристаллизации. Количество газовой-жидких включений — скорость, температура (прямая зависимость) и глубинность (обратная) кристаллизации	Повышенное содержание органического вещества в полевошпатовой зоне камерных пегматитов — положительный признак их продуктивности
Термолюминесценция	Уменьшение интенсивности свечения (облученные рентгеновскими лучами образцы, предварительные данные) — понижение PT -параметров формирования гранитов (переход от гранулитовой фации к амфиболитовой и дальше к интрузивам платформенного типа и апогранитам). Минимальное свечение свойственно образцам из метасоматических зон	Минимальное свечение — поисковый признак зон интенсивного метасоматоза, перспективных на оруденение
Окраска	Амазонит — обычно наложенные процессы (завершающий этап метасоматических преобразований, связанных с постмагматической историей гранитных интрузий), воздействие растворов, обогащенных летучими компонентами, редкими и рассеянными элементами (Pb, Cs, Tl, Be и др.), восстановительная среда; авантюриновые полевые шпаты — окислительная среда, повышенное значение pH; лунный камень (иризирующие щелочные полевые шпаты) — повышенная температура, сохранение (после распада твердого раствора) в условиях низкого или умеренного влияния летучих, отсутствие постмагматических преобразований	—

* Тире означает отсутствие данных или их недостаточную информативность.

микроклином с $\Delta\rho = 0,8$. Пертитовые вроски альбита не характерны.

Данным полевым шпатам свойственны существенно микроклиновый состав и высокая степень рентгеновской триклинности¹⁷, что, как отмечалось выше, характерно для образцов метасоматического происхождения. Эта особенность описываемых полевых шпатов — возможно, одна из причин их слабой ТЛ [309]. Любопытно, что породы, подобные образованиям с «низкоинтенсивными» полевыми шпатами, но не вмещающие оруденение или удаленные от него, содержат полевые шпаты со значительно более высокой интенсивностью ТЛ.

Приведенные исследования показали, что описываемые полевые шпаты характеризуются сложной кривой термовысвечивания с максимумами при температуре 180 (резко преобладает по интенсивности), 240 и (или) 270 — 300 °С, крайне редки кривые ТЛ с одним максимумом при 180 °С (рис. 74). Для сравнения приведены данные изучения ТЛ щелочных полевых шпатов из зон молодой калишпатизации другого (значительно удаленного) региона. Близкое совпадение полученных результатов, а также полное отсутствие проб со слабой ТЛ среди щелочных полевых шпатов из гранитоидных комплексов щита, территориально и генетически не связанных с редкометальной минерализацией, дают возможность выделить своеобразный «термолюминесцентный тип» щелочного полевого шпата, имеющего резко пониженную интенсивность свечения. Общий вывод таков: ТЛ свойства описанных полевых шпатов являются типоморфным, а в практическом смысле поисковым признаком зон интенсивного щелочного метасоматоза, перспективных на редкометальное оруденение.

По аналогии с типоморфизмом кварца и слюд рассмотрение типоморфизма щелочных полевых шпатов закончим сводными данными (табл. 8), полученными в результате анализа литературного материала и исследований автора.

¹⁷ Среди полевых шпатов из зон калишпатизации в мигматитах, ортотектитах и милонитах встречаются единичные образцы микропертита с низкой степенью триклинности калишпатовой фазы ($\Delta\rho = 0 — 0,3$) и четко индивидуализированными фазами пертита. Подобные образцы описаны ранее из мезозойских гранитов Западного Забайкалья [331]. Слабая ТЛ этих минералов обусловлена, по-видимому, низким содержанием изоморфного натрия в калишпатовой фазе, так как с его концентрацией в полевом шпате связаны концентрация центров захвата и, следовательно, число центров ТЛ.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИПОМОРФИЗМА МИНЕРАЛОВ ПРИ РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ПРОИСХОЖДЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Любое изменение внешних условий минералообразующей среды отражается на ее продуктах и проявляется в соответствующем изменении индивидуальных особенностей минералов или (если активность среды сильно возросла или уменьшилась) появлении новых (исчезновении старых) минеральных видов и ассоциаций.

§ 9. Некоторые аспекты проблемы происхождения гранитов

Эта проблема дискутируется с момента зарождения геологии как науки. Неоднократно обращались исследователи и к вопросу о генезисе гранитов Украины, но преимущественно с геолого-петрографических позиций.

Происхождение гранитов — задача не только петрологическая. В ней, как ни в одной другой геологической проблеме, тесно переплетаются и взаимосвязаны тектонические, физико-химические, минералогические, геохимические, кристаллографические и другие аспекты порообразования.

Кардинальный вопрос происхождения гранитов — образовались они из магмы или метасоматическим путем — объективно решается по включениям расплавов в минералах гранитов [119]. С этой точки зрения гранитоиды Коростенского плутона кристаллизовались из расплава в интервале температур $\geq 830-600^\circ\text{C}$. Наиболее высокотемпературными являются рапакививидные граниты γ_1 , а наиболее низкотемпературными дайки литиево-фтористых (циннвальдитовых) гранитов и периферические зоны полнодифференцированных пегматитов. Эти данные и наличие раскристаллизованных включений расплавов в кварце из гранитов рапакиви других щитов [435], несмотря на существование принципиально иных мнений о происхождении этих пород [386], подтверждают известное представление Эскола о том, что, нет пожалуй, другой глубинной породы, магматичность которой была бы более очевидной, чем рапакиви.

В настоящее время в генезисе этих гранитов заслуживает внимания такой вопрос — являются граниты продуктом дифференциации основной магмы или образовались в результате расплавления кислых боковых

пород под действием основной магмы? По нашим данным (см. §§ 6, 7), типоморфные особенности порообразующих минералов — высокая железистость слюд, наличие в полевых шпатах катион-радикала NH_3^+ и центров N^{2-} (определение Н. Н. Багмута) и др. — согласуются с представлением В. С. Соболева о глубинном происхождении исходной магмы и крайне высокой степени ее дифференцированности. Таким образом, можно сделать вывод, что исходная магма Коростенского плутона имеет глубинное, возможно подкоровое, происхождение. Один из последних продуктов ее дифференциации — гранитная магма кристаллизовалась в гипабиссальных условиях.

Отсутствие расплавных включений не означает отрицания магматического происхождения гранитов. Включения как дефекты кристаллов легко уничтожаются в процессе постмагматического и метаморфогенного изменения гранитов. Признаки постмагматического преобразования (но в пределах сохранения породы в рамках гранита) гранитов наиболее отчетливо зафиксированы в минералах апогранитов (в понимании А. А. Беуса):

1. Зерна кварца претерпевают высокотемпературную грануляцию, которая доказывается групповым распределением энантиоморфных форм [468].

2. В процессе перекристаллизации-грануляции кварц теряет Al^- , Ti^{3+} и другие примесные (точечные) дефекты (вплоть до концентраций, не улавливаемых современными приборами), обогащается объемными дефектами (включениями), заполненными газово-жидкими растворами, уменьшает объемную массу, становится более пористым и проницаемым для последующих порций метасоматирующих растворов. Это одна из причин сопровождения апогранитов метасоматитами.

3. Фемические минералы претерпевают такие изменения: амфибол исчезает, а биотит (лепидомелан)-1М обогащается Al_{VI} , Li, переходя в истонит-сидерофиллит-1М, реже 2M_1 или в литиево-железистые слюды (см. § 7). Появляющийся мусковит имеет структуру 2M_1 (в отличие от более позднего мусковита-1М железистого из метасоматитов).

4. Порфириовидные вкрапленники калиевого полевого шпата «несут» признаки метакристаллов, а структурное состояние калиевой фазы всех выделений полевых шпатов отличаются высокой упорядоченностью распределения Si и Al (максимальный микроклин) и отражено в пониженной ТЛ образцов (см. § 8).

5. Состав включений соответствующих стадий преобразования гранитов изменяется по-разному. Статистически намечается тенденция увеличения отношения $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ с понижением температуры преобразования гранитов.

Граниты, содержащие минералы с такими признаками посткристаллизационного изменения, претерпели воздействие высокотемпературных флюидов, практически следствием которого может быть приобретение интрузией рудогенерирующей способности. В пределах Украинского щита подобные граниты известны в Приазовье (каменномогильский тип) и в северо-западной части щита (лезниковский и пержанский граниты).

В связи с ограниченным распространением расплавленных включений в минералах гранитов возникает необходимость поисков дополнительных (косвенных) признаков их магматического происхождения. Эти признаки следующие:

1. Структуры распада твердых растворов, для которых известны диаграммы состояния. Например, температура распада калий-натриевых полевых шпатов по экспериментальным данным оценивается в 660 — 715 °C [222]. Здесь очень важно отличать первичные структуры (пертиты) распада от морфологических подобных образований метасоматического (метаморфогенного) генезиса.

2. Структурное состояние и морфология кристаллов полевых шпатов (см. § 8).

3. Кристаллизация кварца первоначально в гексагональной сингонии (β-кварц). При этом не исключена возможность образования магматического α-кварца в низкотемпературных платформенных гранитах.

4. Дефектность структуры кварца. Магматический кварц, не претерпевший посткристаллизационного преобразования, характеризуется средними и высокими содержаниями примесных дефектов, в первую очередь Al — O⁻ и Ti⁺³ центров, и относительно невысокой дисперсией их содержаний в пределах изофациальных серий. Достоверным критерием магматичности гранитов является заметное повышение содержания Al — O⁻ центров в кварце краевых фаций, испытавших ассимиляцию основных пород (см. § 6).

5. Наличие высокотемпературных ассоциаций минералов, например с оливином.

Для выяснения условий гранитообразования следует учитывать и типоморфизм биотитов. Раннедокембрийские граниты Украинского щита, содержащие биотит-1М средней железистости, с генетической точки зрения интерпретируются следующим образом. Свое формирование они завершили в условиях, близких к амфиболитовой фации (см. рис. 50) и, по-видимому, геосинклинального режима развития земной коры (см. § 7). Судя по химико-структурным особенностям биотитов, в гранитах отсутствуют признаки дифференциации и полифазного развития, свойственные магматическим комплексам, которые формировались из расплава глубинного происхождения (как, например, в Коростенском плутоне). При этом обнаруживается, что значения железистости биотитов не выходят за пределы ее колебаний в петрографическом фоне гранитов [455], т. е. в метаморфическом комплексе. Указанные данные согласуются с представлением И. Б. Щербакова [455] об образовании раннедокембрийских гранитов на месте и за счет древней осадочно-метаморфической толщи (анатексис (?)).

Признаки метасоматического минералообразования в древних гранитах рассмотрены выше на примере гранитов демуринского и тожовского типов (см. § 8).

§ 10. Происхождение камерных пегматитов

Разнообразные аспекты происхождения камерных пегматитов рассматривались неоднократно многими исследователями [96, 146, 147, 220, 22 и др.]. Ниже обратимся к этому вопросу с позиций учения о типоморфизме минералов [58] и с учетом новых данных о геологии и минералогии пегматитов.

Отражение основных стадий образования камерных пегматитов Волены в типоморфизме их минералов.

Магматическая стадия:

1. Наличие затвердевших включений раскристаллизованного силикатного расплава в ихтиоглиптах и вкрапленниках кварца порфировидно-графических и графических агрегатов.

2. Эпитаксиальная природа кварц-полевошпатовых сростаний (графическая зона) и индукционные соотношения в них минералов.

3. Структурное состояние и другие особенности калиевого полевого шпата графической зоны: а) $Al_{T,o} \geq 0,90$; $Al_{T,m} = 0,04 \div 0,06$; $Al_{T,o} = Al_{T,m} = 0,01 \div 0,03$; $\Delta z = 0,88$ — полнодифференцированные пегматиты; б) $Al_{T,o} = 0,83 \div 0,88$; $Al_{T,m} = 0,05 \div 0,09$; $Al_{T,m} = Al_{T,o} = 0,03 \div 0,06$; $\Delta z = 0,77 \div 0,87$ — неполнодифференцированные пегматиты; в) микроклиновая решетка имеет четкий рисунок с двойниковыми индивидами веретенообразной формы.

4. Кристаллизация кварца графических зон изначально в гексагональной модификации.

5. Наследование кварцем графической зоны дефектов, в том числе ответственных за термолюминесценцию, магматического кварца вмещающих гранитов.

6. Пониженный и относительно ровный уровень содержания органического вещества и несколько повышенное количество NH_3^+ в полевых шпатах графической зоны.

7. Близость статистических параметров распространения редких щелочных элементов в минералах графической зоны и вмещающих гранитов.

Пневматолитовая стадия:

1. Отсутствие расплавленных включений в минералах, сменяющих графическую зону, и насыщенность их разнообразными газовой-жидкими включениями, наиболее ранние из которых гомогенизируются в газовую фазу.

2. Сложные морфологические соотношения кварца и полевых шпатов (индукционная штриховка отсутствует).

3. Близость (нивелировка) параметра с элементарной ячейки и содержания $Al - O^-$ центров в зернистом кварце внутренних зон, а также выравнивание структурно-оптических параметров полевых шпатов из этих зон в полнодифференцированных телах.

4. Микроклиновая решетка в перекристаллизованных зонах «размытая», а ее индивиды имеют неправильно-изометрическую форму и неодинаковые размеры.

5. Увеличение содержания органического вещества в полевых шпатах внутренних зон (особенно в полевошпатовой), коррелирующее с увеличением содержания углекислоты во включениях минералов.

6. Появление слюд (особенно протолитонита-3Т) и топаза-I.

7. Переход гексагональной модификации кварца в тригональную.

Автор сознает сложность интерпретации пневматолитового минералообразования, возможность проявления которого в природе оспаривается. Приведенные выше данные в комплексе наиболее удовлетворительно интерпретируются с позиции пневматолита, хотя каждый из этих признаков в отдельности конвергентен.

Гидротермальная стадия:

1. Наличие в минералах газово-жидких включений, гомогенизирующих в жидкую фазу.

2. Образование минералов преимущественно в форме кристаллов.

3. Обычно четкое зонально-секториальное строение индивидов кварца, флюорита, топаза, слюд и др.

4. Широкое развитие минералов с повышенным содержанием F, OH, CO₂ (слюды, топаз, флюорит, карбонаты и др.).

5. Морфологические соотношения минералов — индукционные и реакционные.

6. Максимальное развитие метасоматического альбита (зона выщелачивания).

7. Наличие индивидов со следами растворения (кварц, топаз, берилл) вплоть до образования отрицательных кристаллов (занорыши и зона выщелачивания), а также регенерированных кристаллов кварца.

Роль магматического минералообразования. Имеется довольно большое количество данных по геологии и минералогии пегматитов, подтверждающих или не противоречащих представлениям о начальной кристаллизации из расплава камерных пегматитов Волины, Казахстана и других районов [8, 147, 220, 222, 375]. Прямые доказательства магматической природы каких-либо зон рассматриваемых пегматитов — наличие первичных расплавленных включений в минералах и результаты исследований таких включений методом гомогенизации — до недавнего времени отсутствовали [146]. Выявление диагностических признаков и отработка методики исследования мельчайших включений раскристаллизованного расплава в кварце различных образований [9, 197, 434] позволили провести полные исследования и для пегматитов Волины [10].

Анализ температур гомогенизации расплавленных включений показывает (табл. 9), что их минимальные значения (620 — 640 °C) свойственны кварцу из графической зоны в топазоносных пегматитах подтипа 2Б¹⁸. Среди исследованных волинских пегматитов они характеризуются наиболее высоким (в период магматической кристаллизации) содержанием летучих и флюсующих компонентов (преимущественно фтора и лития). Графические агрегаты из нетопазоносных пегматитов этого же подтипа 2Б более высокотемпературные (до 700 — 730 °C).

¹⁸ Здесь и ниже символика пегматитов дана согласно классификации, приведенной в нашей работе [222].

Такие и более высокие значения (до 750 — 760 °С) температуры гомогенизации включений установлены для кварца графической зоны из небольших низкопродуктивных пегматитовых тел подтипа 2В и крупных неполнодифференцированных тел подтипа 1Г. Последние представляют собой так называемые сухие тела, магма которых на этапе маг-

Т а б л и ц а 9. Температуры гомогенизации раскристаллизованных включений силикатных расплавов в кварце внешних зон камерных пегматитов Волини

Подтип пегматитов	Тип занорыша по преобладающему минералу	Краткая характеристика образца	Температура гомогенизации, °С
2Б	Топазовый	Вкрапленники кварца в мелкозернистых графических агрегатах Мелкозернистые графические агрегаты Мелкозернистые графические агрегаты с вкрапленниками кварца	≈ 670 660—650 650—640
	Кварцевый	Крупнозернистые неяснографические агрегаты с переходами к скелетно-графическим Среднезернистые графические агрегаты Крупнозернистые графические агрегаты	630—620 730—710 700—660
2В	Кварцевый	Среднезернистые графические агрегаты	750—725
1Г		Графическая зона (вблизи контакта гранитов)	760—690
1Г	Занорыши отсутствуют То же » »	Среднезернистые графические агрегаты с вкрапленниками кварца Графическая зона Вкрапленники кварца в графических агрегатах	700—680 690—660 670 и выше

П р и м е ч а н и е. По гранитоидам получены следующие температуры гомогенизации расплавных включений в кварце: 830—810 °С — вмещающий неизменный биотит-амфиболовый рапакивидный гранит (образец отобран под пегматитовым телом из скважины на глубине 59,3 м); 610—600 °С — дайка аплитовидных гранитов с циннвальдитом (образец взят из коллекции О. В. Зинченко)

матической кристаллизации, вероятно, характеризовалась пониженным содержанием летучих.

Сравнительно высокие значения температуры гомогенизации расплавных включений в кварце из графической зоны не противоречат полученным ранее температурам гомогенизации солевых и газово-жидких включений в кварце, топазе и берилле из пегматитов Волини [95, 146, 147] и согласуются с наличием в последних высокотемпературного «сотового» кварца.

Таким образом, графические агрегаты внешних зон камерных пегматитов Волини сформированы в самостоятельную магматическую стадию процесса пегматитообразования. Отметим, что температуры завершения магматической стадии пегматитообразования на Волини более высокие по сравнению с температурами образования флюоритоносных и некоторых других типов камерных пегматитов Казахстана и Восточного Забайкалья [9, 434]. В магматическую

стадию сложился также современный морфологический облик пегматитов. Дальнейшая их история определилась степенью проявления наложенных процессов, что обусловило наличие в пределах пегматитового поля серии тел с различной дифференциацией зон — от существенно графических и графико-пегматоидных (протопегматиты) до полнодифференцированных (камерные пегматиты). В первых структурно-химические характеристики полевых шпатов, слюд и кварца (см. § 6—8) изменяются практически линейно от периферии к центру тел. Распределение расплавных включений и отсутствие топаза, литиевых слюд и других типоморфных минералов постмагматической стадии [222] свидетельствуют о ведущей роли магматического этапа в формировании этих тел и незначительном проявлении постмагматического преобразования. В полнодифференцированных телах изменение свойств минералов во времени и пространстве подчинено более сложным закономерностям, отражая условия минералообразования, которые характеризуются ниже.

Роль перекристаллизации магматического материала. В полнодифференцированных пегматитах дискретное изменение характеристик минералов (при переходе от графической к внутренним зонам) нельзя объяснить с позиции фракционной кристаллизации [220]. Пегматоидная и блоковая зоны, сменяющие графическую, образуют с ней сложные заливообразные контакты и одновременно характеризуются неравномерным распределением кварца, отсутствием признаков совместного роста кварца и полевого шпата, присущих графическим агрегатам, наличием реликтов магматической графики и переполненностью минералов газовыми (при отсутствии расплавных) включениями. Кроме того, в них наблюдаются скачок $\text{Si} - \text{Al}$ упорядочения в полевых шпатах (см. рис. 70, в), нивелировка величины параметра c элементарной ячейки и содержания $\text{Al} - \text{O}^-$ центров в зернистом кварце внутренних зон (см. рис. 20), резкое изменение морфологии микроклиновой решетки и содержания в полевых шпатах органического вещества и примеси NH_3^+ (см. § 8). Эти факты согласуются с представлением о наложенных процессах перекристаллизации [222], в ходе которых графические агрегаты под влиянием флюидов укрупнялись, образуя пегматоидно-блоковые структуры и обособления мономинеральных кварцевой и полевошпатовой зон. Интенсивность перекристаллизации, которую можно оценивать по внутреннему строению пегматитов или степени изменения (метаморфизма) минералов, определяются [96] развитием свободного объема: величина последнего зависит в значительной мере от глубины становления интрузий. Сравнение с этой точки зрения минералов камерных пегматитов Волини и Корсунь-Новомиргородского плутона дает основание предположить, что вторые представляют собой более глубинные образования (на уровне современного среза).

Режим pH в процессе перекристаллизации пегматитов изменялся по-разному. В полнодифференцированных телах он обычно начинался с повышения (относительно pH заключительной стадии кристаллизации гранитов) кислотности и заканчивался (конец доинверсионного минералообразования) в условиях ее понижения.

Формирование пегматоидной и мономинеральных зон, судя по данным включений минералообразующей среды [8, 147 и др.] и внутреннего строения пегматитов, в основном закончилось в доинверсионное время. Флюиды, перекристаллизовавшие магматический материал, были внутрипегматитовыми, отделившимися в период магматической кристаллизации пегматитов¹⁹. Если бы они пришли извне, как полагают некоторые исследователи, то внутреннее строение пегматитов на вертикальном разрезе имело бы обратную по сравнению с наблюдающейся (рис. 64) зональность, а типоморфные особенности минералов должны были бы в большей мере или совсем потерять черты наследственности пегматитовой среды.

Минералообразование в полостях свободного роста. Основная масса кристаллов кварца и других минералов образовалась в послейнверсионный ($\leq 600^\circ \text{C}$) период, верхняя граница которого фиксируется сотовой трещиноватостью (см. § 6) кварца ($\alpha - \beta$ переход). Нижняя граница ($\sim 100^\circ \text{C}$) кристаллообразования в занорышах «отбивается» образованием аметиста, оксидов и гидроксидов железа. Минералы в занорышах кристаллизовались из газовых, кипящих и жидких растворов. Понижение температуры в этом интервале нарушалось (по крайней мере дважды) кратковременными подъемами [63].

Скачкообразное изменение физико-химических условий в процессе формирования занорышей — характерная черта рассматриваемого периода образования камерных пегматитов. Оно зафиксировано в структурном состоянии слюд (см. § 7), полевых шпатов (см. § 8), анатомии индивидов, распределении примесей и свойствах кварца (см. § 6). По включениям [147], дефектности и физическим свойствам кварца (см. § 6) четко выделяются два кислотных периода (первый — инверсия кварца, второй — после кристаллизации основной массы дымчатых кристаллов кварца) минералообразования, разделенных щелочным периодом, когда растут горный хрусталь и дымчатые разновидности, представляющие наибольший интерес с практической точки зрения (пьезосырье). О масштабности проявления различающихся по щелочности периодов минералообразования можно судить по соотношению объемов минералов-рН-метров — слюд, мориона, топаза, берилла, альбита, флюорита [222] и соотношению величины показателя $D_{\text{OH}}(L-H/L)$ с температурой кристаллизации кварца (см. § 6). В пределах Волынского пегматитового поля щелочной период проявился неравномерно: интенсивно в центральной части и слабее на севере и юге. Слабо он проявлен также в пегматитах Корсунь-Новомиргородского плутона. Главную причину неодинакового проявления щелочного периода кристаллообразования в камерных пегматитах мы видим в различной глубине становления пегматитов (при прочих равных условиях). Чем она больше, тем меньше приращение свободного объема пегматитов и тем слабее выражен кислотный период (переход $\alpha - \beta$ кварца), масштабность развития которого

¹⁹ О возможности выделения флюидов в магматический этап свидетельствуют наблюдения над гомогенизацией расплавных включений — вскипание магматического пегматитообразующего расплава [10].

предопределяет, как и в гранитах, интенсивность проявления главного щелочного периода минералообразования.

Роль процессов растворения и метасоматоза. Метасоматический способ образования минералов присущ всему постагматическому процессу формирования пегматитов. Наиболее интенсивен метасоматоз в подзанорышевой области (зоне выщелачивания) и подстилающих гранитах [284]. Благодаря наличию открытой и неравновесной системы в подзанорышевой области растворы взаимодействовали с ранее возникшими графико-пегматоидными породами. Их преобразование начиналось с растворения кварца и выноса кремнезема. Это ведущий процесс начальной стадии формирования зоны выщелачивания. В одних случаях он сопровождался альбитизацией микроклина, в других таковой не происходило. Встречаются также породы, в которых микроклин замещен альбитом, а кварцевые вроски слабо затронуты растворением [222]. Наличие под занорышем выщелоченных бескварцевых пород и соответствие температуры выщелачивания кварца температуре кристаллизации максимального количества дымчатых кристаллов кварца в занорышах — вероятное следствие того, что источником для отложения кристаллов кварца в занорышах служил частично кремнезем, вынесенный в растворенном виде из пород подзанорышевой области. Часть выделений альбита (толстотаблитчатые кристаллы) образовалась из слабокислых, обогащенных CO_2 растворов. Однако формирование зоны выщелачивания связано в основном с воздействием щелочных растворов, вызвавших растворение кварца, вынос кремнезема и альбитизацию микроклина. Последняя наиболее интенсивно протекала в интервале температур 300—400 °C. В дальнейшем реакция растворов сменилась через нейтральную на кислую. В эту стадию образование минералов совершалось путем свободного роста в пустотах (слюды, сидерит, флюорит, молибденит, рутил) и метасоматического замещения более ранних минералов [222]. Следовательно, в камерных пегматитах (и только в них среди гранитных пегматитов) благодаря процессам растворения и замещения (частично свободного роста минералов) сформировалась своеобразная зона выщелачивания [284]. Ее объем обычно находится в зависимости, близкой к прямой, от общей массы кристаллов кварца в занорыше.

**§ 11. О происхождении гидротермальных жил
и гидротермально-метасоматических образований
(на примере жил Донбасса, метасоматитов
Криворожья и северо-западной части
Украинского щита)**

Проблеме происхождения кварцевых и кварц-сульфидных жил посвящено огромное количество разноплановых работ [18, 19, 42, 54, 119, 156, 225 и др.]. Имеется даже специальное историческое исследование [365]. Однако эта проблема, как и прежде, остается дискуссионной. Вероятно, наиболее существенные достижения в ней достигнуты благодаря геохимическим исследованиям, в частнос-

ти изотопным. Минералогические исследования в рассматриваемом направлении отстают. Совершенно очевидно, что для установления генезиса гидротермальных кварцевых и кварц-сульфидных жил в первую очередь следует использовать данные по типоморфизму наиболее распространенного в них минерала — кварца. Такая попытка была предпринята В. В. Букановым [41, 42] на основе главным образом анализа морфологии кристаллов кварца. В кварцевых жилах Приполярного Урала он выделил три генетических типа — уральский, алданский и альпийский. Нами для этой цели привлекается более широкий спектр данных по типоморфизму кварца, которые частично наряду с общегеологическими данными уже излагались [199, 217, 223, 285 и др].

Рассмотрение жил Донбасса с точки зрения постмагматической гипотезы предполагает формирование кварцевой минерализации в позднещелочную стадию дифференциации постмагматических растворов [181]. Обратимся к фактам. По данным изучения включений кристаллов кварца [223], величина pH колеблется от 8,0 до $8,9 \pm 0,2$, что, с учетом экспериментов [423], свидетельствует о среде, близкой к нейтральной или даже кислой. Данные $pH_{отн.ед.} = \frac{Si^{4+} \leftarrow Al^{3+} + R^{+}}{Si^{4+} \leftarrow Al^{3+} + H^{+}}$ (см. § 2) для зональных кристаллов (см. рис. 9) показывают его увеличение от 20 до 150 при смене в процессе роста цитриновых зон дымчатыми. Можно полагать, что значения $pH_{отн.ед.}$ отражают начало роста кристаллов из растворов со слабокислой или нейтральной реакцией, которая в конце роста (темно-дымчатые зоны) сменилась щелочной. Такое представление согласуется с данными [223] солевого состава водных вытяжек включений (преобладание калия над натрием, наличие лития только в ранних минералообразующих растворах и уменьшение роли калия в более поздних), а также с данными ЭПР, ИК и оптической спектроскопии кристаллов (см. § 6): увеличение в этом направлении содержания $Al - O^{-}$ центров, щелочных центров окраски $Al - O^{-} - Na$ и уменьшение концентрации H^{+} . Сопоставление этих характеристик с имеющимися в нашем распоряжении аналогичными данными по кристаллам из ранних жил (уральский тип) Приполярного Урала, образование которых связывается с постмагматическим этапом становления Кожимского интрузивного комплекса [42], свидетельствует о различных тенденциях их изменения в процессе роста кристаллов, наиболее ярко отраженных в анатомии типичных кристаллов — дымчато-цитриновой зональности кристаллов кварца Урала [42] и «обратной» цитриново-дымчатой зональности кристаллов кварца Донбасса (см. рис. 9). Это побудило нас обобщить (рис. 75) данные по изменению в процессе роста кристаллов концентрации H^{+} — показательного признака направленности режима кислотности—щелочности водной кварцобразующей среды (см. § 6). Из анализа рис. 75 следует вывод: если кривая 2 соответствует изменению среды для жил постмагматического происхождения, то растворы, из которых образованы кристаллы кварца в жилах Донбасса, должны иметь иную природу или эти жилы являются апофизами более глубоких, не вскры-

тых жил, кристаллы которых образовались преимущественно в щелочных условиях. Второй вариант предполагает образование кристаллов изучавшихся нами жил в результате фильтрации постмагматических растворов, когда возникла опережающая волна кислотности, что в итоге должно было привести к созданию в пределах региона минералогической зональности, которая установлена в жилах, генетически связанных с интрузиями [157, 175, 421]. Нашими исследованиями и более ранними наблюдениями на данной территории ни вертикальной (до глубины 3 км), ни четкой горизонтальной зональности в распределении кристаллов кварца не установлено. Наблюдающиеся различия морфологии и дефектности кристаллов, а также физико-химических условий их образования, вытекающие из данных изучения включений, наиболее детально проведенного для Нагольного края [223], свидетельствуют не о регионально-зональном изменении условий образования кварца, а о влиянии локальных факторов.



Рис. 75. Обобщенная схема изменения концентрации H^+ (выражен через коэффициент поглощения ОН-полос на ИК-спектрах) в процессе роста кристаллов кварца:

1 — в камерных пегматитах (примерно в интервале $600-400^\circ C$); в гидротермальных жилах: 2 — предположительно постмагматического происхождения, 3 — Донецкого бассейна, 4 — возникших из углеводородной среды

Минералообразующие растворы на всех участках Нагольного края были обогащены углекислотой [149], но наиболее интенсивно на рудоносных (с сульфидной минерализацией) участках, где соотношение H_2O и CO_2 достигло 1 : 1. Основная масса кварца, а также, вероятно, сфалерита образовалась из водных растворов, содержащих 20—60% CO_2 . Эти растворы характеризуются областью полной смесимости H_2O и CO_2 , находящейся выше куполовидной поверхности существования двух фаз на РТХ-диаграмме $H_2O - CO_2$. Судя по стегогенизированным включениям, температура раствора в этот период минералообразования превышала $300^\circ C$, а давление было выше 60—70 МПа (600—700 атм) [223]. Постепенное падение температуры и более быстрое снижение давления (приоткрывание трещин (?)) привело к гетерогенизации раствора (при, вероятно, $T > 180^\circ C$). Предполагается, что гетерогенизация была кратковременной. В дальнейшем происходил рост мелких (в том числе игольчатых) кристаллов кварца, а также регенерировались обломки, образовывались плоские индивиды и кристаллы искаженных форм.

Внешняя форма рассматриваемых кристаллов из кварцевых жил более характерна для жил постмагматического происхождения, а кривые ТЛ жильного кварца и кристаллов — для жил альпийского типа (см. § 6). Существенное влияние вмещающих пород на формирование жил предполагается нами при кристаллизации минералов кварц-сульфидных жил Донбасса, которые залегают в каменноугольных породах глинистого облика. Взаимодействие раствора и глинистых пород вызывало повышение его щелочности, в результате чего произошел

Внешняя форма рассматриваемых кристаллов из кварцевых жил более характерна для жил постмагматического происхождения, а кривые ТЛ жильного кварца и кристаллов — для жил альпийского типа (см. § 6). Существенное влияние вмещающих пород на формирование жил предполагается нами при кристаллизации минералов кварц-сульфидных жил Донбасса, которые залегают в каменноугольных породах глинистого облика. Взаимодействие раствора и глинистых пород вызывало повышение его щелочности, в результате чего произошел

распад металлосодержащих комплексов и осадились сульфиды²⁰. В этих условиях росли кристаллы кварца, сорбиравшие примеси не выборочно (поочередно), а совместно (в соответствии с величиной рН). Они не приобрели зонального строения, что свидетельствует о стабильных условиях кристаллообразования. В итоге жильный кварц и кристаллы рудоносных жил, образовавшиеся в условиях относительно повышенной рН, более интенсивно, чем в кварцевых жилах (где значение рН вначале было ниже), насыщались щелочными примесными центрами, что отражено в их физических свойствах — ТЛ и окраске (см § 6). Эти свойства рекомендуются для использования в качестве критерия рудоносности жил. Смена незональных кристаллов кварца зональными дымчатыми или дымчато-цитриновыми свидетельствует о переходе рудного этапа минералообразования в безрудный.

По примесному составу пирамид роста кристаллов кварца и сопутствующего ему донбассита следует заметить, что ведущую роль играет литий — типичный элемент постмагматических образований кислых интрузий. Это также указывает на связь жил с магматическим очагом. Однако такие породы в районе распространения жил не установлены ни геофизическими, ни прямыми методами [223]. Кроме того, общий минеральный состав описываемых жил существенно отличается от состава типичных жил альпийского типа [225].

Таким образом, имеющийся фактический материал по типоморфным особенностям кварца и общей минералогии свидетельствует о том, что жильные образования Донбасса не являются типичными гидротермальными жилами ни постмагматического, ни метаморфогенного происхождения. По общей истории формирования они наиболее близки к так называемым жилам гидротермально-альпийского типа [52, 225]. Согласно данным изотопного анализа состава кислорода кварца предполагается [190], что доля примесных метеорных вод в ювенильных в данной ситуации могла достигать 50%.

Генезис метасоматитов рассмотрим на примере образований К р и в б а с с а и П е р ж а н с к о г о р а й о н а (северо-западная часть Украинского щита). По поводу источника метасоматирующих растворов Кривбасса мнения исследователей разошлись. Одни [105, 153, 370] связывают метасоматические процессы в железисто-кремнистой толще с перемещением вещества под воздействием растворов, выделившихся при региональном метаморфизме пород, другие [115, 235, 353, и др.] считают, что щелочные растворы имели магматическое или метеоритно-ювенильное происхождение.

Генезис щелочных метасоматитов докембрия, в том числе и метасоматитов Криворожья, — сложная проблема современной петрологии, которая в существующих концепциях еще во многом противоречива. Ее однозначное решение требует комплексного подхода, в котором должны найти достойное место и минералогические исследования, прежде всего по типоморфизму минералов. В настоящее время мы еще далеки от намерения однозначно решать ключевые вопросы (источники

²⁰ Кристаллизация рудных минералов и ассоциирующего с ними кварца из растворов повышенной щелочности, вероятно, является общей закономерностью [238, 299].

растворов и вещества) генезиса рассматриваемых образований на основе типоморфизма минералов. Приведем только данные по типоморфным особенностям слюд и кварца метасоматитов, которые до сих пор не учитывались, но имеют, очевидно, принципиальное значение:

1. Наиболее существенная типоморфная особенность конституции тетраферрислюд (см. § 7) щелочных метасоматитов железисто-кремнистой формации — низкая глиноземистость, вплоть до полного замещения $Al_{IV} \leftarrow Fe_{IV}$, — отражает главную особенность состава вмещающих пород. Этот факт согласуется с мнением [279] о том, что метасоматические процессы, с которыми связано образование тетраферрислюд, совершались под действием дифференциального перемещения компонентов исходных пород без существенного привноса ювенильных компонентов.

2. После падения pH метасоматирующих растворов, способствовавшего переходу $Fe_{IV}^{3+} \rightarrow Fe_{VI}^{3+}$, на заключительной стадии преобразования пород возникает тетракремниевая слюда (селадонит), отражающая другую главную особенность состава вмещающих пород — высокую кремнеземистость.

3. Кварц метасоматических образований и вмещающих джеспилитов имеет некоторые общие черты дефектного строения, наиболее ярко проявленного в близости их кривых ТЛ и наличии признаков коллоидного происхождения. Последние отразились в морфологии и наличии по данным ИКС специфической воды (см. § 6). Эти данные свидетельствуют о «наследственном» приобретении кварцем метасоматитов особенностей более древнего кварца джеспилитов.

4. С юга и севера Кривбасса, где наиболее интенсивно развит щелочной метасоматоз, наблюдается закономерное уменьшение в метаморфической толще серицита-1Md (переходит в модификацию 2M₁), соответствующее увеличению степени метаморфизма пород с низов зеленосланцевой фации до эпидот-амфиболитовой [215]. Переход серицита-1Md в мусковит-2M₁ сопровождается выделением (см. § 7) относительно большого количества (не менее 500 л на 1000 т породы) межпакетной воды, обладающей особым структурным состоянием и высокой растворяющей способностью [33], т. е. такой химико-структурный (трансформационный) переход, который провоцируется повышением *PT*-параметров, является причиной генерации агрессивной метаморфогенной воды.

Приведенные данные наилучшим образом согласуются с гипотезой метаморфогенного происхождения щелочных метасоматитов Криворожья, предполагающей также повышение щелочности среды преобразования вследствие увеличения активности кислорода (см. § 2), выделяемого в результате перехода гематита в магнетит [183], чему способствовали повышение степени метаморфизма пород и тектоническая деятельность.

Рассмотрим генетические особенности редкометалльных метасоматитов северо-западной части Украинского щита [28, 72, 132 и др.]. Типоморфной особенностью минералов этого района является обогащенность их летучими компонентами, особенно фтором, и рядом ред-

ких и рассеянных элементов, что обычно трактуется как следствие постмагматического преобразования гранитов.

Для суждения о генезисе метасоматитов существенное значение имеет также следующее:

1. Концентрация $Al-O^-$ центров в жильном кварце метасоматической зоны в среднем соответствует содержанию кварца в измененных вмещающих гранитах (см. § 6). Кварц метасоматитов наследует и другие дефекты, свойственные более раннему порообразующему кварцу [71].

2. Включения в кварце всех зон (от апогранитов до поздних прожилковых выделений в метасоматитах), особенно в рудоносном, содержат CO_2 . По частоте встречаемости включений с CO_2 в разных генетических типах кварца можно предварительно оценить ее роль в процессе их образования. При кристаллизации порообразующего кварца пержанских гранитов роль CO_2 была незначительной. В составе минералообразующих растворов, из которых кристаллизовался жильный кварц, наряду с водой значительное место занимает CO_2 . При этом кварц из жил разного минерального состава и отличных генетических особенностей образовался при участии неодинаковых количеств CO_2 . Наименее обогащены CO_2 растворы, из которых кристаллизовался жильный кварц в гранитах и грейзенах. Значительную роль при формировании жильного кварца в метасоматических образованиях играла CO_2 , причем кварц рудных метасоматитов кристаллизовался из растворов, более богатых углекислотой, чем кварц безрудных метасоматитов [71].

3. Все включения в кварце из метасоматических образований зоны гомогенизировались в жидкую фазу. К ним относятся и включения в порообразующем кварце пержанских гранитов, которые гомогенизировались при температуре $420^\circ C$ в жидкую фазу, но с мгновенным уменьшением и исчезновением газовой фазы. В жильном кварце из биотит-микроклин-кварцевого безрудного метасоматита ранневулканические включения (наполнение 70%) гомогенизировались в жидкую фазу при температуре $490^\circ C$ (!). Это указывает на состав раствора, который не соответствовал составу простого солевого раствора. Гомогенизация всех ранневулканических включений в жидкую фазу свидетельствует о кристаллизации кварца метасоматитов из жидких растворов, которые при высоких температурах ($>400^\circ C$) были в состоянии, близком к критическому. В процессе термометрических исследований больше половины включений (как трехфазовых с CO_2 , так и двухфазовых) растрескивалось в момент гомогенизации или перед ним. Это дает некоторое представление о давлении в процессе кристаллизации кварца метасоматитов Суцано-Пержанской зоны, которое было не ниже $8 \div 9 \cdot 10^4$ кПа [71].

4. Среднее содержание редких элементов в метасоматитах остается на том же уровне, что и в пержанских гранитах, т. е. в первичном субстрате, по которому метасоматиты развиваются. В полной мере это относится и к литию — видообразующему элементу слюд, среднее содержание которого в метасоматитах и пержанских гранитах почти идентично, несмотря на значительные вариации в отдельных типах метасоматитов [132].

5. О перераспределении, а не привносе вещества извне, косвенно свидетельствует также постоянный железистый состав позднего мусковита-1М (см. § 7), унаследовавшего общую высокую железистость минералов пержанских гранитов.

6. Набор слюд зоны, эволюционирующих в пределах изоморфного ряда (слюда железистая — протолитонит — циннвальдит — лепидолит), является типоморфной ассоциацией, позволяющей уверенно диагностировать развитие (при полном наборе представителей ряда — весьма интенсивное) постмагматических (метасоматических) явлений в гранитах, которым обычно сопутствует редкометальная минерализация.

Принимая температуры гомогенизации исследованных ранневторичных включений в кварце за минимальные (без поправки на давление) температуры его кристаллизации и используя данные по фазовому составу включений, можно в определенной степени охарактеризовать условия образования разных генетических типов этого минерала из метасоматических образований. Породообразующий кварц пержанских гранитов, представленный несколькими генерациями, перекристаллизовался в температурном интервале $\geq 420\text{—}292^\circ\text{C}$. Жильный кварц кристаллизовался в интервале $300\text{—}180^\circ\text{C}$, причем наибольшее количество кварцевых жил образовалось при $230\text{—}280^\circ\text{C}$ (кварцевые жилы в рудных метасоматитах — при $210\text{—}180^\circ\text{C}$). Ранее [70] были получены два температурных интервала формирования жильного кварца в метасоматитах с аксессуарным гентгельвином — $200\text{—}250$ и $300\text{—}400^\circ\text{C}$. Менее характерны кварцевые жилы, формировавшиеся при $300\text{—}250^\circ\text{C}$. Полученная температура гомогенизации (490°C) ранневторичного включения в кварце из биотит-микроклин-кварцевого метасоматита, возможно, указывает (в комплексе с вышеприведенными данными) на специфические особенности генезиса метасоматитов: источником вещества рудных метасоматитов были граниты, изначально обогащенные Be, Li, Ta, TR и др. Высокотемпературные флюиды повышенной кислотности выщелачивали эти элементы из минералов гранитов, оставив в них следы перекристаллизации и метасоматоза (см. § 9). В дальнейшем, в основном в гидротермальную стадию, произошло (после повышения pH среды) образование (метасоматическим путем и отложением в трещинах) редкометальной минерализации. При этом поступление растворов снизу было не одноактным, а более сложным — на уже образованные метасоматиты или другие породы воздействовали новые порции высокотемпературных растворов, зафиксировавшихся в виде включений с аномально высокой температурой гомогенизации. Стокой интерпретацией согласуется и общегеологическая позиция метасоматитов — приуроченность к глыбовой зоне активизации платформенных образований ($1500\text{—}1000$ млн. лет). Все это позволяет предположить, что метасоматирующие растворы имели полигенный характер — поступали из глубинных зон и выделялись в процессе остывания гранитов. Смешивание растворов различной природы сыграло не последнюю роль в создании рудоносности интрузий. В предлагаемой гипотезе пути для проникновения ювенильных растворов и интрузий были одни и те же — зоны активизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Типоморфизм минералов — это их способность фиксировать условия среды минералообразования, которые отражены в образовании определенных минералов, их ассоциаций и (или) в индивидуальных особенностях минералов.

Для реконструкции процессов природного минералообразования первостепенное значение имеют типоморфные особенности минералов: 1) типоморфизм конституции; 2) типоморфизм включений; 3) типоморфизм облика, габитуса и анатомии кристаллов и зерен; 4) типоморфизм физических свойств.

Типоморфные особенности кварца — это комплекс различных данных, отражающих условия его образования. Среди них по информативности выделяются примесные и структурные дефекты, связанные с ними физические свойства (окраска и термолюминесценция), а также включения минералообразующей среды. В частности, $Al-O^-$ центры отражают рН кварцобразующей среды, содержание летучих компонентов (магматические системы), скорость и температуру кристаллизации. Перекристаллизация (грануляция) кварца сопровождается уменьшением концентрации точечных дефектов и увеличением количества объемных дефектов. Типоморфно-информативными в кварце являются также Ti^{3+} , $Fe-O^-$ центры, E -центры и другие дефекты.

Водородные дефекты кварца отражают в основном рН и температуру кристаллизации кварца в водных средах. Для кристаллов кварца, образовавшихся примерно в интервале температур 600—400 °С (камерные пегматиты), установлена обратно пропорциональная зависимость между величиной рН среды и количеством протонов, входящих в структуру. Зависимость концентрации протонов от температуры неодинакова в пегматитах, отличавшихся составом и содержанием летучих компонентов. Кристаллы и зернистые агрегаты кварца, образовавшиеся или преобразованные в неодинаковых условиях, содержат воду, различающуюся по агрегатному состоянию, химической связи со структурой кварца и другим характеристикам.

По внешней и внутренней морфологии кристаллов и зерен кварца можно качественно судить о температуре и режиме кристаллизации, степени пересыщения и щелочности — кислотности среды; по смене

окрасок морион — дымчатый кварц — цитрон — аметист, горный хрусталь судить о режиме рН растворов.

Широки возможности использования в типоморфном анализе термолюминесценции кварца, если известны модели центров захвата и излучения. По вариациям ее характеристик можно реконструировать агрегатное состояние среды минералообразования, степень метасоматического преобразования гранитов, режим кристаллизации и изменение кислотности — щелочности в процессе формирования пегматитов и гидротермальных метасоматитов. Термолюминесценция кварца — чувствительный признак наследственной передачи ответственных за свечение дефектов в ряду родственных образований: граниты — пегматиты, граниты — гидротермальные жилы и др. Так, кварц определенного типа камерных пегматитов наследует дефекты кварца из определенной фациальной разновидности гранитов, а кварц метасоматитов светится в зависимости от генетических особенностей пород, по которым они развиваются, и т. д.

Кристаллы кварца, выросшие в среде с высоким содержанием углеводов (по данным термобарогеохимии), отличаются скелетным строением, высокой прозрачностью и сильным блеском, интенсивным свечением при температуре около 280 °С, слабым проявлением или отсутствием поглощения в области колебаний гидроксильных групп, наличием первичных включений углеводородного состава и др. Анализ этих и других данных позволил заключить: наличие в кварце водородных дефектов является типоморфным признаком его образования из водосодержащих сред, а их отсутствие — из углеводородных кремнийсодержащих растворов.

Слюды в отличие от кварца принадлежат к наиболее изоморфным минералам земной коры. Поэтому в них на первое место выдвигается типоморфизм состава. В зависимости от геохимической роли Si, Al и Fe образуются алюмосиликатные (мусковит, парагонит, биотит, литиево-железистые слюды), феррисиликатные (тетраферридогипит, тетраферрибиотит), силикатные, или тетрасиликатные (тайниолит, селадонит, полилитнионит), слюды. Наиболее распространены и информативны алюмосиликатные слюды, устойчивые в широком интервале *PT*-условий земной коры. На основе их состава можно строить минералогические термометры, барометры, рН- и Eh-метры и другие типоморфные показатели. Так, в метаморфических комплексах при увеличении температуры состав мусковита приближается к идеальному, а структура изменяется по схеме политипного перехода: $1Md \rightarrow 1M \rightarrow 2M$. Дальнейшее повышение температуры способствует образованию мусковита с дефектными алюминиевыми полиэдрами (переход $Al_{VI} \rightarrow Al_V$), которые указывают на условия, соответствующие верхней границе устойчивости этого минерала (~600 °С). Основные типоморфные признаки магнезиально-железистых слюд — железистость, глиноземистость и титанистость, отражают происхождение расплавов, тектоническое положение гранитов, степень дифференцированности магм, составов и рН среды, температуру кристаллизации, метасоматическое преобразование гранитов.

Литиево-железистые слюды — индикаторы прежде всего условий

минералообразующей среды с повышенными содержаниями редких, рассеянных элементов и летучих компонентов (пегматиты, граниты, метасоматиты). Поэтому с практической точки зрения они очень важны. Вариации их состава и структуры позволяют реконструировать режим и скорость кристаллизации, геохимическую специализацию растворов, степень проявления постмагматического минералообразования в гранитах и пегматитах.

Тетраферрисиликатные и тетрасиликатные слюды — относительно редкие минералы. Они свидетельствуют о специфических условиях минералообразования с низкой активностью или отсутствием алюминия.

Структурные особенности слюд (политипизм, распределение ионов по неэквивалентным позициям) отражают температуру, давление, степень пересыщения и рН среды, стабильность условий и способ роста. Из физических свойств слюд наиболее информативны окраска, плеохроизм и рефракция.

Типоморфизм щелочных полевых шпатов базируется прежде всего на способности их структуры (упорядочивающиеся серии), состава (изоморфизм K, Na, Ca, Li, Rb, Ba, Cs, Sr) и морфологии изменяться в зависимости от условий роста и посткристаллизационного существования.

По химическому составу полевых шпатов можно ориентировочно установить температуру их кристаллизации, степень дифференциации пегматитов и метасоматического преобразования гранитов, примерную глубину кристаллизации. Типоморфизм их структуры — это прежде всего признаки термической истории, способа роста, роли летучих компонентов и степени проявления наложенных процессов. Морфология кристаллов калий-натриевых полевых шпатов отражает температуру и скорость кристаллизации, активность элементов в среде; морфология кристаллов альбита — в основном рН и T . Генетическое значение имеют также двойники полевых шпатов (рН, активность Na) и характер пертитов (кристаллизация из расплава, перекристаллизация). Термолюминесцентные свойства полевых шпатов — типоморфные признаки PT -условий и способа роста (преобразования).

Типоморфный анализ, выполненный по схеме генезис индивида — генезис вида — генезис минерального комплекса, позволяет уточнять и дополнять геолого-петрографические данные при решении генетических проблем геологии. Например, такой спорный вопрос, как происхождение рапакивиевидных гранитов и связанных с ними камерных пегматитов, однозначно решается на основе типоморфных особенностей кварца, полевых шпатов и слюд. Установлено, в частности, что гранитоидные породы Коростенского плутона кристаллизовались из расплава в интервале температур ≈ 830 — 600 °C, а графические агрегаты пегматитов сформировались на самостоятельном магматическом этапе сложного процесса пегматитообразования. Дальнейшая история пегматитов определена степенью проявления наложенных процессов (перекристаллизации, метасоматоза, минералообразования в занорыше), которые можно реконструировать по изменению структурного состояния

полевых шпатов, дефектности структуры кварца, изменению конституции литиево-железистых слюд и другим типоморфным признакам.

При установлении генезиса гидротермальных жил первостепенное значение имеют типоморфные особенности кварца, отражающие эволюцию температуры, давления и режима кислотности — щелочности включения минералообразующей среды, анатомия кристаллов, дефектность структуры, изотопный состав кислорода. По этим признакам гидротермальные жилы Донбасса не являются типичными жилами ни постмагматической, ни метаморфогенной природы.

Происхождение щелочных метасоматитов Криворожья по данным типоморфного анализа согласуется с метаморфогенной гипотезой, а формирование редкометальных метасоматитов совершалось в результате взаимодействия с гранитами растворов полигенной (?) природы.

SUMMARY

Typomorphism of minerals is an ability of minerals to fix minerogenetic medium conditions reflecting them in formation of particular minerals, associations and (or) in individual properties of minerals. The concept developed by the author for the teaching on mineral typomorphism is based on five main ideas: typomorphic mineral, typomorphic properties of minerals, typomorphic associations of minerals, typomorphic analysis and principle of typomorphic character heredity. Typomorphic properties of minerals are of primary importance for restoration of natural minerogenesis. From the physical standpoint they may be divided into four groups: 1) typomorphism of mineral constitution; 2) typomorphism of mineral concretions; 3) typomorphism of habitus and anatomy of mineral crystals and grains; 4) typomorphism of physical properties of minerals.

Typomorphism of the mineral constitution is theoretically based on rules and laws of the teaching on mineral isomorphism, the principle of acid-base interaction, D. S. Korzhinsky's rule of mineralogical oxidimetry, an expanded variant of the crystal asymmetrization principle (A. V. Shubnikov) which permit the mineral composition and structure to be used as mineralogical thermometers, barometers, pH- and Eh-meters.

Concretions in minerals are sources of the most objective and extensive information on physicochemical conditions of the minerogenetic medium. So they are to be considered in the teaching on typomorphism of minerals taking into account not only their material substance, but also shape, amount, size and arrangement in crystals and grains.

The problem «genesis-morphology of minerals» (typomorphism of habitus and anatomy of mineral crystal and grains) is complex and versatile, and its solution is connected with certain methodological and fundamental difficulties. The problem is theoretically based on the principle of dynamic behaviour of the structure in different media (I. I. Shafranovsky, V. I. Mikheev), P. Curie symmetry principle, the rule of morphological variation and a tendency to zonal distribution of morphological types of crystals in space (N. Z. Evzikova), paragenesis of crystallographic shapes and crystallomorphological phase rule (E. N. Eliseev).

The laws, rules and principles governing typomorphism of the mineral constitution make the theoretical basis of typomorphism of mineral properties since typomorphism of properties is a genetic characteristic indirectly related to the mineral composition and structure.

Typomorphic properties of quartz are a complex of various data reflecting conditions of its formation. Among them impurity and structural defects and physical properties (colour and thermoluminescence) related to them as well as concretions of minerogenetic medium are the most informative. Al-O⁻ centres, in particular, reflect pH of the quartz-forming medium, amount of volatile components (magmatic systems), rate and temperature of crystallization. Recrystallization (granulation) of quartz is followed by a decrease in the amount of point defects and an increase of the volumetric ones. Ti³⁺, Fe=O⁻, E-centres and other defects are also typomorphic-informative in quartz.

Hydrogen defects in quartz reflect mainly pH and temperature of quartz crystallization in aqueous media. An inverse relationship between the value of the medium pH and the number of protons of the structure is determined for quartz crystals formed approximately within 600-400° C (chambered pegmatites). Proton concentration dependence on temperature is not similar in pegmatites with different composition and amount of volatile components. Crystals and granular aggregates of quartz which have been formed or modified under different conditions contain water differing in the aggregate state, chemical bond with the quartz structure and in other characteristics.

The external and internal morphology of quartz crystals and grains determine qualitatively temperature and conditions of crystallization, degree of oversaturation and alkalinity-acidity of the medium; a change in colour (morion — smoky quartz — citrine — $\left\{ \begin{array}{l} \text{amethyst} \\ \text{rock crystal} \end{array} \right\}$) evidences for conditions of the solution pH.

Quartz thermoluminescence application in typomorphic analysis offers ample opportunities if models of trapping and radiation centres are known. From variations in the thermoluminescence characteristics it is possible to restore the aggregate state of the minerogenetic medium, degree of granite metasomatic modification, conditions of crystallization and changes in acidity-alkalinity during formation of pegmatites and hydrothermal metasomatites. Quartz thermoluminescence is an important character of heritable defects responsible for luminescence in a series of related formations: granite-pegmatites, granite-hydrothermal veins, etc. So quartz of a definite type of chambered pegmatites inherits defects of quartz from a definite facies granite variety, while luminescence of quartz of metasomatites depends on genetic properties of rocks preceding metasomatites, etc.

Quartz crystals grown in the medium with a high hydrocarbon content (from thermobarogeochemistry data) are featured by skeleton structure, high transparency and lustre, intensive luminescence within 280° C, weak or no absorption within hydroxyl variation, presence of primary concretions of hydrocarbon composition, etc. Analysis of these and some other data permits a conclusion: that availability of hydrogen defects in quartz is a typomorphic character of its formation from water-containing media and their absence — from hydrocarbon silicon-containing solutions.

Micas, as distinct from quartz, belong to the most isomorphous-capacious minerals of the earth crust, that is why typomorphism of the composition is considered to be the main feature among others. Geochemical significance of Si, Al and Fe³⁺ determines the formation of aluminosilicate (muscovite, paragonite, biotite, Li-Fe micas), ferrisilicate (tetraferriphlogopite, tetraferri-biotite), silicate or tetrasilicate (tainiolite, celadonite, polyolithionite) micas. Aluminosilicate micas, stable within a wide range of PT-conditions of the earth crust, are the most distributed and informative. Taking their composition as a basis, it is possible to plot mineralogical thermometers, barometers, pH- and Eh-meters and other typomorphic indices. Thus, in metamorphic complexes elevation of

temperature makes the muscovite composition almost an ideal one with a structure changing according to the scheme of a polytype transition: $IM\alpha \rightarrow IM \rightarrow 2M_1$. A further elevation of temperature promotes formation of muscovite with defective aluminium polyhedra ($Al_{VI} \rightarrow Al_V$ transition) which point to conditions neighbouring with the upper bound of this mineral stability ($\sim 600^\circ C$). Main typomorphic characters of Mg-Fe micas, such as ferruginous, aluminiferous and titaniferous ones, reflect origin of melts, tectonic position of granites, degree of magma differentiation, composition and pH of the medium, crystallization temperature, metasomatic transformation of granites.

Lithium-ferruginous micas are indicators, first of all, of minerogenetic medium with an increased content of rare, scattered elements and volatile components (pegmatites, granites, metasomatites). This makes them very important from the practical point of view. Variations of composition and structure in these micas permit restoring crystallization conditions and rate, geochemical specialization of solutions, degree of postmagmatic minerogenesis manifestation in granites and pegmatites.

Tetraferriisilicate and tetrasilicate micas are relatively rare minerals. They evidence for specific conditions of minerogenesis with low activity or absence of aluminium.

Structural properties of micas (polytypism, ion distribution in nonequivalent positions) reflect temperature, pressure, degree of the medium oversaturation and pH, stability of conditions and mode of growth. Such physical properties of micas as colour, pleochroism and refraction are the most informative.

Typomorphism of alkaline feldspars is based, first of all, on the ability of their structure (ordering series), composition (isomorphism of K, Na, Ca, Li, Rb, Ba, Cs, Sr) and morphology to change depending on conditions of growth and postcrystallization existence.

Chemical composition of feldspars may serve to determine approximately temperature of their crystallization, degree of pegmatite differentiation and metasomatic transformation of granites, depth of crystallization. Typomorphism of the feldspar structure evidences, first of all, for characters of thermal history, mode of growth, role of volatile components and degree of the imposed processes manifestation. Morphology of crystals in K-Na feldspars reflects crystallization temperature and rate, activity of elements in the medium; morphology of albite crystals mainly pH and T . Feldspar twins (pH, activity of Na) and character of perthites (crystallization from the melt, recrystallization) are also of genetic significance. Thermoluminescent properties of feldspars are as follows: typomorphic characters of PT-conditions and mode of growth (transformation).

Typomorphic analysis performed by the genesis of individual-mineral genesis of mineral type-genesis of mineral complex scheme permits specifying and supplementing geological and petrographical data when solving genetic problems of geology. Such a disputable problem as origin of rapakivi-like granites and chambered pegmatites related to them, for example, is solved unambiguously on the basis of typomorphic properties of quartz, feldspars and micas. It is determined, in particular, that granitoid rocks of the Korosten Pluton crystallized from the melt within a $830-600^\circ C$ range and graphic aggregates of pegmatites were formed at an independent magmatic stage of the complex process of pegmatite genesis. Further history of pegmatites was influenced by degree of manifestation of the imposed processes (recrystallization, metasomatism, minerogenesis in a cavity) which may be restored from variations in the structural state of feldspars, presence of defects in the quartz structure, alterations in the Li-Fe micas constitution and from other typomorphic characters.

When determining genesis of hydrothermal veins typomorphic properties of quartz (concretions of minerogenetic medium, anatomy of crystals, defects of the structure, oxygen isotope composition are of paramount importance as they reflect evolution of temperature, pressure and conditions of acidity-alkalinity. Basing on these characters, the hydrothermal veins of the Donets basin are not typical veins either of postmagmatic, or metamorphogenic nature.

Data on typomorphic character heredity which permit determining the allo-/auto-metasomatosis ratio are informative enough to judge the metasomatite genesis. The typomorphic analysis has shown that origin of alkaline metasomatites of the Krivoy Rog area is in good agreement with the metamorphogenic hypothesis, and formation of rare-metal metasomatites occurred due to granite interaction with solutions of polygenetic nature.

The teaching on typomorphism of minerals is a theoretical basis of prospecting mineralogy. The task of the typomorphic analysis in solving applied problems is reduced to a search for typomorphic characters whose information permits physicochemical conditions of useful mineral genesis to be interpreted and correlative or other dependences between properties (peculiarities) of minerals and ore-bearing capacity of geological objects to be determined.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адамс С. Ф.* Микроскопическое изучение жильного кварца.— В кн.: Критерии возрастных соотношений рудообразующих минералов по микроскопическим исследованиям. М.; Л.: Горгеолнефтиздат, 1934, с. 3—41.
2. *Антипин В. С.* Полевые шпаты — геохимические индикаторы генезиса магматических пород и их потенциальной рудоносности.— В кн.: Проблемы геохимии эндогенных процессов. Новосибирск: Наука, 1977, с. 61—70.
3. *Аранович Л. Я., Граменицкий Е. Н.* Термодинамика твердого раствора молибдошеелита.— В кн.: Современные методики петрологических исследований. М.: Наука, 1977, с. 87—94.
4. *Афонина Г. Г., Макагон В. М., Шмакин Б. М.* О влиянии рубидия и цезия на структурное состояние калиевых полевых шпатов редкометалльных пегматитов.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, вып. 1, с. 33—41.
5. *Афонина Г. Г., Макагон В. М., Шмакин Б. М.* Барий и рубидийсодержащие калиевые полевые шпаты.— Новосибирск: Наука, 1978.— 111 с.
6. *Бабаджанов А. А.* Генетические особенности контактовых мраморов некоторых скарново-редкометалльных полей Западного Узбекистана как индикаторы скрытого оруденения: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Ташкент, 1975.— 26 с.
7. *Багмут М. М., Павлишин В. І., Литовченко А. С. та ін.* Органічна речовина в лужних польових шпатах пегматитів і вміщуючих їх гранітів.— Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1977. № 10, с. 871—874.
8. *Бакуменко И. Т.* Закономерные кварц-полевошпатовые срастания в пегматитах и их генезис.— М.: Наука, 1966.— 169 с.
9. *Бакуменко И. Т., Косухин О. Н.* О магматическом этапе пегматитового процесса.— Докл. АН СССР, 1976, 231, № 2, с. 430—433.
10. *Бакуменко И. Т., Косухин О. Н., Павлишин В. И., Чупин В. П.* О магматическом этапе формирования камерных пегматитов Волыни.— Там же, 1979, 248, № 5, с. 1194—1196.
11. *Балицкий В. С.* Структурно-морфологические особенности кристаллов кварца как индикаторы физико-химических условий минералообразования.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972, с. 131—138.
12. *Балицкий В. С.* Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования.— М.: Наука, 1978,— 143 с.
13. *Балицкий В. С., Буканов В. В.* Зональность и следы растворения в кристаллах кварца как результат изменения кислотности — щелочности минералообразующих растворов.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1971, № 5, с. 590—598.
14. *Балицкий В. С., Буканов В. В., Карякина Т. А.* Зависимость морфологии видналей граней основных ромбоэдров кристаллов кварца от условий их роста.— В кн.: Рост кристаллов: В 10-ти т. М.: Наука, 1972, т. 9, с. 44—48.
15. *Балицкий В. С., Лысаков В. С., Серебренников А. И.* О влиянии физико-химических условий синтеза на характер термовысвечивания кристаллов кварца.— Геохимия, 1971, № 9, с. 1144—1149.

16. Балицкий В. С., Махина И. Б., Цинобер Л. И. О вхождении фтора в кристаллы синтетического кварца.— Там же, 1974, № 3, с. 487—492.
17. Балицкий В. С., Самойлович М. И., Новожилов А. И., Ступаков Г. П. О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1966, № 20, вып. 3, с. 430—434.
18. Барabanов В. Ф. Генетическая минералогия.— Л.: Недра, 1977.— 332 с.
19. Барabanов В. Ф. К вопросу о генезисе гидротермальных жил, источниках минерального вещества и растворов, их образующих (отвст Н. А. Ансбергу) — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, вып. 3, с. 369—373.
20. Барсанов Г. П., Погоня Ю. Ф. Самородный висмут как геологический термометр.— Тр. Минерал. музея АН СССР, 1949, вып. 1, с. 106—107.
21. Барсанов Г. П., Гурьева Э. Я. О значении и методах исследования α — β превращений природного кварца.— Минералы СССР, 1964, вып. 15, с. 3—38.
22. Барт Т. Ф. Измерения палеотемператур гранитных пород.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.— 20 с.— (Чтения им. В. И. Вернадского)
23. Батцеева И. Д., Бельков И. В. Породообразующие биотиты из гранитоидов центральной части Кольского полуострова.— Материалы по минералогии Кол. п-ва, 1971, вып. 8, с. 5—27.
24. Батлер Б. К. Состав слюд в метаморфических породах.— В кн.: Природа метаморфизма. М.: Мир, 1967, с. 303—310.
25. Батрак Е. Н. О модельном представлении центров окраски и свечения в кварце.— Кристаллография, 1958, 3, вып. 5, с. 626.
26. Безмен Н. И., Еремин Н. И., Нараяули И. Г. и др. Пирит-халькопиритовый геотермометр: Распределение кобальта.— Геохимия, 1978, № 3, с. 384—389.
27. Безмен Н. И., Тихомирова В. И., Косогова В. П. Пирит-пирротиновый геотермометр: Распределение никеля и кобальта.— Там же, 1975, № 5, с. 700—714.
28. Безпалько Н. А. Петрологія і акцесорні мінерали гранітів та метасоматитів Північної Волині.— К.: Наук. думка, 1970.— 161 с.
29. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.— М.: Недра, 1976.— 334 с.
30. Белянкин Д. К вопросу о взаимных отношениях щелочных полевых шпатов: По поводу диаграммы состояния их, предложенной Мекиненом.— Изв. Петрогр. политех. и-та. Отд. техники, естествознания и математики, 1919, 28, с. 249—262.
31. Березина А. П., Григорьева Т. Н., Сотников В. П. Полиморфные модификации серицита на некоторых медномolibденовых месторождениях.— Геология и геофизика, 1973, № 1, с. 120—122.
32. Беригов Л. В., Крылова М. Д., Сперанский А. В. Электронно-дырочные центры $O-Al^{3+}$ и Ti^{3+} в кварце как показатель температурных условий регионального метаморфизма.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 10, с. 113—117.
33. Блох А. М. Свойства связанной воды горных пород и ее значение в формировании метаморфогенных растворов.— В кн.: Метаморфогенное рудообразование. М.: Наука, 1977, с. 76—85.
34. Бобохов А. С. Естественная термолуминесценция магматического кварца из пород колчеданосных комплексов Южного Урала.— В кн.: Современные методики петрологических исследований. М.: Наука, 1976, с. 131—135.
35. Бондарева О. С., Аникин И. Н. Морфологические особенности монокристаллов фторофлогопита (гониметрия и фигуры травления).— В кн.: Синтез минералов и методы их исследования. М.: Недра, 1976, с. 70—73.
36. Бородаевская М. Б. Некоторые особенности порфировых выделений различных генетических типов в жильных породах порфирового сложения.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1961, № 7, с. 12—22.
37. Боруцкий Б. Е. Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов в нефелиновых сиенитах Хибинского массива.— В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука, 1971, с. 141—173.
38. Боруцкий Б. Е., Боруцкая В. Л., Некрасова Л. П. Щелочные полевые шпаты пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива.— В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975, с. 246—273.
39. Братусь М. Г., Соорен И. М., Даныш В. В. Включения углеводов в «мармарошских алмазах» Карпат как показатели миграции нефтяных флюидов.— В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по данным изучения флюидных включений в минералах). Львов: Б. И., 1975, с. 60—62.

40. Браун У. Л. Кристаллографические аспекты поведения полевых шпатов при метаморфизме.— В кн.: Природа метаморфизма. М. : Мир, 1967, с. 355—365.
41. Буканов В. В. Морфология и внутреннее строение кристаллов природного кварца.— В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск : Свердлов. горн. ин-т, 1971, с. 170—176.
42. Буканов В. В. Горный хрусталь Приполярного Урала.— Л. : Наука, 1974.— 210 с.
43. Булдаков И. В. Влияние условий образования на количество структурных примесей и параметры элементарной ячейки кварца.— Минералогия и геохимия, 1968; вып. 3, с. 37—46.
44. Бычков А. М., Волков В. Н., Гаврилин Р. Д. Изменение степени упорядоченности фенокристаллов К—Na полевых шпатов в вертикальном разрезе верхней части гранитного интрузива.— Геохимия, 1977, № 3, с. 394—400.
45. Бычков А. М., Сендеров Э. Э., Гаранин А. В. О структурном состоянии калиевых шпатов гранитоидов Северо-Западного Кавказа.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 10, с. 137—146.
46. Валуи Г. А. Полевые шпаты и условия кристаллизации гранитоидов.— М. : Наука, 1979.— 147 с.
47. Василькова Н. И., Соломкина С. Г. Типоморфные особенности флюорита и кварца.— М. : Недра, 1965.— 134 с.
48. Великославинский Д. Д. Химический состав биотитов как показатель степени и типа регионального метаморфизма.— В кн.: Геология докембрия : Междунар. геол. конгр. XXIII сессия, докл. сов. геологов. Пробл. 4. Л. : Наука, 1968, с. 218—228.
49. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах.— М. : Мир, 1969.— 273 с.
50. Вернадский В. И. История минералов земной коры.— М. : Изд-во АН СССР, 1959.— 624 с.— (Избр. соч.: в 5-ти т.; т. 4, кн. 1.)
51. Вернадский В. И. История минералов земной коры.— М. : Изд-во АН СССР, 1960.— 651 с.— (Избр. соч.: в 5-ти т.; т. 4. Кн. 2).
52. Вертушков Г. Н. Жилы альпийского типа на Урале.— Докл. АН СССР, 1937, 16, вып. 7, с. 17—19.
53. Вертушков Г. Н. Разлиставанный кварц горы Хрустальной.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1946, № 4, с. 257—264.
54. Вертушков Г. Н., Борисков Ф. Д., Емлин Э. Ф. и др. Жильный кварц восточного склона Урала.— Свердловск, 1970. — Ч. 2. 103 с.— (Тр. Свердл. горн. ин-та; Вып. 66).
55. Вертушков Г. Н., Емлин Э. Ф., Синкевич Г. А. и др. Жильный кварц восточного склона Урала.— Свердловск, 1969. Ч. 1. 100 с.— (Тр. Свердл. горн. ин-та; Вып. 58).
56. Вировлянский Г. М. Кварц как геологический термометр.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1938, вып. 3, с. 425—434.
57. Вовк П. К., Братусь М. Д. О полевых шпатах пегматитов Корсунь-Новомиргородского плутона.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1969, № 23, вып. 3, с. 302—310.
58. Вовк П. К., Павлишин В. И. Типоморфизм минералов камерных пегматитов.— Там же, 1974, № 28, вып. 1, с. 18—30.
59. Возняк Д. К. Физико-химическая характеристика минералообразующих растворов периода формирования занорышей пегматитов Волини (по включениям в минералах) : Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. — Киев, 1971.— 28 с.
60. Возняк Д. К. О генезисе сотовых кварцев.— В кн.: Региональная и генетическая минералогия, 1979, вып. 3, с. 39—47.
61. Возняк Д. К., Грицик В. В., Квасниця В. М., Галабурда Ю. А. Про включения нефти в «мармароських діамантах». — Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1973, № 12, с. 1059—1062.
62. Возняк Д. К., Калюжний В. А. Преобразование формы включений в минералах переменного состава и его влияние на состав изолированного в вакуолях маточного раствора (на примере топаза из Волини).— Докл. АН СССР, 1973, 212, № 5, с. 1192—1195.
63. Возняк Д. К., Калюжний В. А. Использование растресканных включений для восстановления РТ-условий минералообразования (на примере кварца из пегматитов Волини).— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1977, № 31, вып. 2, с. 22—30.

64. *Возняк Д. К., Квасница В. Н., Галабурда Ю. А.* Типоморфные особенности «мармарошских диамантов». — В кн.: Типоморфизм кварца Украины. Киев : Наук. думка, 1974, с. 79—82.
65. *Возняк Д. К., Лазаренко Е. К., Павлишин В. И.* Новый генетический тип кварца — скелетные кристаллы с включениями углеводов. — В кн.: Регион и генет. минералогия, Киев : Наук. думка, 1978; Вып. 2, с. 15—26.
66. *Волкова А. Н., Иванова Н. В., Рекшинская Л. Г.* Гюмбелит — спутник углей высокой степени метаморфизма. — Литология и полез. ископаемые, 1974, № 6, с. 81—93.
67. *Вохменцев А. Я.* Типохроматизм полевых шпатов. — В кн.: Физика минералов и проблемы типоморфизма. Л. : Б. И., 1976, с. 39—51.
68. *Вохменцев А. Я., Наливкин А. Б., Остроумов М. Н., Холодок Н. И.* О структурном состоянии полевых шпатов в связи с процессом мусковитообразования в пегматитах. — В кн.: Минералы — индикаторы особенностей вмещающей среды. Л. : Наука, 1975, с. 50—55.
69. *Врублевская З. В., Гетманская Т. Н., Звягин Б. Б.* Политипные модификации фенгитов флюорит-берtrandит-фенакитового месторождения Сибири. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 8, с. 147—151.
70. *Вынар О. Н., Разумеева Н. Н.* Особенности образования гидротермальной минерализации Сущано-Пержанской зоны. — Минерал. сб. Льв. ун-та, 1972, № 26, вып. 2, с. 197—205.
71. *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). — Региональная и генетическая минералогия, Киев : Наук. думка, 1978; Вып. 1, с. 48—58.
72. *Галецкий Л. С.* Новый тип апогранитов. — Геол. журн., 1970, 30, вып. 7, с. 61—71.
73. *Гигашвили Г. М.* Первичные газово-твердые включения в кварце из пегматитов Волыни. — Минерал. сб. Льв. ун-та, 1969, № 23, вып. 4, с. 398—404.
74. *Гигашвили Г. М.* Двойникование различных генераций кварца в пегматитах занорышевого типа. — Там же, 1973, № 27, вып. 1, с. 85—88.
75. *Гинзбург А. И.* Основные проблемы современной минералогии, связанные с практикой геологоразведочных работ. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, вып. 5, с. 513—528.
76. *Гинзбург А. И.* Развитие советской минералогии. — Сов. геология, 1977, № 11, с. 66—77.
77. *Гинзбург А. И.* Практические аспекты учения о типоморфизме минералов. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М. : Наука, 1980, с. 3—10.
78. *Гинзбург А. И., Берхин С. И.* О составе и химической конституции литневых слюд. — Тр. Минерал. музея АН СССР, 1953, вып. 5, с. 90—131.
79. *Грбовицкий В. А., Косой А. Л., Нагайцев Ю. В.* Определение температуры и давления по составам минералов в парагенезисе биотит — гранит — кордиерит. — Докл. АН СССР, 1972, 204, № 4, с. 948—951.
80. *Глевасский Е. Б., Кривдик С. Г.* Докембрийские карбонатиты Приазовья. — Геол. журн., 1978, 38, № 2, с. 83—98.
81. *Гольдсмит Ф. Р., Лавес Ф.* Соотношения устойчивости микроклина и санидина. — В кн.: Полевые шпаты. М. : Изд-во иностр. лит., 1956, т. 2, с. 204—230.
82. *Гольдсмит Ф. Р., Лавес Ф.* Калиевые полевые шпаты, структурно промежуточные между микроклином и санидином. — Там же, с. 231—257.
83. *Горбатов Г. А.* Термоэлектрические свойства пирита и галенита и возможная их связь с температурой минералообразования. — В кн.: Методы исследования минерального сырья. М. : Госгеолтехиздат, 1957, с. 106—121.
84. *Гордиенко В. В., Камнцев И. Е.* Влияние крупных катионов рубидия и цезия на процесс упорядочения структуры калиевого полевого шпата. — В кн.: Минералогия и геохимия. Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1967, вып. 2, с. 52—70.
85. *Гордиенко Л. А., Хаджи В. Е., Цинобер Л. И.* Двойники роста в кристаллах кварца. — Минерал. сб. Льв. ун-та, 1966, № 20, вып. 3, с. 452—455.
86. *Григорьев Д. П.* Развитие представления об объектах минералогии и понятие о минералах по А. К. Болдыреву. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1956, ч. 85, № 4, с. 468—471.

87. Григорьев Д. П. О законах анатомии кристаллов.— Кристаллография, 1971, 16, вып. 6, с. 1226—1229.
88. Григорьев Д. П., Буканов В. В., Маркова Г. А.— Синхронизация процессов кристаллизации по зональности кристаллов.— Докл. АН СССР, 1969, 185, вып. 5, с. 1129—1132.
89. Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогенез минералов.— М.: Наука, 1975,— 339 с.
90. Гришин В. М., Изюмский С. И., Гапунов Т. Г. О термолуминесценции кварца из золоторудных месторождений Северного Казахстана.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1971, 100, вып. 2, с. 153—162.
91. Грум-Гржимайло С. В., Римская-Корсакова О. М. О спектрах поглощения флюопитов, содержащих железо в четверной координации.— Докл. АН СССР, 1964, 156, № 4, с. 847—850.
92. Даниэльс Ф., Бойд Ч., Саундерс Д. Термолуминесценция как средство научного исследования.— Успехи физ. наук, 1953, 1, вып. 2, с. 271—286.
93. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы.— М.: Мир, 1966,— Т. 3, 316 с.; т. 4. 481 с.
94. Дмитриев Л. В., Котина Р. П., Моисеева Р. П. Особенности изменения состава биотита и условия его стабильности в гранитоидах разного петрохимического типа на примере Каибского массива (Центр. Казахстан).— Геохимия, 1962, № 3, с. 220—235.
95. Долгов Ю. А. Термодинамические особенности генезиса камерных пегматитов.— Тр. ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1963, вып. 15, с. 113—165.
96. Долгов Ю. А. Становление гранитных интрузий и образование камерных пегматитов.— Тр. ВНИИ синтеза минер. сырья, 1969, 11, с. 3—22.
97. Долгов Ю. А., Гибиер Н. А. Источники рудных элементов при формировании колчеданно-полиметаллических руд на примере Корбалихинского месторождения (Рудный Алтай).— Тр. Зап. Сиб. отд. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, вып. 2, с. 44—55.
98. Доломанова Е. И., Бершов Л. В., Гасоян М. С. Изоморфные элементы-примеси в жильном кварце оловорудных месторождений Забайкалья и их генетическое значение.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 6, с. 65—74.
99. Доломанова Е. И., Бершов Л. В., Гасоян М. С., Сперанский А. В. Калиевые полевые шпаты оловорудных месторождений Забайкалья и их типоморфные значения.— Изв. вузов Сер. геология и разведка, 1977, № 4, с. 55—69.
100. Доломанова Е. И., Власова Е. В., Панова М. А. и др. Типоморфные особенности слюд оловорудных месторождений Забайкалья.— В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978, с. 31—60.
101. Доломанова Е. И., Гасоян М. С., Королев Н. В. и др. Типоморфные особенности гидротермального кварца.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972, с. 138—148.
102. Доломанова Е. И., Гасоян М. С., Рудницкая Е. С. и др. Возможность применения метода ИК-спектроскопии для определения температуры образования сливных жильных кварцев.— Докл. АН СССР, 1970, 129, № 1, с. 155—158.
103. Доломанова Е. И., Гасоян М. С., Рудницкая Е. С. и др. Определение состава примесей и температуры образования жильного и других кварцев по инфракрасным спектрам.— Тр. Минерал. музея АН СССР, 1972, вып. 21, с. 35—50.
104. Доломанова Е. И., Жухлистов А. П., Звягин Б. Б. и др. О типоморфизме структурных особенностей политипных модификаций мусковита.— В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978, с. 11—30.
105. Домарев В. С. Некоторые данные по петрографии и геологии Северного Криво-рожья.— Петрогр. сб., 1955, № 1, с. 43—64.
106. Дриц В. А. Структурная минералогия слоистых силикатов: Автореф. дис. ... д-ра геолог.-минерал. наук. М., 1974.— 47 с.
107. Дриц В. А., Звягин Б. Б., Токмаков П. П. Гюмбелит — диоктаэдрическая слюда $2M_2$.— Докл. АН СССР, 1966, 170, № 6, с. 1390—1393.
108. Другова Г. М., Москвиченко Н. И., Никитина Л. П. Биотиты докембрийского комплекса Юго-Западного Памира.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 8, с. 37—45.
109. Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии: Минералы кремнезема.— М.: Мир, 1966.— 430 с.

110. Дядькина И. Я. Об особенностях морфологии и свойств кристаллов мусковита Слюдяногорского месторождения (Средний Урал).— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1964, вып. 6, с. 662—671.
111. Евзикова Н. З. К вопросу об изменении формы кристаллов минералов в процессе их роста.— Там же, 1958, вып. 6, с. 647—656.
112. Евзикова Н. З. О времени и месте проявления плотных граней на кристаллах минералов.— В кн.: Кристаллогенезис и процессы минералообразования. Л.: Б. И., 1976, с. 23—29.
113. Евзикова Н. З. Практические следствия из зонального распределения в рудных телах кристаллов разной формы.— В кн.: Проблемы генетической информации в минералогии. Сыктывкар: Б. И., 1976, с. 146—148.
114. Евзикова Н. З. Кристалломорфологические основы учения о типоморфизме минералов.— Регион. и генет. минералогия, 1979, вып. 3, с. 3—11.
115. Елисеев Н. А., Никольский А. П., Кушев В. Г. Метасоматиты Криворожского рудного пояса.— Л.: Наука, 1961.— 204 с.
116. Елисеев Э. Н., Деген М. Г. Морфологическая гетерогенность фаз (минералов) при кристаллизации многокомпонентных систем (кристалломорфологическое правило фаз).— В кн.: Проблемы генетической информации в минералогии. Сыктывкар: Б. И., 1976, с. 7—9.
117. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов.— Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1950.— 459 с.
118. Ермаков Н. П. Включения минералообразующих растворов и расплавов в минералах и их типоморфное значение.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.— с. 33—39.
119. Ермаков Н. П., Долгов Ю. А. Термобарогеохимия.— М.: Недра, 1979.— 271 с.
120. Жабин А. Г. Онтогенез минералов: Агрегаты. М.: Наука, 1979.— 275 с.
121. Жариков В. А. Кислотно-основные характеристики минералов.— Геология. рудн. месторождений, 1967, № 5, с. 75—89.
122. Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И. и др. Минеральные равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.— В кн.: Тр. 8-го Совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. М.: Наука, 1971, с. 32—51.
123. Жедваб Д. Изучение элементов-примесей в минералах пегматитов.— В кн.: Пегматиты Центральной Африки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 111—258.
124. Жуйкова М. П. О составе биотита в гранитоидах Урала.— Тр. Ин-та геологии Урал. фил. АН СССР, 1965, вып. 70, с. 3—10.
125. Жухлисов А. П., Звягин Б. Б., Лазаренко Е. К., Павлишин В. И. Типоморфные особенности структуры селадонита.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1979, № 3, с. 348—353.
126. Закрыткин В. В. Об изменении химического состава биотитов при метаморфизме.— Геология и геофизика, 1970, № 3, с. 64—73.
127. Закрыткин В. В., Григоренко М. В. Титан и щелочи в биотитах при метаморфизме.— Докл. АН СССР, 1968, 178, № 3, с. 683—686.
128. Зациха Б. В., Куровец М. И., Любинецкая А. В. Типоморфизм кварца Закарпатья.— В кн.: Типоморфизм кварца Украины. Киев: Наук. думка, 1974, с. 74—78.
129. Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов.— М.: Наука, 1964.— 281 с.
130. Звягин Б. Б., Врублевская З. В., Жухлисов А. П. и др. Высоковольтная электронография в исследовании слоистых минералов. М.: Наука, 1979.— 223 с.
131. Зинченко О. В. Li/Rb отношение в слюдах как индикатор кислотности — щелочности постмагматических растворов.— В кн.: Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. Киев: Наук. думка, 1970, с. 94—95.
- 131a. Зинченко О. В. Проявления циннвальдитовых гранитов в породах габбро-лабрадорит-рапакивигранитной формации Украинского щита.— Доп. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 1, с. 13—15.
132. Зинченко О. В., Павлишин В. И. Конституционные и типоморфные особенности слюд из метасоматитов Украины.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1980, № 34, вып. 2, с. 53—61.
133. Зырянов В. И. Температура микроклин-ортоклазового перехода по экспериментальным данным и природным парагенезисам.— Докл. АН СССР, 1977, 233, № 6, с. 1192—1195.

134. *Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л.* Термический анализ минералов и горных пород.— Л.: Недра, 1974.— 399 с.
135. *Иваницкий В. П., Матяш И. В., Польшин Э. В., Ракович Ф. И.* Мессбауэровское исследование процессов окисления железа в биотитах.— Киев, 1974.— 30 с.— (Препринт Ин-т геохимии и физики минералов АН УССР).
136. *Ингерсон Э.* Методы и проблемы геологической термометрии.— В кн.: Проблемы рудных месторождений. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 309—374.
137. *Иодер Х. С.* Полиморфное превращение кварца при давлении до 10 000 бар.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 156—169.
138. *Ичетовкин Н. В.* Биотиты из позднемезозойских гранитоидов Яно-Колымской области.— В кн.: Проблемы минералогии и петрологии. Л.: Наука, 1972, с. 167—180.
139. *Казыцин Ю. В., Черепанов В. А.* Термолюминесцентные исследования в минералогии.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1973, вып. 6, с. 749—754.
140. *Калиниченко А. М., Литовченко А. С., Матяш И. В. и др.* Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии.— Киев: Наук. думка, 1973.— 103 с.
141. *Калиниченко А. М., Матяш И. В., Хомяк Т. П., Павлишин В. И.* Характер распределения октаэдрических катионов в биотитах по данным ПМР.— Геохимия, 1975, № 1, с. 36—43.
142. *Калиниченко А. М., Павлишин В. И., Матяш И. В.* О распределении ионов железа в структуре литиево-железистых слюд (по данным протонного магнитного резонанса).— Конституция и свойства минералов, 1975, вып. 9, с. 48—52.
143. *Калюжный В. А.* Методы вывещения багатофазовых включений у минералах.— К. Вид-во АН УССР, 1960.— 167 с.
144. *Калюжный В. А.* Генезис пегматитов занорышевого типа, критерии их поисков и оценки.— Геол. журн., 1975, 35, № 5, с. 48—57.
145. *Калюжный В. А.* Физико-химические основы метода гомогенизации жидких включений и определение агрегатного состояния минералообразующих растворов.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1975, № 29, вып. 3, с. 57—66.
146. *Калюжный В. А.* Динамика минералогенеза на основе изучения минералообразующих флюидов (гранитные занорышевые пегматиты и рудоносные гидротермалиты Украины): Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук.— Киев, 1979.— 48 с.
147. *Калюжный В. А., Возняк Д. К., Гіганівлі Г. М. та ін.* Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів занорішевого типу України.— К.: Наук. думка, 1971.— 216 с.
148. *Калюжный В. А., Зинчук И. Н., Сворень И. М.* Метановые и воднометановые включения высокой плотности в минералах гидротермальных жил Донбасса.— В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по данным флюидных включений в минералах). Львов: Б. И., 1975, с. 52—54.
149. *Калюжный В. А., Ширица А. С.* К физико-химической характеристике $H_2O + CO_2$ — минералообразования полиметаллических жил Нагольного кряжа (Донбасс).— Геол. журн., 1962, № 2, с. 29—41.
150. *Каменцев И. Е.* Влияние условий кристаллизации на вхождение посторонних примесей в решетку кварца.— Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. геологии и географии, 1962, № 18, вып. 3, с. 109—112.
151. *Каменцев И. Е.* О влиянии температуры кристаллизации кварца на вхождение структурной примеси алюминия.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1967, № 21, вып. 4, с. 396—399.
152. *Кангур М. А., Соколова Е. П.* Породообразующие биотиты Кыринского и Кукульбейского интрузивных комплексов Восточного Забайкалья.— В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород. Л.: Наука, 1976, с. 34—45.
153. *Каниболоцкий П. М.* Петрогенезис пород и руд Криворозжского железорудного бассейна.— Черновцы: Изд-во АН УССР, 1946.— 321 с.
154. *Картенко Н. Ф., Сидоренко Г. А., Соломкина С. Г., Дудыкина А. С.* О структурных типоморфных особенностях кварца.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1967, № 21, вып. 2, с. 134—141.
155. *Карякин А. В., Кривенцова Г. А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях.— М.: Наука, 1973.— 176 с.

156. *Карякин А. Е.* Об истории кремнезема кварцевых жил и хрусталеносных гнезд Приполярного Урала.— Тр. ВНИИпъезосырья, 1958, 2, вып. 1, с. 25—36
157. *Карякин А. Е., Пизнюр А. В.* К вопросу о вертикальной и горизонтальной зональности в минералообразовании.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1965, № 19, вып. 2, с. 220—225.
158. *Кейт М. Л., Туттл О. Ф.* Значение вариаций точки превращения кварца.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 170—216.
159. *Кеппингскас К. Б.* Зависимость состава биотитов среднетемпературных метapelитов от давления.— Докл. АН СССР, 1972, 204, № 2, с. 440—443.
160. *Кирикин В. А.* Влияние температуры на границы изоморфной смесимости.— Геохимия, 1965, № 4, с. 403—416.
161. *Кирикин В. А.* Влияние давления на границы твердых растворов.— Там же, 1965, № 5, с. 534—543.
162. *Кирикин В. А.* Влияние давления на изоморфную смесимость.— Геология и геофизика, 1965, № 3, с. 39—50.
163. *Кирикин В. А., Соболев В. С.* Зависимость смесимости в твердых растворах от давления в связи с вопросами геотермометрии и геобарометрии.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 1, с. 28—33.
164. *Клиа М. О., Соколова И. Г.* Захват растущим кристаллом капель эмульсий при кристаллизации из растворов.— Кристаллография, 1953, вып. 2, с. 219—224.
165. *Князев Г. И.* Термоэлектрические свойства галенитов и пиритов Береговского месторождения.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии рудных месторождений. М.: Наука, 1964, с. 140—150.
166. *Князев Г. И., Куделя В. К.* Полупроводниковые свойства галенитов и пиритов как категорий условий рудообразования.— Киев : Наук. думка, 1969.— 113 с.
167. *Коваленко В. И., Владыкин Н. В., Горегляд А. В., Юрченко С. А.* О находке полититонита в щелочных гранитоидах МНР и геохимических условиях его устойчивости.— Ежегодник / Ин-т Геохимии СО АН СССР, 1974. Новосибирск : Наука, 1976, с. 75—79.
168. *Коваленко В. И., Кашаев А. А., Знаменский Е. Б., Журавлева Р. М.* Относительно вхождения титана в слюды (экспериментальные исследования).— Геохимия, 1968, № 11, с. 1348—1356.
169. *Коваль П. В., Базарова С. Б., Кашаев А. А., Липидес Н. Л.* Новые данные о мусковите-3Т.— Конституция и свойства минералов, 1974, вып. 8, с. 9—15.
170. *Коваль П. В., Базарова С. Б., Кашаев А. А.* Зависимость политипии мусковитов, биотитов и литиевых слюд от состава и условий образования.— Докл. АН СССР, 1975, 225, № 4, с. 914—917.
171. *Ковриго О. А., Изюмский С. И.* О совместном использовании методов гомогенизации и термолюминесценции для оценки температур рудообразования.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1968, вып. 1, с. 31—34.
172. *Козлов В. Д., Свядковская Л. Н., Карпов И. К.* Слюды магматитов Забайкалья (вопросы генезиса и рудоносности гранитоидов).— Новосибирск : Наука, 1978.— 150 с.
173. *Колбин Б. А.* Минералого-геохимические критерии поиска и оценки качества пьезооптического кварцевого сырья : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— М., 1977,— 31 с.
174. *Колбин Б. А., Мальшиев А. Г., Самойлович М. И., Цинober Л. И.* Типоморфное значение примесей в кристаллах кварца для оценки условий образования и качества сырья.— В кн.: Типоморфизм кварца Украины. Киев : Наук. думка, 1974, с. 109—114.
175. *Комов И. Л.* Геохимия и методы перспективной оценки гидротермальных месторождений горного хрусталя : Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук.— М., 1975.— 49 с.
176. *Комов И. Л., Головкин В. А.* О твердости кристаллов кварца различного генезиса.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, № 3, с. 350—353.
177. *Комов И. Л., Новожилов А. И.* Электронный парамагнитный резонанс в облученных природных монокристаллах кварца (Приполярный Урал).— Геохимия, 1968, № 11, с. 1409—1411.
178. *Комов И. Л., Самойлович М. И.* Влияние условий роста на особенности инфра-

- красных спектров поглощения кристаллов природного кварца.— Докл. АН СССР, 1979, 246, № 2, с. 449—451.
179. *Ковов И. Л., Хетчиков Л. Н., Цинобер Л. И., Самойлович М. И.* Применение ИК-спектроскопии и ЭПР к изучению геохимических особенностей формирования кристаллов кварца.— В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975, с. 221—227.
180. *Коржинский Д. С.* Парагенетический анализ кварцсодержащих бедных кальцием кристаллических сланцев архейского комплекса Южного Прибайкалья.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1936, ч. 65, вып. 2, с. 247—280.
181. *Коржинский Д. С.* Кислотность — щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов.— В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: Госгеолтехиздат, 1960, с. 21—30.
182. *Коржинский Д. С.* Теория экстремальных состояний и их значение для минеральных систем.— В кн.: Тр. геохим. конф. «Химия земной коры», посвящ. столетию со дня рождения В. И. Вернадского. М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 1, с. 63—85.
183. *Коржинский Д. С.* Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералообразовании.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1963, № 3, с. 54—62.
184. *Коржинский Д. С.* Проблема оценки основности минералов и пород — Там же, 1976, № 6, с. 5—13.
185. *Коржинский Д. С.* Зависимость состава магм от щелочности трансмагматических флюидов.— Докл. АН СССР, 1977, 235, № 2, с. 454—457.
186. *Кориковский С. П.* Метаморфические процессы в докембрии западной части Удокано-Становой зоны: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— М. 1964.— 26 с.
187. *Кориковский С. П.* Биотиты из пород зеленосланцевой и амфиболитовой фации метаморфизма.— Докл. АН СССР, 1965, 160, № 1, с. 189—192.
188. *Кориковский С. П.* Изменение состава мусковит-фенгитовых слюд при метаморфизме.— В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973, с. 71—85.
189. *Корнилов Н. А.* Метаморфизм — рудоконтролирующий фактор богатых железных руд Кривого Рога и КМА.— Разведка и охрана недр, 1969, № 9, с. 1—5.
190. *Корчагин В. А., Панов Б. С., Бутурлинов Н. В. и др.* Изотопный состав кислорода гидротермальных кварцев Донбасса и Саксонии.— В кн.: Тез. докл. 6-го Всесоюз. симпоз. по стабил. изотопам в геохимии. М., 1976, с. 176—177.
191. *Косовская А. Г.* Геокристаллохимия в решении проблем литологии.— В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975, с. 7—18.
192. *Косовская А. Г., Дриц В. А.* Кристаллохимия диоктаэдрических слюд, хлоритов и корренситов как индикаторов геологических обстановок.— Там же, с. 60—69.
193. *Костов И.* Генетические типы габитусов кристаллов.— Минерал. сб. Льв. геол. о-ва, 1962, № 16, с. 75—90.
194. *Костов И.* Морфология и генезис кристаллов.— Регион. и генет. минералогия, 1978, вып. 2, с. 3—14.
195. *Костов И.* Петрологическое значение морфологии полевых шпатов.— Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1978, вып. 403, с. 201—210.
196. *Костылева Е. Е.* Некоторые методы изучения рудоносного кварца и опыт их применения.— М.: Наука, 1964.— 132 с.
197. *Косухин О. Н.* Физико-химические условия формирования магматических зон в камерных пегматитах. Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Новосибирск, 1977.— 22 с.
198. *Котов И. В., Милькевич Р. Н., Туркевич С. И.* Палеотермометрия мусковитосодержащих метаморфических пород по данным рентгеновского и химического изучения мусковитов.— Докл. АН СССР, 1969, 184, № 5, с. 1180—1182.
199. *Красильщикова О. А., Павлишин В. И., Тарощан А. Н., Платонов А. Н.* Термолюминесцентные особенности жильного кварца Донецкого бассейна и их геологическое значение.— Геол. журн., 1976, 36, № 2, с. 65—76.
200. *Красильщикова О. А., Платонова А. Н., Тарощан А. Н.* О центрах окраски в природных флюоритах.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1974, № 28, вып. 2, с. 8—17.

201. Красников В. И., Сейфуллин Р. С., Суматохин В. А., Фаворов В. А. Некоторые вопросы методики изучения термоэлектрических свойств рудных минералов и интерпретация результатов измерения.— Сов. геология, 1975, № 8, с. 107—116.
202. Куделя В. К. Термоэлектрические свойства и температура образования некоторых минералов.— Конституция и свойства минералов, 1972, вып. 6, с. 107—117.
203. Куделя В. К. Сульфидная минерализация и электрические свойства минералов в структурах обрамления Украинского щита.— В кн.: Платформенные структуры обрамления Украинского щита и их металлоносность. Киев : Наук. думка, 1972, с. 283—288.
204. Кузевный В. С., Лукин В. А., Марын А. М., Филиппов В. А. О биотитах в гранитоидах Юго-Западного Алтая и возможности использования их для корреляции интрузивных пород.— Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1967, № 1, с. 70.
205. Кузнецов Г. В. Исследование природы термолюминесценции апатита : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Киев, 1976.— 26 с.
206. Кузнецова Л. Г., Хорева Б. Я. Структурные превращения в калиевых полевых шпатах разновозрастных ультраметаморфических пород Юго-Западного Памира по данным ИК-спектроскопии.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, № 4, с. 486—489.
207. Кумеев С. С. Полевые шпаты гранитоидов.— Элиста: Калм. кн. изд-во, 1974.— 231 с.
208. Курс минералогии / Под ред. А. К. Болдырева, Н. К. Разумовского и В. В. Черных.— М.; Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1936.— 1050 с.
209. Кушеев В. В. Морфология и генезис кристаллов кварца из полостей свободного роста камерных пегматитов Волины : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Киев, 1974.— 26 с.
210. Кушеев В. В., Павлишин В. И. Искаженные кристаллы кварца из камерных пегматитов Коростенского плутона.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1972, № 26, вып. 3, с. 277—282.
211. Лавриненко Л. И. Генетические особенности дефектов в структуре кристаллов касситерита : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Алма-Ата, 1977.— 21 с.
212. Лазаренко Е. Е. О сотовом кварце из окрестностей Викторинки на Волины.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1967, № 21, вып. 3, с. 283—287.
213. Лазаренко Е. К. Опыт генетической классификации минералов.— Киев : Наук. думка, 1979.— 312 с.
214. Лазаренко Е. К., Возняк Д. К., Павлишин В. И., Шелухин В. И. Типоморфные особенности кристаллов кварца с включениями метановых растворов (Донецкий бассейн).— Докл. АН СССР, 1976, 231, № 6, с. 1446—1449.
215. Лазаренко Е. К., Гершойг Ю. Г., Бучинская Н. И. и др. Минералогия Криворожского бассейна.— Киев : Наук. думка, 1977.— 542 с.
216. Лазаренко Е. К., Зинченко О. В., Жухлисов А. П. и др. Первая находка в СССР слюды (лепидолита) политипной модификации 20.— Докл. АН СССР, 1978, 242, № 2, с. 419—422.
217. Лазаренко Е. К., Квасница В. Н., Павлишин В. И. и др. Особенности морфологии и условий образования кристаллов кварца из гидротермальных жил Донбасса и Криворожья.— Регион. и генет. минералогия, 1978, вып. 1, с. 3—26.
218. Лазаренко Е. К., Крочук В. М., Павлишин В. И. Новые данные по кристалломорфологии флогопита и их возможное типоморфное значение.— Докл. АН СССР, 1979, 246, № 6, с. 1459—1462.
219. Лазаренко Е. К., Лавриненко Л. Ф., Бучинская Н. И. и др. Минералогия Приазовья.— Киев : Наук. думка, 1981.— 430 с.
220. Лазаренко Е. К., Павлишин В. И. Учение о пегматитах в свете новых данных.— В кн.: Минералогенезис. София : Изд-во Болг. АН, 1974, с. 125—132.
221. Лазаренко Е. К., Павлишин В. И. О соотношении селадонита и свитальскита.— Минералогия осадоч. образований, 1976, вып. 3, с. 21—32.
222. Лазаренко Е. К., Павлишин В. И., Латыш В. Т., Сорокин Ю. Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волины.— Львов : Изд-во Льв. ун-та, 1973.
223. Лазаренко Е. К., Панов Б. С., Павлишин В. И. Минералогия Донецкого бассейна.— Киев : Наук. думка, 1975.— Ч. 2.— 501 с.

224. Лазебник К. А. Биотит как индикатор условий образования гранитов.— В кн.: Петрология гранулитовой фации Алданского щита. М. : Наука, 1973, с. 138—149.
225. Лазько Е. М. Опыт генетической классификации хрусталеносных месторождений.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1958, вып. 1, с. 93—95.
226. Лазько Е. М. Замечания о генетическом значении некоторых типов твердых минералов включений в кварце.— Минерал. сб. Льв. геол. о-ва, 1958, № 12, с. 106—115.
227. Лапидес И. Л., Коваленко В. И., Коваль П. В. Слюды редкометалльных гранитоидов.— Новосибирск : Наука, 1977.— 103 с.
228. Лебедева С. И. Типоморфное значение твердости минералов.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М. : Недра, 1972, с. 80—82.
229. Левашев Г. Б., Стрижкова А. А. Соотношение Al_{IV} и Al_{VI} в биотитах как показатель условий кристаллизации и формационной принадлежности гранитоидов.— В кн.: Геология, магматизм и рудогенезис зоны перехода от континента к океану. Владивосток, 1978, с. 167—169.
230. Леммлейн Г. Г. Распределение окраски в кристаллах кварца.— Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1951, вып. с. 255—268.
231. Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов.— М. : Наука, 1973.— 325 с.
232. Леммлейн Г. Г., Клиш М. О. Первичные включения газа в кристаллах.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1961, ч. 90, вып. 3, с. 260—265.
233. Литвин А. Л. Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов.— Киев : Наук. думка, 1977.— 235 с.
234. Лобач-Жученко С. Б., Яскевич Н. И. О составе биотита из гранитов Юго-Западной Карелии как одного из критериев генезиса гранитов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 6, с. 39—45.
235. Лучицкий В. И. Щелочной метасоматоз на территории Украинского кристаллического массива.— Докл. АН СССР, 1947, 55, № 1, с. 49—52.
236. Лысаков В. С., Серебренников А. И. Связь между условиями формирования и особенностями термовысвечивания минералов кварц-флюоритовых пегматитов.— Геология и геофизика, 1968, № 3, с. 111—114.
237. Ляхов Ю. В., Пизнюр А. В. О сингенетических твердых включениях в минералах.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1964, № 18, вып. 2, с. 165—174.
238. Мальшиев А. Г., Мишенов В. М., Новожилко А. И. Содержание структурной примеси алюминия в различных генетических типах кварца Забайкалья.— Геология руд. месторождений, 1979, № 2, с. 75—77.
239. Маракушев А. А. О геохимических условиях образования маложелезистых флогопитов.— Геология и геофизика, 1963, № 12, с. 125—130.
240. Маракушев А. А. Влияние температуры на состав биотита в метаморфических породах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 7, с. 21—38.
241. Маракушев А. А. Метод термодинамического расчета показателей основности горных пород и минералов.— Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геологии, 1976, 51, № 1, с. 5—25.
242. Маракушев А. А., Тарарин И. А. О минералогических критериях щелочности гранитоидов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1965, № 3, с. 20—37.
243. Марин Ю. Б. О классификации и диагностических признаках генетических типов вкрапленников в гранитоидах.— В кн.: Проблемы минералогии и петрологии. Л. : 1972, с. 180—190.
244. Марфунин А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение.— Тр. ИГЕМа АН СССР, 1962, вып. 78.— 275 с.
245. Марфунин А. С. Введение в физику минералов.— М. : Недра, 1974.— 323 с.
246. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах.— М. : Недра, 1976.— 326 с.
247. Марфунин А. С., Мкртчян А. Р., Наджарян Г. Н. и др. Оптические и мессбауэровские спектры железа в некоторых слоистых силикатах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 7, с. 87—93.
248. Масайтис В. Л., Гневущев М. А., Шафрановский Г. И. Минеральные ассоциации и минералогические критерии генезиса астроблем.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1979, вып. 3, с. 257—274.
249. Матковский О. И. О так называемых мармарошских диамантах.— Материалы Комис. минералогии и геохимии, Львов, 1961, № 1, с. 149—158.

250. Матросов И. И. Совместное использование ИК-спектроскопии и термолюминесценции кварца для относительной оценки кислотности — щелочности минералообразующей среды. — В кн.: Проблемы генетической информации в минералогии. Сыктывкар : Б. И., 1976, с. 48—50.
251. Матросов И. И., Позорелов Ю. Л. Влияние радиоактивности и энергетических параметров ловушек на интенсивность природной равновесности термолюминесценции. — Геология и геофизика, 1976, № 11, с. 149—153.
252. Матяш И. В., Литовченко А. С., Багмут Н. Н., Прошко В. Я. Радиоспектроскопия полевых шпатов. — Киев : Наук. думка, 1981. — 112 с.
253. Матяш И. В., Литовченко А. С., Калиниченко А. М. и др. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов. — Киев : Наук. думка, 1980. — 188 с.
254. Мейльбаум В. Я., Наливкин А. Б. Химизм мусковита пегматитов — индикатор внешних условий минералообразования. Тр. Ин-та геологии, Карел. фил. АН СССР, 1975, вып. 27, с. 76—97.
255. Мельников В. С. Принципы рационального описания неупорядоченных смешанно-слоистых структур. — В кн.: Минералогия осадочных образований. Киев : Наук. думка, 1974; Вып. 1, с. 21—34.
256. Мельников В. С., Павлишин В. И. Структурный типоморфизм минералов. — В кн.: Основные понятия минералогии. Киев : Наук. думка, 1978, с. 68—70.
257. Мельников В. С., Павлишин В. И., Возняк Д. К., Квасница В. Н. О зональном низкотемпературном кварце с высоким содержанием структурных примесей (Донбасс). — Минерал. журн., 1979, № 2, с. 94—101.
258. Мельников В. С., Фишкин М. Ю. Характеристика некоторых гидрослюд Береговского холмогорья (Закарпатье). — Минерал. сб. Льв. ун-та, 1967, № 21, вып. 3, с. 287—292.
259. Мец О. Ф. О генерациях мусковита в слюдоносных пегматитах района р. Стрельны. — Материалы по минералогии Кольского п-ва, 1972, № 9, с. 126—130.
260. Минералы — индикаторы особенностей вмещающей их среды. — Тр. Ин-та геологии / Карел. фил. АН СССР, 1975, вып. 27. — 166 с.
261. Михеев В. И., Шафрановский И. И. О совпадении теоретических и генетических типов кристаллов цинковой обманки. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1948, вып. 4, с. 262—271.
262. Мицук Б. М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях — Киев : Наук. думка, 1974. — 87 с.
263. Мурзаев С. П. Локализация, свойства и условия формирования маложелезистого флогопита. — В кн.: Структурная и метаморфическая петрология раннего докембрия Алданского шита. Якутск, 1975, с. 197—206.
264. Мусковитовые пегматиты СССР / Сб. статей. — Л. : Наука, 1975. — 278 с.
265. Мхитарян Р. Г. Распределение и генетическое значение политипных модификаций серицитов в околорудных измененных породах главнейших колчеданных месторождений Армянской ССР. Автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук. — Ереван, 1973. — 26 с.
266. Нагайцев Ю. В. О влиянии давления и температуры на состав граната и биотита метаморфических пород. — В кн.: Проблемы минералогии и петрологии. Л. : Наука 1972, с. 212—226.
267. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М. : Мир, 1966. — 411 с.
268. Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов : Материалы XI съезда ММА (Новосибирск, 4—10 сент. 1978 г.). — М. : Наука, 1980. — 302 с.
269. Недашковский П. Г., Ватутина Т. Г., Малахов В. В. Состав газовой жидкой включений в кварце из гранитов разного происхождения. — В кн.: Геология, магматизм и рудогенез зоны перехода от континента к океану. Владивосток : Б. И., 1978, с. 161—162.
270. Никитин В. Д. Зональность и микрizonaльность в мусковите. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1952, вып. 2, с. 109—119.
271. Никитин В. Д. Особенности образования кристаллов мусковита в пегматитовых жилах. — Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1953, 29, вып. 2, с. 3—32.
272. Никитин В. Д. Особенности процессов формирования минералов при метасоматических явлениях. — Кристаллография, 1955, вып. 4, с. 47—68.
273. Никитина Л. П. О содержании кремния в железо-магнезиальных слюдах ме-

- таморфических пород.— В кн.: Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. М.: Наука, 1965, с. 140—148.
274. Никитина Л. П., Хильтова В. Я. Особенности кристаллохимического строения железо-магнезиальных слюд и роговых обманок метаморфических и изверженных пород Алданского щита.— М.: Наука, 1964, с. 24—31.
 275. Новые данные о типоморфизме минералов: Сб. ИГЕМа АН СССР. М.: Наука, 1980.— 287 с.
 276. Овчинников Л. Н., Максенов В. Г. Об использовании термолюминесценции в геологии.— В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965, с. 507—516.
 277. Овчинников Л. Н., Максенов В. Г. О связи термолюминесценции известняков с эндогенным оруднением.— Геология рудн. месторождений, 1965, № 6, с. 3—22.
 278. Остроумов М. Н., Вохменцев А. Я., Платонов А. Н. и др. О природе окраски амазонита.— В кн.: Физика минералов и проблемы типоморфизма. Л., 1976, с. 52—65.
 279. Павленко А. С. Особенности метасоматоза в одном из районов Северного Криворожья.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1959, № 1, с. 81—101.
 280. Павлишин В. И. О зависимости химического состава слюд от состава вмещающих пород.— В кн.: Химия и технология силикатных материалов. Л.: Наука, 1971, с. 175—181.
 281. Павлишин В. И. Инфракрасные спектры слюд литиево-железистого изоморфного ряда.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, вып. 1, с. 70—74.
 282. Павлишин В. И. О сущности типоморфизма минералов (история, задачи, определение понятий и классификация типоморфных особенностей минералов).— В кн.: Основные понятия минералогии. Киев: Наук. думка, 1978, с. 59—68.
 283. Павлишин В. И., Вовк П. К. Рентгеновская триклинность калиевых полевых шпатов занорышевых (камерных) пегматитов, вмещающих гранитов и ее поисково-оценочное значение.— Докл. АН СССР, 1970, 190, № 6, с. 1438—1439.
 284. Павлишин В. И., Вовк П. К. Минералого-генетические особенности зоны выщелачивания занорышевых (камерных) пегматитов.— Изв. вузов. Сер. геология и разведка, 1971, № 3, с. 27—37.
 285. Павлишин В. И., Георгиев С. В., Возняк Д. К. Типоморфные особенности кварца Украины по данным ИК-спектроскопии (на примере кварца камерных пегматитов, гидротермальных жил и редкометальных метасоматитов).— Регион. и генет. минералогия, 1978, вып. 1, с. 26—47.
 286. Павлишин В. И., Калинин А. М., Литовченко А. С. и др. Природный частично дегидроксилированный мусковит и его возможное типоморфное значение.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, № 12, с. 1004—1007.
 287. Павлишин В. И., Мазыкин В. В., Матяш И. В., Возняк Д. К. Тенденция изменения содержания структурной примеси алюминия в процессе роста кристаллов кварца.— Геохимия, 1978, № 2, с. 265—275.
 288. Павлишин В. И., Мазыкин В. В., Матяш И. В., Швец Д. И. Тенденция изменения содержания структурной примеси алюминия в зернистых агрегатах кварца.— Там же, 1979, № 8, с. 1159—1165.
 289. Павлишин В. И., Платонов А. Н., Польшин Э. В. и др. Слюды с железом в четверной координации.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, вып. 2, с. 165—180.
 290. Павлишин В. И., Пластилина М. А. Структурное и типоморфное значение ИК-спектров слюд в области валентных колебаний гидроксидов.— Конституция и свойства минералов, 1979, вып. 13, с. 87—96.
 291. Павлишин В. И., Семенова Т. Ф., Рождественская И. В. Протолитионит-3Т: Структура, типоморфизм и практическое значение.— Минерал. журн., 1981, 3, № 1, с. 47—60.
 292. Панях Н. А. Породообразующие минералы гранитоидов как показатель их генезиса.— Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол., 1975, 50, № 4, с. 113—126.
 293. Панов Е. Н. Биотит изверженных горных пород.— Геология и геофизика, 1971, № 5, с. 28—37.
 294. Петров Б. В., Лапидес И. Л. Изменение термических характеристик и химического состава мусковитов и хлоритов в процессе прогрессивного регионального метаморфизма.— В кн.: Ежегодник / Ин-т геохимии СО АН СССР, 1971. Новосибирск, 1972, с. 167—171.

295. *Петров Б. В., Макрыгина В. А.* Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма.— Новосибирск : Наука, 1975.— 341 с.
296. *Петровская Н. В.* Гиганто-мigmatитовый тип пегматитов Мамско-Витимского слюдоносного района.— М. : ОНТИ, 1937.— 76 с.
297. *Петровская Н. В.* Самородное золото.— М. : Наука, 1973.— 330 с.
298. *Петровская Н. В.* О некоторых общих вопросах проблемы тонкой неоднородности индивидов и их агрегатов.— В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М. : Наука, 1977, с. 3—15.
299. *Петровская Н. В., Шадлун Т. Н.* Типоморфизм парагенетических минеральных ассоциаций некоторых рудных формаций.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М. : Недра, 1972, с. 227—333.
300. *Перцев Н. Н.* О сущности показателей основности минералов и вычислении показателей основности пород.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 1, с. 47—52.
301. *Перчук Л. Л.* Равновесия порообразующих минералов.— М. : Наука, 1970.— 320 с.
302. *Перчук Л. Л.* Типоморфные особенности сосуществующих минералов.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М. : Недра, 1972, с. 39—49.
303. *Перчук Л. Л.* Термодинамический режим глубинного петрогенезиса.— Л. : Наука, 1973.— 317 с.
304. *Перчук Л. Л.* Усовершенствование двупироксенового геотермометра для глубинных перидотитов.— Докл. АН СССР, 1977, 223, № 3, с. 456—459.
305. *Перчук Л. Л., Александров А. Л.* Расчет изобарических диаграмм для двуполевошпатового равновесия.— В кн.: Современные методики петрологических исследований. М. : Наука, 1976, с. 5—10.
306. *Перчук Л. Л., Рябчиков Н. Д.* Фазовое соответствие в минеральных системах.— М. : Недра, 1976.— 286 с.
307. *Платонов А. Н.* Природа окраски минералов.— Киев : Наук. думка, 1976.— 261 с.
308. *Платонов А. Н.* Типоморфное значение окраски минералов.— В кн.: Физика минералов и проблемы типоморфизма. Л. : Б. И., 1976, с. 31—38.
309. *Платонов А. Н., Рокачук Т. А., Таращан А. Н., Щербаков И. Б.* О связи термолуминесцентных свойств полевых шпатов с их структурными особенностями.— Геол. журн., 1971, вып. 2, с. 87—90.
310. *Поваренных А. С.* О главных факторах, определяющих изоморфизм элементов.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1964, № 18, вып. 2, с. 126—144.
311. *Поваренных А. С.* О зависимости облика минерального индивида от его структуры и условий кристаллизации.— В кн.: Морфология, генезис и свойства минералов. Киев : Наук. думка, 1965, с. 3—31.
312. *Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов.— Киев : Наук. думка, 1966.— 547 с.
313. *Поваренных А. С.* Предисловие редактора русского издания.— В кн.: Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М. : Мир, 1969, с. 5—8.
314. *Поваренных А. С.* Минералогия.— В кн.: История геологии. М. : Наука, 1973, с. 86—90, 142—148, 236—246.
315. *Повилайтис М. М., Органова Н. И.* К вопросу о составе и свойствах слюд. Тр. Минерал. музея АН СССР, 1953, вып. 14, с. 140—165.
316. *Половинкина Ю. Ир.* О калиевом метасоматозе в породах Ингуло-Ингулецкого района Украины.— Геол. журн., 1948, вып. 1, 2, с. 45—50.
317. *Половинкина Ю. Ир., Соколова Е. П.* О слюдах некоторых горных пород Украины.— Минерал. сб. Льв. геол. о-ва, 1962, № 16, с. 240—252.
318. *Полтавец Ю. А.* Обсуждение титаномагнетитового геотермометра Баддингтона-Линдсли на основе сравнительного анализа равновесий шпинелидов магнетитовой серии.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 6, с. 63—72.
319. *Полышин Э. Е.* Исследование характера распределения и энергетических параметров ионов железа в структурах природных слюд методом ядерного гамма-резонанса : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Киев, 1974.— 26 с.
320. *Попов В. А.* К кристалломорфологии кварца.— В кн.: Минералогия, магматизм и рудогенезис Дальнего Востока. Владивосток, 1974, с. 173—181.

321. *Потальев В. В.* О понижении показателей преломления биотитов в гранитах поздних фаз Колыванского массива (Алтай). Докл. АН СССР, 1964, 155, № 3, с. 583—585.
322. *Приказчиков А. А.* О трубчатых каналах в кристаллах мориона из пегматитов Волены.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1959, вып. 1, с. 99—102.
323. *Равинская-Июffe Л. И.* Природные растворы системы $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3$ как индикаторы температурных условий метаморфизма.— В кн.: Метасоматиты и оруденение. М.: Наука, 1975, в. 123—166.
324. *Ракчеев А. Д.* Электронные равновесия в ассоциациях рудных минералов и их значение для решения некоторых проблем современной минералогии.— В кн.: Вопросы региональной и генетической минералогии. Киев: Наук. думка, 1977, с. 3—11.
325. *Рамдор П.* Рудные минералы и их срastания.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.— 1132 с.
326. *Реддер З.* Флюидные включения как реликты рудообразующих флюидов.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 428—479.
327. *Резников А. И.* Структурные условия локализации оруденения в рудном районе Нагольного кряжа.— Геол. журн., 1975, 35, вып. 1, с. 131—137.
328. *Римская-Корсакова О. М., Соколова Е. П.* О железисто-магнезиальных слюдах с обратной схемой абсорбции.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1964, вып. 4, с. 411—423.
329. *Рожкова Е. В., Горбатов Г. А., Сидоренко Г. А., Соломкина С. Г.* Новый методологический подход к изучению типоморфных особенностей минералов (на примере берилла).— Минер. сырье. 1963, вып. 7, с. 45—54.
330. *Рокачук Т. А., Павлович В. И.* Термолюминесцентные особенности щелочных полевых шпатов из районов редкометальной и урановой минерализации.— Конституция и свойства минералов, 1976, вып. 10, с. 79—92.
331. *Рокачук Т. А., Платонов А. Н., Таращан А. Н.* О термолюминесценции полевых шпатов из гранитоидов Западного Забайкалья.— Изв. АН СССР, Сер. геол., 1972, № 9, с. 97—110.
332. *Романов В. А.* Минералогия крупнокристаллического мусковита пегматитов Мамско-Чуйской слюдоносной провинции: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Л., 1978.— 22 с.
333. *Руб М. Г., Боярская Р. В., Горшков А. И. и др.* Типоморфные особенности слюд и кварца рудоносных гранитоидов.— В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978, с. 61—75.
334. *Руденко С. А.* Морфолого-генетическая классификация пертитовых срastаний.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1954, 83, № 1, с. 23—26.
335. *Руденко С. А.* Типоморфные особенности минералов пегматитов.— В кн.: Минералы — индикаторы особенностей вмещающей их среды. Л.: Наука, 1975, с. 9—33.
336. *Руденко С. А., Иванов М. А.* Метаморфизм породообразующих минералов калийной группы и вопросы типоморфизма.— В кн.: Физика минералов и проблемы типоморфизма. Л., 1976, с. 4—15.
337. *Руденко С. А., Иванов М. А., Романов В. А.* Метаморфизм минералов — важное явление в истории их формирования.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, вып. 6, с. 697—710.
338. *Румянцев В. Н.* К вопросу об информативности термобарогеохимических исследований газово-жидких включений в минералах.— Там же, 1977, вып. 3, с. 265—273.
339. *Румянцев В. Н.* Структурный алюминий в кварце как индикатор физико-химических условий кристаллизации.— Там же, 1979, вып. 6, с. 647—657.
340. *Русинов О. В., Русинов В. Л.* Состав, структура и закономерности геологического распределения диоктаэдрических калиевых слюд модификации 2M_2 .— В кн.: Очерки по генетической минералогии. М.: Наука, 1976, с. 47—58.
341. *Рябчиков И. Д.* Новая диаграмма для двуполевошпатового геологического термометра, построенная при помощи термодинамической обработки экспериментальных данных.— Докл. АН СССР, 1965, 165, № 3, с. 672—675.

342. *Рябчиков И. Д., Когарко Л. И.* Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава.— *Геохимия*, 1963, № 3, с. 305—311.
343. *Рябчиков И. Д., Щербина В. В.* Влияние давления на изоморфные замещения в минералах.— Там же, 1965, № 10, с. 1207—1211.
344. *Саксена С.* Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов.— М.: Мир, 1975.— 204 с.
345. *Салье М. Е., Глебовицкий В. А.* Металлогеническая специализация пегматитов.— Л.: Наука, 1976.— 183 с.
346. *Самойлов В. С.* Железистость темноцветных минералов как показатель щелочности метасоматирующих растворов.— *Докл. АН СССР*, 1967, 177, № 6, с. 1452—1455.
347. *Самойлович М. И., Цинобер Л. И.* Центры окраски в кварце.— В кн.: *Геохимия, минералогия, петрография*. М., 1969, с. 118—138. (Итоги науки / ВИНТИ. Сер. геол.).
348. *Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Дунин-Барковский Р. Л. и др.* О третьем типе цитриновой окраски природного кварца.— *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1976, № 2, с. 223—227.
349. *Свириденко Л. П., Кожесвииков В. Н.* Эволюция биотита при гранитизации.— *Тр. Ин-та геологии / Карел. фил. АН СССР*, 1971, вып. 7, с. 82—93.
350. *Седова И. С., Дук Г. Г.* Особенности состава биотитов гранитоидов южного обрамления Алданского щита.— *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1970, 99, № 4, с. 399—410.
351. *Седова И. С., Котов Н. В.* Структурное состояние калиевых полевых шпатов в гранитоидах различных генетических типов.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1967, № 8, с. 49—65.
352. *Седова И. С., Котов Н. В.* Фазовые превращения калиевых полевых шпатов гранито-гнейсов и гранитоидов в процессах деформаций пород при прогрессивном и наложенном региональном метаморфизме.— В кн.: *Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование*. Л.: Наука, 1970, с. 52—67.
353. *Семеничко Н. П.* О миграции породообразующих элементов в постмагматических продуктах гранитных магм (в связи с изучением постмагматических метасоматических процессов в УКМ).— В кн.: *Вопросы петрографии и минералогии*. М.: Изд-во АН СССР, 1953, ч. 1, с. 66—75.
354. *Семенов Е. И.* Минералогия щелочного массива Илимасук.— М.: Наука, 1969.— 164 с.
355. *Семенов Е. И.* Типохимизм минералов щелочных массивов.— М.: Недра, 1977.— 119 с.
356. *Сендеров Э. Э., Бычков А. М., Попов А. А.* Отражение магматического и постмагматического этапов становления гранитов в изменении структурного состояния и состава полевых шпатов на примере Эльджуртинского массива.— *Геохимия*, 1978, № 12, с. 1782—1801.
357. *Сендеров Э. Э., Яськин Г. М.* О превращении санидина в микроклин в гидротермальных условиях.— *Геохимия*, 1975, № 6, с. 822—827.
358. *Сендеров Э. Э., Яськин Г. М.* О стабильности моноклинных калиевых полевых шпатов.— Там же, 1976, № 7, с. 1038—1054.
359. *Сергеев В. М.* Природа и типоморфность дефектной окраски кальцита: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— М., 1973.— 24 с.
360. *Сергеев В. М., Венцловите Е. И.* Определение относительных температур образования природных кристаллов термолуминесцентным методом.— *Докл. АН СССР*, 1978, 241, № 5, с. 1182—1185.
361. *Сердюченко Д. П.* О кристаллохимической роли титана в слюдах.— *Докл. АН СССР*, 1948, 59, № 4, с. 739—742.
362. *Серебренников А. И.* Типоморфные особенности окраски и термолуминесценции кварца.— В кн.: *Типоморфизм кварца Украины*. Киев: Наук. думка, 1974, с. 98—103.
363. *Серебренников А. И.* Экспериментальные исследования электронно-дырочных центров в кварце. Ч. 1. Центры захвата.— *Минерал. сб. Льв. ун-та*, 1977, № 31, вып. 2, с. 40—45.
364. *Серебренников А. И.* Экспериментальные исследования электронно-дырочных центров в кварце. Ч. 2. Центры свечения.— *Минерал. сб. Льв. ун-та*, 1978, № 32, вып. 1, с. 15—20.

365. Сечевича А. М. Природа гидротермальных рудообразующих растворов.— М. : Недра, 1976.— 165 с.
366. Сидоренко А. В. Вступительное слово на съезде Всесоюзного минералогического общества 18 октября 1976 г.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, 106, № 2, с. 129—134.
367. Синица С. М. К вопросу о значении изучения состава фемических минералов для корреляции гранитоидных комплексов подвижных зон.— Бюл. НТИ / Чит. геол. упр. Научно-техн. горн. о-ва, 1961, № 6, с. 89—98.
368. Сироштан Р. И., Половко Н. И., Кравченко Г. Л., Спивак С. Д. Флогопиты Украинского щита.— Киев : 1975.— 70 с.— (Препринт / ИГФМ АН УССР).
369. Ситник А. А., Разина И. С. О химическом составе литиевых слюд метасоматически измененных гранитов.— Геохимия, 1963, № 7, с. 795—799.
370. Скаржинский В. И. О некоторых особенностях условий образования щелочных амфиболов в Центральной части Криворожского бассейна.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1958, № 2, с. 203—233.
371. Скосырева М. С. Типоморфные особенности мусковита из месторождений различного генезиса : Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук.— М., 1978.— 25 с.
372. Смит Дж. В., Йодер Х. С. Экспериментальные и теоретические исследования полиморфизма слюд.— В кн.: Вопросы минералогии и геологии слюд. М. : Мир, 1965. с. 156—186.
373. Смит Ф. Гордон. Физическая геохимия.— М. : Недра, 1968.— 476 с.
374. Соболев В. Энергия кристаллической решетки и законы распределения ионов в минералах.— Минерал. сб. Льв. геол. о-ва, 1948, № 2, с. 25—42.
375. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов.— Львов : Изд-во Льв. ун-та, 1949.— 331 с.
376. Соболев В. С. Значение железистости фемических минералов.— Минерал. сб. Льв. геол. о-ва, 1950, № 4, с. 3—19.
377. Соболев В. С. Влияние давления на пределы изоформных замещений.— Докл. АН СССР, 1965, 160, № 2, с. 435—437.
378. Соболев В. С., Добрецов Н. Л., Ревердато В. В. и др. Фации метаморфизма.— М. : Недра, 1970.— 432 с.
379. Солодов Н. А. Научные основы перспективной оценки редкометалльных пегматитов.— М. : Наука, 1971.— 291 с.
380. Солюшкин В. Е. Микронеоднородность внутреннего строения кварца как отражение условий его образования : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— М., 1977.— 23 с.
381. Состав и структура минералов как показатели их генезиса / Под ред. Ф. В. Чухрова.— М. : Наука, 1978.— 324 с.
382. Сперанский А. В., Игнатов А. В., Бершов Л. В. Вертикальная температурная зональность Кти-Гебердинского мышьяково-вольфрамового месторождения по данным ЭПР.— Геология рудных месторождений, 1975, 17, № 5, с. 36—46.
383. Стагров О. Д. Основные черты геохимии лития, рубидия, цезия в процессе становления гранитных интрузивов и связанных с ними пегматитов.— Геология месторождений ред. элементов, 1963, вып. I.— 141 с.
384. Стяценько Н. С. Исследование термоэлектрических свойств пирротинов и пентландитов медноникелевых руд : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Киев, 1975.— 24 с.
385. Стешин В. А., Павлишин В. И. Типоморфизм спектроскопических свойств кристаллов кварца из гидротермальных жил Донбасса.— Конституция и свойства минералов, 1978, вып. 12, с. 68—76.
386. Судовиков Н. Г. Проблема рапакиви и позднесороженных интрузий.— М. ; Л. : Наука, 1967.— 117 с.
387. Судовиков Н. Г., Глебовицкий В. А., Другова Г. М. и др. Геология и петрология южного обрамления Алданского щита.— Л. : Наука, 1965.— 288 с.
388. Сырицо Л. Ф., Залашкова Н. Е., Зорина М. Л., Соколова Е. П. Слюды метасоматически измененных гранитов кислого ряда.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, вып. 3, с. 261—276.
389. Таланцев А. С. Доломит-кальцитовый геологический термометр.— Докл. АН СССР, 1976, 228, № 3, с. 701—704.
390. Таланцев А. С. Уточнение диаграммы доломит-кальцитового геотермометра.— Геохимия, 1978, № 2, с. 206—216.

391. Таращан А. Н. Люминесценция минералов.— Киев : Наук. думка, 1978.— 296 с.
392. Тепикин В. Е. Политипные модификации слюды и их лауэграммы.— В кн.: Химический состав и внутреннее строение минералов. Киев : Наук. думка, 1964, с. 174—179.
393. Тепикин В. Е. О координации титана в слюде.— Конституция и свойства минералов, 1966, вып. 1, с. 19—24.
394. Тепикин В. Е. Политипия триоктаэдрических литиево-железистых слюд из пегматитов Волины.— Там же, 1969, вып. 3, с. 73—81.
395. Типоморфизм кварца Украины : Сборник статей.— Киев : Наук. думка, 1974.— 123 с.
396. Типоморфизм минералов : Сборник статей.— М. : Наука, 1969.— 247 с.
397. Типоморфизм минералов и его практическое значение : Сб. статей.— М. : Недра, 1972.— 260 с.
398. Урусов В. С. Правила изоморфизма с точки зрения энергетической теории.— В кн.: Кристаллохимические аспекты изоморфизма. Киев : Наук. думка, 1976, с. 47—69.
399. Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости.— М. : Наука, 1977.— 251 с.
400. Урусов В. С. Пределы изоморфных замещений и термобарометрия.— Геохимия, 1978, № 4, с. 531—546.
401. Усенко И. С., Рокачук Т. А., Крамаренко Н. К. и др. Щелочные полевые шпаты гранитоидов Украинского щита.— Киев : Наук. думка, 1980.— 196 с.
402. Усенко И. С., Щербаков И. Б., Заяц А. П. Биотиты докембрия.— Киев : Наук. думка, 1972.— 207 с.
403. Усов М. А. Фации и фазы интрузивов.— В кн.: Основные идеи М. А. Усова в геологии. Алма-Ата, 1960, с. 25—97.
404. Ушакова Е. Н. Биотиты метаморфических пород.— М. : Наука, 1971.— 345 с.
405. Ушаковский В. Т. Онтогенез кристаллов кварца : Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук.— Черногловка, 1973.— 36 с.
406. Файф В. С. Введение в геохимию твердого тела.— М. : Мир, 1967.— 230 с.
407. Файф У., Тернер Ф. и Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации.— Изд-во иностр. лит., 1962.— 414 с.
408. Фекличев В. Г. Микрориссталломорфологические исследования.— М. : Наука, 1970.— 177 с.
409. Фекличев В. Г. Микрориссталломорфологический анализ.— М. : Наука, 1966.— 199 с.
410. Ферсман А. Е. Избранные труды : В 7-ми т.— М. : Изд-во АН СССР, 1955.— Т. 3. 798 с.
411. Ферсман А. Е. Избранные труды : В 7-ми т.— М. : Изд-во АН СССР, 1960.— Т. 6. 742 с.
412. Ферсман А. Е. Цвета минералов.— Избр. тр. : В 7-ми т.— М. : Изд-во АН СССР, 1962, т. 7, с. 535—586.
- 412а. Ферсман А. Е. Рассказы о самоцветах. М. : Наука, 1974.— 254 с.
413. Ферштатер Г. Б. Биотиты и роговые обманки из гранитоидов Урала.— Тр. Ин-та геологии и геохимии / Урал. науч. центр АН СССР, 1975, вып. 122, с. 68—82.
414. Ферштатер Г. Б., Бородин Н. С. Петрология магматических гранитоидов (на примере Урала).— М. : Наука, 1975.— 287 с.
415. Физика минералов и проблемы типоморфизма : Материалы Всесоюз. конф., 1975 г.— Л. : Б. И., 1976.— 115 с.
416. Физические исследования кварца / Под ред. М. И. Самойловича, Д. Н. Хетчикова.— М. : Недра, 1975.— 64 с.
417. Франк-Каменецкий В. А. Структурный типоморфизм и современная минералогия.— В кн.: Тез. докл. на юбил. науч. сессии посвящ. 150-летию Всесоюз. минерал. о-ва. Л. : Б. И., 1967, с. 25—26.
418. Франк-Каменецкий В. А. Генетическая кристаллохимия минералов и структурный типоморфизм.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1978, № 32, вып. 2, с. 19—22.
419. Франк-Каменецкий В. А., Каменцев И. Е. Микроизоморфизм в кварце как критерий структурного типоморфизма.— В кн.: Типоморфизм кварца Украины. Киев : Наук. думка, 1974, с. 94—98.
420. Хаджи В. Е., Лелякова М. В. Влияние температуры и пересыщения на вхождение

- ние примеси алюминия в синтетический кварц.— В кн.: Рост кристаллов. М. : Наука, 1968, т. 8, ч. 2, с. 51—56.
421. Хетчиков Л. Н., Кокарев Г. Н., Дороговин Б. А., Малышев А. Г. О связи кварцевых жил Центрального Казахстана с гранитоидными интрузиями (по данным гомогенизации газово-жидких включений).— Тр. ВНИИ синтеза минерал. сырья, 1971, 14, с. 27—30.
 422. Хетчиков Л. Н., Комов И. Л., Дороговин Б. А. Зависимость некоторых физических свойств кварца от условий его образования. Там же, с. 57—65.
 423. Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Ренгартен Е. Б., Арсеньева Р. В. Сравнительная характеристика растворимости воды в базальтовом и гранитном расплавах.— Геохимия, 1959, № 5, с. 387—397.
 424. Хитаров Н. И., Бычков А. М., Сендеров Э. Э., Попов А. А. О калиевых полевых шпатах Эльджуртинского гранита.— В кн.: Очерки геологии и петрологии. М. : Наука, 1976, с. 216—224.
 425. Хорева Б. Я. К проблеме образования гранитов в Криворожском железорудном бассейне.— В кн.: Петрология и минералогия некоторых рудных районов СССР. М. : Госгеолиздат, 1952, с. 49—53.
 426. Цинзерлинг Е. В. Искусственное двойникование кварца.— М. : Изд-во АН СССР, 1961.— 160 с.
 427. Цинзерлинг Е. В. О волнистой зональности в кварце.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, № 6, с. 679—681.
 428. Цинобер Л. И., Каменцев И. Е. Влияние скорости роста на концентрацию центров дымчатой окраски и параметры элементарной ячейки кристаллов синтетического кварца.— Кристаллография, 1964, № 3, с. 448—450.
 429. Цинобер Л. И., Самойлович М. И. Структурные дефекты в кристаллах кварца как чувствительные индикаторы особенностей процесса минералообразования.— В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск : Б. И., 1971, с. 179—187.
 430. Цинобер Л. И., Самойлович М. И. Распределение структурных дефектов и аномальная оптическая симметрия в кристаллах кварца.— В кн.: Проблемы современной кристаллографии, посвященной памяти А. В. Шубникова. М. : Наука, 1975, с. 207—218.
 431. Цыганов Е. М. Минералогия кварцев и сопровождающих их минералов : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Львов, 1951.— 26 с.
 432. Чесноков Б. В. К вопросу о строении письменных гранитов.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1963, вып. 3, с. 291—302.
 433. Чистяков В. К., Боризновская Н. Н. Термолюминесценция минералов и возможности ее использования в генетических целях.— В кн.: Проблемы генетической информации в минералогии. Сыктывкар : Б. И., 1976, с. 26—28. Рукопись деп. в ВИНТИ, № 491—77 Деп.
 434. Чупин В. П. Расплавные включения в кварце анатектитов Алданского щита и условия генерации гранитоидных расплавов.— Докл. АН СССР, 1975, 221, № 3, с. 710—713.
 435. Чупин В. П., Бакуменко И. Т., Соболев В. С. Раскристаллизованные включения расплавов в кварце гранитов рапакиви.— Докл. АН СССР, 1979, 248, № 5, с. 1200—1203.
 436. Чухров Ф. В. Типоморфизм — важнейшая проблема современной минералогии.— В кн.: Типоморфизм минералов. М. : Наука, 1969, с. 3—14.
 437. Чухров Ф. В. Некоторые вопросы типоморфизма минералов.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М. : Недра, 1972, с. 6—16.
 438. Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Соболева С. В. О типоморфности кристаллических структур слоистых силикатов.— В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М. : Наука, 1978, с. 5—10.
 439. Шабынин Л. И. Еще раз о значении железистости фемических минералов.— Минерал. сб. Льв. геол. о-ва, 1958, № 12, с. 71—105.
 440. Шафрановский И. И. Формы кристаллов.— Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1948, вып. 4, с. 13—166.
 441. Шафрановский И. И. Очерки по минералогической кристаллографии.— Л. : Недра, 1974.— 150 с.

442. *Шафрановский И. И.* Учение об искаженных кристаллических формах на примере кристалломорфологии кварца.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, вып. 4, с. 401—407.
443. *Шейнман Н. А., Левин А. С.* Применение термолуминесцентного анализа для определения температур кристаллизации вторичных кальцитов и сульфидов.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, вып. 3, с. 348—351.
444. *Широкий О. И., Тумуров Г. Т.* О зависимости степени совершенства кристаллического строения и пьезоэффекта жильного кварца в связи с условиями его образования.— В кн.: Рентгенография минерального сырья и реальное строение минералов. М.: Б. И., 1978, с. 94—98.
445. *Шефтель Н. Н.* К вопросу о реальном кристаллообразовании.— Рост кристаллов, 1957, вып. 1, с. 5—31.
446. *Шмакин Б. М.* Типоморфизм и типохимизм минералов.— В кн.: Онтогенетические методы изучения минералов. М.: Наука, 1970, с. 214—219.
447. *Шмакин Б. М.* Мусковитовые и редкометалльно-мусковитовые пегматиты.— Новосибирск: Наука, 1976.— 367 с.
448. *Шмакин Б. М., Глебов М. П., Афонина Г. Н., Петрова М. Г.* О некоторых особенностях состава и структурного состояния калиевых полевых шпатов из редкометалльных пегматитов.— Геохимия, 1975, № 11, с. 1645—1652.
449. *Шмакин Б. М., Куфтырева В. А.* Стадийность метасоматических процессов в слюдоносных пегматитах и вмещающих их породах и критерии определения кислотности — щелочности послемагматических растворов.— В кн.: Физико-химические условия магматизма и метасоматоза. М.: Наука, 1964, с. 173—181.
450. *Шнейдехен Г.* Рудные месторождения.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 501 с.
451. *Штейнберг Д. С., Малахова Л. В.* О генетическом значении степени окисления железа в биотите в магматических горных породах.— Тр. Ин-та геологии / Урал. фил. АН СССР, 1965, вып. 70, с. 21—26.
452. *Штейнберг Д. С., Ферштатер Г. Б., Фоминых В. Т.* Фации глубинности гранитоидов Урала.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1968, ч. 97, вып. 4, с. 385—393.
453. *Шубников А. В.* Симметрия и физические свойства пирамид роста. Кристаллография, 1961, 6, вып. 3, с. 319—322.
454. *Шурига Т. Н., Жухлистов А. П., Звягин Б. Б.* Состав и политипия литиевых слюд из редкометалльных гранитов.— В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М.: Б. И., 1976, с. 98—100.
455. *Щербаков И. Б.* Петрография докембрийских пород центральной части Украинского щита.— Киев: Наук. думка, 1975.— 279 с.
456. *Щербина В. В.* Окислительные и восстановительные реакции в магме.— В кн.: Академику Д. С. Белянкину к 70-летию. М.: Изд-во АН СССР, 1946, с. 201—206.
457. *Щербина В. В.* К геохимии силикатных расплавов.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1964, ч. 93, № 5, с. 537—551.
458. *Щербина В. В.* О влиянии давления на изоморфные замещения.— В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л.: Наука, 1967, с. 61—67.
459. *Щербина В. В.* Роль давления среди факторов, влияющих на изоморфные замещения.— В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М.: Наука, 1971, с. 165—169.
460. *Шипцов В. В.* Типоморфные особенности мусковитов и биотитов из пегматитов центральной части Западного Беломорья.— Тр. ИГ Карельск. фил. АН СССР, 1975, вып. 27, с. 71—76.
461. *Щирца О. С.* Про критеріи з'ясування умов утворення гірського кришталю.— Геол. журн., 1960, № 5, с. 39—50.
462. *Эггстер Г. П.* Новые экспериментальные исследования стабильности и фазовых соотношений водных силикатов железа.— В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М.: Изд-во АН СССР, 1961, т. 1, с. 622—640.
463. *Эшкин В. Ю., Карякина Т. А., Богданова Г. Н.* Типы кристаллов кварца и закономерности их пространственного размещения на одном из хрусталеносных полей Урала.— Геология, поиски и разведка нерудн. полезных ископаемых, 1974, вып. 1, с. 71—78.
464. *Эшкин В. Ю., Карякина Т. А., Богданова Г. Н.* Эволюция и типоморфизм крис-

- таллов кварца на одном из хрусталеносных полей Южного Урала.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, вып. 4, с. 413—421.
465. Юшкин Н. П. Механические свойства минералов.— Л.: Наука, 1971.— 282 с.
 466. Юшкин Н. П. Проблема типоморфизма минералов.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, вып. 2, с. 223—236.
 467. Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии.— Л.: Наука, 1977.— 289 с.
 468. Якишин В. И. Гранулированный кварц — новый вид минерального сырья: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук.— Свердловск, 1975.— 33 с.
 469. Якишин В. И., Корнилов Ю. Б., Синкевич Г. А. Перераспределение примесей в жильном кварце при грануляции по данным ИК-спектроскопии.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, вып. 1, с. 100—102.
 470. Яськин Г. М. Экспериментальное изучение физико-химических условий упорядочения калиевых полевых шпатов: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— М., 1977.— 24 с.
 471. Arnold R. G., Coleman R. G., Fryklund G. C. Temperatures of formation of coexisting pyrrhotine, sphalerite and pyrite from Highland Surprise Mine, Idaho.— Year Book Carnegie Inst. Wash., 1959, 58, p. 156—157.
 472. Baddington A. F., Lindsley D. H. Iron titanium oxide minerals and sintetic equivalents.— J. Petrol., 1964, 5, N 2, p. 310—357.
 473. Barron B. J. The use of coexisting Calcite-Annerite solid solutions as a geothermometer.— Contribs. Miner. and Petrol., 1974, 47, N 1, p. 77—80.
 474. Becke F. Über Mineralbestand und Struktur der kristallinen Schiefer.— Denkschr. der Wiener Akad. d. Wiss., 1903, 1.
 475. Bell Jan S., Wilson C. J. L. Growth defects in metamorphic biotite.— Phys. and Chem. Miner., 1977, N 1/2, p. 153—169.
 476. Blackburn W. H., Dennen W. H. Reply to the discussion on «Aluminum in quartz as geothermometer» by R. Clocchiatti and J. C. Touray.— Contribs. Miner. and Petrol., 1971, 30, N 4, p. 359—360.
 477. Blencoe J. G. Molal volumes of synthetic paragonite muscovite micas.— Amer. Miner., 1977, 62, N 11/12, p. 1200—1215.
 478. Bocchio R. 3T muscovite from a staurolite-zone south-alpine gneiss, Germeledo, Italy.— Miner. Mag., 1977, 41, N 319, p. 400—402.
 479. Borchert H. Über Entmischungen in System Cu—Fe—S und ihre Bedeutung als «Geologische Thermometer».— Chem. Erde, 1934, 9.
 480. Boyd F. R., Schairer J. F. The system $MgSiO_3$ — $CaMgSiO_3$.— J. Petrol., 1964, 5, N 2, p. 275—309.
 481. Capriani C., Sassi F. P., Scolari T. Metamorphic wit micas: definition of paragenetic fields.— Schweiz. miner. und petr. Mitt., 1971, 51, H 1, p. 259—302.
 482. Chrstie O. H. J. On the occurrence of a two-layer orthorhombic stacking polymorph of lepidolite.— Z. Krist., 1961, 115, p. 454—467.
 483. Clocchiatti R., Touray J. C. Remarques sur la note «Aluminium in Quartz as a geothermometer» de W. H. Dennen, W. N. Blackburn et A. Quesada.— Contribs. Miner. and Petrol., 1971, 30, N 4, p. 356—358.
 484. Colonna V., Pagliomico A., Piccarreta G., Zirpoli G. The Pomo river phyllitic unit (Calabria, Southern Italy): geobarometric characteristic.— Neues Jahrb. Miner., Monatch., 1975, N 12, p. 556—563.
 485. Coombs D. S. Ferriferous orthoclase from Madagascar.— Miner. Mag., 1954, 30, N 226, p. 409—427.
 486. Crawford M. L. Composition of plagioclase and associated minerals in some schists from Vermont USA and S. Westland, New Zealand.— Contribs. Miner. and Petrol., 1966, 13, N 3, p. 269—294.
 487. Crowley M. S., Roy R. The effect of formation pressures on sheet structures — a possible case of Al—Si ordering.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, 18, N 1/2, p. 94—100.
 488. Dennen W. H., Blackburn W. N., Quesada A. Aluminum in Quartz as a Geothermometer.— Contribs. Miner. and Petrol., 1970, 27, N 7, p. 332—342.
 489. Dudek A. Biotity hludinnych vyvželin a jejich vztah k chemismu matecných hornin.— Rozpr. Česk. akad. ved., 1954, 64, N 6, s. 19—61.
 490. Engel A. E. J., Engel C. G. Progressive metamorphism and granitisation of the major paragneiss, Northwest Adirondack Mountains New York, Pt. 1, total rocks.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1958, 69, N 11, p. 1369—1413.

491. Engel A. E. J., Engel C. G. Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss, Northwest Adirondack Mountains New York, Pt. 2, Mineralogy.— Ibid., 1960, 71, N 1, p. 1—58.
492. Eugster H. P. Muscovite-paragonite join and its use as geologic thermometer.— Ibid., 1956, 67, N 12, p. 1693.
493. Farmer V. C. The layer silicates.— In: The infrared spectra of minerals. London : Miner. Soc., 1974, p. 332—340.
494. Faye G. H. The optical absorption spectra of iron in sixcoordination sites in chlorite, biotite, phlogopite and vivianite Some aspects of pleochroism in sheet silicates.— Can. Miner., 1968, 9, N 3 p. 403—425.
495. Faye G. H., Manning P. G., Gosselin J. R., Tremblay R. J. The optical absorption spectra of tourmaline: importance of charge — transfer processes.— Ibid., 1974, 12, N 6, p. 370—380.
496. Fettes D. J., Graham C. M., Sassi F. P., Scolari A. The basal specing of potassic white micas and facies series variation across the Caledonides.— Scot. J. Geol., 1976, 12, N 3, p. 227—236.
497. Garde A. A. Calcite-dolomite thermometry: negative evidence from its Marmorilik formation, West Greenland.— Contribs. Miner. and Petrol., 1977, 62, N 3, p. 265—270.
498. Giuseppetti G., Tadini C. The crystal structure of 20 brittle mica: anandite.— Tschermaks Min., Petr., Mitt., 1972, 18, p. 337—340.
499. Godinho M. M., Jaleco J. P. Feldspatos potassicos dos granitoides da regio de Castro Daire (Viseu — Portugal). 1. Estado estrutural.— Mem. e notic. Mus. e lab. miner. e geol. Univ. Coimbra e Cent. estud. geol., 1973, N 76, p. 44—71.
500. Graf D. L., Goldsmith J. R. Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and CO₂ pressures.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, 7, N 314, p. 109—128.
501. Gresens R. L., Stensrud H. L. More data on red muscovite.— Amer. Miner., 1977, 62, N 11/12, p. 1245—1251.
502. Grubenmann U., Niggli P. Die Gesteinsmetamorphose. Bd 1. Berlin, 1924 (рус. пер. Грубенман У., Ниггли П. Метаморфизм горных пород.— М.; Л.: Госгеолтехиздат, 1933.— 373 с.)
503. Guidotti C. V., Cheney J. T., Guggenheim S. Distribution of titanium between coexisting muscovite and biotite in pelitic schists from northwestern Maine.— Amer. Miner., 1977, 62, N 5/6, p. 438—448.
504. Guidotti C. V., Sassi F. P. Muscovite as a petrogenetic Indicator Mineral in Pelitic Schists.— Neues Jahrb. Miner., 1976, 127, H. 2, p. 97—142.
505. Güven N., Burnham C. W. The crystal structure of 3T muscovite.— Year Book Carnegie Inst. Wash., 1966, 65, p. 290—293.
506. Haberlandt H. Über die geretzmassige Differentiation von Spurenelemente in mineralien.— Tscherm. Miner. Mitt., Ser. 3, 1948, 1, S. 134—149.
507. Hafner S., Laves F. Ordnung / Unordnung und Ultrarotabsorption. 2. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. Zur Struktur von Ortoklas und Adular.— Z. Krist., 1957, 109, H, 3/4, S. 204—225.
508. Harker R. J., Tuttle O. F. Studies in the system CaO—MgO—CO₂. Pt 2. Limits of solid solution along the binary join CaCO₃—MgCO₃.— Amer. J. Sci., 1955, 253, N 5, p. 274—282.
509. Harry W. T. Aluminium replacing silicon in some silicate lattices.— Mineral Mag. 1950, 29, N 209, p. 142—149.
510. Hayama Yoshikazu. Some considerations on the colour of biotite and its relation to metamorphism.— J. Geol. Soc. Japan, 1959, 65, N 760, p. 21—30.
511. Heinrich E. W. Studies in the mica group.— Amer. J. Sci., 1946, 244, p. 25—49.
512. Heinrich E., Wm., Levinson A. A. Studies in the mica group: polymorphism among the highsilice sericites.— Amer. Miner., 1955, 40, N 11/12, p. 983—995.
513. Henley K. Application of the muscovite-paragonite geothermometer to a staurolite grade schist from Sulitjelma, north Norway.— Miner. Mag., 1970, 37, N 290, p. 693—704.
514. Hiroto N., Kuniaki K. Coexistence of 2M_L and 3T muscovites and paragonites in low-grade metamorphic rocks of the Sanbagawa metamorphic belt, Japan.— Miner. J., 1977, 8, N 6, p. 343—348.
515. Ilgarth D. D., Brown F. F., Pritchard A. M. Biabsorption, Mössbauer spectra

- and chemical investigation of five phlogopite samples from Quebec.— *Can. Miner.*, 1970, 10, N 4, p. 710—722.
516. *Huggins F. E., Virgo D., Huckenholz H. G.* Titanium-containing silicate garnets. 1. The distribution of Al, Fe⁺³ and Ti⁺⁴ between octahedral and tetrahedral sites.— *Amer. Miner.*, 1977, 62, N 5/6, p. 475—490.
 517. *Johnson N. M.* Geothermometry from the thermoluminescence of contact-metamorphosed limestone.— *J. Geol.*, 1966, 74, N 5, pt 1, p. 607—619.
 518. *Kats A.* Hydrogen in α -quartz.— *Philips Res. Repts*, 1962, 17, p. 133—195.
 519. *Kempe D. R., Deer W. A.* Geological investigations in East Greenland.— *Medd. Greenland*, 1970, 190, N 3.— 108 p.
 520. *Kern R.* Influence du milieu de croissance sur la correspondance entre morphologie et structure cristalline.— *Bull. Soc. franc. minér. et cristallogr.*, 1955, 8, p. 461—474.
 521. *Kostov I.* Morphological zonality in mineral deposition.— *Fortschr. Mineral.*, 1974, 52, s. 177—183.
 522. *Kullerød G.* The FeS—ZnS system: a geological thermometer.— *Norsk Geol. Tidsskr.*, 1953, 32, p. 61—147.
 523. *Kuniaki K., Takeo M., Shoket B.* Existence of 3T muscovite in low-grade metamorphic rocks of the Sanbagawa metamorphic belt, Japan.— *Miner. Mag.*, 1975, 40, N 310, p. 202—205.
 524. *Kuroda Y., Suzuki T., Matsuo S., Murakami N., Kanisawa S., Kinugawa T.* D/H ratios of biotites and hornblendes from some granitic rocks in the Chugoku district, Southwest Japan.— *J. Geol. Soc. Jap.*, 1977, 83, N 11, p. 719—724.
 525. *Kwak T. A. P.* Ti in biotite and muscovite as an indication of metamorphic grade in almandine amphibolite facies rocks from Sudbury, Ontario.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 32, N 11, 1968, p. 1222—1229.
 526. *Kwiecicka B., Parachoniak W.* Thermal investigations of graphitic substances from metamorphic rocks.— *Mineral. pol.*, 1976, (1977), 7, N 2, p. 55—61.
 527. *Laves F., Goldsmith J. R.* Polymorphism order, disorder, diffusion and confusion in the feldspars.— *Inst. Lucas Mallada, Cursillos y conf.*, 1961, 8, p. 71.
 528. *Liborio G., Mottana A.* White micas with polymorph from the Calcesisti of the Alps.— *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 1975, N 12, p. 546—555.
 529. *López R. J., Aparicio A., García C.* Chemical variations in biotites during prograde metamorphism, Sierra de Guadarrama, Sistema Central, Spain.— *Chem. Geol.*, 1978, 21, N 1/2, p. 113—129.
 530. *MacKenzie W. S., Smith J. V.* Charge balance and stability of alkali feldspars.— *Acta crystallogr.*, 1959, 12, N 1, p. 73—75.
 531. *MacKenzie W. S., Smith J. V.* Experimental and geological evidence for the stability of alkali feldspars.— *J. conf. Inst. investing.*, Cursillos Lucas Mallada, 1961, N 8, p. 53.
 532. *Mäkinen E.* Über die Alkalifeldspäthe.— *Geol. fören. Stockholm förhandl.*, 1917, 39, 2 Febr., S. 121—184.
 533. *Martin R. F.* Controls of ordering and subsolidus phase relations in the alkali feldspars.— In: *Feldspars: Proc. NATO — Adv. Study Inst. Manchester*, 1972. Manchester: Manchester univ. press, 1974, p. 313—316.
 534. *Mason B.* Oxidation and reduction in geochemistry.— *J. Geol.*, 1949, 57, p. 62—72.
 535. *Maucher W.* Die Bildungsreihe der Mineralien als Unterlage für die Einteilung der Erzlagertstätten.— *Freiberg*, 1914.— 56 S.
 536. *Mazzeran R.* Sur la thermoluminescence des quartz filoniens des gites uranifères de la Montagne Bourbonnaise (Bois Noirs, Lachaux).— *C. r. Acad. sci. D*, 1977, 285, N 6, p. 633—636.
 537. *Mullis J.* Growth conditions of quartz crystals from Val d'Illiez (Valais, Switzerland).— *Schweiz. Miner. und petrogr. Mitt.*, 1975, 55, H. 3, S. 419—429.
 538. *Murthy M. V., Venkataraman P. K.* Petrogenetic significance of Carlsbad twinning in alkali feldspars: — *Res. pap. petrology*, Delhi, 1964.
 539. *Mügge O.* Über Quarz als geologisches Thermometer und die Bedeutung der Zusammensetzungsläche von Zwillingen.— *Centr. Miner.*, 1921, N 609, S. 641.
 540. *Nassau K., Presscott B. E.* A reinterpretation of smoky quartz.— *Phys. status solidi*, 1975, 29, N 2, p. 659—664.
 541. *Nockolds S. R.* The relation between chemical composition and paragenesis of biotite micas from igneous rocks.— *Amer. J. Sci.*, 1947, 245, N 7, p. 401—420.

542. O'Brien C. M. The structure of the colour centers in smoky quartz.— Proc. Ray Soc. London A, 1955, **239**, p. 404—411.
543. Pomârleanu V., Movileanu A. Litium in biotite as geothermometer.— Rev. roum. géol. géophys. et géogr. Ser. géol., 1977, **21**, p. 51—54.
544. Poty B., Stalder H. A. Kryometrische Bestimmungen der Salz- und Gesgehalte eingeschlossener Lösungen in Quarzkristallen aus Zörlklüften der Schweizer Alpen.— Schweiz. miner. und petrogr. Mitt., 1970, **50**, N 1, S. 141—154.
545. Raheim A. Petrology of the Strathgordon area, western Tasmania: Si^{+4} —content of phengite mica as monitor of metamorphic grade.— J. Geol. Soc. Austral., 1977, **24**, N 5/6, p. 329—338.
546. Raju R. D., Satyanarayana B., Rao J. S. R. Variation of MnO and TiO_2 contents of biotite in relation to metamorphic grade.— Indian J. Earth Sci., 1977, **4**, N 1, p. 13—19.
547. Ramamohama Rao R. T. Electron probe microanalyses of muscovites from low grade metamorphic rocks of Tennant Creek area, Central Australian.— Proc. Indian Acad. Sci. B, 1976, **38**, N 4, p. 150—159.
548. Ramberg H. Chemical bonds and distribution of cation in silicates.— J. Geol., 1952, **60**, N 4, p. 411—426.
549. Rieder M. Zinnwaldite: octahedral ordering in lithium-iron micas.— Science, 1969, **160**, N 3834, p. 1338—1340.
550. Rieder M. Lithium-iron micas from the Krusné hory Mountains (Erzgebirge: twins, epitactic overgrowths and polytypes).— Z. Krist., 1970, **132**, N 3, p. 161—184.
551. Rieder M. Stability and physical properties of synthetic lithium-iron micas.— Amer. Miner., 1971, **56**, N 1/2, p. 256—280.
552. Rivers T., Fyson W. K. Shape, size and orientation of muscovite crystals in a schist of variable metamorphic grade.— Can. J. Earth Sci., 1977, **14**, N 2, p. 185—195.
553. Robbins D. W., Strens R. G. J. Charge-transfer in ferromagnesian silicates: the polarized electronic spectra of trioctahedral micas.— Miner. Mag., 1972, **38**, N 297, p. 551—563.
554. Robert J. L. Titanium solubility in synthetic phlogopite solid solutions — Chem. Geol., 1976, **17**, N 3, p. 213—227.
555. Rousslaux J. M., Gomez L. C., Nathan Y., Rouxhet P. G. Correlation between the hydroxyl stretching bands and the chemical composition of trioctahedral micas.— Intern. Clay. Conf., 1972, **1**, p. 117—126.
556. Rouxhet P. G. Hydroxyl stretching bands in micas: a quantitative interpretation.— Clay Miner., 1970, **8**, p. 375—388.
557. Sanz J., Stone William E. E. Ordre-désordre dans la distribution des ions hydroxyles et fluor des micas trioctédriques par résonance magnétique nucléaire.— C. R. Acad. sci., 1976, **282**, N 16, p. 361—364.
558. Savu H., Coltos E. Manganiferous ferrimuscovites from the Southern Carpathian (Romania).— Rev. roum. géol., géophys. et géogr. Ser. géol., 1977, **21**, p. 55—61.
559. Schaller W. T. An interpretation of the composition of highsilica sericites.— Miner. Mag., 1950, **29**, N 211, p. 406—415.
560. Scotford D. M. A test of aluminum in quartz as a geothermometer.— Amer. Miner., 1975, **60**, p. 139—142.
561. Scott S. D., Barnes H. L. Sphalerite geothermometry and geobarometry.— Econ. Geol., 1971, **66**, N 4, p. 653—669.
562. Scott S. D. Application of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terrains.— Amer. Miner., 1976, **61**, N 7/8, p. 661—670.
563. Seck H. A. Alkali Feldspar-Liquid and Alkali Feldspar-Liquid — Vapour Relationship at pressures of 5 and 10 kbar.— Neus Jahrb. Miner. Abhaddl., 1971, **115**, H. 2, S. 140—163.
564. Seck H. A. Der Einfluss des Drucks auf die Zusammensetzung koexistierender Alkalifeldspäte und plagioklase im System $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ $\times$ H_2O .— Contribs. Miner. and Petrol., 1971, **31**, N 1, p. 67—86.
565. Smith F. G. The pyrite geothermometer.— Econ. Geol., 1947, **42**, p. 515—523.
566. Smyth J. R., Hatton C. J. A coesite-sanidine grosspyrite from the Roberts Victor kimberlite.— Earth and Planet. Sci. Lett., 1977, **N 2**, p. 284—290.
567. Smith J. V. Feldspar minerals. Vol. 1. Crystal structure and physical properties.— Berlin : Springer, 1974.— 627 p.

568. *Smith J. V.* Feldspar minerals. Vol. 2, Chemical and textural properties.— Berlin : Springer, 1974.— 690 p.
569. *Stalder H. A., Touray J. C.* Fensterquarze mit Methan — Einschlüssen aus dem westlichen Teil der schweizerischen Kalkalpen.— Schweiz miner. und petrogr. Mitt., 1970, 50, H. 1, p. 109—130.
570. *Steiger R. H., Hart S. R.* The microcline-orthoclase transition within a contact aureole.— Amer. Miner., 1967, 52, N 1/2, p. 87—116.
571. *Stewart D. B., Wright T. L.* Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition.— Bull. Soc. franc. Miner. Christ., 1974, 97, p. 356—377.
572. *Sunagawa I.* Growth of crystals in Nature.— 1974.— В кн.: Минерогенезис. София : Изд-во Болг АН, 1974, с. 79—90.
573. *Sunagawa I., Tomura S.* Twinning in phlogopite.— Amer. Miner., 1976, 61, N 9/10, p. 939—943.
574. *Takeda H., Ross M.* Mica polytypism: gissimilarities in the crystal structures of coexisting 1M and 2M₁ biotite.— Ibid., 1975, 60, N 11/12, p. 1030 — 1040.
575. *Tobschall H. I.* «Short Distance»-variabilität der Na-Gehalte niedrigmetamorpher mit Albit berührungsparagenetisch koexistierender Helleglimmer. Ein Diskussionsbeitrag zum Muscovit-Albit-Geothermometer.— Contribs. Miner. and Petrol. 1973, 39, N 1, s. 99—102.
576. *Touray J. C.* Analyse microscopique des inclusions gazeuses des «quartz à fenêtres». Exemples d'homogénéisation au voisinage de la température critique du méthane (—82,5 °C).— C. r. Acad. Sci. D, 1970, 270, p. 2613—2615.
577. *Touray J. C., Volder M., Stalder H. A.* Inclusions a hydrocarbures liquéfiés dans les quartz de Zingel / Seewen (Suisse).— Schweiz, miner. und petrogr. Mitt. 1970, 50, H. 1, p. 131—139
578. *Vance J. I.* Zoning in igneous plagioclase: patchy zoning.— J. Geol., 1965, 73, N 4, p. 636—651.
579. *Vedder W.* Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica.— Amer. Miner., 1964, 49, p. 736—768
580. *Vedder W., Wilkins W. T.* Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas.— Ibid., 1969, 54, N 3/4, p. 482—509.
581. *Velde B.* Phengite micas: synthesis, stability and natural occurrence.— Amer. J. Sci., 1965, 263, N 10, p. 886—913.
582. *Velde B.* Experimental determination of muscovite polymorph stabilities.— Amer. Mineral., 1965, 50, N 3/4, p. 436—449.
583. *Velde B.* Si⁺⁴ content of natural phengites.— Contribs. Mineral. and Petrol., 1967, 14, N 3, p. 250—258
584. *Waldbaum D. R., Thompson J. B.* Mixing properties of sanidine crystalline solutions: 4. Phase diagrams from equations of state — Amer. Mineral., 1969, 54, N 9—10, p. 1274—1298
585. *Weaver C. E.* Possible uses of clay minerals in the search for oil.— Clays and clay minerals (8th nat. conf. 1958), 1960, p. 214—227.
586. *Wells A.* Crystall habit and internal structure.— Phys. Mag., 1946, 37, N 266, p. 184.
587. *Wilson I. R., Coats I. S.* Alkali feldspars from part of the Calway granite, Ireland.— Mineral. Mag., 1972, N 299, p. 801—810.
588. *Wones B. R.* Ferri-annite. Carnegie Institute of Washington.— Year Book, 1959, 58, p. 132—133
589. *Wones D. R., Eugster H. P.* Stability of biotite: experiment theory and application.— Amer. Mineral., 1965, 50, N 9, p. 1228—1272
590. *Wright T. L.* The microcline orthoclase transformation in the contact aureole of the Eldora Stock, Colorado.— Amer. Mineral., 1967, 52, N 1—2, p. 117—136
591. *Wyart J., Sabatier G.* Exchange des atomes dans les feldsparth. Action de l'eau.— Cursillos J. conf. Inst. investig., Lucas Mallada, 1961, N 8, Discuss., p. 26.
592. *Yamamoto Tsutomu.* Mineralogical studies of sericites associated with roseki ores in the western part of Japan.— Miner. J., 1967, 5, N 2, p. 77—97.
593. *Yoder H. S., Eugster H. P.* Phlogopite synthesis and stability range.— Geochim. et cosmochim. acta. 1954, 6, N 4, p. 157—185
594. *Yoder H. S., Eugster H. P.* Synthetic and natural muscovites.— Ibid., 1955, 8, N 5/6, p. 225—280.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Г л а в а I. Теоретические основы учения о типоморфизме минералов . .	8
§ 1. Общие представления, определение основных понятий и классификация типоморфных особенностей минералов	8
§ 2. Типоморфизм конституции минералов	10
§ 3. Типоморфизм включений минералов	23
§ 4. Типоморфизм облика, габитуса, анатомии кристаллов и зерен минералов	25
§ 5. Типоморфизм физических свойств минералов	27
Г л а в а II. Типоморфные особенности кварца, слюд и щелочных полевых шпатов	34
§ 6. Кварц	34
§ 7. Слюды	104
§ 8. Щелочные полевые шпаты	158
Г л а в а III. Использование типоморфизма минералов при решении проблем происхождения минеральных комплексов	184
§ 9. Некоторые аспекты проблемы происхождения гранитов	184
§ 10. Происхождение камерных пегматитов	187
§ 11. О происхождении гидротермальных жил и гидротермально-метасоматических образований (на примере жил Донбасса, метасоматитов Криворожья и северо-западной части Украинского щита)	192
Закключение	199
Summary	203
Список литературы	207

Владимир Иванович Павлишин

ТИПОМОРФИЗМ КВАРЦА, СЛЮД И ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ В ЭНДОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ

Утверждено к печати ученым советом Института геохимии и физики минералов АН УССР и Президиумом Украинского минералогического общества

Редактор *О. И. Калашикова*. Оформление художника *Г. М. Балюна*. Художественный редактор *И. Т. Лагутин*. Технический редактор *Г. М. Терезюк*. Корректоры *С. И. Кримец, Д. Я. Кашпер, Т. Я. Чорная*.

Информ. бланк 5555

Сдано в набор 15.10.82. Подп. в печ. 18.05.83. БФ 01144. Формат 60х90/16. Бум. тип. № 1. Лит. гарн. Выс. печ. Усл. кр.-отт. 14,5. Усл. печ. л. 14,5. Уч.-изд. л. 18,0. Тираж 800 экз. Заказ. № 2—2516. Цена 2 руб. 80 коп.

Издательство «Наукова думка». 252601 Киев. ГСП. Репина, 3.

Изготовлено Нестеровской городской типографией, г. Нестеров, Львовской обл., ул. Горького, 8, с матриц Головного предприятия РПО «Полиграфкинг», 252057, Киев-57, Довженко, 3. Зак 3124.

2 р. 80 к.

НАУКОВА ДУМКА