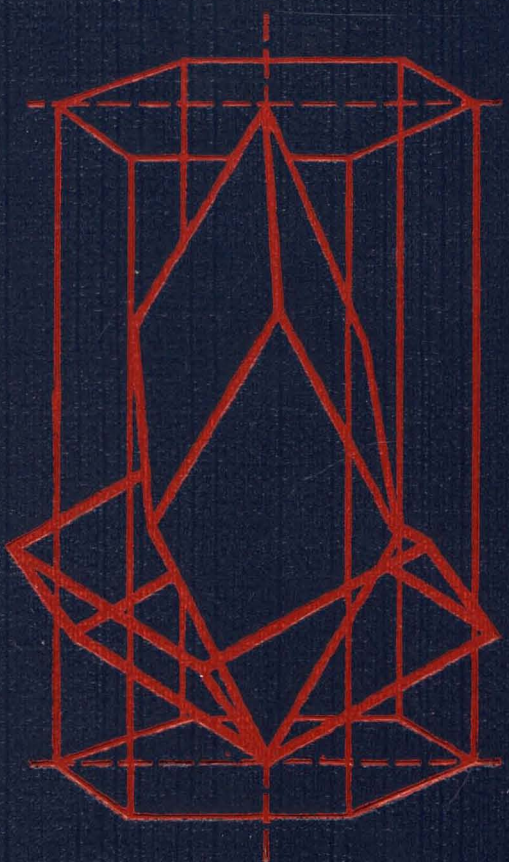
КАРБОНАТЫ

Минералогия и химия



Издательство «МИР»

REVIEWS IN MINERALOGY

Volume 11

CARBONATES: MINERALOGY and CHEMISTRY

RICHARD J. REEDER, Editor

Series Editor: PAUL H. RIBBE

MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA

КАРБОНАТЫ

Минералогия и химия

Под редакцией Р. Дж. Ридера

Перевод с английского
канд. геол.-мин. наук П. П. Смолина

Москва «Мир» 1987

ББК 26.303
К21
УДК 549

П.Х. Риббе, Р.Дж. Ридер, Дж.Р. Голдсмит, Э.Дж. Эссен, Ф.Т. Макензи, У.Д. Бишофф, Ф.К. Бишоп, М. Лойенс, Я. Шунмейкер, Р. Уолласт, Дж.А. Спир, У.Д. Карлсон, Дж.У. Морзе, Я. Фейцер, Х.-Р. Венк, Д.Дж. Барбер

Карбонаты: Минералогия и химия: Пер. с англ./Под ред. Р.Дж. Ридера. — М.: Мир, 1987. — 496 с.: ил.

К21

В книге, подготовленной учеными США, Англии, Бельгии и Канады, на современном уровне и в свете новых теоретических и методических подходов рассмотрены важнейшие аспекты минералогии и химического состава карбонатов: кристаллохимия, ультратонкие структуры, различные фазовые превращения, особенности распределения главных и малых элементов и изотопов, полиморфизм, физические свойства, кинетика растворения и осаждения и т. п.

Для минералогов, литологов, петрографов, геологов-нефтяников.

К $\frac{1904020000-306}{041(01)-87}$ 122—87, ч. 1

ББК 26.303

Редакция литературы по геологии и геофизике

© 1983 MINERALOGICAL SOCIETY of AMERICA
© перевод на русский язык, «Мир», 1987

Предисловие переводчика

Карбонаты слагают 18% осадочной оболочки Земли и широко используются в самых различных отраслях народного хозяйства. Они играют важную роль в химизме океана и атмосферы, чутко фиксируют тектонические и фациальные обстановки седиментации, особенности состава области сноса, а также геохимические и термодинамические параметры эпигенеза, метаморфизма и магматизма. Поэтому безусловно прав один из авторов книги Я. Фейцер (гл. 8), полагая, что карбонаты относятся к числу «наиболее перспективных объектов для изучения геологического прошлого, особенно внешних геосфер».

Представляемая читателям книга восполняет существенный пробел в отечественной геологической литературе. Сводки по минералогии карбонатов у нас отсутствуют, а из числа зарубежных изданий опубликован лишь перевод книги «Карбонатные породы» («Мир», 1971); более поздние сводки по минералогии карбонатов Ф. Липмана [545] и карбонатным осадкам Д. Д. Миллимена и др. [594] не переводились. Советским исследователям, несомненно, будет интересно познакомиться с достижениями зарубежных специалистов в этой области.

В кратком предисловии неуместно подробно обсуждать содержание книги, полезнее для читателя оценить соотношения главных ее аспектов и кратко сопоставить их с некоторыми отечественными данными. Монография написана крупными специалистами преимущественно по результатам оригинальных исследований. Этим обусловлено как исчерпывающее освещение отдельных аспектов, так и известная неполнота компилятивного материала. Остались, например, не охваченными некоторые важные методы исследования — термография, резонансные методики, мало использованы инфракрасная и рамановская спектроскопия. Само название книги не вполне отвечает содержанию. Общий обзор карбонатов как класса, насчитывающего более ста минералов, в ней отсутствует, и монографию скорее следовало бы назвать «Породообразующие карбонаты». Однако применительно к породообразующим карбонатам фундаментально рассмотрены следующие аспекты: кристаллохимия (гл. 1 и 5); фазовые взаимоотношения (в основном гл. 2, 5, 6), включая их прикладное значение для термобарометрии (гл. 3); химизм, особенно кинетика реакций растворения — осаждения (гл. 4, 5); изотопия (гл. 8); ультрамикроструктуры (гл. 9).

В исчерпывающем освещении кристаллохимии породообразующих карбонатов трудно выделить наиболее важные разделы. Можно, например,

отметить новые интерпретации изоморфизма и явлений порядка — беспорядка в карбонатных твердых растворах, которые основаны на использовании электронно-дифракционной методики прямого изображения решетки. Так, для кальциевых доломитов с избыточным $CaCO_3$ (преимущественно до 7 мол.%) прежде предполагалось вхождение относительно крупных катионов Ca^{2+} в позиции Mg^{2+}. Однако прямыми изображениями решетки в них установлено проявление дополнительных слоев кальция, что ведет к представлению не о совершенном изоморфизме, а о нерегулярной смешаннослойности в карбонатных твердых растворах, что было независимо высказано советскими исследователями [1], опиравшимися помимо дифракционных методик на ИК-спектроскопию и термографию.

Традиционно используя в кристаллохимических интерпретациях лишь дифракционные методы, авторы монографии упускают некоторые важные особенности распределения в структуре катионов-примесей и групп OH_n, фиксируемые резонансными и спектроскопическими методами. Так, Л. П. Урасина и В. Ф. Крутиков посредством ЭПР установили в доломите вариации распределения Mn^{2+} по двум катионным позициям, зависящего от валового состава и положения образцов в геологических разрезах. ИК-спектроскопическим методом с применением криостатирования и прогревания доказано вхождение в структуру всех породообразующих карбонатов как гидроксилов, так и молекулярной воды[2]. В свете этих данных отмечаемое в гл. 9 инициальное разложение под электронным пучком лишь отдельных элементарных слоев кристаллической структуры карбонатов может быть обусловлено не спорадическим разупорядочением групп CO_3, как это предположено Х. Венком с соавторами, а послойным распределением водных группировок. Инфракрасными спектрами от ориентированных по спайному ромбоэдру пластинок, снятыми при фиксированных температурах в условиях непрерывного нагревания до 500 °С, в породообразующих карбонатах установлены упорядочение в анионных плоскостях и обратимые топотаксические превращения с образованием промежуточных карбонатных, оксикарбонатных и водно-магнезиальных фаз[2]. Эти превращения ближнего порядка не фиксируются рентгеновскими методами и не упоминаются в монографии.

Исключительно важное значение для нашего читателя имеет аспект фазовых взаимоотношений карбонатов, почти не рассматривавшийся советскими исследователями. Результаты исследований 1950-х годов главной бинарной системы Ca—Mg-карбонатов подтверждены современными экспериментами с использованием, в частности, микрозондирования. Применительно к этой системе и ряду анкерит-доломит в отечественной литературе Г. К. Кривоконевой детально рассматривались рентгеновские способы оценки магнезиальности и железистости и возможности использования доломит-кальцитового геотермометра. Следует отметить, что вростки доломита в кальците как продукт распада твердого раствора были распознаны еще в 1920-х годах и названы Б. З. Коленко карбонатными изопертитами[3]. Упоминаемый Эссеном (гл. 3) период разочарования в доломит-кальцитовом геотермометре у нас отсутствовал, и общий вывод

об эффективности последнего в интервале 600—400 °С был достигнут раньше, чем за рубежом[4], тогда как заключение о правомерности оценок пика метаморфизма лишь по совокупному содержанию Mg как в кальците, так и в экссолюционном доломите было сделано советскими исследователями уже более четверти века назад.

В аспекте химизма породообразующих карбонатов в монографии рассматриваются только кальцит (особенно магнезиальный) и арагонит. Детально обсуждая роль различных факторов в кинетике растворения и осаждения из водных растворов, авторы затеняют два главных положения, к которым в конечном счете приходят сами, а именно: сформулированный ранее вывод Ф. Липмана [545] о кинетическом барьере дегидратации иона Mg при осаждении Mg—Ca-карбонатов и строго установленное О. К. Янатьевой[5] инконгруэнтное растворение доломита с преимущественным переходом в раствор Mg, проявляющееся и у Mg-кальцитов.

Увлеченность авторов тонкими наблюдениями при изучении кинетики растворения — осаждения карбонатов приводит отчасти к утрате общей картины. Уместно поэтому отметить, что в течение последних десятилетий наиболее фундаментальным исследованием равновесий карбонатов с морской водой была работа А. В. Казакова и его сотрудников[6]. На современном уровне эти равновесия изучены недавно Г. О. Нечипоренко[7] в 150 опытах продолжительностью до года с систематическими оценками изменений состава растворов и донных фаз. В отличие от других авторов, нередко прибегавших для осаждения Mg-кальцитов к высоким концентрациям, Г. О. Нечипоренко осадила из морской воды фазы всего диапазона составов (от почти чистого $CaCO_3$ до протодоломита с идеальным соотношением Mg_1Ca_1), которые сохранялись в равновесии с раствором годами. При этом в сериях параллельных опытов установлены решающая роль концентрации ионов CO_3^{2-} в осаждении карбонатов, каталитическое и ингибирующее влияние гуминовых кислот и ионов металлов на кинетику процессов, показано осаждение предшествующих, резко метастабильных фаз (арагонита, Mg-кальцита, водных карбонатов магния). В последнем аспекте особенно интересно, что у широко распространенного в природных морских осадках метастабильного арагонита в довольно широком интервале условий имеется еще более метастабильный предшественник — моногидрокальцит, считающийся чрезвычайно редким минералом. Установленные Г. О. Нечипоренко условия седиментации (лагунной) водных карбонатов магния (несквегонита и гидромагнезитов), в том числе и важной роли в этом процессе органического вещества, полностью вписываются в качестве экспериментального обоснования в недавно выдвинутую концепцию седиментогенного происхождения магнезитов в связи с формированием и размывом кор выветривания на протомагнезиальных субстратах[8].

В гл. 8 Я. Фейцер в небольшом разделе рассматривает распределение элементов-примесей и детально обсуждает изотопию осадочных карбонатов и ее геологическое значение. Прикладные интерпретации, несомненно, заслуживают внимания. В частности, основанный на изотопии углерода вывод о постоянстве биомассы в геологической истории, сделанный на сов-

ременной методической основе, соответствует положению В. И. Вернадского, высказанному еще в начале нашего века, и по существу совпадает с недавней лаконичной формулировкой Св. А. Сидоренко[9] «земной геологический процесс суть процесс биологический», подводящей итог изучения органического вещества в докембрии.

При изучении ультрамикроструктур карбонатов (гл. 9), по утверждению авторов, пока скорее выдвигаются, чем решаются, различные вопросы. Этот аспект изучения карбонатов действительно совершенно новый. Как за рубежом, так и у нас ранее освещались преимущественно данные по сканирующей электронной микроскопии (SEM) карбонатов, тогда как сводка материалов, в основном оригинальных, по трансмиссионной (TEM), трансмиссионно-сканирующей (STEM) и высокоразрешающей (HREM) электронной микроскопии карбонатов публикуется впервые.

Наибольшее внимание авторы уделили «загадочным», по их словам, модуляциям структуры, лишенным признаков обычных дефектов и нарушений кристаллических решеток. Эти микроструктуры, обычно грубо субпараллельные спайному ромбоэдру, лишь иногда предположительно увязываются с катионным и анионным разупорядочением. Однако помимо чисто геометрических вариаций карбонатных групп, как возможной причины разупорядочения, нельзя исключать и уже упоминавшееся выше вероятное присутствие в анионных слоях водных группировок. Однако даже с такой коррективой остаются непонятными морфологические особенности модуляций — колломорфные многокаемчатые, ветвистые и древовидные криволинейные их формы, довольно независимые от прямолинейных направлений кристаллической решетки. Совершенно идентичные формы широко проявляются, но в очень тонкозернистых поликристаллических агрегатах апофорстеритового хризотилового серпентина и особенно в апопериклазовых брусититах. В последнем случае они интерпретированы как метаколлоидные, и методом ИКС экспериментально доказано существование промежуточного аквапериклаза с чертами магнезиогидрогеля[10]. Такое же промежуточное состояние можно предполагать и для серпентинизации форстерита, судя по устанавливаемой экспериментально при его гидротермальной гидратации промежуточной рентгеноаморфной стадии. Не могут ли и явно колломорфные микроструктуры модуляций быть не только морфологически подобны метаколлоидным образованиям, но и фактически быть таковыми, обусловленными промежуточными гелеподобными состояниями в процессе стабилизации карбонатов?

В заключение подчеркнем, что высказанные выше замечания об отдельных особенностях монографии предназначены для облегчения ориентировки читателя в приведенном в ней обстоятельном и детальном материале. Можно выразить уверенность, что эта сводка по минералогии карбонатов с сугубо современными теоретическими и методическими подходами не только будет полезна специалистам-минералогам, но и кардинально улучшит уровень рядовых исследований карбонатов во многих отраслях геологии — петрографии, литологии, нефтяной геологии и др.

Переводчик благодарит коллег за консультации по переводу узко специальных терминов — Л. В. Бершова и Р. И. Минееву (физика минералов), Н. Д. Самотоина, Н. В. Трубкина и Ю. П. Дикова (электронная микроскопия), А. В. Гирниса (аппаратура высоких давлений).

П. Смолин

ЛИТЕРАТУРА

1. *Нечипоренко Г. О., Зиборова Т. А., Соколова Г. В., Корнетова Е. В.* Кристаллохимические особенности магнезиальных кальцитов. В сб.: Минералогическая кристаллохимия. Тр. УМО, 1986.
2. *Смолин П. П., Зиборова Т. А.* Конституционные состояния и роль групп OH_n в кальците, доломите и магнезите при температурах до 500 °С по данным инфракрасных спектров кристаллов. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1986, № 8.
3. *Коленко Б. З.* Петрографические эскизы. III. Породы обнажений Кругобайкальской ж.д., Тр. Ин-та прикладной минералогии и металлургии, 1926, вып. 24.
4. *Иоффе Л. И., Кицул В. И.* Результаты изучения магнезиальных кальцитов в целях термометрии регионально-метаморфических пород. В сб.: «Петрология гранулитовой фации». М.: Наука, 1974.
5. *Янатьева О. К.* О растворимости доломита в воде в присутствии углекислоты. Изв. АН СССР, отд.хим.наук, 1954, № 6.
6. *Казаков А. В., Тихомирова М. М., Плотникова В. И.* Система карбонатных равновесий (доломит, магнезит) и выводы о парагенезисе сидеритов и фосфоритов. — Тр. ИГН АН СССР, сер. геол., 1957, № 152.
7. *Нечипоренко Г. О., Бондаренко Г. П.* Условия образования высокомагнезиальных кальцитов. Зап. Всесоюзн. минерал. о-ва, 1983, № 8. Готовится также к печати монография.
8. Генетические типы, закономерности размещения и прогноз месторождений брусита и магнезита. М.: Наука, 1984. См. также: *Смолин П. П., Зиборова Т. А.* Стехиометрия и конституционные состояния водных карбонатов магния. В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М.: Наука, 1977.
9. *Сидоренко Св. А.* Жизнь в докембрии в свете современных данных по органическому веществу в докембрийских осадках. — Тезисы 27 МГК, том II, с. 393.
10. *Смолин П. П., Зиборова Т. А.* Инфракрасные спектры монокристалла брусита при температурах до 600 °С и конституционные состояния групп OH_n в брусите и промежуточных продуктах его нагревани.— вания. — Докл. АН СССР, 1979, 244, № 2.

Предисловие редактора серии

Эта книга — одиннадцатый том «Минералогических обзоров», издающихся Минералогическим обществом Америки с 1974 г. Настоящий обзор минералогии и химии карбонатов выходит спустя четыре года после публикации шестого тома серии, посвященного минералам морских осадков (оксиды марганца и железа, полиморфные модификации кремнезема, цеолиты, глинистые минералы, фосфаты, барит, эвапориты, минералы россыпей). Карбонаты не были включены в шестой том «Минералогических обзоров», поскольку, по мнению его редактора Р. Бернса, « ...эта важная группа минералов заслуживает отдельной монографии».

Несколько лет назад Рич Ридер, большой энтузиаст новых методов исследования карбонатов, особенно трансмиссионной электронной микроскопии, предложил организовать цикл лекций по карбонатам при Минералогическом обществе Америки. Успешное осуществление этого предложения в конечном счете воплотилось в настоящий обзор, написанный пятнадцатью авторами, девять из которых предварительно прочитали лекции 28—30 октября 1983 г. непосредственно перед годичной сессией Минералогического и Геологического обществ Америки в Индианаполисе, штат Индиана.

П. Х. Риббе
Блэксберг, Виргиния
1 сентября 1983 г.

Предисловие

Настоящий том «Минералогических обзоров» — попытка обобщить современные представления о некоторых аспектах минералогии и химии породообразующих карбонатов. Можно надеяться, что книга отражает современный уровень наиболее действенных областей исследования. Она публикуется через 10 лет после монографии Липмана [545], посвященной осадочным карбонатным минералам, и лишь незначительно дублирует ее. Я надеюсь, что различия этих двух книг в полной мере отражают успехи, достигнутые в области изучения карбонатов.

В ряде аспектов карбонаты представляются уникальной группой минералов, которые широко участвуют в биологических, физических и химических процессах практически всего геологического времени. В связи с наибольшим значением их для осадочных пород в книге особо подчеркиваются аспекты их свойств и поведения в области низких температур. Усилению интереса к карбонатам в последнее время способствовала явная связь горючих полезных ископаемых (каустобиолитов) с карбонатными породами. В более общем плане интерес к этим образованиям обусловлен широким их проявлением в различных геологических обстановках, включая область метаморфизма и магматизма, а также важной ролью карбонатов в химизме как атмосферы, так и океана в геологическом прошлом и в настоящем.

Некоторые статьи в книге, например посвященные кристаллохимии и фазовым соотношениям, имеют самое общее значение и представляют собой фундаментальный пересмотр соответствующих проблем. Другие — относительно специализированные — отражают различные подходы, используемые сейчас при геохимическом изучении карбонатов. Последняя глава — введение в трансмиссионную электронную микроскопию карбонатов, относительно новый и мощный метод их исследования с большим будущим.

Благодаря краткому периоду между написанием и публикацией книги многие материалы в ней еще «свежие». Все авторы обзоров оказались весьма оперативными, за что им приносится большая благодарность.

Появление книги было бы невозможно без помощи авторов и тесного с ними сотрудничества. Многие другие лица содействовали работе разными способами. Особенно я благодарен моим друзьям и коллегам по Нью-Йоркскому университету в Стони-Брук. В разных формах мне оказывали поддержку сотрудники этого университета, а также политехнического института и университета штата Виргиния. Особая благодарность —

П. Х. Риббе за полезные советы, просмотр и редактирование рукописи и, наконец, за издание книги. Окончательная перепечатка рукописи была выполнена Адой Симмонс, Сарой Воген, Терезой Бедде и Марги Штриклер. Большую редакторскую помощь оказала Джули Энн Риббе.

Ричард Дж. Ридер
Стони-Брук, Нью-Йорк
1 сентября 1983 г.

СПЕЦИАЛЬНАЯ БЛАГОДАРНОСТЬ

Минералогическое общество Америки признательно компаниям «АМОКО Продакшн», «АРКО ойл энд гэс» и «Шелл Дивелопмент корпорейшн» за предоставление стипендий аспирантам в период факультативного курса лекций по карбонатам.

Глава 1

Кристаллохимия тригональных карбонатов

Ричард Дж. Ридер

Введение

Кристаллохимия играет важную роль в понимании поведения минералов — как их реактивной способности, так и стабильности. Процессы роста кристаллов в твердом состоянии и в водных системах определяются расположением атомов в их структурах и ограничениями, налагаемыми координацией и характером атомных связей. Различия в стабильности природных минералов так же важны для интерпретации потенциальных изменений химизма, фиксируемых детальными различиями кристаллических структур и атомных связей, как и физические свойства минералов. Изучение этих вопросов осуществляется разными методами, однако во всех случаях в качестве существенного элемента выступает понимание кристаллической структуры.

Изучение кристаллических структур тригональных карбонатов ведется издавна, хотя и довольно спорадично. Общая структура кальцита была надежно установлена в начале нынешнего столетия [107], а структура доломита — десять лет спустя [950, 992]. Лишь к 1965 г. с развитием точных методов анализа были более полно описаны кристаллические структуры и произведены прецизионные определения позиций атомов и термических параметров кальцита [771, 434, 180] и доломита [835]. Более полный обзор по этому вопросу имеется в работе Липмана [545], где обсуждаются полученные к тому времени данные. После опубликования этой работы неослабевающий интерес к карбонатам обусловил многочисленные кристаллоструктурные исследования, и к настоящему моменту произведены уточнения структур большинства наиболее распространенных тригональных карбонатов. Эта глава основана преимущественно на новейших исследованиях, а ссылки на ранние работы можно найти в книге Липмана [545]. В исследованиях кристаллических структур наиболее важная роль принадлежит рентгеновской ди-

Richard J. Reeder. Dept. of Earth & Space Sciences, State University of New York, Stony Brook, New York 11794.

фракции, хотя в последнее время привлекаются также трансмиссионная электронная микроскопия и дифракция электронов (гл. 9). Исследования колебательных спектров (инфракрасных и рамановских) карбонатов обобщены рядом авторов [976, 776].

Из породообразующих карбонатов особенно распространены кальцит и доломит, составляющие свыше 90% их общей массы. Структура кальцита в описательном смысле очень проста, и в таком же виде реализуется в ряде других безводных карбонатов, в том числе в магнезите $MgCO_3$, сидерите $FeCO_3$, родохрозите $MnCO_3$, отавите $CdCO_3$, смитсоните $ZnCO_3$, сферокобальтите $CoCO_3$ и гаспеите $NiCO_3$.

Монокатионные карбонаты с более крупными ионами, чем Ca^{2+}, имеют ромбическую структуру арагонита, что объясняется обычно размером иона Ca^{2+}, для которого шестерная координация предельно допустимая. В арагонитовой структуре катионы имеют девятерную координацию. Интересно, однако, отметить, что при высоких температурах ромбические карбонаты $BaCO_3$ и $SrCO_3$ приобретают тригональную структуру кальцитового типа [167].

Сравнение установок с тригональной и гексагональной системами осей

При изучении тригональных карбонатов возникает дилемма выбора тригональной или гексагональной системы кристаллографических осей. Необходимо отметить, что наименьшая элементарная ячейка в структуре как кальцита, так и доломита — простейший острый ромбоэдр (рис. 1), соответственно включающий $2CaCO_3$ и $1CaMg(CO_3)_2$. Тригональные ячейки полностью описываются двумя параметрами: длиной ребра a_r и углом α_r между двумя из трех ребер равной длины, образующих вершину формы. Поскольку линия, соединяющая вершины этого ромбоэдра, представляет собой ось третьего порядка, все точки решетки ромбоэдра в равной мере хорошо описываются с помощью системы гексагональных осей. Относительно последних этот ромбоэдр может быть ориентирован двояко: в *лицевой* и *обратной* установке (Международные таблицы рентгеновской кристаллографии, том I). В настоящее время в качестве стандартной принята лицевая установка (рис. 2). У кальцита и доломита высота гексагональных элементарных ячеек такая же, как у ячейки острого ромбоэдра, хотя в них включаются $6CaCO_3$ и $3CaMg(CO_3)_2$, т. е. три примитивные ячейки.

Главное преимущество гексагональной системы осей — их взаимное расположение. Три оси a равной длины ориентируются от-

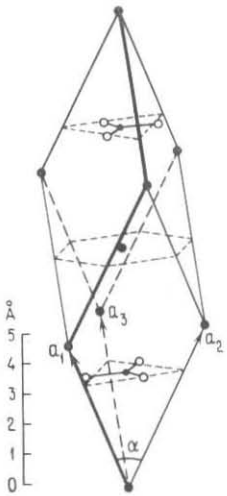


Рис. 1. Схема истинной тригональной элементарной ячейки кальцита, включающей две формульные единицы $CaCO_3$. Апикальный угол α этого острого ромбоэдра равен $\sim 46°$. Темные кружки — позиции атомов Ca; показаны также две группы CO_3 [545].

носительно друг друга под углом 120°, и все они располагаются под прямым углом к оси *c*. Эта система позволяет отчетливо представить себе геометрические элементы структуры, особенно плоскостные, располагающиеся на характерных уровнях вдоль оси *c*. Такого рода сопоставления затруднительны при использовании тригональных осей, особенно при сравнении минералов с различными углами между осями.

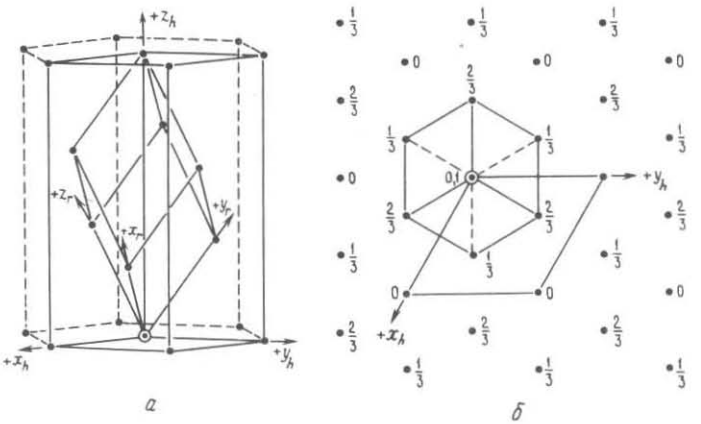


Рис. 2. Соотношение ромбоэдрической и гексагональной элементарных ячеек: *а* — вид сбоку, *б* — вид в плане. Из Международных таблиц рентгеновской кристаллографии, том I.

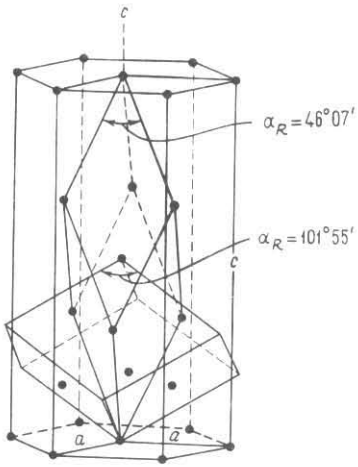


Рис. 3. Схема соотношения истинной тригональной (острый ромбоэдр) и морфологической (или спайной) ячеек в кальците. Высота истинной ячейки вдвое больше, чем морфологической. Показана также гексагональная элементарная ячейка [427].

Новейшие описания тригональных карбонатов даются почти исключительно на основе гексагональной ячейки. Однако в старой литературе часто использовалась тригональная ячейка, либо элементарная, либо морфологическая (называемая также спайной ячейкой). Последняя (рис. 3) должна быть отвергнута как не соответствующая истинной элементарной ячейке. Собственно морфологическая ячейка реально существует, но ее ребро a вдвое больше, чем показано на рис. 3, и количество входящих в нее формульных единиц в 16 раз больше, чем в острой тригональной ячейке.

Поскольку в гексагональной системе имеется четвертая ось (a_3), необходимо пользоваться четырехсимвольными индексами Миллера — Браве — $h\ k\ i\ l$, где $h + k + i = 0$. При записи некоторые авторы предпочитают опускать излишний индекс i, однако приведение его не оставляет сомнения в том, что фактически используется индексация гексагональной системы.

При переходе от гексагональной системы индексов к тригональной полезны следующие соотношения:

$$h_h = h_r - k_r \qquad h_r = 2/3h_h + 1/3k_h + 1/3l_h$$
$$k_h = k_r - l_r \qquad k_r = 1/3h_h + 1/3k_h + 1/3l_h$$
$$l_h = h_r + k_r + l_r \qquad l_r = 1/3h_h - 2/3k_h + 1/3l_h$$

Преобразование частных атомных координат из одной системы в другую производится следующим образом:

$$x_h = 2/3x_r - 1/3y_r - 1/3z_r \qquad x_r = x_h + z_h$$
$$y_h = 1/3x_r + 1/3y_r - 2/3z_r \qquad y_r = -x_h + y_h + z_h$$
$$z_h = 1/3x_r + 1/3y_r + 1/3z_r \qquad z_r = - y_h + z_h$$

Параметры ячеек связаны следующими преобразованиями:

$$a_h = 2a_r \sin\frac{\alpha_r}{2} \qquad a_r = 1/3(3a_h^2 + c_h^2)^{1/2}$$

$$c_h = (9a_r^2 - 3a_h^2)^{1/2} \qquad \sin\frac{\alpha_r}{2} = a_h/2a_r$$

Группа CO_3 как кристаллоструктурная единица

Группа CO_3 — фундаментальная химическая единица, идентифицирующая карбонатные минералы. Этот анион присутствует также в некоторых некарбонатных минералах, примером которых может служить скаполит. Фактически полианионные минералы, содержащие группу CO_3, довольно многочисленны. В таких смешаноанионных карбонатах второй наиболее обычный анион — гидроксил.

Несмотря на широкую изменчивость структур карбонатных минералов, главная конфигурация группы CO_3, как установлено, во всех случаях, кроме немногих, обнаруживает замечательное единообразие. В обычной форме она напоминает равносторонний треугольник, в вершинах которого располагаются атомы кислорода, а в центре — атом углерода. Именно такая конфигурация группы CO_3 присуща кальциту и его изотипам с группой точечной симметрии 32. Цеман [1004] указывал, что в файрчильдите $K_2Ca(CO_3)_2$ у одной из двух различающихся групп CO_3 проявляется более высокая симметрия ($\bar{6}m2$), хотя структура этой группы почти такая же, как и в кальците. Легкие отклонения в форме понижают точечную симметрию по сравнению с наблюдаемой в кальците, фиксируя различия в координации атомов или распределении электронов.

Цеман [1004] обобщил современные структурные данные о группе CO_3 в 30 различных карбонатных минералах. Он установил, что среднее значение угла O—C—O (120°) соответствует идеальному. Отклонения, как правило, весьма невелики, и в подавляющем большинстве карбонатов углы O—C—O в группах CO_3 близки к идеальной величине. В ряде минералов возможны значительные (до 11°) отклонения, обусловленные, вероятно, тем, что ребро группы CO_3 является одновременно ребром координационного полиэдра смежного катиона. В кислых карбонатах, например в $NaHCO_3$ и $KHCO_3$ (в этом случае радикалом уже является HCO_3), углы O—C—O отклоняются на несколько градусов от величины 120°.

Цеман установил, что средняя длина связи C—O составляет 1,284 Å при стандартном отклонении 0,004 Å для *средних* значе-

ний этого параметра в группах CO_3. За немногим исключением, табличные величины колеблются в пределах 1,25—1,31 Å. Рентгеновские структурные данные, полученные Эффенбергером и др. [249], показывают, что в пределах изоструктурной серии кальцит — магнезит — сидерит — родохрозит — смитсонит максимальная вариация длины связи C—O составляет всего 0,005 Å, т. е. имеет измеримую, но небольшую величину. Таким образом, влияние различных катионов на длину связи C—O в пределах этого структурного типа карбонатов минимальное. Из-за небольшой длины связи C—O в группе CO_3 невелики и расстояния между атомами кислорода (2,22 Å). Несколько меньшие расстояния между немостиковыми кислородами O...O известны для $NaNO_3$ и стишовита (ср. с табл. 5 в [803]).

В противоположность группам CO_3 длина связи C—O в отдельных ионах HCO_3 кислых карбонатов весьма изменчива. Засс и Шойрман [770] отмечали для $NaHCO_3$ следующие значения этого параметра: 1,346, 1,264 и 1,263 Å.

В карбонатах со слоями групп CO_3, разделенными слоями катионов разного типа, атомы углерода смещены относительно плоскости, образуемой тремя атомами кислорода. Хорошим примером этому может служить доломит со слоями, сложенными разными катионами. Это смещение в упорядоченных доломитах, по данным новейших рентгеновских исследований (табл. 8), составляет 0,018, 0,020, 0,022 и 0,027 Å. Последнее значение [13] представляется довольно большим, а остальные, по-видимому, более типичны для доломита. У бючлиита $K_2Ca(CO_3)_2$ смещение составляет 0,038 Å [497]. Почти всегда атомы углерода смещены в направлении катиона с меньшим ионным радиусом. Поскольку наложение слоев с различными катионами приводит к упорядоченной сверхструктуре, среднее смещение атомов углерода зависит от степени катионного упорядочения. Так, Ридер и Венк [732] показали, что величина среднего смещения уменьшается с увеличением катионного *разупорядочения*. Однако в большинстве карбонатов эти смещения невелики.

На основании однородности длин связей и углов между атомами в группе CO_3 последнюю следует рассматривать как жесткую структурную единицу. Эта точка зрения подкрепляется распространенным представлением о сильно ковалентном характере связей C—O, что подтверждается недавними исследованиями распределения плотностей электронов в кальците [684] и доломите ([250]; Ридер, неопубликованные данные), показавшими концентрацию плотности зарядов между C и O. В общем связи C—O следует рассматривать как наиболее сильные, которые реализуются обычно в кар-

бонатах. Так, расчеты по эмпирическому методу Брауна — Шеннона [128] показали, что сила связи C—O примерно в четыре раза больше силы связи Ca—O. В частности, как будет показано в следующем разделе, весьма совершенная спайность карбонатов объясняется именно различием в силе связей между атомами. Плоскость спайности $10\bar{1}4$ пересекает наименьшее число связей Ca—O и не разрывает связи C—O.

Распределение зарядов в группе CO_3 изучалось рядом авторов ([249, 996]; см. также ссылки в этих работах). В ранних исследованиях по этому вопросу имеются значительные расхождения, однако авторы двух цитированных работ установили, что в монокатионных тригональных карбонатах у C и O имеются точечные заряды величиной приблизительно $+1$ и -1.

Карбонаты групп $R\bar{3}c$

Кальцитовая структура. Для описания этой структуры традиционно используется структура NaCl в качестве исходной модели. *Примитивная* элементарная ячейка гранецентрированной кубической структуры NaCl представляет собой ромбоэдр, у которого оси третьего порядка совпадают с такими же осями кубической элементарной ячейки (т. е. это телесные диагонали), но объем этого ромбоэдра на одну четверть меньше куба. Если атомы Na заменить атомами Ca, а атомы Cl — на группы CO_3, то структура станет весьма похожей на кальцитовую. В связи с необходимостью разместить «плоские» группы CO_3 перпендикулярно оси третьего порядка ромбоэдр следует несколько сжать в этом направлении.

Теперь видны ограничения приведенного описания. Атомы Cl имеют сферическую симметрию и играют роль центров симметрии в структуре NaCl, тогда как группы CO_3 имеют треугольную конфигурацию. Различные ориентировки групп CO_3 в последовательных карбонатных слоях уже не находят себе аналогов в структуре NaCl. Фактически, как мы увидим, тригональная ячейка, выведенная из структуры NaCl, не свойственна элементарной ячейке кальцита.

На рис. 4 схематически показана модель структуры кальцита. Из рисунка видно, что слои атомов Ca вдоль оси *c* чередуются с карбонатными слоями. В пределах каждого слоя группы CO_3 имеют одинаковую ориентировку, но в двух смежных слоях эта ориентировка прямо противоположна. Таким образом, трансляция вдоль оси *c* до слоев групп CO_3 с той же ориентировкой удваивается по сравнению с аналогичной трансляцией в структуре NaCl. Это при-

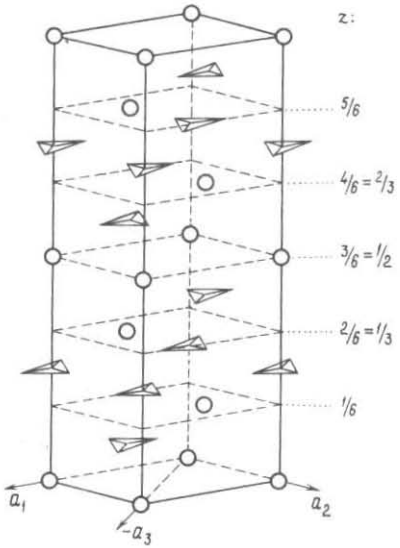


Рис. 4. Гексагональная элементарная ячейка кальцита (a = 4,99 Å; c = 17,06 Å). Кружки — атомы Ca, треугольники — группы CO_3. Справа указаны координаты z для слоев атомов Ca [545].

водит к удвоению высоты элементарной ячейки, как показано на рис. 3.

Кальцитовую структуру лучше описывать, исходя из положения атомов кислорода в плотнейшей гексагональной упаковке [83, 84]. Хотя такая аналогия и приблизительна, она тем не менее фиксирует соотношения двух различных ориентировок групп CO_3 в последовательности слоев. Внутри некоторого данного слоя атомов кислорода в плотнейшей гексагональной упаковке атомы углерода располагаются таким образом, что каждый кислород координируется лишь с одним атомом углерода. Этим обусловливается гексагональное распределение C в данном слое. Атомы кальция занимают такие октаэдрические позиции (между слоями кислорода), которые исключают координацию одной и той же группы CO_3 с двумя атомами кислорода, поскольку расстояние O—O должно быть очень небольшим (рис. 5). Атомы углерода в последовательных кисло-

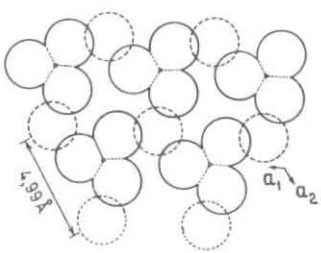


Рис. 5. Вид сверху на слой CO_3 в направлении оси c. По всему слою группы CO_3 ориентированы одинаково. Пунктирными кружками показаны позиции атомов Ca, спроецированных с катионного слоя, расположенного над плоскостью групп CO_3. Относительные размеры кружков Ca и O отвечают их радиусам [545].

родных (или карбонатных) слоях распределяются таким образом, что наложение их на атомы Ca и C в прилегающих слоях катионов или групп CO_3 исключается. Это обеспечивает координацию Ca с шестью атомами кислорода, каждый из которых принадлежит к отдельной группе CO_3. Единичная трансляция в направлении наложения слоев (т. е. вдоль оси c) отвечает высоте шести слоев CO_3.

В действительности атомы кислорода находятся не в плотнейшей упаковке и идеальный гексагональный узор не достигается из-за укороченных расстояний O—O внутри групп CO_3 (2,22 Å). Кратчайшие расстояния между атомами кислорода разных групп CO_3 в кальците составляют 3,19 Å (поперек плоскости CO_3) и 3,26 Å (в той же плоскости). Обе эти величины значительно больше удвоенного эффективного радиуса кислорода ($2 \times 1{,}36 = 2{,}72$ Å). Аналогичные расстояния O—O в магнезите соответственно равны 2,85 и 2,93 Å. Еще один недостаток в приведенном выше описании структуры кальцита, которая в такой трактовке напоминает структуру корунда, заключается в том, что оно недостаточно подчеркивает жесткий характер группы CO_3. Вместе с тем оно точно отображает ориентировку групп CO_3 и приводит к правильному выбору элементарной ячейки.

Формальная характеристика структуры кальцита и его изотипов приведена в табл. 1. В качестве исходного и специального принято положение катиона M^{2+}. Он располагается на оси третьего порядка и представляет собой центр симметрии. Как уже отмечалось, катион M^{2+} имеет шестерную координацию в структуре кальцита и образует слегка искаженный октаэдр (рис. 6). Относительное расположение октаэдров показано на рис. 7. В каждом отдельном слое

Таблица 1. Главные параметры структуры кальцита

Пространственная группа: $R\bar{3}c$ (№ 167)	
Элементарная ячейка: гексагональная, центрированная ромбоэдрическая	
Содержание элементарной ячейки: 6 $CaCO_3$	
Параметры элементарной ячейки: a = 4,9896 Å	
c = 17,0610 Å	
Позиции атомов: Ca в 6 (b):	0, 0, 0
C в 6 (a):	0, 0, 1/4
O в 18 (e):	x, 0, 1/4
x = 0,2568	

Примечание. Параметры элементарной ячейки и позиции атомов кислорода других карбонатов со структурой типа кальцита приведены в табл. 2.

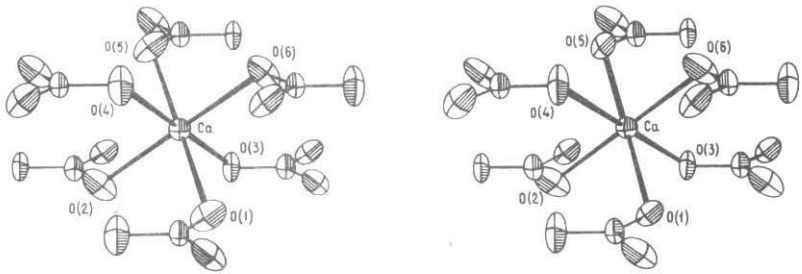


Рис. 6. Стереоскопическая проекция фрагмента структуры кальцита, полученная с использованием программы ORTEP [455]. В центре показан атом Ca, координированный шестью атомами кислорода различных групп CO_3. Эллипсоиды колебаний отражают с 90%-ной вероятностью поверхности распределения электронов. Отметим ориентировку эллипсоидов кислорода.

октаэдры не связаны друг с другом и не имеют общих ребер и вершин. Смежные октаэдры связаны как через группы CO_3, так и через вершины с октаэдрами из слоев, расположенных выше и ниже (т. е. вдоль оси *c*). Каждый октаэдр тремя общими вершинами связан с тремя октаэдрами верхнего слоя, а другими тремя — с октаэдрами нижнего слоя.

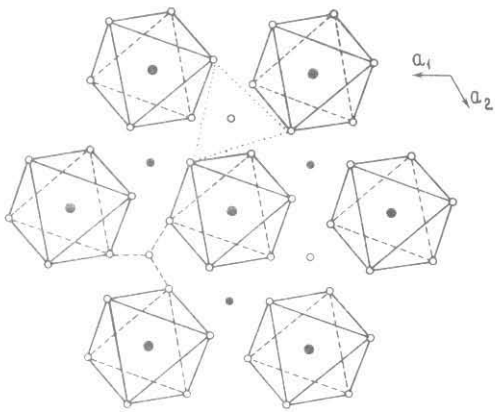


Рис. 7. Схематическая проекция по оси *c* одного слоя октаэдров CaO_6 в кальците. Крупные темные кружки — атомы Ca (вне масштаба), располагающиеся в центре октаэдров, светлые кружки в вершинах октаэдров — атомы кислорода; пунктирными линиями показаны нижние ребра октаэдров. Темные и светлые кружки *между* октаэдрами — атомы C соответственно верхнего и нижнего слоев CO_3. Как показано слева, группы CO_3 связывают вершины близлежащих октаэдров CaO_6. Октаэдры имеют также общие вершины с другими октаэдрами из выше- и нижележащего слоев. Треугольник в верхней части рисунка, обозначенный точечными линиями, показывает базальные ребра октаэдра CaO_6 из следующего вышележащего слоя.

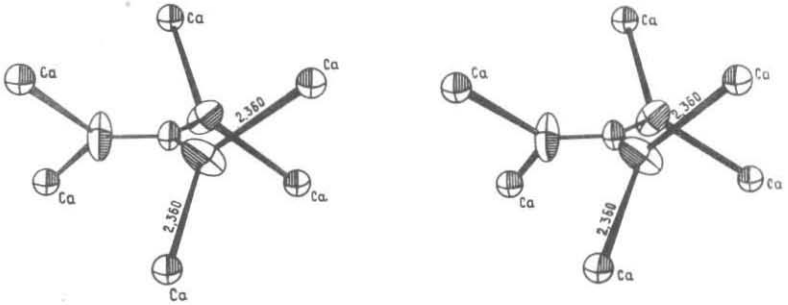


Рис. 8. Стереоскопическая проекция координационного окружения групп CO_3 в кальците, полученная с использованием программы ORTEP [455]. Эллипсоиды колебаний отражают с 90%-ной вероятностью поверхности распределения электронов. Отметим, что эллипсоиды Ca и C почти изотропные, а кислорода — анизотропные.

Полезно также рассмотреть координационную сферу вокруг отдельной группы CO_3, изображенную на рис. 8. Каждый атом кислорода связан с одним атомом углерода и двумя катионами из смежных катионных слоев.

Атомы C и O также занимают специальные положения. Положение C относится к 32-й группе точечной симметрии, а положение O — к 2-й группе точечной симметрии. Единственный параметр, не подверженный ограничениям симметрии, — это параметр x кислорода. Связи C—O располагаются параллельно трем осям *a*. Общая для структуры кальцита группа точечной симметрии $\bar{3}2/m$.

Изотипы кальцита. Необходимость сбалансированности зарядов обусловливает вхождение в изотипы кальцита в качестве главных элементов лишь двухвалентных катионов. Спектроскопическими исследованиями [861, 978, 909] установлено, что по крайней мере два катиона переменной валентности (Mn и Fe) образуют в двухвалентном состоянии карбонаты типа кальцита. Структура кальцита свойственна карбонатам следующих двухвалентных катионов: Ca, Mg, Fe, Cd, Mn, Zn, Co и Ni. Кроме того, отмечался [694] синтез при высоком давлении фазы, вероятно, состава $CuCO_3$, хотя окончательное подтверждение этого отсутствует.

В последний период рентгеновскими методами уточнены кристаллические структуры кальцита, магнезита, сидерита, отавита, родохрозита, смитсонита и двух твердых растворов — магнезиального и кадмийсодержащего кальцита. В табл. 2 приведены выборочные данные, полученные в результате новейших или наиболее полных структурных исследований. Они позволяют в известной мере оценивать изменения в структуре при замене одних катионов другими.

Таблица 2. Выборочные данные по рентгеновским уточнениям структуры карбонатов кальцитового типа

Минерал, состав*	a, Å	c, Å	x_0	M—O, Å	O_1—O_2, Å	O_1—O_6, Å	QE	Источник
Кальцит								
$Ca_{0,99}Mg_{0,01}CO_3$	4,9896(2)	17,0610(11)	0,25682(11)	2,3598(6)	3,2623(10)	3,4107(7)	1,0019	[249]
$Ca_{1,0}CO_3$	4,9886(9)	17,056(2)	0,2571(2)	2,359(1)	3,260(1)	3,409(1)	1,0020	[272]
$CaCO_3$**	4,994(2)	17,081(5)	0,2572(2)	2,362(2)	3,262(2)	3,414(2)	1,0020	[96]
Магнезит								
$Mg_{0,99}Fe_{0,01}CO_3$	4,6328(2)	15,0129(5)	0,27740(7)	2,1018(4)	2,9252(7)	3,0188(5)	1,0010	[249]
$MgCO_3$**	4,637(1)	15,023(3)	0,2767 (2)	2,105(1)	2,931(1)	3,022(1)	1,0009	[Oh et al., 1973]
Сидерит								
$Fe_{0,95}Mr_{0,05}CO_3$	4,6916(4)	15,3796(16)	0,27427(10)	2,1445(5)	2,9781(9)	3,0864(6)	1,0013	[249]
Родохрозит								
$Mn_{0,93}Fe_{0,06}Mg_{0,01}CO_3$	4,7682(2)	15,6354(8)	0,26986(9)	2,1900(5)	3,0489(8)	3,1447(6)	1,0009	[249]
Смитсонит								
$Zn_{0,97}Mg_{0,01}Fe_{0,02}CO_3$	4,6526(7)	15,0257(22)	0,27636(11)	2,1107(6)	2,9430(9)	3,0263(6)	1,0008	[249]
Отавит								
$CdCO_3$**	4,923(3)	16,287(6)	0,2621(7)	2,288(2)	3,189(2)	3,280(2)	1,0008	[96]
Cd-кальцит								
$Ca_{0,67}Cd_{0,33}CO_3$**	4,968(2)	16,826(5)	0,2591(2)	2,336(2)	3,236(2)	3,370(2)	1,0016	[96]
Mg-кальцит								
$Ca_{0,9}Mg_{0,1}CO_3$	4,941(2)	16,864(2)	0,2583(6)	2,331(1)	3,222(3)	3,370(1)	1,0020	[13]
$CoCO_3$***	4,6581	14,958			Не уточнялись			[362]
$NiCO_3$***	4,5975	14,723			" "			[362]

* Приближенная химическая формула вычислена по данным источника.

** Синтетический кристалл.

*** Ошибки определения параметров не указывались.

Термические колебания атомов. Для понимания поведения атома в его локальном окружении полезно рассмотреть форму и размеры эллипсоида его колебаний, выводимого из термических параметров. Здесь среднеквадратичные величины (RMS) амплитуд главных осей эллипсоидов колебаний вычислены по уточненным температурно-анизотропным факторам, установленным для кальцита, магнезита, сидерита, родохрозита и смитсонита [249]. В табл. 3 наряду с предыдущим параметром приведены также вычисленные эквивалентные изотропно-температурные факторы (B). Вследствие ограничений, накладываемых точечной симметрией на позиции атомов M^{2+} и C, эллипсоиды колебаний последних должны быть фигурами вращения, оси которых совпадают с кристаллографической осью третьего порядка. Для атомов кислорода, располагающихся на осях второго порядка, единственное ограничение заключается в совпадении с этим кристаллографическим направлением (направлением связи C—O) одной из главных осей эллипсоида колебаний.

Амплитуды колебаний M^{2+} и C в карбонатах с симметрией $R\bar{3}c$, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о почти сферической форме эллипсоидов практически во всех случаях. С другой стороны, эллипсоиды колебаний кислорода ясно анизотропны. Самая короткая их ось совпадает с направлением связи C—O. Этого и следовало ожидать, поскольку связь C—O в структуре наиболее сильная. Самая длинная их ось наклонена относительно оси *c* под углом от 22 до 48° (см. формы эллипсоидов на рис. 8). Не представляет неожиданности и ориентировка длиннейших осей: они грубо перпендикулярны «плоскости» тройной координации кислорода. Отношение наибольшей оси эллипсоида колебаний к наименьшей примерно 1,4—1,5 и лишь у кальцита — 1,9. Кальцит аномален и в некоторых других отношениях. Эквивалентные изотропно-температурные факторы для всех видов атомов у кальцита значительно больше, чем у других чистых карбонатов. Это различие особенно присуще кислороду, у которого величина B в кальците вдвое больше, чем в других чистых карбонатах [249]. Последнее соотношение представительно и подтверждено другими исследованиями [180, 272]. Такие термические параметры позволяют предполагать, что плотность электронов в позициях кислорода очень размазана. Несомненно, это обусловлено рядом факторов, главный из которых — потенциальное взаимодействие между октаэдрами и обеими (первой и второй) близлежащими группами CO_3. Судя по длине ребер октаэдра O_1—O_2 и O_1—O_6 (табл. 2), грани октаэдра $M^{2+}O_6$ в кальците значительно больше, чем в других чистых карбонатах

Таблица 3. Термические параметры атомов (в Å) в кристаллических структурах некоторых карбонатов кальцитового типа

Тип атома	Параметр	Катионы					
		Mg	Ca	Mn	Fe	Zn	$Ca_{0,9}Mg_{0,1}CO_3$
M^{2+}	R_1	0,073	0,099	0,081	0,076	0,072	0,152
	R_3	0,079	0,099	0,079	0,072	0,072	0,149
	B	0,44	0,78	0,51	0,44	0,41	1,80
C	R_1	0,069	0,092	0,080	0,076	0,062	0,129
	R_3	0,072	0,108	0,075	0,072	0,063	0,141
	B	0,38	0,76	0,46	0,44	0,31	1,36
O	R_1	0,064	0,084	0,072	0,070	0,061	0,136
	R_2	0,083	0,131	0,094	0,089	0,077	0,183
	R_3	0,093	0,159	0,106	0,098	0,087	0,230
	γ_3	21,6	48,5	36,9	33,7	31,4	51,7
	B	0,51	1,31	0,60	0,60	0,46	2,74

R_1—R_3 — амплитуды RMS по главным осям эллипсоида термических колебаний (вычислены по программе BONDAM, предложенной Л.У. Фингером, с использованием других данных [249, 13]); B — эквивалентный изотропно-температурный фактор (в $Å^2$); γ_3 — угол между R_3 и $\underline{c}$ (в градусах).

MCO_3 (за исключением отавита). Большие размеры граней, особенно базальных, связаны с высоким потенциальным взаимодействием между катионом M^{2+} и прилегающими атомами. Повышенное тепловое движение кислорода в кальците может отражать тенденцию к лучшему экранированию Ca^{2+}. К сожалению, невозможно должным образом оценить тепловое движение кислорода в отавите, для которого приведены слишком ограниченные данные при уточнении структуры [96]. Стоит отметить, однако, что существует грубая положительная корреляция между радиусом катиона и величиной B для кислорода в других монокатионных карбонатах.

Исходя из ориентировок эллипсоидов колебаний кислорода, Мего предположила [583], что главная мода колебаний группы CO_3 аппроксимируется ограниченным винтовым движением около оси третьего порядка. При условии что группа CO_3 ведет себя как жесткая единица, эта модель требует, чтобы колебания атомов C вдоль оси третьего порядка были одинаковыми с колебаниями атомов кислорода в проекции на *c*. Приняв это положение, получаем

величину колебания R_3 кислорода в проекции на c:

$$\sin(90{,}0° - 48{,}5°) \cdot R_3 = 0{,}105 \text{ Å}$$

Эта величина хорошо согласуется с величиной колебания R_3 атома C (0,108 Å). Соответствие для других карбонатов MCO_3 хуже, но обычно представление Мего все-таки подтверждается. Альтернативный подход к оценке движения групп CO_3 возможен с использованием параметров твердого тела (ср. с [272]).

Вариации структуры. Другие эффекты, обусловленные вхождением разных катионов в кальцитовую структуру, более очевидны и сопровождаются изменением параметров решетки и объема элементарной ячейки. Существует несколько путей оценки таких эффектов. Во многих изоструктурных сериях установлена систематическая зависимость между объемами катионов и элементарной ячейки. Хорошая корреляция такого рода наблюдается в карбонатах $R\bar{3}c$ (рис. 9). Отметим также, что для различных изотипов характерно изменение длины связи M—O (табл. 2). Этот параметр практически линейно варьирует в зависимости от эффективных радиусов ионов (рис. 10), т. е. сумма эффективных радиусов M^{2+} и O почти точно отвечает длине связи M—O. Обнаруживается и линейная корреляция между длиной связи M—O и объемом элементарной ячейки (рис. 11). Сходная координация катиона в изотипах кальцита обеспечивает линейную зависимость объемов координационных полиэдров и длин связи M—O (рис. 12).

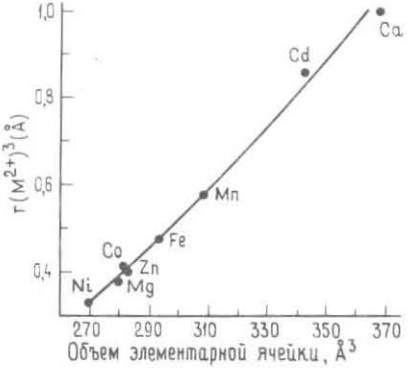


Рис. 9 (слева). Соотношения ионных радиусов M^{2+} (в кубе) и объемов элементарных ячеек в карбонатах с кальцитовой структурой MCO_3.

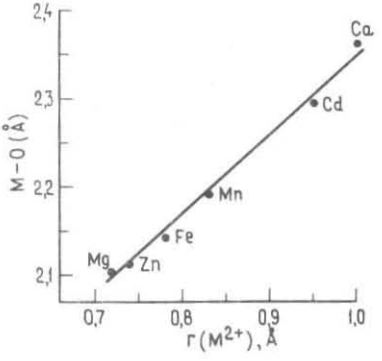


Рис. 10 (справа). Соотношения длин связи M—O и ионных радиусов M^{2+} в карбонатах с кальцитовой структурой MCO_3. Данные из табл. 2.

Таблица 4. Объемы октаэдров в структурах карбонатов кальцитового типа

Минерал*	Объем, Å^3	Источник
$CaCO_3$	17,47	[249]
$CaCO_3$	17,44	[272]
$MgCO_3$	12,36	[249]
$MgCO_3$	12,42	[Oh et al., 1973]
$FeCO_3$	13,12	[249]
$MnCO_3$	13,99	[249]
$CdCO_3$	15,94	[96]
$ZnCO_3$	12,52	[249]
$Ca_{0,67}Cd_{0,33}CO_3$	16,95	[96]
$Ca_{0,9}Mg_{0,1}CO_3$	16,85	[13]

* Приведены теоретические формулы; о точном составе см. в ссылках. Объемы вычислены по фактическим данным источников.

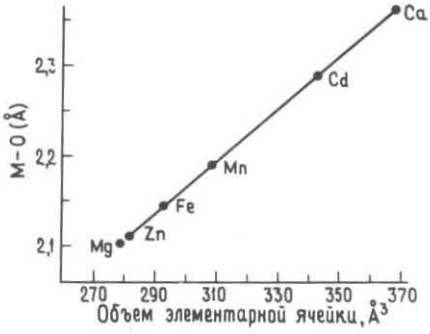


Рис. 11. Соотношения длин связи M—O и объемов элементарных ячеек в карбонатах с кальцитовой структурой MCO_3. Данные из табл. 2.

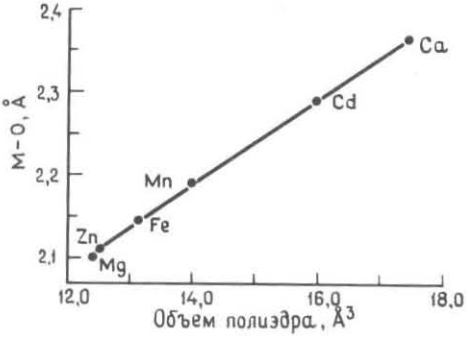
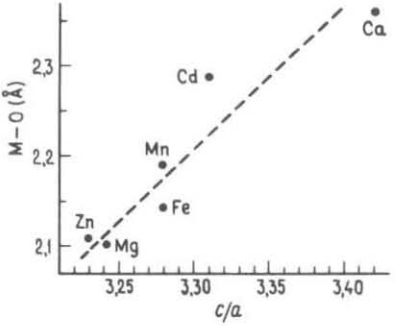


Рис. 12. Соотношения длин связи M—O и объемов октаэдрических полиэдров MO_6 в карбонатах с кальцитовой структурой MCO_3. Данные из табл. 2 и 4.



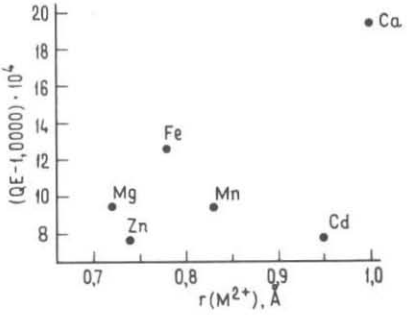


Рис. 13 (слева). Зависимость длин связи M—O от соотношения параметров элементарной ячейки c/a в карбонатах с кальцитовой структурой MCO_3. Проявляется только грубая корреляция. Пунктирная линия линейной зависимости приведена лишь для наглядности. Данные из табл. 2.

Рис. 14 (справа). Соотношения квадратичного удлинения искаженных октаэдров (QE) и ионных радиусов M^{2+} в карбонатах с кальцитовой структурой MCO_3. Никакой корреляции не выявлено. Данные из табл. 2.

Эти наблюдения позволяют предполагать, что все вариации в изоструктурной серии определяются размером катионов (или длиной связи M—O). Действительно, выше отмечалось, что размер катиона — один из факторов, обусловливающих переход к структуре арагонита с девятерной координацией в случае карбонатов с более крупными катионами, чем Ca^{2+}. Однако некоторые особенности карбонатов $R\bar{3}c$ определяются не только размерами катионов.

В структурах, описанных в координатах гексагональной системы, в качестве чувствительного кристаллохимического параметра часто выступает отношение параметров ячейки c/a. Однако наблюдается лишь грубая корреляция между длиной связи M—O и величиной c/a (рис. 13). Величина длины связи M—O, судя по координатам атомов в отавите (Cd), располагается значительно выше зоны наименьшего квадратичного отклонения от принятой линии прямой зависимости, тогда как значения длины связи M—O у родохрозита (Mn) и сидерита (Fe) заметно различаются при очень близких величинах c/a. У магнезита длина связи M—O меньше, чем у смитсонита, тогда как величины отношения c/a в этих карбонатах обратные. Объяснить эти отклонения, хотя бы отчасти, можно при строгом рассмотрении координационных многогранников катионов M^{2+}.

Во всех карбонатах с симметрией $R\bar{3}c$, для которых были уточнены структуры, координационные октаэдры удлинены в направле-

нии, параллельном оси третьего порядка, что обусловлено их тригональным искажением. Эти октаэдры представляют собой тригональные антипризмы с симметрией $\bar{3}2/m$. В соответствии с рис. 6 длина связи $O_1—O_2$, образующей базальное ребро октаэдра, заметно короче по сравнению со связью $O_1—O_6$, образующей боковое ребро (см. также рис. 7). Соответственно угол $O_1—M—O_2$ (90° в идеальном октаэдре) меньше 90°, а угол $O_1—M—O_6$ больше 90°. Величина этого искажения в виде квадратичного удлинения [746] различна у разных изотипов. На рис. 14 показана зависимость квадратичного удлинения (QE) от радиуса ионов, координируемых в карбонатах группы $R\bar{3}c$. Из рисунка видно отсутствие какой-либо зависимости между сопоставляемыми величинами, что уже отмечалось Эффенбергером и др. [249], использовавшими в оценке этих соотношений различные индексы искажения. Координационный октаэдр Ca искажен в значительно большей мере, чем следующий в порядке изменения этого параметра октаэдр Fe. Наименее искажены координационные октаэдры Zn и Cd, тогда как у Mg и Mn сходные величины искажения несколько больше, чем у Cd и Zn. Относительно большое искажение координационного октаэдра Ca закономерно ввиду размера этого катиона (r[Ca] = 1,0 Å), особенно для шестерной координации. В других минералах с Ca^{2+} в октаэдрической координации также отмечены большие относительные искажения [237] координационного полиэдра. В противоположность иону кальция искажение октаэдра CdO_6 (r(Cd) = 0,95 Å) невелико и подчеркивает роль электронной конфигурации. Значительное искажение октаэдра $Fe^{2+}O_6$ в карбонатах, проявляющееся и в других минералах, обычно объясняется эффектом Яна — Теллера (ср. с [755]). При сопоставлении относительных искажений октаэдров Mg и Mn или Zn и Cd вновь проявляется более важная роль электронной конфигурации, нежели размера ионов. Явная неустойчивость соединения $CuCO_3$ скорее всего обусловлена большими искажениями Яна — Теллера, возникающими при октаэдрической координации Cu^{2+} (ср. с [143]).

Причину искажения отчасти можно объяснить взаимным отталкиванием катиона M^{2+} и атома C, разделенных базальными гранями октаэдра [583, 584]. Расстояние между этими атомами, равное $1/4c$, составляет в кальците 4,26 Å. Однако одним отталкиванием нельзя объяснить величину искажения октаэдров, поскольку между QE и межатомным расстоянием M—C не обнаруживается какого-либо простого соотношения.

Во взаимодействии катионов M^{2+} и C важную роль может играть «экранирование» M^{2+} ионами кислорода. Выше уже отмеча-

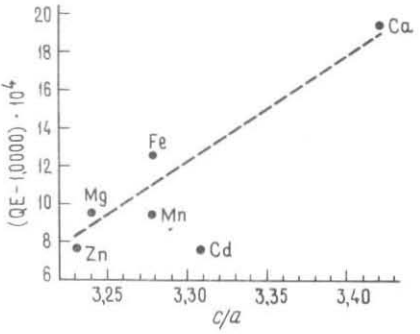


Рис. 15. Зависимость квадратичного удлинения (QE) от соотношения параметров элементарной ячейки c/a в карбонатах с кальцитовой структурой MCO_3. Проявляется лишь грубая корреляция. Пунктирная линия линейной зависимости приведена для облегчения сопоставления с рис. 13. Данные из табл. 2.

лось, что в кальците при относительно больших расстояниях O—O по ребрам октаэдра увеличены и термические эллипсоиды. Таким образом, природа и уровень взаимодействия между катионом M^{2+} и C должны зависеть от термических колебаний ионов кислорода и расстояний между ними и атомами M^{2+} и C.

Как показано на рис. 13, изменение величины искажения октаэдров отчасти можно объяснить отклонением от линейной корреляции между длиной связи M—O и отношением c/a. На рис. 15 показана зависимость параметров квадратичного удлинения от величины c/a в карбонатах группы $R\bar{3}c$. Здесь, как и на рис. 13, наблюдается лишь грубая корреляция. Интересно, однако, что в этом случае отклонения от линейности имеют противоположный знак по сравнению с наблюдающимися на рис. 13. Это позволяет предполагать, что отклонения от линейной корреляции между длиной связи M—O и величиной отношения c/a по крайней мере частично определяются искажением октаэдров.

Твердые растворы карбонатов $R3c$. Хотя эта проблема детальнее обсуждается в другой главе книги, рассмотрим здесь некоторые ее кристаллохимические аспекты, необходимые для дальнейшего обсуждения нашей темы. В первом приближении образование изоморфных твердых растворов со структурой кальцита можно объяснить с точки зрения различий размеров катионов в конечных карбонатных членах серии. Судя по экспериментальным данным, обобщенным Голдсмитом в гл. 2, пары двухвалентных катионов можно подразделить на две общие категории: 1) полностью смесимые и 2) ограниченно смесимые (табл. 5). В этой таблице для каждой пары катионов, образующих конечные члены серии, приведены разности их ионных радиусов ($\Delta r[M^{2+}]$). Установлено, что при полной смесимости эта разность невелика ($\leqslant 0{,}11$ Å), тогда как при ограниченной смесимости различия ионных радиусов явно больше, за

Таблица 5. Зависимость смесимости в бинарных системах карбонатов от разности ионных радиусов в парах катионов (в Å)

Полная смесимость		Ограниченная смесимость	
Пары катионов	Разность ионных радиусов	Пары катионов	Разность ионных радиусов
Fe—Mg	0,06	Ca—Mg	0,28
Ca—Cd	0,05	Ni—Mg	0,03
Mg—Co	0,03	Ca—Fe	0,22
Fe—Mn	0,05	Ca—Mn	0,17
Mg—Mn	0,11	Cd—Mg	0,23
		Ca—Co	0,26
		Ca—Ni	0,31

исключением пары Ni—Mg. Известны, однако, немногочисленные исключения, которые рассматриваются ниже. За недостатком места здесь не обсуждается растворимость конечных карбонатов со структурой арагонита и кальцита. Отметим лишь ограниченную растворимость $PbCO_3$ в кальците и, несомненно, более высокую растворимость $SrCO_3$ в кальците, проявляющуюся при повышенных температурах [167, 98].

Твердый раствор магнезиального кальцита. Твердый раствор $MgCO_3$ в кальците — один из наиболее важных в природе, в связи с чем он привлекал гораздо большее внимание, чем остальные образования такого рода. Более детально магнезиальные кальциты рассматриваются в гл. 4, а здесь обсуждаются аспекты, имеющие непосредственное отношение к нашей теме. Реальное поле устойчивости магнезиальных кальцитов располагается при T-, P-, X-условиях за пределами кальцит-доломитового сольвуса (рис. 1 в гл. 2). Практически это означает, что растворимость $MgCO_3$ в кальците более нескольких молекулярных процентов при обычных (а не повышенных) температурах имеет метастабильный (или нестабильный) характер. Тем не менее такие метастабильные твердые растворы широко распространены при низких температурах.

Исходя лишь из различий размеров катионов (почти наибольших в табл. 5), представляются неожиданными интенсивная смесимость Mg и Ca при повышенных температурах и существование при низких температурах кальцитов с содержанием $MgCO_3$ до 20 мол.%. Следует, однако, отметить ничтожную растворимость $CaCO_3$ в магнезите, устанавливаемую как экспериментально, так и

в природе (ср. с гл. 2). Последнее отчасти обусловлено относительной затрудненностью вхождения довольно крупного катиона Ca^{2+} в небольшие позиции в решетке магнезита, тогда как в магнезиальных кальцитах мелкий катион занимает более крупные позиции.

К сожалению, пока выполнены лишь единичные структурные исследования магнезиальных кальцитов. Альтгоф [13] уточнил структурные параметры биогенного кристалла с содержанием $MgCO_3$ около 10 мол.% (выборочные данные приведены в табл. 2) и подтвердил изоморфное вхождение в кальцит иона Mg без каких-либо признаков упорядоченного распределения в пределах точности использованного метода. Следует, однако, иметь в виду, что с увеличением содержания Mg симметрия предположительно должна изменяться еще *до* достижения состава доломита независимо от устойчивости карбоната (ср. с [726, 727]). Этот аспект кристаллохимии магнезиальных кальцитов рассматривается в следующем разделе.

Из рис. 16 видно, что средняя длина связи M—O в магнезиальном кальците, структурно изученном Альтгофом, очень близка к прямой линии, связывающей аналогичные величины кальцита и магнезита. Такие же соотношения наблюдаются и для величины среднего объема полиэдра (рис. 17). То же самое имеет место и в других твердых растворах (ср. с [403]).

С другой стороны, небезынтересно сопоставить относительные искажения октаэдров в твердом растворе и конечных членах ряда. На рис. 18 показано соотношение квадратичного удлинения и атомных долей смешивающихся карбонатов. Как видно, относительное искажение октаэдров в магнезиальном кальците больше, чем при линейном изменении QE между кальцитом и магнезитом. Отчасти это может быть обусловлено неидеальностью твердого раствора магнезиального кальцита [13].

В связи с вышесказанным интересны относительно большие величины термических параметров всех атомов в магнезиальном кальците. В табл. 3, в частности, в сопоставлении с чистым кальцитом приведены среднеквадратичные (RMS) амплитуды главных осей эллипсоидов колебаний. Из таблицы видно, что у всех атомов магнезиального кальцита они на 40—50% больше, чем у чистого кальцита, тогда как форма эллипсоидов в целом остается неизменной. Следует к тому же напомнить, что термические параметры атомов кальцита значительно больше, чем у атомов его изотипов. Хотя более высокие уровни термических колебаний атомов в твердом растворе закономерны, большие размеры эллипсоидов колебаний в магнезиальном кальците, вероятно, также отражают некото-

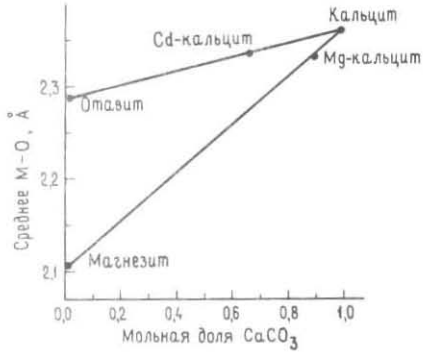
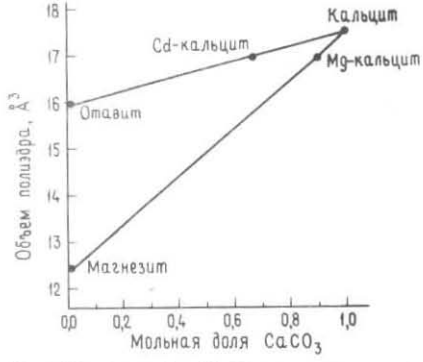


Рис. 16. Соотношения средней длины связи M—O и содержания Ca в парах кальцит — отавит и кальцит — магнезит с двумя промежуточными твердыми растворами. Прямые линии соединяют величины в чистых конечных членах серии. Данные из табл. 2.



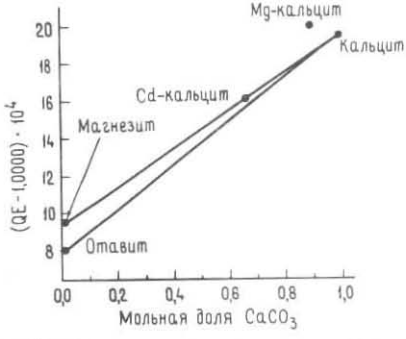


Рис. 17. (слева). Соотношения среднего объема полиэдров и содержания кальция в парах кальцит — отавит и кальцит — магнезит с двумя промежуточными твердыми растворами. Прямые линии соединяют величины в чистых конечных членах серии. Данные из табл. 4.

Рис. 18. (справа). Зависимость квадратичного удлинения (QE) полиэдров от содержания Ca в парах кальцит — отавит и кальцит — магнезит с двумя промежуточными твердыми растворами. Прямые линии соединяют величины в чистых конечных членах серии. Данные из табл. 2.

рое позиционное разупорядочение атомов. Если один из десяти октаэдров занят магнием, то локальные вариации длин связей и искажения полиэдров, усредненные для структуры в целом, должны эффективно увеличивать уточненные термические параметры.

Вариации параметров решетки в зависимости от состава магнезиальных кальцитов привлекали внимание ряда исследователей [172, 343, 349]. Наиболее широко используются параметры элементарной ячейки, опубликованные Голдсмитом и др. [349] и подтвержденные недавно Бишофом и др. [81]. Более полно они рассматриваются в гл. 4.

Твердый раствор $CaCO_3$—$CdCO_3$. Экспериментальные исследования показывают, что в данной системе реализуется полная серия твердых растворов [169, 96]. Это находится в соответствии с близостью ионных радиусов Ca^{2+} (1,00 Å) и Cd^{2+} (0,95 Å). Аналогично нет оснований и для предположений о необычном поведении в этой серии, исходя из электронной конфигурации для Ca([Ar]$4s^2$) и Cd([Kr]$4d^{10}5s^2$). Данная серия, слабо проявляющаяся в природе, кратко рассматривается здесь в связи с тем, что это единственный непрерывный твердый раствор карбонатов, для которого имеются структурные данные.

Бородин и др. [96] уточнили структуры конечных и одного промежуточного ($Ca_{0,67}Cd_{0,33}CO_3$) членов серии. В табл. 2 приведены их важнейшие параметры. Как и в случае магнезиального кальцита, в этом ряду наблюдается почти линейная зависимость длин связи M—O и среднего объема полиэдра от атомных долей катионов (рис. 16 и 17). Квадратичное удлинение полиэдров промежуточного члена серии лишь слабо отклоняется от прямой, соединяющей аналогичные величины конечных ее членов (рис. 18). Как уже отмечалось, сопоставление термических параметров имеет сомнительную ценность, поскольку они недостаточно надежно были определены при уточнении структур.

Как Чанг и Брайс [169], так Бородин и др. [96] приводят параметры решетки для всего интервала твердого раствора. При этом для *c* установлены заметные отклонения от линейной зависимости (рис. 19).

Твердый раствор Ni—Mg-карбонатов. На основании сходства ионных радиусов Ni^{2+} (0,69 Å) и Mg^{2+} (0,72 Å) в шестерной координации можно было бы предполагать полную смесимость между соответствующими конечными карбонатными членами серии, встречающимися в природе и имеющими структуру кальцитового типа. Однако Голдсмит и Нортроп [348], а также Гейнс и Голдсмит [305] отмечают разрыв смесимости в этой бинарной серии (рис. 14 в гл. 2). Какие-либо доказательства существования в природе упорядоченных промежуточных членов серии отсутствуют, и пока известен лишь неупорядоченный твердый раствор магнезиального гаспеита $Ni_{0,49}Mg_{0,43}Fe_{0,08}CO_3$ [501]. Этот минерал в свете экспериментальных данных, полученных в двух упоминавшихся исследованиях, явно метастабильный.

Несмотря на ограниченное геологическое значение, несмесимость в системе $NiCO_3$—$MgCO_3$ представляет интересную кристаллохимическую проблему. В связи с очень близкими ионными радиусами катионов следует полагать, что несмесимость обусловлена

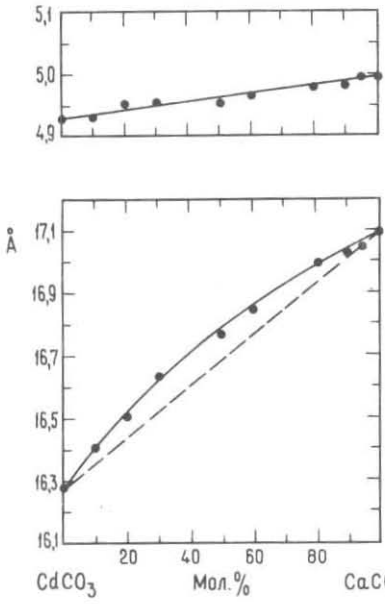


Рис. 19. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава в серии $CaCO_3$ — $CdCO_3$ [169].

другими факторами, среди которых главную роль играет электронная конфигурация. Интересно отметить, что в твердом растворе Ni—Mg-оливина, хотя и непрерывном, оба катиона занимают резко различные кристаллографические позиции [709, 82]. Аналогичное, хотя и менее выраженное предпочтительное распределение по разным позициям обнаружено и в Ni—Mg-ортопироксенах [326].

Гейнс и Голдсмит [305] предполагают, что при замещении Ni^{2+} на Mg^{2+} (и наоборот) может происходить искажение октаэдрической координации, достаточное для уменьшения высокой энергии стабилизации кристаллического поля (CFSE) в присутствии Ni^{2+}. В правильном октаэдрическом окружении Ni^{2+} имеет максимум CFSE, но искажение октаэдров не приводит к дополнительной стабилизации [143]. В Ni—Mg-твердом карбонатном растворе роль подобного искажения пока неясна, поскольку отсутствуют необходимые для ее оценки структурные данные. Однако как величина искажения октаэдров, так и длина связи M—O были оценены Эффенбергером и др. [249] для $NiCO_3$ на основании параметров решетки, приведенных Графом [362]. Оба эти параметра оказались меньше (но немногим), чем у магнезита, так что октаэдры в $NiCO_3$ искажены лишь незначительно (ср. с табл. 2). Таким образом, нет оснований для их существенного искажения в обсуждаемом твердом растворе. Следовательно, соотношения, наблюдающиеся в промежу-

ющиеся в промежуточных составах этой серии, скорее всего обусловлены не одним каким-либо фактором, а их комбинацией, включая эффекты кристаллического поля, ковалентности и размеров катионов.

Параметры решетки в других твердых растворах. Помимо уже отмеченных известны единичные систематические исследования вариаций параметров решетки твердых растворов со структурой кальцитового типа. В большинстве случаев фиксировались лишь изменения d_{1014} в зависимости от состава синтетических фаз твердых растворов. Эти соотношения имели линейный характер в сериях $CaCO_3$—$MnCO_3$ [342] и $MgCO_3$—$FeCO_3$ [752] и почти линейный в ряду $MnCO_3$—$FeCO_3$ [752]. В первом приближении почти линейная корреляция установлена также между параметрами решетки конечных членов в этих частных системах. Приблизительно линейная корреляция выявлена между параметрами решетки и составами, независимо определенными для нескольких природных магнезитов с содержанием $FeCO_3$ до 8 мол.%. Однако для систем, в которых параметры решетки конечных членов серии различаются незначительно (например, магнезит — сидерит, сидерит — родохрозит), чувствительность такого подхода недостаточна.

Для ограниченного твердого раствора $FeCO_3$ в кальците установлена линейная корреляция между d_{1014} и содержанием $FeCO_3$. Однако эта корреляция не совпадает с прямой, соединяющей величины d_{1014} конечных членов серии.

Чанг [167] привел параметры решетки тригональных твердых растворов в системах $CaCO_3$—$SrCO_3$, $BaCO_3$—$SrCO_3$ и $CaCO_3$—$BaCO_3$ при высокой температуре. Эти фазы были устойчивы лишь при повышенных температурах, а их структуры, возможно, отличались от кальцитовой.

Карбонаты группы $R\bar{3}$

Упорядоченные промежуточные фазы ряда $CaCO_3$—$MgCO_3$, представленные доломитом $CaMg(CO_3)_2$, образуют другую большую группу обычных породообразующих карбонатов. Поэтому доломиту, наиболее распространенному минералу этой группы, мы уделим главное внимание. Не все упорядоченные двойные карбонаты обладают доломитовой структурой. Из 15 карбонатов, относимых к этой категории, она характерна лишь для пяти (табл. 6). Некоторые структурные аспекты остальных минералов группы $R\bar{3}$ имеют важное значение для общего понимания тригональных карбонатов, однако их обсуждение приведено в следующих разделах.

Таблица 6. Упорядоченные двойные карбонаты

Минерал	Идеальная формула	Пространственная группа
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	$R\bar{3}$
Анкерит	$Ca(Fe, Mg)(CO_3)_2$	$R\bar{3}$*
Кутнагорит	$CaMn(CO_3)_2$	$R\bar{3}$*
Минрекордит	$CaZn(CO_3)_2$	$R\bar{3}$*
Синтетический	$CdMg(CO_3)_2$	$R\bar{3}$*
Норсетит	$BaMg(CO_3)_2$	R32
Параальстонит	$BaCa(CO_3)_2$	P321
Баритокальцит	$BaCa(CO_3)_2$	$P2_1/m$
Альстонит	$BaCa(CO_3)_2$	C1 или $C\bar{1}$
Бючлиит	$K_2Ca(CO_3)_2$	$R\bar{3}m$
Файрчилдит	$K_2Ca(CO_3)_2$	$P6_3/mmc$
Эйтелит	$Na_2Mg(CO_3)_2$	$R\bar{3}$
Ньеререит	$Na_2Ca(CO_3)_2$	$Cmc2_1$
Синтетический	$K_2Mg(CO_3)_2$	$R\bar{3}m$
Хантит	$Mg_3Ca(CO_3)_4$	R32
Шортит	$Na_2Ca_2(CO_3)_3$	C2mm

* Доломитовая структура.

Доломитовая структура. В доломитовой структуре проявляются многие специфические соотношения кальцитовой, так что сопоставление этих двух структур будет наглядно иллюстрировать их сходства и различия. В табл. 7 приведено формальное описание гексагональной элементарной ячейки доломита, схематически изобра-

Таблица 7. Главные параметры структуры доломита

Пространственная группа: $R\bar{3}$ (№ 148)
Элементарная ячейка: гексагональная, центрированная ромбоэдрическая
Содержание элементарной ячейки: $3CaMg(CO_3)_2$
Параметры элементарной ячейки: $a = 4{,}8069$ Å
$c = 16{,}0034$ Å

Позиции атомов:	Ca в 3 (a):	0, 0, 0
	Mg в 3 (b):	0, 0, 1/2
	C* в 6 (c):	0, 0, z_c
	O* в 18 (f):	x_0, y_0, z_0

* Позиционные параметры см. в табл. 8.

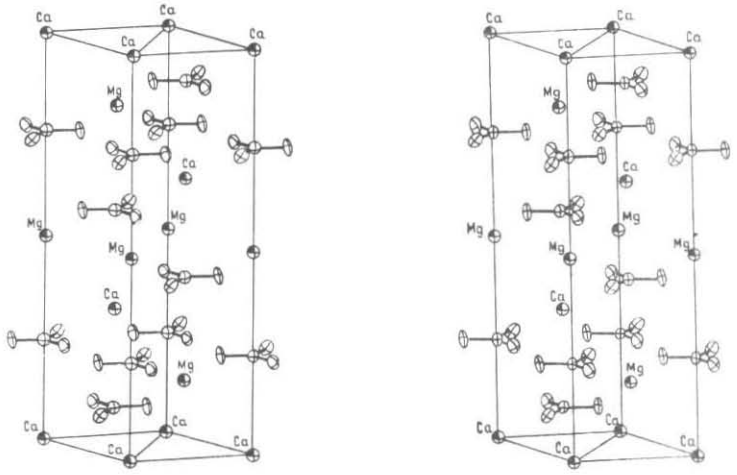


Рис. 20. Стереоскопическая проекция гексагональной элементарной ячейки доломита (a = 4,81 Å, c = 16,00 Å), полученная с использованием программы ORTEP [455]. Ось c расположена вертикально; ср. с рис. 4. Слои катионов находятся на уровне $1/6c$, а карбонатные слои — на уровнях $\pm z_0$, $1/3 \pm z_0$, $2/3 \pm z_0$.

женной на рис. 20. Пространственная группа доломита ($R\bar{3}$) отличается от кальцитовой ($R\bar{3}c$) отсутствием трансляции вдоль оси c и осей второго порядка. Наиболее просто эту структуру можно описать как кальцитовую, в которой атомы Ca в *каждом втором* слое катионов замещены на Mg. Чередование катионов ликвидирует направление трансляции вдоль оси c, хотя такая новая модель и сохраняет некоторое сходство со структурой кальцита. Упрощенное описание доломитовой структуры с акцентом на чередование кальцито- и магнезитоподобных слоев было дано Липманом [545]. В известной мере оно удобно как простое приближение, способствующее визуализации структуры в целом. Поскольку в такой модели карбонатные слои остаются по существу ненарушенными, в направлении оси c сохраняется повторяемость в шесть слоев CO_3 и элементарная ячейка остается сопоставимой с кальцитовой. Следует, конечно, отдавать себе отчет в том, что это лишь упрощенная схема истинной структуры, в которой имеют место многие тонкие вариации, обусловленные обособлением различных катионов в виде отдельных чередующихся слоев и позволяющие уяснить причину стабильности подобного распределения атомов.

В табл. 8 приведены уточненные структурные данные для доломита, полученные при рентгеновском исследовании монокристал-

Таблица 8. Выборочные данные по рентгеновским уточнениям структуры некоторых доломитов и анкерита

Образец (по местности), состав	a, Å	c, Å	Позиционные параметры				Источник
			z_C	x_O	y_O	z_O	
Бинненталь, Швейцария							
$[Ca_{1,00}][Mg_{0,99}Ca_{0,01}](CO_3)_2$	4,8033(9)	15,984(4)	0,2423(2)	0,2479(3)	−0,0350(4)	0,24397(9)	[13]
Эугуи, Испания							
$[Ca_{1,00}][Mg_{0,99}Fe_{0,01}](CO_3)_2$	4,8038(9)	16,006(4)	0,24266(5)	0,24762(9)	−0,03535(9)	0,24406(2)	[732]
Лейк-Артур, Нью-Мексико							
$[Ca_{1,00}][Mg_{0,99}Ca_{0,01}](CO_3)_2$	4,8069(2)	16,0034(6)	0,24282(4)	0,24776(7)	−0,03525(7)	0,24404(2)	[Ридер, в печати]
Обердорф, Австрия							
$[Ca_{1,00}][Mg_{0,94}Fe_{0,05}Mn_{0,01}](CO_3)_2$	4,812(1)	16,020(3)	0,24287(4)	0,24802(7)	−0,3471(7)	0,24401(2)	[249]
Эугуи (неупорядоченный)							
$[Ca_{0,92}Mg_{0,08}][Mg_{0,92}Ca_{0,08}](CO_3)_2$	4,805(2)	16,015(9)	0,2435(2)	0,2483(4)	−0,0309(3)	0,24475(9)	[732]
Эугуи (неупорядоченный)							
$[Ca_{0,88}Mg_{0,12}][Mg_{0,88}Ca_{0,12}](CO_3)_2$	4,805(2)	16,022(8)	0,2442(2)	0,2516(3)	−0,0277(3)	0,24514(8)	[732]
Анкерит, Австрия							
$[Ca_{1,00}][Mg_{0,27}Fe_{0,63}Ca_{0,05}Mn_{0,05}](CO_3)_2$	4,830(1)	16,167(3)	0,2442(1)	0,2506(2)	−0,0283(2)	0,2449(1)	[60]

Образец	Октаэдры в позиции A				Октаэдры в позиции B			
	M—O, Å	O_1—O_2, Å	O_1—O_6, Å	QE	M—O, Å	O_1—O_2, Å	O_1—O_6, Å	QE
Бинненталь	2,378(1)	3,294(2)	3,432(3)	1,0016	2,081(1)	2,903(3)	2,985(3)	1,0008
Эугуи	2,3802(6)	3,2972(11)	3,4338(10)	1,0016	2,0839(5)	2,9023(9)	2,9910(9)	1,0009
Лейк-Артур	2,3807(3)	3,2983(5)	3,4342(5)	1,0016	2,0845(3)	2,9044(5)	2,9909(5)	1,0008
Обердорф	2,3822(5)	3,2987(8)	3,4377(6)	1,0017	2,0877(4)	2,9103(7)	2,9940(6)	1,0008
Эугуи (неупорядоченный)	2,366(2)	3,280(3)	3,411(3)	1,0015	2,106(2)	2,936(4)	3,021(3)	1,0008
Эугуи (неупорядоченный)	2,350(1)	3,253(3)	3,393(3)	1,0017	2,114(2)	2,943(3)	3,035(3)	1,0009
Анкерит	2,371(1)	3,277(2)	3,428(2)	1,0020	2,126(1)	2,959(2)	3,053(2)	1,0009

лов. В трех случаях изученные кристаллы имели валовой состав, близкий к идеальной формуле, и лишь в одном — присутствовало примерно 6 мол.% (Fe + Mn), замещающих магний. Эти структурные данные позволяют более точно проанализировать интересующие нас кристаллохимические факторы.

Межатомные расстояния. Сопоставление доломитовой и кальцитовой структур целесообразно начать с рассмотрения длины межатомных связей. Один из факторов, способствующих сохранению повторяемости, заключается в том, что длина связи C—O в доломитовой и кальцитовой структурах практически одинаковая. Таким образом, изменение параметров решетки (и других) обусловлены преимущественно изменением длины иных связей и углов между ними. Напомним также, что в упорядоченных двойных карбонатах атом C несколько смещен относительно плоскости, включающей три атома кислорода (ср. координаты z атомов C и O в табл. 8).

Довольно большое различие межатомных расстояний Ca—O и Mg—O (соответственно 2,38 и 2,08 Å) обусловлено тем, что атомы кислорода, будучи в тройной координации, как и в кальците, располагаются ближе к Mg, чем к Ca. Эти различия в длине связей в свою очередь обусловливают однородный в каждом слое разворот всех групп CO_3 вокруг оси третьего порядка по сравнению с их позициями в кальците. Точная координация, связанная с этим разворотом, лучше всего видна в стереопаре координационной сферы вокруг групп CO_3 (рис. 21). Угол разворота в идеальном доломите составляет приблизительно 6,5° [732], а знак вращения одинаков во всей последовательности слоев. Таким образом, позиция кислорода, несколько развернутая вокруг двойной оси по отношению к ее

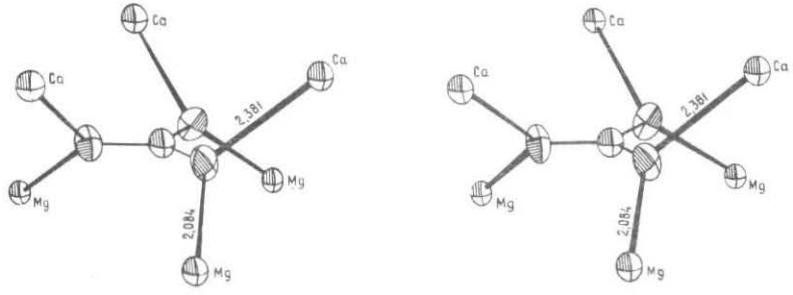


Рис. 21. Стереоскопическая проекция координационного окружения группы CO_3 в доломите, полученная с использованием программы ORTEP [455]. Слои Ca и Mg отстоят друг от друга на 2,67 Å. В результате различия длин связей Ca—O и Mg—O группы CO_3 несколько развернуты. Эллипсоиды колебаний отражают с 90%-ной вероятностью поверхности распределения электронов.

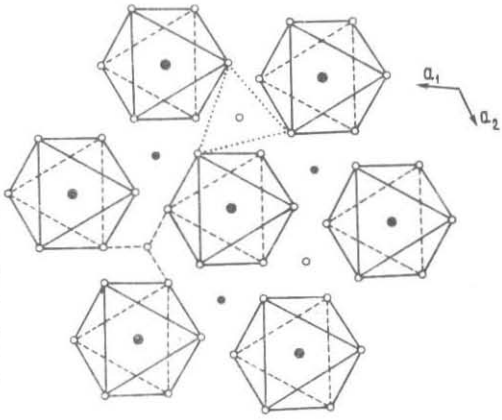


Рис. 22. Схематическая проекция по оси c одного слоя октаэдров CaO_6 в доломите. Ср. с рис. 7, на котором кружки имеют те же значения. Отметим, что октаэдры CaO_6 и основание октаэдра MgO_6 из вышележащего слоя повернуты относительно своего положения в кальците.

положению в кальците, имеет общий характер в структуре доломита. Группы CO_3 в последовательности слоев доломита уже не связаны трансляцией вдоль оси c, как это имеет место в кальците, и двойная ось утрачивается.

Атомы С, хотя и смещены относительно плоскости атомов кислорода, все еще сохраняют свое положение на оси третьего порядка, и лишь координата приобретает новую величину. Оба катиона — Ca и Mg — располагаются на тройной оси и занимают специальные позиции, представляя собой центры симметрии.

В результате разворота групп CO_3 относительно их позиции в кальците несколько изменяется и положение двух различающихся координационных октаэдров. На рис. 22 показан слой октаэдров CaO_6 в доломите. Эти октаэдры слабо повернуты относительно своего положения в кальците (ср. с рис. 7); вращение октаэдров по сравнению с разворотом групп CO_3 происходит с противоположным знаком. Так же как и в кальците, у октаэдров общие лишь вершины. Например, один октаэдр CaO_6 имеет общие вершины с шестью различными октаэдрами MgO_6.

Длина связи Ca—O в идеальном доломите больше, чем в кальците (соответственно 2,38 и 2,36 Å), тогда как длина связи Mg—O меньше, чем в магнезите (2,08 и 2,10 Å). Объемы полиэдров изменяются подобно длине связи M—O, так что объем октаэдров CaO_6 в доломите больше, чем в кальците, а октаэдров MgO_6 — меньше, чем в магнезите (ср. табл. 4 и 9).

Искажение октаэдров. В связи с различной длиной связи M—O и разворотом групп CO_3 искажение октаэдров в доломите происходит иначе, чем в кальците и магнезите. Относительные различия

Таблица 9. Объемы октаэдров в позициях A и B в карбонатах с доломитовой структурой*

Минерал	Объем октаэдра, $Å^3$		Источник
	Позиция A	Позиция B	
Доломит	17,90	12,03	[13]
Доломит	17,94	12,05	[732]
Анкерит**	17,73	12,79	[60]

* Объемы октаэдров вычислены по данным источника.
** $Ca_{1,05}Mg_{0,27}Fe_{0,63}Mn_{0,05}(CO_3)_2$.

искажений октаэдров в трех карбонатах в последнее время подчеркивались рядом автором [13, 60, 249, 755]. Судя по квадратичному удлинению как мерилу искажения октаэдров, октаэдры CaO_6 в доломите менее искажены, чем в кальците, тогда как и октаэдры MgO_6 в доломите менее искажены, чем в магнезите (рис. 23). Альтгоф [13] предположил, что уменьшение искажения октаэдров увеличивает стабильность доломитовой структуры посредством улучшения «экранирования» катионов. Хотя справедливость этого положения оценить трудно, тем не менее имеется возможность связать величину искажения октаэдров со стабильностью минералов. Так, у метастабильного магнезиального кальцита катионные октаэдры оказались более искаженными, чем это можно было бы предполагать при интерполяции этой величины между двумя конечными карбонатными членами ряда. В настоящее время недостаточно данных для исчерпывающей оценки роли искажения октаэдров, хотя потенциальное значение этой проблемы очень велико и желательно дальнейшее ее изучение.

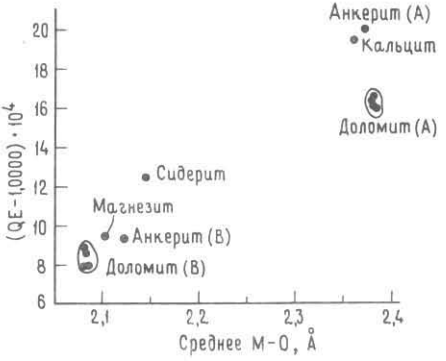


Рис. 23. Соотношения квадратичного удлинения (QE) октаэдров позиций A и B и средних длин связи M—O доломитов и анкеритов. Для сравнения нанесены аналогичные величины нескольких карбонатов со структурой кальцита. Данные из табл. 2 и 8.

Термические параметры. Как правило, прямое сопоставление термических параметров минералов со структурами различного типа неправомерно. Однако в данном случае такое сравнение делается для одинаковых атомов, занимающих сходные структурные позиции. В табл. 10 приведены амплитуды RMS главных осей эллипсоидов колебаний атомов для четырех случаев уточнения структуры доломита, а также факторы эквивалентной температурной изотропии B. При сопоставлении величин последнего параметра у доломита и монокатионных карбонатов, а также у кальцита и магнезита (табл. 3) выявляется несколько интересных соотношений. Величина B атома Ca у доломита неизменно меньше, чем у кальцита, что, возможно, свидетельствует о более стабильном окружении кальция. Менее ясна картина с Mg, параметр B которого у доломитов варьирует в обе стороны от его величины у магнезита. Термические факторы C и O у доломитов располагаются между соответствующими величинами кальцита и магнезита. Этого и следовало ожидать, поскольку каждый атом O координируется как Ca, так и Mg (помимо C). Тем не менее амплитуды колебания O в доломите

Таблица 10. Термические параметры атомов (в $Å^2$) в кристаллических структурах четырех доломитов и анкерита

Позиция, атомы	Параметр	Лейк-Артур	Бинненталь	Эугуи	Обердорф	Анкерит
A	R_1	0,0944(3)	0,069(12)	0,093(1)	0,092	0,098
	R_3	0,0906(5)	0,070(6)	0,088(1)	0,090	0,082
	B	0,686(5)	0,38	0,66(1)	0,66	0,68
B	R_1	0,0844(5)	0,061(4)	0,080(1)	0,064	0,082
	R_3	0,0899(8)	0,075(8)	0,085(1)	0,076	0,086
	B	0,588(6)	0,33	0,53(1)	0,37	0,55
C	R_1	0,0881(8)	0,067(1)	0,084(1)	0,081	0,090
	R_3	0,0933(11)	0,039(3)	0,087(1)	0,088	0,060
	B	0,638(7)	0,27	0,57(1)	0,55	0,52
O	R_1	0,0821(8)	0,053(11)	0,080(1)	0,075	0,084
	R_2	0,1020(6)	0,082(4)	0,099(1)	0,095	0,107
	R_3	0,1301(5)	0,116(4)	0,128(1)	0,127	0,139
	B	0,896(7)	0,58	0,86(1)	0,81	0,99

* R_1—R_3 — амплитуды RMS по главным осям эллипсоида термических колебаний (вычислены по программе BONDAN, предложенной Л.У. Фингером, с использованием данных источников в табл. 8); B — эквивалентный изотропно-температурный фактор (в $Å^3$).

значительно меньше, чем в кальците, для которого уже отмечалось существенное увеличение эллипсоида колебаний кислорода. Это может означать, что в структуре доломита для Ca создается более стабильное общее окружение. В отличие от доломита у магнезиального кальцита величины B всех атомов аномально повышены. Это сравнение, вероятно, не вполне строгое, поскольку на величину B может оказывать влияние структурное разупорядочение в магнезиальном кальците.

Изотипы доломита. Помимо доломита в той же структуре кристаллизуются анкерит $Ca(Mg, Fe)(CO_3)_2$, кутнагорит $CaMn(CO_3)_2$, минрекордит $CaZn(CO_3)_2$, а также синтетическая фаза $CdMg(CO_3)_2$. Хотя уточнение структуры пока выполнено лишь для анкерита, не приходится сомневаться, что и остальные три минерала имеют доломитовую структуру. В природных образцах анкерита, кутнагорита и минрекордита обнаруживается некоторая смесимость типа твердого раствора с различными конечными членами серии, в том числе $CaCO_3$, $MgCO_3$ и $MnCO_3$. В отношении минрекордита данные очень немногочисленны, поскольку этот минерал открыт совсем недавно [309].

Анкерит и железистый доломит. На основании изучения состава как синтетических, так и природных образцов Голдсмит и др. [351] и Розенберг [753] пришли к выводу, что в доломите может растворяться до 70 мол.% $CaFe(CO_3)_2$ (но не более) (гл. 2). В чистом виде соединение $CaFe(CO_3)_2$ не встречено в природе и не было синтезировано. Карбонаты в пределах этого ограниченного твердого раствора называются *анкеритами* и *железистыми доломитами.* Какие-либо твердые правила, разграничивающие области состава с такими наименованиями, не установлены. Представляется целесообразным называть анкеритами более железистые, а железистыми доломитами — менее железистые фазы такого твердого раствора. Для простоты мы будем называть анкеритами все доломиты с заметным содержанием Fe, не отдавая предпочтения этому термину по сравнению с другими.

Структурных данных по анкеритам значительно меньше, чем по доломитам. К моменту написания данной работы было выполнено лишь одно рентгеновское уточнение структуры высокожелезистого анкерита — $Ca_{1,05}Mg_{0,27}Fe_{0,63}Mn_{0,05}(CO_3)_2$ [60] (табл. 8).

В предыдущем обсуждении для стехиометрических доломитов принято допущение об идеально упорядоченном распределении различных катионов по определенным позициям структуры. В действительности такое совершенное упорядочение установлено лишь при уточнении структуры двух образцов (из формаций Лейк-Артур

и Юджи). Возможно также иное распределение катионов, что обсуждается в следующем разделе. В анкеритах присутствуют три *главных* катиона, распределенных по двум различным позициям структуры. Возможно также незначительное замещение их другими катионами. Насколько известно, систематических исследований структурного распределения катионов в анкеритах до сих пор не производилось. При уточнении структуры анкерита Берэн и Цеман допускали, что более крупные позиции A полностью занимаются Ca, тогда как относительно мелкие позиции B — Mg и Fe (а также небольшим количеством Mn и избыточного Ca). Это допущение отражает принятое большинством исследователей мнение о *наиболее вероятном* предпочтительном распределении катионов в структуре анкерита, хотя относительно небольшая величина R-фактора, установленная этими авторами, подтверждает их допущение.

В некоторой мере оценке распределения нескольких катионов может способствовать средняя длина связи M—O. Величины этого параметра, приведенные Берэном и Цеманом, обычно соответствуют предполагаемому распределению, хотя строгая интерпретация этих соотношений — вопрос будущего. Приведенная длина связи Ca—O несколько меньше, чем в идеальном доломите (соответственно 2,371 и 2,380 Å). Это *возможно,* свидетельствует о присутствии небольших количеств Mg или Fe(Mn) в позиции A. С другой стороны, на среднюю длину связи Ca—O может влиять и замещение магния железом в позиции B.

Затруднительна также интерпретация средней длины связи M—O в позиции B. Эта величина у анкерита значительно больше, чем у чистого доломита, хотя и меньше длины связи Fe—O в *сидерите*. Любая интерполяция между этими конечными членами сомнительна, поскольку связь M—O в позиции B доломита короче соответствующей величины в кальцитовой структуре.

Вхождение Ca преимущественно в более крупные позиции A вполне соответствует относительно большим размерам этого катиона. Известно также, что в других твердых растворах Fe^{2+} замещает магний; поэтому можно ожидать совместного их заселения позиций B. Косвенным подтверждением этому служат многочисленные валовые составы природных анкеритов. Вариации в них содержаний Fe и Mg почти всегда взаимно коррелируются, тогда как их корреляционная связь с Ca отсутствует [351, 58]. Вместе с тем в анкеритах лишь изредка обнаруживается дефицит Ca по отношению к связующей линии $CaMg(CO_3)_2$—$CaFe(CO_3)_2$. Если бы в позиции A было установлено разупорядочение, то естественно было бы допустить вхождение в нее Fe, а не Mg, поскольку железо может стаби-

лизироваться в такой относительно разупорядоченной позиции. Безусловно, желательно прямое определение распределения катионов в структуре природных анкеритов.

В последнее время много внимания уделялось проблеме искажения октаэдрических позиций в анкерите. Розенберг и Фойт [755] предположили, что неустойчивость соединения $CaFe(CO_3)_2$ и его ограниченная смесимость с доломитом обусловлены чрезмерным тригональным искажением катионных октаэдров. Выше было показано, что октаэдры CaO_6 и MgO_6 в доломите менее искажены, чем соответственно в кальците и магнезите. Судя по величине параметров квадратичного удлинения QE, установленных в анкерите Берэном и Цеманом, октаэдры CaO_6 в нем искажены сильнее, чем в доломите, тогда как октаэдры $(Mg, Fe)O_6$ в анкерите и MgO_6 в доломите искажены примерно одинаково (рис. 23). В тех случаях, когда позиция заселяется атомами нескольких видов, параметр QE этой позиции фиксирует среднюю величину всех ее октаэдров. Наиболее значительное различие октаэдров CaO_6 в доломите и анкерите заключается в укорочении базального ребра (расстояние $O_1—O_2$) во втором случае. При этом длина боковых ребер изменяется незначительно. У октаэдров $(Mg, Fe)O_6$ анкерита как боковые, так и базальные ребра больше, чем у октаэдров MgO_6 доломита. Однако все связи увеличены примерно одинаково, так что различия искажения октаэдров этого типа в двух структурах невелики. Очевидно, замещение Mg двухвалентным железом в большей мере обусловливает искажение октаэдров CaO_6, чем $(Mg, Fe)O_6$. Искажение (или его отсутствие) полиэдра в одной позиции проявляется в совокупности с искажениями в другой в связи с наличием общих вершин октаэдров и жестких групп CO_3. Вследствие неизменности длины связи C—O увеличение базального ребра октаэдров $(Mg, Fe)O_6$ передается октаэдрам CaO_6 и приводит к уменьшению в них базальных ребер. Это в свою очередь обусловливает прогрессивное искажение октаэдров CaO_6, и при вхождении достаточного количества Fe структура может дестабилизироваться. В настоящее время такая концепция проблематична. Несомненно, желательно проведение структурных исследований анкеритов с различным содержанием Fe.

Кутнагорит. В распределении Mn^{2+} по структурным позициям в доломите и кутнагорите отсутствует резкая предпочтительность, проявляющаяся у других катионов в доломите и анкерите. Исследованиями методом электронного парамагнитного резонанса установлено присутствие ничтожных количеств Mn в обеих катионных позициях, хотя в целом обнаруживается предпочтительное замещение Mg (позиция B) [978, 783]. В одном случае в монокристалле доло-

мита гидротермального происхождения весь Mn^{2+} занимал позиции магния.

При изучении природных кутнагоритов приводились валовые анализы с дефицитом Ca по отношению к стехиометрической его доле (т. е. Mn + Fe + Mg > Ca) [295, 682]. Отмечалась также некоторая избыточность Ca. Экспериментально в серии $CaMg(CO_3)_2$ — $CaMn(CO_3)_2$ установлено появление упорядоченных фаз с недостатком более 10 мол.% $CaCO_3$ [345]. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что Mn^{2+} наряду с катионами позиции B может также замещать Ca в позиции A. Ослабление предпочтительности в распределении Mn^{2+} связывают с промежуточными размерами иона Mn^{2+} (0,83 Å) по сравнению с Ca (1,0 Å) и Mg (0,72 Å). Необходимо отметить, что Mn^{2+} не имеет энергии стабилизации кристаллического поля, которая могла бы влиять на его распределение в структурных позициях. В связи с этим не представляет неожиданности частичное разупорядочение некоторых природных кутнагоритов.

Доломиты, содержащие другие переходные металлы. В своем раннем обзоре Голдсмит [338] подчеркивал, что существование упорядоченных промежуточных карбонатов обусловлено фундаментальным различием катионов, обусловливающим их предпочтительное распределение в определенных структурных позициях. Проблема различных комбинаций катионов, образующих структуру доломитового типа, длительное время привлекала внимание минералогов, занимающихся карбонатами. При этом в качестве главного фактора рассматривался ионный радиус. В «стабильных» парах катионов (например, Ca—Mg, Ca—Mn, Ca—Zn, Cd—Mg) ионные радиусы неизменно существенно различаются (табл. 11), а при относительной близости ионных радиусов образуются твердые растворы, а не упорядоченные промежуточные фазы.

Однако различия ионных радиусов не могут быть единственным

Таблица 11. Сопоставление ионных радиусов пар катионов в карбонатах с доломитовой структурой

Стабильные пары катионов	Разность ионных радиусов, Å	Нестабильные пары катионов	Разность ионных радиусов, Å
Ca—Mg	0,28	Ca—Fe	0,22
Cd—Mg	0,23	Ca—Co	0,26
Ca—Mn	0,17	Ca—Ni	0,31
Ca—Zn	0,26	Ca—Cu	0,27

критерием при решении этой проблемы в связи с неустойчивостью таких пар, как Ca—Fe, Ca—Co, Ca—Ni и Ca—Cu, в каждой из которых ионные радиусы существенно различаются. Розенберг и Фойт [755] для объяснения неустойчивости $CaFe(CO_3)_2$ привлекли такой фактор, как избыточное искажение октаэдров, и с этих позиций рассматривали «доломиты с другими переходными металлами». Многие заключения этих авторов спорны, однако они позволили предсказать относительную стабильность упорядоченных соединений $Ca^{2+}\,R^{2+}\,(CO_3)_2$ в соответствии со следующим рядом R^{2+}:

$$Mg \gg Mn > Zn > Fe > Co > Ni \gg Cu.$$

Этот ряд не противоречит известным естественным соотношениям, поскольку Ca—R-аналоги его первых трех катионов существуют в природе, тогда как остальные пока неизвестны. Роль искажения октаэдров трудно оценить без получения дополнительных структурных данных.

Кальциевые доломиты и анкериты. В природных доломитах и анкеритах содержание $CaCO_3$ нередко превышает его стехиометрическую долю (50 мол.%) [344, 351, 556, 438, 734]. Если предположить, что количество позиций A и B остается равным, установленная нестехиометрия означает вхождение некоторого количества атомов Ca в относительно мелкие позиции B. Это должно происходить и при катионном разупорядочении. В большинстве известных химических анализов доломитов и анкеритов валовое содержание $CaCO_3$ редко превышает 57 мол.%. Дефицит $CaCO_3$ более чем в 1 мол.% практически не проявляется в надежных анализах образцов с подчиненным содержанием Mn.

Во многих осадочных доломитах избыток Ca, видимо, связан с проявлением проницающей модуляции периодичности структуры [730, 731, 726]. Как известно, в некоторых других соединениях нестехиометрия часто обусловлена дефектами структуры. Однако для кальциевых доломитов пока еще рано оценивать роль дефектов. Возникновению нестехиометрии может также способствовать разупорядочение в наложении базальных плоскостей, однако доказательства этого в большинстве кальциевых доломитов отсутствуют (см. дискуссию в гл. 9).

Упорядочение катионов в карбонатах со структурой доломита. *Термическое разупорядочение.* До настоящего момента предпочтительное распределение катионов в структуре доломита и его изотипов рассматривалось лишь качественно. Равновесное распределение элементов в структуре, строго говоря, представляет функцию T, P и X (валового состава). Впервые процесс разупорядочения в доло-

мите был исследован Голдсмитом и Гердом [346]. Они отжигали природные стехиометрические доломиты и синтетические смеси различного состава, а затем изучали продукты закалки методами рентгеновских порошкограмм. Исследованные образцы прогревались до 900—1250 °С. Было установлено, что у образцов со стехиометрическим составом при температурах отжига выше 1150 °С уменьшается интенсивность надструктурных рефлексов ($h\bar{k}0l$ при нечетных значениях l). Поскольку интенсивность таких рефлексов — функция *различий* средних факторов рассеяния катионами, занимающими определенные позиции, она может быть использована для оценки распределения элементов в структуре [30]. Начало разупорядочения Голдсмит и Герд зафиксировали при 1000 °С. По мере дальнейшего повышения температуры происходило постепенное уменьшение интенсивности надструктурных рефлексов, позволяющее предполагать превращение *высшего порядка*[1]. По данным этих исследователей, полное разупорядочение, т. е. случайное распределение катионов, должно происходить при 1200 °С. Сравнительно недавно с целью определения температуры этого превращения методом трансмиссионной электронной микроскопии в прогретых и закаленных доломитах были изучены обусловленные превращением домены [729]. Было установлено, что при давлении 12 кбар температура превращения находится в пределах 1100—1150 °С, т. е. несколько меньше величины, указанной Голдсмитом и Гердом (см. также дискуссию в гл. 9). В отожженных и закаленных образцах доломитов установлены *максимальные* параметры упорядочения [2] при 1050 ($s = 0{,}85$) и 1100 °С ($s = 0{,}76$). Вместе с тем было показано, что реальная степень разупорядочения непосредственно при этих температурах была больше определенной в закаленных препаратах, в которых при понижении температуры происходило некоторое упорядочение. Эти данные не соответствуют отмеченному Голдсмитом и Гердом «ощутимому» разупорядочению при

---

[1] Более широко в таких случаях пользуются определением «превращение не первого порядка» (ср. с [588]), которое и следует предпочесть.

[2] Параметр упорядочения двухкомпонентного доломита в общем случае определяется выражением (ср. с [612]) $s = \dfrac{N - N_r}{N_0 - N_r}$, где $N = \dfrac{\text{число атомов Ca в позициях A}}{\text{общее число атомов Ca}}$, N_r — то же отношение при случайном распределении, N_0 — то же в случае максимального упорядочения. Таким образом, s колеблется от 0 при случайном до 1 при максимально упорядоченном распределении. Для уникального состава (1:1) параметр упорядочения понижается до $s = 2N - 1$.

1000 °С, некоторое разупорядочение, вероятно, происходит и при температурах ниже 1000 °С.

Сходные фазовые соотношения, охарактеризованные, правда, при несколько меньших температурах, обнаружились и при изучении системы $CdCO_3$ — $MgCO_3$ [340]. По вариациям интенсивности надструктурных рефлексов в обожженных и закаленных образцах $CdMg(CO_3)_2$ фиксируются начало ощутимого катионного разупорядочения при ~675 °С и завершение этого процесса при ~825 °С. В этом интервале температур установлено постепенное уменьшение интенсивности надструктурных отражений, что также позволяет предполагать проявление непрерывного, или высшего, порядка превращения. В кутнагорите Голдсмит и Граф [345] отметили начало ощутимого разупорядочения примерно около 450 °С. Однако оценить температуру полного разупорядочения в этом случае не позволяли ограниченные возможности прибора. Несмотря на небольшое количество наблюдений, намечается общая корреляция между температурами катионного разупорядочения и различиями ионных радиусов элементов. Разупорядочение осуществляется при все более низких температурах в следующем порядке: Ca—Mg, Cd—Mg, Ca—Mn. Этот порядок отвечает уменьшению разности между ионными радиусами в парах элементов соответственно 0,28; 0,23; 0,17 Å. Таким образом, термическая стабильность упорядоченных фаз усиливается по мере увеличения различия размеров катионов.

При случайном распределении катионов их самостоятельные позиции становятся неразличимыми. Такое разупорядочение называется *конвергентным* [877]. При отсутствии различимых позиций катионов средние позиции групп CO_3 имеют такой же характер, как у кальцита, и возникает пространственная группа $R\bar{3}c$, свойственная кальциту. Поскольку $R\bar{3}$ представляет подгруппу $R\bar{3}c$, по теории Ландау оказывается возможным непрерывное (или высшего порядка) превращение. Однако доказать, что обсуждаемое превращение относится к числу переходов высшего порядка, очень трудно, и нельзя исключать его природу как переходы первого порядка. Тем не менее нет и доказательств того, что это не непрерывное превращение. Решению вопроса могли бы помочь калориметрические данные, но они пока отсутствуют.

Голдсмит и Герд установили, что у обогащенных кальцием доломитов наблюдающиеся пределы упорядоченности состояния смещены в сторону низких температур по сравнению со стехиометрическими. На рис. 1 в гл. 2 пунктирной линией показана T—X-граница перехода $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}$, по оценке Голдсмита и Герда. Положение этой кривой в области более магнезиальных составов неиз-

вестно, и существует некоторая неопределенность относительно топологии этой фазовой диаграммы в обогащенной магнием области составов (см. дискуссию в гл. 2).

Особый интерес представляет пересечение линии превращения высшего порядка с границей двухфазной области. Пересечение такого типа называется *тройной критической точкой* [11, 12]. Роль тройной точки в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ обсуждалась рядом авторов [726, 588]. Подчеркнем здесь один аспект этой роли для карбонатов серии кальцит — доломит. Было показано [11, 12], что линия перехода высшего порядка метастабильно продолжается в двухфазное поле (рис. 9 в гл. 2). Эта линия образует одно крыло условной спинодали (conditional spinodal) и ограничивает в T—X (и P)-пространстве область, за пределами которой упорядоченное распределение катионов уже не уменьшает свободную энергию фазы. Хотя точное положение этой линии неизвестно, она при низких температурах должна проецироваться на некоторый состав между кальцитом и тройной критической точкой. Это соотношение имеет кристаллохимическое значение при рассмотрении низкотемпературных магнезиальных кальцитов. Например, в магнезиальном кальците с бóльшим содержанием $MgCO_3$, чем в спинодальном составе, возможно непрерывное уменьшение его свободной энергии посредством самопроизвольного упорядочения. При этом его симметрия понижается до доломитовой. В связи с этим можно полагать, что в некоторых природных минералах с высоким содержанием $MgCO_3$, описываемых как магнезиальные кальциты, в действительности может проявляться некоторое зачаточное (или ближнего порядка) катионное упорядочение.

Структурные изменения. Ридер и Венк [732] монокристальными рентгеновскими методами уточнили структуры нескольких частично разупорядоченных образцов, полученных отжигом и закалкой исходно стехиометрических доломитов. Хотя при этом не удалось обнаружить полностью неупорядоченных минералов (из-за проявления некоторого упорядочения при закалке), особенности изученных частично разупорядоченных образцов позволили оценить некоторые кристаллохимические изменения, обусловленные разупорядочением. Выборочные структурные данные для изученных в этой работе образцов приведены в табл. 8. Исходным материалом для получения отожженных препаратов был доломит формации Юджи (Eugui) (см. также табл. 8). По мере усиления разупорядочения наблюдались постепенные и почти линейные изменения параметра c решетки и большинства межатомных расстояний. В то время как параметр a совершенно не изменялся, общая величина изме-

нения параметра c при экстраполяции до состояния полного разупорядочения составила $\Delta c = +0{,}07$ Å, что превышает аналогичное изменение ($\Delta c = +0{,}03$ Å), отмеченное Голдсмитом и др. [349].

Термические параметры атомов в частично разупорядоченных доломитах значительно больше, чем в хорошо упорядоченных. Однако эллипсоид термических колебаний атомов, несмотря на увеличенные размеры осей, сохраняет такую же форму и ориентировку, как и в упорядоченных доломитах. Как и в случае магнезиальных кальцитов, увеличение эллипсоидов колебаний отчасти может быть обусловлено структурным разупорядочением.

Судя по параметрам квадратичного удлинения частично разупорядоченных доломитов, искажение октаэдров обоих типов примерно такое же, как в идеально упорядоченном доломите.

Разупорядочение в низкотемпературных доломитах. Высокая критическая температура катионного разупорядочения приводит к тому, что этот процесс в большинстве (если не во всех) случаях может проявляться в природных доломитах лишь метастабильно. Наиболее остро проблема разупорядочения стоит применительно к осадочным доломитам, для которых в литературе имеются многочисленные указания на «разупорядоченное» или «слабо упорядоченное» состояние. К сожалению, опубликованные данные о структурном распределении катионов ограничиваются приведенными здесь определениями доломита формации Лейк-Артур[1]. Для этого стехиометрического доломита была установлена идеальная упорядоченность.

Многие исследователи судят о разупорядочении в специфических природных доломитах по уменьшению высоты пиков надструктурных рефлексов на порошковых рентгеновских дифрактограммах. Обычно для получения относительной высоты пика используются смежные рефлексы, которые сопоставляются с аналогичным отношением идеально упорядоченного доломита. Эта процедура позволяет выявить качественные признаки разупорядочения, но она, как правило, не позволяет оценить этот процесс количественно. Кроме того, фактически наблюдаются не конкретные высоты пиков, а интеграционные интенсивности, которые в свою очередь дифференциально преобразуются в результате вариаций состава и предпочтительной ориентировки образца. Последний фактор имеет, вероят-

[1] Распределение оценено при уточнении методом наименьших квадратичных отклонений полной матрицы из 518 независимых отражений на автоматическом четырехкружном дифрактометре: $R = 1{,}7\%$, $R_w = 3{,}4\%$. Изучался тот же кристалл (G-1374), что и в работе Голдсмита и Графа [344].

но, наибольшее значение, поскольку предпочтительная ориентировка может изменяться от образца к образцу, так что трудно правильно скорректировать интенсивности.

Голдсмит и Граф [344] и Граф с соавторами [366] привели доказательства того, что дифракционные картины в некоторых существенно кальциевых доломитах могут интерпретироваться как признак некоторого рода смешанослойности вдоль базальной плоскости. В последнее время Ридер [726] выявил периодическую модуляцию структуры в древних кальциевых доломитах (см. дискуссию в гл. 9). Такой тип структурного разупорядочения также дифференциально преобразует интенсивности рентгеновских отражений. Проявление подобных модуляций уже само по себе ставит под сомнение даже качественные оценки изоморфного катионного разупорядочения в осадочных доломитах.

Тригональные карбонаты, близкие по составу к доломиту, описывались в голоценовых осадках [1005]. Некоторые авторы отмечали, что на порошкограммах специфических образцов из этих осадков не обнаруживаются надструктурные рефлексы. Сходство между природными образцами и образцами, синтезированными Графом и Голдсмитом [364], побудило некоторых исследователей принять для минералов с несовершенной структурой название *протодоломиты,* предложенное вышеуказанными авторами. Однако если надструктурные рефлексы действительно отсутствуют, то такие минералы нельзя называть доломитами. Независимо от их интенсивности присутствие надструктурных рефлексов свидетельствует о принадлежности материала к доломиту, доказывая его пространственную группу $R\bar{3}$. Лэнд [523] утверждает, что многие из голоценовых образцов в действительности обнаруживают слабые надструктурные рефлексы.

В целом современные исследования позволяют считать, что *структурное разупорядочение* в осадочных доломитах достаточно сложное, и это исключает упрощенное объяснение распределением катионов в их структурах. Для окончательного решения этой проблемы необходимы дальнейшие кристаллохимические исследования.

Параметры решетки карбонатов со структурой доломитового типа. В табл. 8 приведены параметры решетки нескольких хорошо охарактеризованных доломитов, которые удовлетворительно согласуются с установленными ранее для других доломитов [343, 349, 362]. Следует, однако, отдать предпочтение параметрам, приведенным в табл. 8, по следующим соображениям: для них указаны стандартные отклонения и более высокая точность, чем для полученных ранее. Кроме того, для охарактеризованных образцов были уточнены

кристаллические структуры (т. е. они изучены лучше), при этом, по крайней мере для доломитов из формаций Юджи и Лейк-Артур, установлено идеальное распределение катионов по отдельным позициям.

Многочисленные образцы существенно известковых доломитов изучались рентгеновскими методами Голдсмитом и Графом [344]. Содержание $CaCO_3$ оценивалось путем линейной интерполяции между межплоскостными расстояниями доломита и кальцита. Этот метод затем широко использовался для оценки состава безжелезистых доломитов [556]. Недавно Ридер и Шеппард [734] также определили параметры решетки и составы серии образцов осадочных доломитов с содержанием $CaCO_3$ 50—56,2 мол.%. Было установлено, что параметры a и c относительно нечувствительны к изменениям содержания $CaCO_3$ в интервале составов $0{,}50 \leqslant X(CaCO_3) \leqslant 0{,}525$ и что положительная корреляция параметров решетки и состава наблюдается лишь в интервале составов $0{,}535 \leqslant X(CaCO_3) \leqslant 0{,}562$ (рис. 24 и 25). Авторы также отметили, что

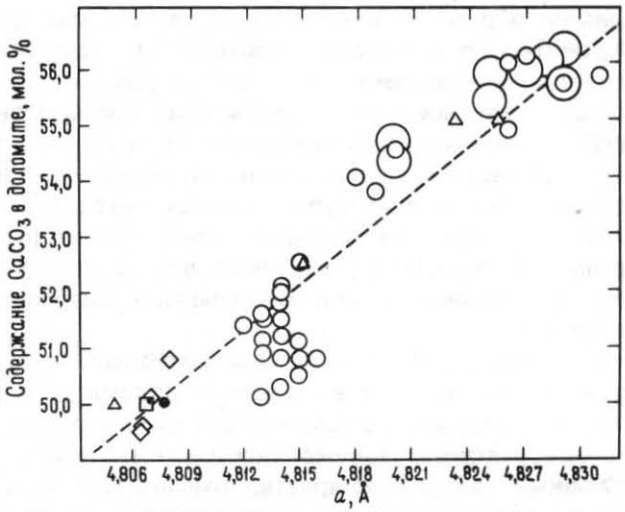


Рис. 24. Зависимость параметра a элементарной ячейки маложелезистых доломитов от содержания в них $CaCO_3$ [734]. Кружками показаны доломиты из осадочных толщ, ромбами — хорошо окристаллизованные образцы из метаморфических пород и гидротермальных жил, квадратами — синтезированные образцы при высоких температурах, треугольниками — магнезиальные кальциты Голдсмита и др. [346], темными шестиугольниками — эталонные доломиты из формаций Лейк-Артур и Юджи (табл. 8).

Пунктирная линия соединяет параметры a кальцита и доломитов из формаций Лейк-Артур и Юджи (среднее).

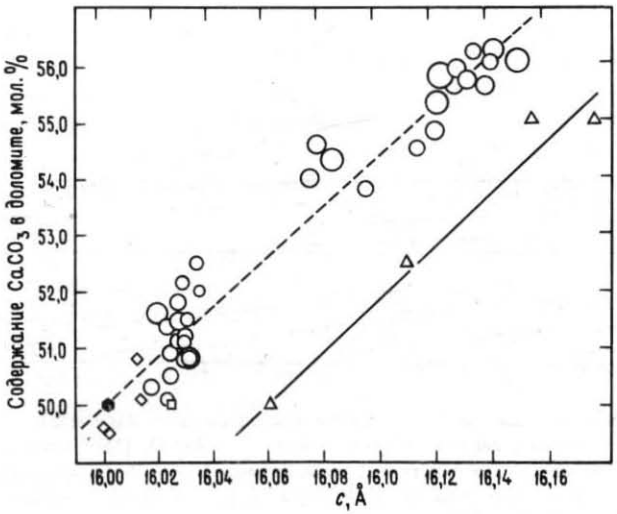


Рис. 25. Зависимость параметра c элементарной ячейки доломитов (те же образцы, что и на рис. 24) от содержания в них $CaCO_3$ [734].

размеры элементарной ячейки в большинстве образцов осадочных доломитов (как стехиометрических, так и с высоким содержанием Ca) были больше по сравнению с наблюдаемыми в идеально упорядоченных доломитах, изученных монокристальными методами. Таким образом, при интерпретации параметров ячейки доломитов необходимо соблюдать большую осторожность.

Неоднократно предпринимались попытки калибровки межплоскостного расстояния $d_{10\bar{1}4}$ природных анкеритов с целью получения способа оценки их состава [422, 821, 628, 92, 438]. Результаты этих работ оказались несовместимыми, и не было найдено какой-либо единообразной корреляции, пригодной для широкого использования. Неудачи, возникшие при изучении природных образцов, объясняются рядом причин. Для природных анкеритов обычно характерны избыток $CaCO_3$ и присутствие небольших количеств $MnCO_3$. Наличие этих изоморфных примесей и неопределенность распределения катионов в структуре затрудняют выявление простой функциональной зависимости $d_{10\bar{1}4}$ от состава. Для некоторых из цитированных работ сомнительна также надежность химических данных, поскольку в этих случаях изучались тонкозернистые полиминеральные образцы.

В 20 природных анкеритах методами наименьших квадратичных отклонений были уточнены линейные соотношения между парамет-

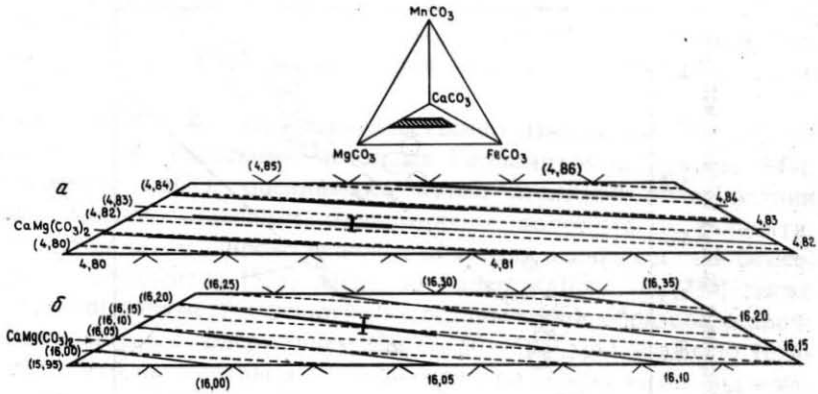


Рис. 26. Зависимость параметров решетки анкеритов (*а* — параметры *а*, *б* — параметры *с*) от состава в системе $MgCO_3$ — $CaCO_3$ — $FeCO_3$ [351]. Сплошные изолинии — зависимости в соответствии с уравнениями (1) и (2), пунктирные (цифры в скобках) — прямые линейные интерполяции между чистыми конечными членами $CaCO_3$, $MgCO_3$ и $FeCO_3$. Величина ошибки показана поперечной полосочкой. Приведенные трапециевидные области состава располагаются в плоскости с $MnCO_3 = 0$ и ограничены плоскостями с $FeCO_3 = 0$, $MgCO_3 = 10$, $CaCO_3 = 45$ и $CaCO_3 = 60$. Более полное объяснение см. в работе [351].

рами *а* и *с* и составом [351]. При этом выявилась сложная зависимость размеров ячейки по крайней мере от трех независимых факторов, среди которых, однако, не рассматривался эффект вариаций распределения катионов по различным позициям структуры. Установленные соотношения представлены следующими уравнениями:

$$a(\text{Å}) = 4{,}92954\ X(CaCO_3) + 4{,}69290\ X(MgCO_3) + 4{,}73269\ X(FeCO_3) + 4{,}71879\ X(MnCO_3), \quad (1)$$

$$c(\text{Å}) = 16{,}5368\ X(CaCO_3) + 15{,}5004\ X(MgCO_3) + 15{,}8589\ X(FeCO_3) + 16{,}0111\ X(MnCO_3), \quad (2)$$

где $X(MCO_3)$ — мольная доля соответствующего карбонатного компонента. Эти линейные соотношения графически показаны на рис. 26. Следует отметить, что Розенберг [753] в сечении $CaFe(CO_3)_2$ — $CaMg(CO_3)_2$ также выявил близкую линейную зависимость между содержанием $CaFe(CO_3)_2$ (в мол.%) и $d_{10\bar{1}4}$. Метод Голдсмита и др. не всегда дает однозначные результаты, тем не менее его можно использовать для приближенных оценок. Во всех случаях, если это только возможно, следует отдавать предпочтение независимым определениям состава.

Уместно кратко прокомментировать методический аспект этой проблемы. Параметр d_{1014} традиционно используется для оценки

вариаций состава тригональных карбонатов уже давно. Несмотря на экспрессность метода и возможность получения некоторых указаний на вариации состава, он *не* позволяет однозначно описывать элементарную ячейку. Параметры решетки однозначно определяют как элементарную ячейку, так и d_{1014}. При уточнении параметров ячейки необходимо лишь немного больше усилий для определения положения дополнительных отражений. Кроме того, метод наименьших квадратичных отклонений снижает случайную ошибку и допускает оценку ошибок.

Параметры решетки кутнагоритов и минрекордитов определены в единичных исследованиях. Данные о кутнагорите можно найти в нескольких статьях [295, 304, 608, 806], тогда как минрекордиту посвящена лишь одна работа Гаравелли и др. [309].

Другие двойные карбонаты

Существуют несколько безводных карбонатов, в состав которых входят два катиона, но кристаллическая структура которых отлична от доломитовой. В табл. 6 даны их названия и приведены идеализированные формулы. Хотя ни один их этих минералов не относится к числу породообразующих, их структуры представляют известный интерес с точки зрения сопоставления с доломитовой. За исключением хантита, в этих минералах один из катионов имеет бóльший ионный радиус, чем Ca, размер которого близок к пределам, допускающим шестерную координацию. Увеличение координационного числа обусловливает некоторые особенности структуры, а в случае одновалентных катионов (например, $K_2Ca(CO_3)_2$) с неизбежностью изменяются баланс зарядов и валовой химизм. Рассмотрим кратко структурные особенности минералов этой группы, более подробно обсуждавшиеся недавно Цеманом [1004].

Наиболее сходен с доломитом норсетит $BaMg(CO_3)_2$, имеющий близкие катионную надструктуру и элементарную ячейку с пространственной группой $R32$. По определению структуры, основанному на рентгеновских порошкограммах, Липман [544] полагает, что координационное число Ba^{2+} — 12, тогда как Mg^{2+} — 6. На рис. 27 и 28 показаны координационные полиэдры норсетита. Координация Ba^{2+} двенадцатью атомами обеспечивается вращением групп CO_3 вокруг оси третьего порядка примерно на 18° по отношению к их позициям в структуре кальцита [544, 545]. В результате такого вращения искажение октаэдров MgO_6 в норсетите иное, чем в кальците и доломите (рис. 28). Группы CO_3 остаются ориентированными перпендикулярно оси c. И хотя это не было определено

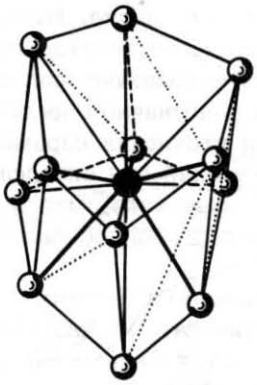


Рис. 27. Схема координации Ba (черный кружок) с 12 атомами кислорода в норсетите. Группы CO_3 не показаны [541].

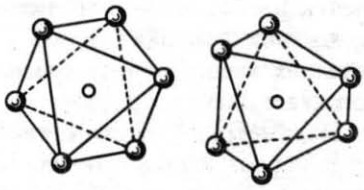


Рис. 28. Октаэдры MgO_6 в норсетите (справа) и доломите (слева). Вид сверху вдоль оси *c*. Обратите внимание на иной тип искажения координационного полиэдра в норсетите [541].

Липманом, атомы углерода, вероятно, отклоняются от плоскости атомов кислорода, как это имеет место в наиболее упорядоченных двойных карбонатах.

Существуют три полиморфные модификации $BaCa(CO_3)_2$ — параальстонит ($P321$), баритокальцит ($P2_1/m$) и альстонит ($C\bar{1}$ или $C1$). Таким образом, можно видеть, что с увеличением координационного числа и при изменчивой координации становится возможным большее структурное разнообразие. Так, в параальстоните координационные числа Ba и Ca — соответственно 10 и 8 [248], тогда как в баритокальците — 11 и 7 [231]. В параальстоните в направлении оси *c* проявляется чередование катионов $Ba—CO_3—Ca—CO_3$ ... , однако существуют три кристаллографически различные группы CO_3, каждая из которых ориентируется перпендикулярно оси *c*. Дикенс и Боуэн [231] описали моноклинный баритокальцит как образуемый цепочками $Ba—CO_3$ и $Ca—CO_3$, ориентированными параллельно [001]. В этом случае имеются две структурно различные группы CO_3, каждая из которых располагается в самостоятельной плоскости. Структура альстонита обсуждается в гл. 5.

В бючлиите, эйтелите и файрчильдите два одновалентных катиона комбинируются с одним двухвалентным, образуя общую структурную формулу $A^1_2B^{2+}(CO_3)_2$. Пабст [660, 661] и Кноблох с соавторами [497] уточнили структуры бючлиита ($R\bar{3}m$) и эйтелита ($R\bar{3}$) и установили между ними близкое сходство, хотя эти минералы не строго изоструктурны. В обоих минералах вдоль оси *c* проявляется последовательность $B^{2+} — CO_3 — A^{1+} — A^{1+} — CO_3 — B^{2+}$ ... .

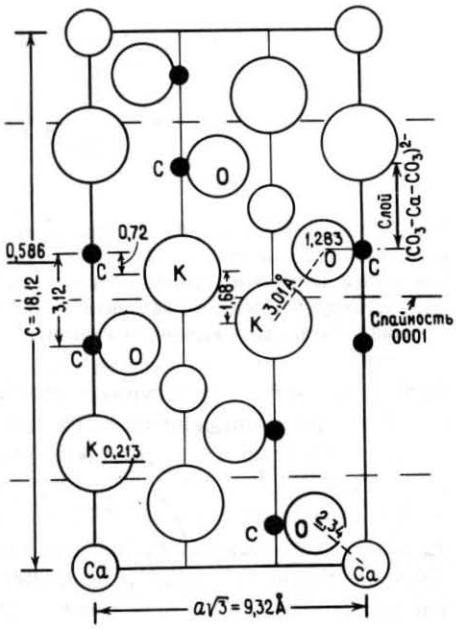


Рис. 29. Схематический разрез по плоскости зеркального отражения в структуре бючлиита [661]. Крупные кружки — атомы K (вне масштаба), средние кружки — кислород, мелкие — кальций, темные кружки — атомы C. Показано зигзагообразное распределение позиций по высоте.

Слои A^{1+} — A^{1+} не вполне самостоятельны, а скорее образуют один слой с атомами A^{1+}, зигзагообразно располагающимися на слегка различных уровнях. В бючлиите эти уровни отстоят на 1,68 Å, а в эйтелите — на 0,95 Å. На рис. 29 приведена схематическая модель структуры бючлиита. Координационное число K^+ в бючлиите — 9, а Na^+ в эйтелите — очевидно, 6 (см., однако, описание в работе Кноблоха и др.). Ca и Mg в обеих структурах имеют шестерную координацию. Группы CO_3 в них ориентированы слегка различно, оставаясь, однако, перпендикулярными оси *c*. Кноблох и др. отмечают, что атомы C несколько смещены относительно плоскости атомов кислорода. Пертлик [680] при уточнении структуры файрчильдита ($P6_3/mmc$) установил две кристаллографически различные группы CO_3. Одна из них ориентирована перпендикулярно оси *c*, а другая обнаруживает «разупорядоченную ориентировку». Это позволяет предполагать возможное разупорядочение в распределении катионов по структурным позициям.

Хантит $CaMg_3(CO_3)_4$ представляет интерес как возможный предшественник доломита в осадочной обстановке [480]. В природе он встречается в виде тонкозернистых агрегатов, поэтому слабо изучен кристаллохимически. После публикации обзора Липмана

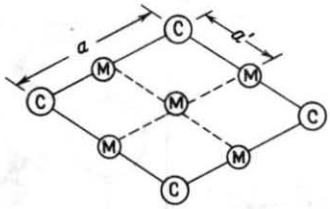


Рис. 30. Схема упорядоченного распределения атомов Ca (C) и Mg (M) в базальном катионном слое хантита [363]. Показана большая величина параметра a элементарной ячейки хантита по сравнению с меньшим ребром a' субъячейки, соответствующим параметру a решетки кальцита. Атомы Mg смещены относительно идеальных позиций, отвечающих вершинам кальцитоподобной субъячейки [545].

[545] каких-либо структурных работ по хантиту не проводилось, и здесь не предпринимается попыток как-то дополнить эту картину.

В соответствии с приближенным определением Графа и Брэдли [363], основанным на рентгеновских порошкограммах, пространственная группа хантита — $R32$, а его элементарная ячейка аналогична морфологическому спайному ромбоэдру кальцита. Как и в карбонатах типов кальцита и доломита, в структуре хантита слои катионов и групп CO_3 чередуются в направлении оси c. Вследствие стехиометрического соотношения катионов на каждую позицию, занятую Ca, приходятся три позиции с Mg. Предложена также модель, в которой упорядоченное распределение катионов выражается не в чередовании самостоятельных слоев, а в распределении Mg:Ca = 3:1 в каждом слое (рис. 30). Это приводит к появлению кристаллографически различных групп CO_3, одни из которых ориентируются в базальной плоскости, а другие наклонены к ней. Как Mg, так и Ca имеют шестерную координацию, хотя, по Графу и Брэдли, полиэдры сильно искажены. Модель структуры хантита Графа и Брэдли ввиду недостаточного соответствия ей наблюдаемых интенсивностей может рассматриваться лишь как приближенно отвечающая природным образцам. Точность этого исследования такова, что многие тонкие детали структуры оценить нельзя, и желательно новое уточнение с использованием специальной методики (profile-fitting powder refinement method).

Кристаллохимия карбонатов при высоких температурах и давлениях

В этом разделе обсуждается влияние температуры и давления на кристаллические структуры некоторых наиболее распространенных карбонатов. Краткость обзора этого аспекта кристаллохимии объ-

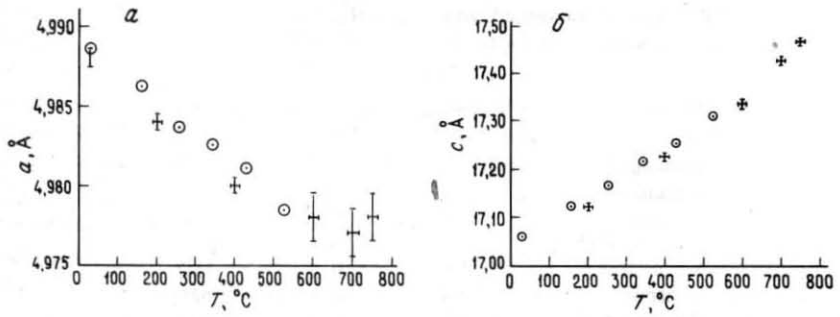


Рис. 31. Зависимость параметров a ($а$) и c ($б$) решетки кальцита от температуры. Точками показаны данные порошкограмм [713] без оценок ошибок, крестиками — данные для монокристаллов (Markgraf и Reeder, в печати) с оценкой отклонений.

ясняется крайней ограниченностью соответствующих данных. Специфические вопросы фазовых равновесий $CaCO_3$ при высоких T и P и сходные с ними проблемы в этом разделе не рассматриваются (см. гл. 6). Тем не менее здесь затрагиваются некоторые из известных и предполагаемых изменений структуры, связанных с этими превращениями.

Термическое расширение. Изменение параметров решетки кальцита как функция температуры в связи с довольно необычным поведением этого минерала изучалось неоднократно. Имеются данные и о термическом расширении некоторых других тригональных карбонатов.

В настоящее время надежно установлено, что параметр решетки a кальцита уменьшается по мере увеличения температуры от -160 до 750 °C [715, 180, 602, 565]. В этом же интервале температур происходит увеличение параметра c, причем с большей скоростью по сравнению с уменьшением параметра a (рис. 31). В табл. 12 приве-

Таблица 12. Коэффициенты термического расширения решетки кальцита при различных температурах [713]

Температура, °C	$\alpha_a \cdot 10^6$/°C	$\alpha_c \cdot 10^6$/°C	Температура, °C	$\alpha_a \cdot 10^6$/°C	$\alpha_c \cdot 10^6$/°C
50	−3,76	25,64	290	−4,16	29,30
90	−3,66	26,23	330	−4,21	30,04
130	−3,86	26,67	370	−4,46	30,62
170	−3,86	27,54	410	−4,46	30,91
210	−3,91	27,98	450	−4,66	31,35
250	−4,11	28,57	490	−4,81	31,94

Таблица 13. Коэффициенты термического расширения решетки различных карбонатов

Минерал	$\alpha_a \cdot 10^6/°C$	$\alpha_c \cdot 10^6/°C$	Источник
Кальцит*	−5,7	26,5	[54]
Кальцит**	−3,7	25,6	[713]
Отавит*	−5,6	22,7	[54]
Родохрозит***	1,8	19,2	[714]
Магнезит*	5,5	21,0	[54]
Сидерит*	5,4	16,1	[686]
Доломит*	4,5	22,5	[54]

* Для магнезита и доломита коэффициенты линейного термического расширения в интервале температур 20—420 °С, для отавита — до 320 °С и для кальцита — до 520 °С; для сидерита — в интервале температур 0—100 °С.

** При 50 °С.

*** При 40 °С.

дены, по данным Рао и др. [715], коэффициенты термического расширения кальцита для части указанного выше интервала температур. Кальцит — не единственный минерал с различными знаками расширения параметров *a* и *c*. Очень близкие коэффициенты как по знаку, так и по величине установлены также для отавита $CdCO_3$ (табл. 13). С другой стороны, у магнезита, сидерита и родохрозита обнаружено положительное увеличение обоих параметров. При рассмотрении данных табл. 13 напрашивается предположение об обратной корреляции между ионными радиусами и коэффициентами термического расширения по *a* (рис. 32). Так, большой отрицатель-

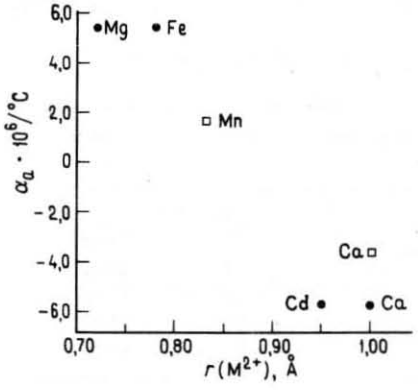


Рис. 32. Соотношения коэффициентов термического расширения по оси *a* и величин ионных радиусов катионов M^{2+} в карбонатах с кальцитовой структурой MCO_3. Квадраты — коэффициенты при температурах, близких к комнатной, кружки — при высокой температуре. По данным табл. 13.

ный коэффициент термического расширения в направлении *a* установлен для высокотемпературной модификации $BaCO_3$, обладающей кальцитоподобной структурой [500]. При современных ограниченных данных высказанное предположение — сугубо предварительное. Однако следует отметить, что корреляция параметра α и ионных радиусов установлена для щелочных галоидов типа NaCl [474]. Данные Мирвалда [602] о кальците позволяют предполагать, что α_a может уменьшаться до нуля примерно к 750 °С, а затем становиться положительным. Однако эти измерения были произведены с довольно грубыми ошибками. Корреляция между вариациями *c* и ионными радиусами менее ясна, хотя кальцит и отавит имеют относительно большую величину *c*, тогда как у магнезита и родохрозита этот параметр значительно меньше.

По характеру термического расширения доломит ближе к магнезиту, чем кальциту, поскольку у него положительно увеличиваются как *a*, так и *c* (табл. 13).

Каких-либо систематических исследований отрицательного расширения кальцита по *a* или отсутствия этого явления в изоструктурных карбонатах с относительно мелкими катионами до сих пор не проводилось. Сравнительно недавнее уточнение структуры кальцита при высоких температурах показало, что с увеличением температуры длина связи Ca—O возрастает так же незначительно, как и длина связи C—O.

Превращения кальцита при высоких температурах. Многими авторами показано, что при низком давлении и в температурном интервале 800—1000 °С в кальците происходит одно или несколько превращений ([88, 252, 167, 188, 601, 602, 156], см. также гл. 6). Превращение при 985 °С (при низком давлении), по-видимому, надежно установлено дифференциальным термическим анализом [188, 601]. Менее достоверно превращение около 800 °С, признаки которого приведены Мирвалдом [601, 602]. Структурные изменения, связанные с этими превращениями, точно не известны. Однако, судя по рентгеновским порошкограммам образцов, снятым при высоких температурах, эти изменения должны включать разупорядочение групп CO_3 посредством вращения. Для стронциевого кальцита (15 мол.% $SrCO_3$) установлено значительное уменьшение относительной интенсивности отражения $11\bar{2}3$ при нагревании в интервале 600—890 °С [167]. Сходные данные получены и для чистого кальцита [602]. Эти наблюдения отвечают разупорядочению, обусловленному вращением, при котором атомы кислорода последовательно занимают позиции, развернутые относительно оси третьего порядка (атом C) на 60°. В результате такого вращения внутри данного

слоя возникают «развернутые» группы CO_3 в антипараллельной ориентировке. По мере увеличения разупорядочения соотношения двух ориентировок, параллельной и антипараллельной, начинают все более отвечать случайному распределению. При вполне случайном распределении пространственная группа становится $R\bar{3}m$, и вместо трансляции по c возникает совпадающая с c плоскость зеркальной симметрии.

Подобное превращение известно в изоструктурном с кальцитом $NaNO_3$. В этом веществе при температуре выше 275 °С методом дифракции нейтронов установлено равномерное распределение групп NO_3 с параллельной и антипараллельной ориентировкой [670]. Для кальцита этот тип разупорядочения, предполагавшийся рядом авторов, остается проблематичным для точных структурных определений, появление которых можно ожидать в недалеком будущем.

Структура $CaCO_3$(II). При давлении около 15 кбар и комнатной температуре кальцит претерпевает трансформацию смещения с образованием модификации $CaCO_3$(II) [119, 946, 502]. Меррилл и Бассетт [589] определили структуру этой модификации в монокристалле непосредственно под давлением 18 кбар на алмазной наковальне. Структура оказалась моноклинной с пространственной группой

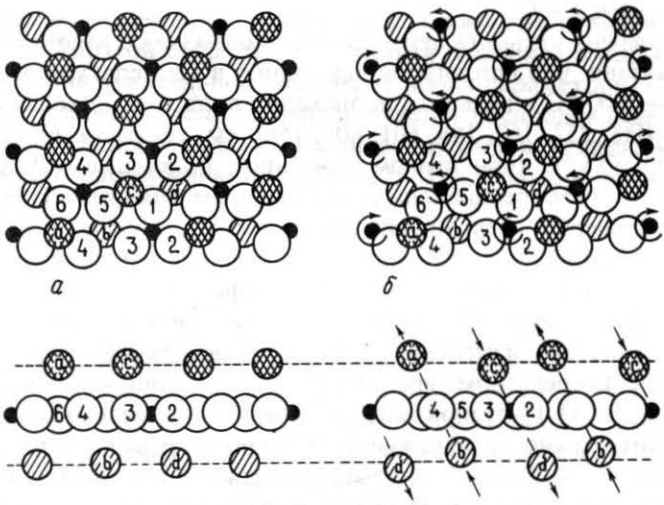


Рис. 33. Соотношения структур обычного кальцита (*а*) и модификации $CaCO_3$ (II) (*б*). *а* — вид сверху вдоль оси *c* (вверху) и в направлении, перпендикулярном *c* (внизу) (косая штриховка — атомы Ca; полые кружки — кислород); *б* — те же проекции структуры $CaCO_3$ (II); показаны разворот групп CO_3 и смещение атомов Ca [589].

$P2_1/c$. Каких-либо дополнительных деталей этой структуры выявлено не было, и здесь обсуждаются лишь некоторые аспекты структурных изменений, связанных с этим превращением. Структурная модель, предложенная Мерриллом и Бассеттом, выводится из структуры обычного кальцита посредством вращения групп CO_3 и смещением атомов Ca. Карбонатные слои по существу остаются неизмененными, за исключением разворота групп CO_3 в их плоскости на 11°. Атомы Ca из прилегающих слоев попеременно смещаются в сторону к карбонатному слою и от него. При этом смещение происходит в плоскости $(10\bar{1}4)$ кальцитовой структуры (рис. 33).

Стандартная ошибка определенных для $CaCO_3$(II) межатомных расстояний довольно велика, и это не позволяет надежно сопоставлять длину связи C—O в $CaCO_3$(II) (1,26(5) Å) и кальците (1,284 Å). В $CaCO_3$(II) выявлено шесть различных связей Ca—O, длина которых колеблется от 2,32 до 2,43 Å (в среднем 2,38 Å), тогда как у обычного кальцита длина связи Ca—O составляет 2,356 Å.

Последовательность дальнейших исследований

Для большинства наиболее распространенных стехиометрических карбонатных минералов уже выполнены уточнения структуры. Неожиданным оказалось то, что эти исследования были произведены лишь в последние годы, и для многих минералов они единичны, тогда как для различных амфиболов, пироксенов и полевых шпатов определения такого рода многочисленны. Эта ситуация, очевидно, объясняется кажущейся простотой карбонатов, что в действительности ошибочно. Например, проблема распределения катионов в структуре двойных карбонатов, будучи ясной в общем смысле, количественно фактически не изучена. Между тем теоретическое моделирование позволяет предполагать, что количественное решение этой проблемы приведет к важным термохимическим заключениям [637, 406].

Можно предложить следующий, далеко не полный, перечень проблем, подлежащих дальнейшему изучению:

1) Уточнение структуры $NiCO_3$ и твердых растворов Ni—Mg-карбонатов.

2) Уточнение структуры нескольких природных (неорганических) или синтетических магнезиальных кальцитов.

3) Изучение кальцита (или его изотипов) в условиях высоких температур, при которых предположительно проявляется разупорядочение групп CO_3.

4) Уточнение структуры нескольких осадочных доломитов, особенно с избытком кальция, в которых предполагается некоторое катионное разупорядочение.

5) Характеристика распределения катионов по определенным позициям структур в природных доломитах, анкеритах и кутнагоритах.

6) Искажение октаэдрических полиэдров в природных анкеритах сечения $CaFe(CO_3)_2$—$CaMg(CO_3)_2$.

Благодарности

Я благодарен Дж. Р. Голдсмиту, С. А. Маркграфу, П. Х. Риббе и Дж. А. Спиру за внимательный просмотр рукописи и критические замечания, а К. Дж. Болдуину и Д. К. Свенсону — за техническую помощь. Финансирование работы осуществлялось Национальным научным фондом (субсидия EAP 81-06629A01).

Глава 2

Фазовые взаимоотношения тригональных карбонатов

Дж. Р. Голдсмит

Введение и методика экспериментов

До 1950-х годов были выполнены лишь немногочисленные экспериментальные исследования фазовых взаимоотношений карбонатных минералов. В отличие от первых экспериментальных работ, посвященных силикатам и окислам и проводившимся в начале нынешнего столетия в Геофизической лаборатории Института Карнеги и в других местах при атмосферном давлении, для аналогичного изучения карбонатов были необходимы более высокие давления, предотвращающие их разложение, а соответствующие приборы тогда отсутствовали. В этот период по существу не было каких-либо данных о зависимости состояния твердых веществ от давлений и температур. Арагонит был описан как монотропное вещество, поскольку он легко превращался в кальцит при нагревании, тогда как обратное превращение в твердом состоянии не осуществлялось. Эти соотношения контрастировали с энантиотропными, или обратимыми, превращениями, например α — β-кварца. Взаимоотношения кальцита и арагонита оставались неизвестными до 1953 г., когда Джеймисон установил относительную растворимость этих модификаций при давлениях 3980—4800 кг/см^2 и температурах 29,0—77,1 °С и тем самым доказал, что арагонит представляет модификацию высокого давления, построив также Р—Т-кривую реакции. Несколько видоизмененное и дополненное последующими исследованиями определение Джеймисона остается важной вехой в экспериментальной и теоретической минералогии. Для того чтобы подчеркнуть достигнутый впоследствии прогресс, обратимся к первым двум выдержкам из статьи Джеймисона [447]: «Прямое определение положения реальной кривой равновесия в зависимости от температуры и давления для полиморфных модификаций, обнару-

---

Julian R. Goldsmith. Dept. of Geophysical Sciences, University of Chicago, Chicago, Illinois 60637.

живающих необратимые превращения, затруднительно или даже невозможно. Поэтому для выявления фундаментальных термодинамических величин приходится прибегать к косвенному подходу». Превращения кальцита в арагонит в поле стабильности последнего впервые удалось добиться лишь три года спустя, когда Мак-Доналд (MacDonald, 1956) определил кривую равновесия в интервале температур 200—600 °С на анвильном аппарате с прогревом, описанном Григгсом и Кеннеди [372].

Первые работы по гетерогенно-фазовому равновесию карбонатов были опубликованы в 1955 г. [395; 364] для системы $CaCO_3$—$MgCO_3$. В этих исследованиях реакции осуществлялись в автоклавах с холодным затвором [908] или в «штоковых бомбах» (rod bomb), в которых карбонатные образцы, заключенные в платину, подвергались воздействию CO_2 под давлением до 2 кбар. В этих условиях определялись соотношения типа твердого раствора в интервале температур до 900 °С [395] и 800 °С [364]. Однако для дальнейших исследований требовались более высокие давления и температуры, в связи с чем Голдсмит и Герд [346] использовали газовый аппарат с внутренним подогревом, позволяющий развивать давление до 10 кбар и температуры до 1200 °С. В этом исследовании, особенно при определении особенностей разложения карбонатов, образцы могли находиться непосредственно в атмосфере CO_2 под давлением до 5 кбар, при котором при комнатной температуре CO_2 замерзает. При более высоком давлении в качестве среды, передающей давление, применялись аргон и герметические капсулы из благородного металла. Преимущество методов, использующих герметические камеры для изучения реакций в твердом состоянии, заключается в том, что внешнее сжатие резко ускоряет реакцию. Давление, приложенное извне, на включенный в капсулу препарат приводит реагирующие частицы в наиболее тесный контакт, т. е. создает эффект, недостижимый в открытых гидростатических системах. В этой и, по существу, во всех последующих экспериментальных работах по карбонатам уплотненный препарат оставался неразложившимся до тех пор, пока приложенное извне давление не превышало давления CO_2, развиваемого изнутри. Декарбонатизация начиналась лишь после того, как развиваемое изнутри давление достигало величины давления извне. Этот же принцип [345] был использован Мак-Доналдом (MacDonald, 1956] при изучении нескольких карбонатных систем на анвильном аппарате. В силикатах или других твердых хрупких веществах, находящихся в прессе между поршнями, может развиваться очень большой градиент радиального давления. Этот эффект сводится к минимуму у более пластич-

ных карбонатов, в связи с чем опыты с системой $CaCO_3$—$MgCO_3$ на приборах сдавливания и типа поршень — цилиндр привели к сопоставимым результатам [347]. Градиенты давления не имеют серьезного значения также для реакций, сопровождающихся небольшими изменениями объема, например при изучении соотношений типа твердых растворов в карбонатах. Однако приборы типа поршень — цилиндр имеют более широкий диапазон использования, чем прессы двустороннего сдавливания, в связи с большим количеством способов и большей точностью калибровки давления в первом случае. Вот почему практически все последние экспериментальные исследования с давлениями более 10 кбар, целью которых было не только изучение реакций карбонатов в твердом состоянии и с участием CO_2, H_2O—CO_2, но также изучение плавления и растворимости карбонатов и силикатов, проводились на приборах типа поршень — цилиндр с герметическими камерами [90]. Реакции декарбонатизации изучались как в герметических, так в негерметических капсулах.

Структурные исследования карбонатов при высоких термодинамических параметрах с использованием рентгеновских методов проводились на различных приборах, начиная с Джеймисона [448], применившего для изучения полиморфных превращений $CaCO_3$ при давлениях до 24 кбар камеру из просверленного алмаза в 3 карата и с поршнем, описанную Лоусоном и Райли [536]. Впоследствии многие варианты прессов типа анвильного аппарата были приспособлены для непосредственных оптических наблюдений и рентгеновских съемок. Прежде всего были применены алмазные наковальни, сжимаемые в приемнике для образца рентгеновского дифрактометра [451]. Затем дифрактометрические съемки в интервале до 100 кбар производились с образцами, заключенными в борные облатки и помещенные между двумя пластинами из карболая [450]. Меррилл и Бассетт [589] определили кристаллическую структуру $CaCO_3$(II), подвергая монокристалл кальцита в гидростатической среде давлению 15 кбар при комнатной температуре. Давление осуществлялось в ячейке алмазной наковальни, смонтированной на рентгенодифрактометре. Для изучения фазовых равновесий карбонатов могут быть использованы новейшие алмазные камеры с лазерным нагревом [600].

Когда я был аспирантом Н. Л. Боуэна, он как-то заметил, что фазовые диаграммы при публикациях сопровождаются многословными пояснениями, тогда как они выразительны сами по себе. При рассмотрении приводимых ниже диаграмм я попытаюсь быть кратким, оставляя возможность каждой из них говорить за себя.

Конечные члены карбонатных рядов

Конечные члены тригональных карбонатов со структурой кальцитового типа представлены следующими минералами: $CaCO_3$ (кальцит), $MgCO_3$ (магнезит), $FeCO_3$ (сидерит), $MnCO_3$ (родохрозит), $ZnCO_3$ (смитсонит), $CoCO_3$ (сферокобальтит или кобальтокальцит), $CdCO_3$ (отавит) и $NiCO_3$ (гаспеит). Отавит и гаспеит с очень низким содержанием магния — редкие минералы. Оба они найдены в Южной Африке.

Соединения типа доломита

Тригональные карбонаты со структурой доломитового типа представлены минералами: $CaMg(CO_3)_2$ (доломит), Ca(Mg, Fe, Mn)$(CO_3)_2$ (анкерит, железистый доломит), $CaMn(CO_3)_2$ (кутнагорит), $CaZn(CO_3)_2$ (минрекордит). Последний минерал, описанный недавно [309], известен лишь в одном проявлении, притом курьезно — также в Юго-Западной Африке. Кадмиевый доломит $CdMg(CO_3)_2$ легко синтезируется, но не известен в природе.

Бинарные фазовые взаимоотношения

Довольно детально пока исследованы бинарные системы $CaCO_3$—$MgCO_3$, $CaCO_3$—$MnCO_3$ и $CaCO_3$—$FeCO_3$. Большинство других парных комбинаций изучены весьма поверхностно или вообще не исследовались. В общем виде соотношения в некоторых из них могут быть выведены при рассмотрении особенностей тройных систем или природных ассоциаций.

$CaCO_3$—$MgCO_3$. *Соотношения при умеренных давлениях.* Серия $CaCO_3$—$MgCO_3$ — наиболее важная породообразующая бинарная система карбонатов. Знание соотношений карбонатов кальция и магния имеет фундаментальное значение для понимания осадочных, морских биологических и геохимических, метаморфических и мантийных процессов. Поведение системы Ca—Mg может несколько видоизменяться в присутствии двухвалентных железа и марганца, однако в породообразующих минералах Ca и Mg резко доминируют, тогда как Co, Ni, Zn и Cd играют заметную роль лишь в единичных локальных проявлениях.

Первые исследования обсуждаемой системы при умеренных температурах и давлениях CO_2 были выполнены Харкером и Таттлом [395] и Графом и Голдсмитом [364]. На рис. 1, заимствован-

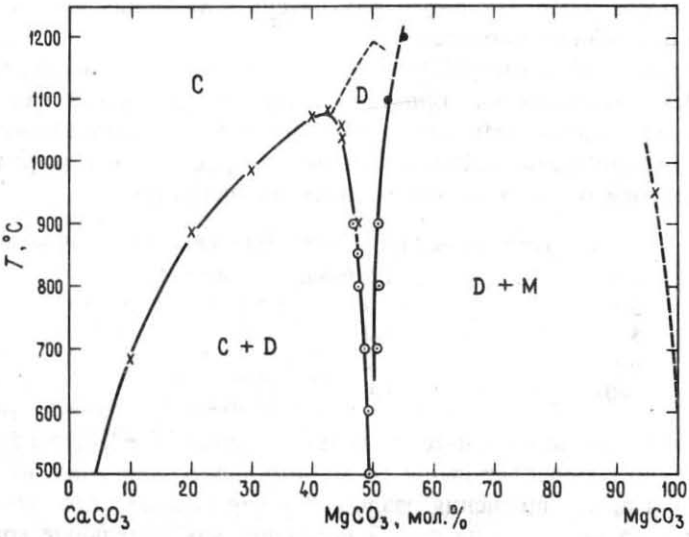


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $CaCO_3$ — $MgCO_3$. C — кальцит, D — доломит, M — существенно магнезитовая фаза. Область проявления доломита в виде упорядоченного соединения ограничена пунктирной линией [346].

ном из работы Голдсмита и Герда [346], показан впервые установленный «полный» кальцит-доломитовый сольвус, зафиксированный при повышенных температурах и давлениях. Авторами наблюдалось также термическое разупорядочение доломита, и на диаграмме пунктирными линиями показаны термические и состáвные границы отмечавшегося упорядочения рефлексов в доломите. Относительно последней работы по соотношениям упорядочение — разупорядочение в доломите см. гл. 1. Превращение, фиксируемое на диаграмме рис. 1, относится к переходам *высшего порядка*, поскольку в области разупорядочения отсутствуют признаки существования двух фаз, которые должны были бы присутствовать в случае перехода первого порядка. Верхняя точка сольвуса отвечает составу $Ca_{57}Mg_{43}$ при температуре 1075 °C. Интересно отметить, что если при высоких температурах в рассматриваемой системе не наблюдались упорядоченные доломиты с большей известковистостью, чем Ca_{57}, то и среди природных низкотемпературных нестехиометричных доломитов (или протодоломитов), насколько известно, нет надежно обоснованных случаев присутствия Ca в больших количествах. Голдсмит и Граф [344] и Голдсмит (Goldsmith, 1967) рассматривали эти соотношения в аспекте «метастабильного отобра-

жения» высокотемпературного равновесия в условиях низких температур осадочного процесса.

Голдсмит и Ньютон [347] изучили P—T—X-соотношения, включая эффект давления на сольвус, и влияние насыщения кальцита магнием на границе арагонит — кальцит. По мере увеличения давления растворимость $MgCO_3$ в кальците возрастает, что выражается следующим образом (с увеличением температуры):

T, °C	Увеличение $MgCO_3$ (мол.%) в кальците на 10 кбар
450	1,5 (только 2 опыта)
500	0,9
575	1,0
650	1,2
780	1,4

Был выявлен полибарический сольвус, причем все опыты по его определению скорректированы до минимального давления, необходимого для предотвращения разложения карбонатов. Этот сольвус изображен на рис. 2, а на рис. 3 показано, как отдельные кривые этого сольвуса (для 1, 9 и 20 кбар) прерываются образованием арагонита за счет насыщенного магнием кальцита, равновесного с доломитом.

На кальцитовой ветви кривых сольвуса, полученных рядом авторов [395, 364, 344], содержание $MgCO_3$ (1—3%) выше, чем это установлено в других работах [346, 347]. Эти различия, вероятно, обусловлены техническими причинами и качеством использованных при рентгеновских съемках стандартов. Однако обратимость равновесий обычно не устанавливалась, в основном из-за быстрого протекания реакций в существенно кальциевых карбонатах, особенно

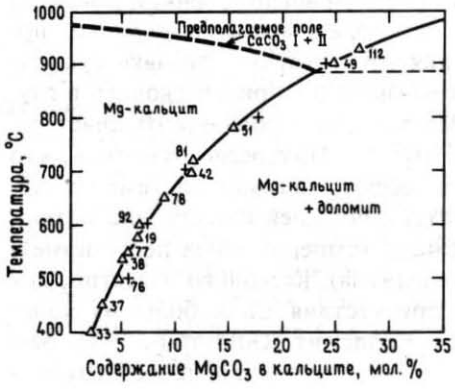


Рис. 2. Полибарический кальцит-доломитовый сольвус. Треугольниками показаны опыты Голдсмита и Ньютона [342], а крестиками — данные Харкера и Таттла [395]. Все результаты опытов скорректированы до минимального давления, необходимого для предотвращения разложения карбонатов [347].

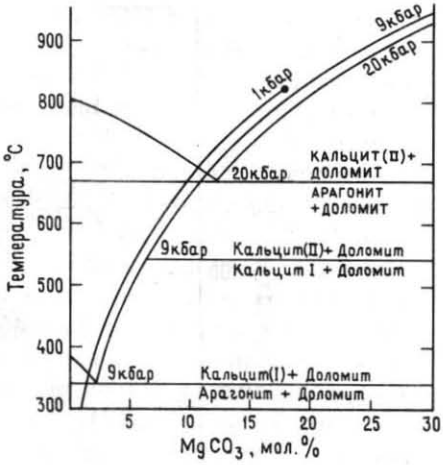


Рис. 3. Изобарические кривые в существенно кальциевой части системы $CaCO_3$ — $MgCO_3$. Показаны сольвусы при 1, 9 и 20 кбар. Сольвус при 1 кбар ограничен разложением карбонатов в точке с температурой около 820 °С [347].

при высоких температурах. Изменение состава доломита происходит значительно медленнее, и определение сольвуса в доломитовом его крыле осложняется также разупорядочением параметров решетки и незначительностью самих изменений. По Харкеру и Таттлу [395], при температуре 900 °С равновесный состав на доломитовой ветви сольвуса соответствовал 43%, или 47 мол.% $MgCO_3$, т. е. он был таким же, как и состав $Ca_{53}Mg_{47}$, установленный для этой точки Голдсмитом и Гердом [346]. При температуре 500 °С в первой работе дано значение 49,6, а во второй — 49,5 мол.% $MgCO_3$. После этих исследований область доломитовой ветви сольвуса практически не изучалась. Кривая равновесия существенно магнезиальных доломитов и магнезита очень крутая и слабо зависит от температуры до 900 °С. Магнезитовая часть системы мало интересна при температурах и давлениях земной коры; она кратко рассматривается в связи с исследованиями, посвященными условиям в верхней мантии.

Фанелли и Уилли (в печати; [266]) исследовали область солидуса и параметры плавления в системе CaO — MgO — CO_2 — H_2O при давлении 2 кбар и еще раз изучили кальцитовую ветвь сольвуса с использованием электронного микрозонда. При температуре 650 °С и выше кальцит и доломит равновесны с водным карбонатным расплавом, при этом кристаллы кальцита достигают 25—30 мкм. Кристаллы доломита и магнезита были слишком мелки для микрозондового анализа. Ниже 650 °С кристаллы кальцита также имели размеры, достаточные для микрозондирования, хотя и находились в субсолидусной области. При 600, 650, 700 и 750 °С равновесие

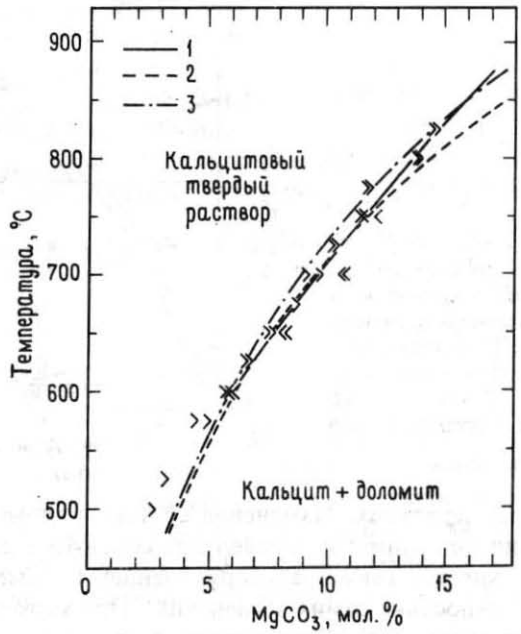


Рис. 4. Фрагмент кальцитовой ветви кальцит-доломитового сольвуса. *1* — неопубликованные данные Фанелли и Уилли, полученные с использованием электронного микрозондирования кристаллов, выращенных в присутствии жидкой фазы (см. текст); *2* — кривая полибарического сольвуса [347]; *3* — кривая, полученная Голдсмитом и Гердом [346].

было обратимым. На рис. 4 данные Фанелли и Уилли сопоставлены с кривыми Голдсмита и Герда [346], а также Голдсмита и Ньютона [347]. Более ранние определения, обсуждавшиеся выше, опущены.

Метц [591] изучил реакцию тремолит + доломит ⇌ форстерит + кальцит + CO_2 + H_2O и установил, что содержание $MgCO_3$ в магнезиальном кальците должно отклоняться примерно на 0,5 мол.% от сольвусного, определенного рядом авторов [346, 347, 358]. Пьюген [703] изучал содержание $MgCO_3$ в кальцитах, образовавшихся при реакции доломит + КПШ + H_2O ⇌ флогопит + + кальцит + CO_2 в интервале температур 410—640 °С и обнаружил, что оно хорошо согласуется с сольвусом Голдсмита и Ньютона [347].

Судя по согласованности данных, полученных разными методами, кальцитовая ветвь сольвуса четко проявляется в интервале температур от зеленосланцевой метаморфической фации до гранулито-

вой. Желательны также получение данных при более низких температурах и дальнейшая проверка образующихся равновесных составов; кроме того, необходим учет кинетики реакций и легкого распада твердых растворов в этой системе, в связи с чем в метаморфических породах можно ожидать проявления многих обратных реакций, которые нередко и наблюдаются [339]. Тем не менее очевидно, что доломит, образовавшийся в результате распада твердого раствора при ретроградном метаморфизме, можно отличить от доломита, присутствовавшего при «равновесной температуре», и что сопоставление магния, вошедшего в экссолюционный доломит и сохранившегося в состоянии твердого раствора в остаточном кальците, позволяет определить нечто большее, чем «максимум» температуры метаморфизма. Еще большее значение эта проблема имеет для карбонатитов [331]. Кроме того, не вполне ясно влияние других компонентов, в частности $FeCO_3$ и $MnCO_3$. Таким образом, для геотермометрии дальнейшее уточнение бинарного сольвуса $CaCO_3$—$MgCO_3$, по-видимому, уже не нужно.

Соотношения при высоких давлениях и температурах. При высоких температурах фазовые взаимоотношения карбонатов осложняются плавлением и реакциями декарбонатизации. В рассмотренных выше экспериментальных исследованиях умеренные давления обеспечивали сохранение твердого состояния карбонатов. Однако при термодинамических условиях, отвечающих верхней мантии, должна проявляться декарбонатизация Ca—Mg-карбонатов, пока не изученная при таких параметрах. Мало что можно сказать и о плавлении в этих условиях, за исключением указаний на его проявление в сечении $CaCO_3$—$MgCO_3$.

Фазовые соотношения в области субсолидуса и особенности плавления в системе $CaCO_3$—$MgCO_3$ были исследованы при давлениях 10 кбар [152] и 30 кбар [437]. Последняя величина затем была скорректирована до 27 кбар [152]. Кроме того, Ирвинг и Уилли [437] вывели фазовые соотношения при 5, 6, 12, 15 и 25 кбар (или на 10% меньше указанных величин после произведенной ими корректировки) и схематически представили изобарические диаграммы для этих давлений. Во всех построениях кальцит-доломитовый сольвус и его зависимость от давления были приняты по известным работам [346, 347], а конфигурации полей на диаграммах определены не экспериментально, а выведены по P—T-данным о декарбонатизации и плавлении $MgCO_3$ и $CaCO_3$ [437, 346], декарбонатизации доломита [346] и P – T – X-соотношениями [347] при переходе кальцит — арагонит в системе $CaCO_3$—$MgCO_3$. На рис. 5 показана эта система при давлении 27 кбар, когда разложение вообще

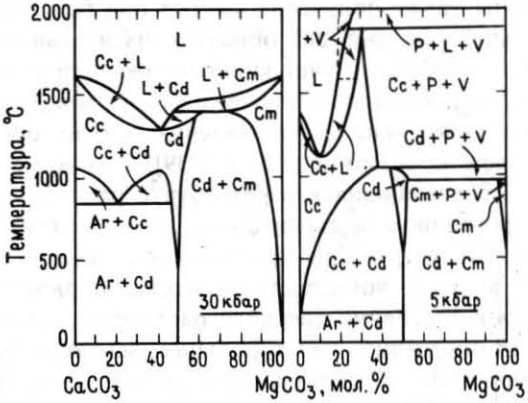


Рис. 5. Слева — изобарическое сечение температура — состав в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ при 30 кбар (после корректировки — 27 кбар), отчасти по экстраполяции данных Голдсмита и Ньютона [347]. Справа — такое же сечение при 5 кбар [437]. Индексы карбонатных твердых растворов: Cc — кальцитовых, Cd — доломитовых, Cm — магнезитовых. P — периклаз, L — жидкость, V — пар CO_2, Ar — арагонит.

не происходит и ассоциация остается бинарной. Показаны также соотношения арагонит — магнезиальный кальцит — доломит и экстраполированная низкотемпературная часть доломит-магнезитового сольвуса [347].

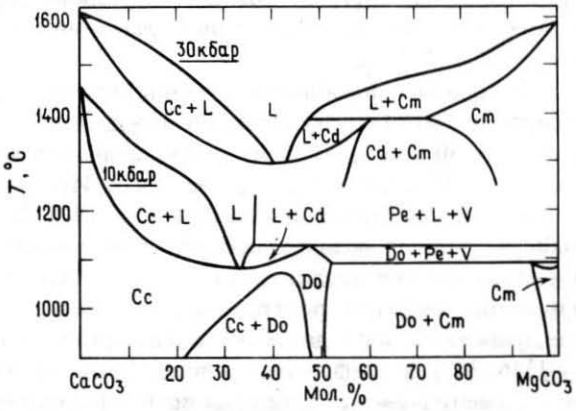


Рис. 6. Сечение системы $CaCO_3$ — $MgCO_3$ при 10 кбар [152]. Кривые сольвуса даны по Голдсмиту и Герду [346]. Показаны также результаты Ирвинга и Уилли [436] для 30 кбар, пересчитанные впоследствии для 27 кбар. Индексы карбонатных твердых растворов: Cc — кальцитовых, Cm — магнезитовых, Do — доломитовых, Cd — близких к доломитовым. Pe — периклаз, L — жидкость, V — пар CO_2.

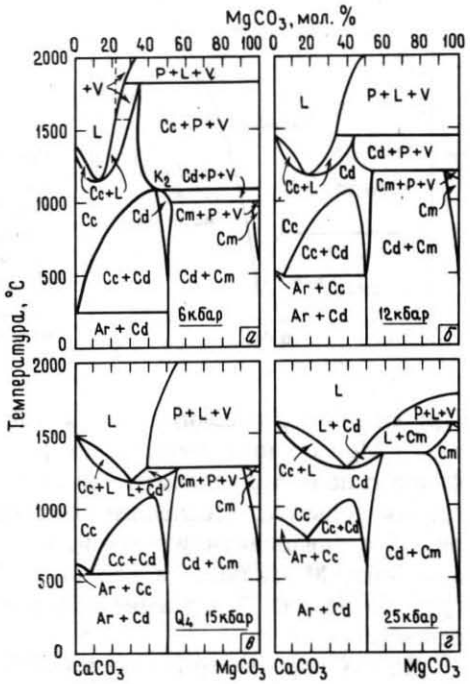


Рис. 7. Схематические изобарические сечения системы $CaCO_3$ — $MgCO_3$ (детали см. в [436]). Изобары отражают последовательные изменения фазовых взаимоотношений по мере увеличения давления от 5 до 30 кбар (после коррекции для 27 кбар).

Представленная на рис. 6 система при 10 кбар лишь отчасти может считаться бинарной из-за присутствия периклаза MgO и пара CO_2, образующих трехфазные поля периклаз + жидкость + + пар, доломитоподобный карбонат + периклаз + пар и небольшое поле магнезитоподобный карбонат + периклаз + пар. Для сравнения приведена диаграмма для давления 27 кбар. На рис. 7 изображены схематические изобарические разрезы для давлений 6, 12, 15 и 25 кбар [437]. Выводы, экстраполяции и оценки реакций в системе $CaCO_3$—$MgCO_3$ (вытекающие из этих диаграмм, читатель может найти в оригинальной работе Ирвинга и Уилли ([437], особенно рис. 6А). Экстраполяция «доломит»-магнезитового сольвуса при 27 кбар в интервале плавления, показанного на рис. 6, дает температуру 1410 °С в гребне сольвуса, еще метастабильного при этом давлении. Однако при несколько больших давлениях интервал плавления должен образовать простую петлю с минимумом на кривой ликвидуса.

На рис. 7, *б—г* примечательно появление арагонита на магнезиально-кальцитовой ветви кальцит-доломитового сольвуса.

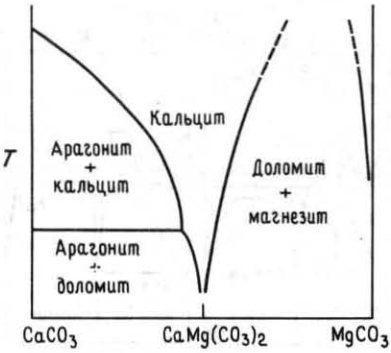


Рис. 8. Схематическое изобарическое сечение системы $CaCO_3$ — $MgCO_3$ при давлении, смещающем поле арагонит + Mg-кальцит к гребню кальцит-доломитового сольвуса, в результате чего исчезает кальцитовая ветвь последнего и появляется инвариантная точка, в которой арагонит, магнезиальный кальцит и доломит равновесны.

При еще более высоких давлениях поле безмагнезиального арагонита (+Mg-кальцит) продолжает расширяться, пока граница монофазного поля Mg-кальцита при высоких температурах не достигнет гребня сольвуса. Последнее соотношение показано на диаграмме рис. 8 с инвариантной точкой, в которой находятся в равновесии арагонит, Mg-кальцит и доломит. Следует подчеркнуть, что диаграммы на рис. 7 и 8 выведены путем экстраполяции и в деталях неясны.

До сих пор ничего существенного не было сказано о важной роли реакций декарбонатизации различных карбонатов. При относительно высоких давлениях и температурах этот фактор учтен лишь при изучении системы $CaCO_3$—$MgCO_3$ [437, 152], и все остальные эксперименты производились при всестороннем давлении, превышающем P_{CO_2}. Обсуждение данных о декарбонатизации излишне увеличило бы наш обзор; этот вопрос, как и плавление карбонатов и равновесия их в водных системах, выходит за рамки настоящей статьи, представляя особый интерес для исследований карбонатитов и мантийных процессов. Важное значение декарбонатизации для фазовых соотношений в системах $CaCO_3$—$MgCO_3$ и $CaCO_3$—$MnCO_3$ отчасти уже отмечалось рядом авторов [364, 338, 342, 437].

Следует, однако, подчеркнуть, что строгое определение реакций разложения карбонатов имеет наибольшее значение для понимания поведения CO_2 в мантии; поэтому еще многое предстоит сделать в этой бурно развивающейся области исследований.

Дополнительное обсуждение фазовых взаимоотношений в области субсолидуса. Конфигурация фазовых диаграмм системы $CaCO_3$—$MgCO_3$ во многом зависит от природы фазовых превращений в доломите (разупорядочение). В последнее время особое вни-

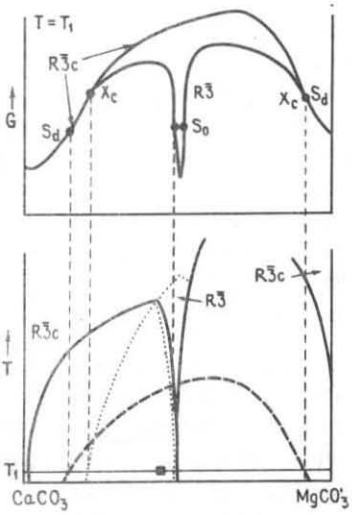


Рис. 9. Схематические кривые G—X и T—X системы $CaCO_3$ — $MgCO_3$, иллюстрирующие спинодальные соотношения [162]. Основные фазовые взаимоотношения (сплошные линии на диаграмме T—X) приведены по Голдсмиту и Герду [346]. Кривые свободной энергии разупорядоченных ($R\bar{3}c$) и упорядоченных ($R\bar{3}$) фаз сливаются в непрерывные первые производные, что свидетельствует о наличии переходов высшего порядка. Точки X_c и S_0 фиксируют пределы метастабильности упорядоченной фазы и определяют точки на условной спинодальной кривой (точечная линия ниже кальцит-доломитового сольвуса) [726].

мание уделялось минеральным равновесиям, преимущественно в пироксенах, полевых шпатах и карбонатах, которые сопровождаются переходами высшего порядка (или лучше — «не первого порядка», как их назвали Меркел и Бленкое [588]), с проявлениями несмесимости. Точка пересечения кривой перехода высшего порядка с сольвусом названа трикритической [11, 12]. Применительно к пироксенам это понятие было использовано Карпентером [162]. В системе $CaCO_3$—$MgCO_3$ фазовые соотношения с точки зрения трикритических и спинодальных явлений обсуждались Ридером [726] и Меркелом и Бленкое [588]. Эти соотношения, по Ридеру, схематически показаны на рис. 9 и обсуждаются также этим автором в гл. 1.

Фазовые взаимоотношения в области субсолидуса системы $CaCO_3$—$MgCO_3$ (и $CdCO_3$—$MgCO_3$) были рассчитаны посредством определения свободной энергии смешения, выраженной через параметры, связанные: а) со стабильностью (упорядочением) доломита; б) со свободной энергией превращения $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в доломитовую структуру; в) с энергетическим членом серии, описывающим кооперативное (типа Брэгга — Вильямса) разупорядочение доломита как функцию температуры и состава [637]. Выведенные при этом уравнения включают подгоночные параметры с довольно неопределенными значениями, а рассчитанные фазовые взаимоотношения, хотя и воспроизводят в основном топологию экспериментальных диаграмм, но не определяют точного положения граничных

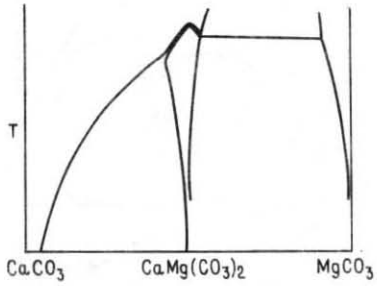


Рис. 10. Схематическая фазовая диаграмма системы $CaCO_3$ — $MgCO_3$, изображающая предполагаемую конфигурацию узких двухфазовых полей, обусловленных переходом первого порядка упорядоченного доломита (структура $R\bar{3}$) в неупорядоченный твердый раствор (структура $R\bar{3}c$).

кривых. Следует, однако, помнить, что различия между переходами первого и высшего порядков могут быть далеко не ясными и что обязательные для первого случая двухфазные поля могут быть очень небольшими и неопределенными экспериментально. В частности, в работе Голдсмита и Герда [346] был приведен схематический двухфазный регион в системе $CaCO_3$—$MgCO_3$, а на рис. 10 показан другой пример его конфигурации.

Необходимо отметить, что все касающиеся фазовых взаимоотношений построения, основанные на трикритических точках и связанных с ними явлениях в минеральных системах, имеют исключительно спекулятивный характер. Так, в случае системы $CaCO_3$—$MgCO_3$ Бертон и Кикучи [145] указывали, что в более магнезиальной ее половине при совместном рассмотрении трикритической точки и доломит-магнезитового сольвуса встает вопрос, почему этот сольвус достигает температур, заметно превышающих значения, при которых происходит разупорядочение доломита. Существование трикритической точки требует презумпции переходов высшего порядка. Здесь не место рассуждать о научном или семантическом значении противопоставления переходов первого и высшего порядков, однако многие компетентные лица сомневаются в существовании последних, особенно в неметаллических веществах. Так, Боттинга [102] при обзоре дискуссии о превращениях как о переходах второго или третьего порядка подчеркивает, что достаточно знать о перманентной дискуссии о классификации α—β-превращения кварца, чтобы не спешить с быстрым и опрометчивым определением характера превращения. Этот автор утверждает, что ему не известна ни одна однозначная идентификация наблюдаемых фазовых превращений как перехода второго или третьего порядка. Все увеличивающийся интерес к поведению атомов, выражающемуся в различного рода упорядочении, модуляциях или распаде твердых растворов в таких важных минеральных группах, как по-

левые шпаты, пироксены и карбонаты, должен привести к более ясному пониманию этого явления. Такому пониманию помимо структурных признаков и кинетического поведения несомненно будет способствовать и анализ, основанный на термодинамических *расчетах. Для тригональных карбонатов (кальцита, доломита,* отавита, сидерита, магнезита, родохрозита и смитсонита) в справочниках [742] приводятся термохимические параметры, однако некоторые из них получены косвенно, а главное такие параметры отсутствуют для твердых растворов, для соотношений порядок — беспорядок и для структур доломитового типа, содержащих Fe, Mn или другие двухвалентные катионы.

$CdCO_3$ — $MgCO_3$. Эта система была исследована [340] как вспомогательная, способствующая пониманию петрологически важных соотношений кальцита и доломита. Упорядоченное соединение $CdMg(CO_3)_2$, кадмиевый доломит, легко синтезируется хотя и не известно в природе, и его фазовые соотношения, по-видимому, моделируют систему Ca — Mg при значительно меньших температурах. На рис. 11 показаны эти соотношения, установленные экспериментально с помощью пресса с двумя наковальнями при давлении 10 кбар. В существенно магнезиальной части системы двухфазовая область поднимается до 850 °C у состава примерно $Cd_{30}Mg_{70}$, а в кадмиевой половине — до 685 °C у состава примерно $Cd_{60}Mg_{40}$. В однофазной области $CdMg(CO_3)_2$, начиная приблизительно с 675 °C, фиксируется обратимое разупорядочение, завершающееся около 825 °C формированием кальцитовой структуры. При температурах >850 °C (при 10 кбар) наблюдается полная серия твердых растворов при отсутствии каких-либо признаков плавления или разложения. При давлениях до 45 кбар в интервале температур 300—500 °C не наблюдалось превращения $CdCO_3$ в арагонитовую структуру.

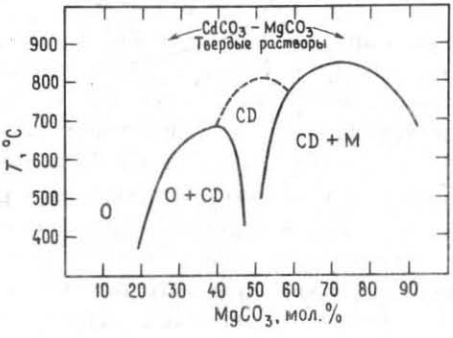


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы $CdCO_3$ — $MgCO_3$ [340]. Пунктирной линией ограничено поле кадмиевого доломита — упорядоченной фазы, определимой по снимкам рентгеновских порошкограмм. O — отавит (кальцитоподобная фаза), CD — кадмиевый доломит, M — магнезитоподобная фаза.

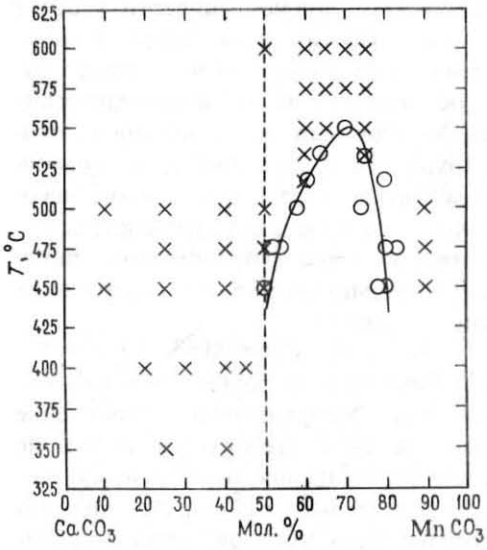


Рис. 12. Фазовые взаимоотношения в системе $CaCO_3$ — $MnCO_3$ в области субсолидуса [342]. Крестиками показан гомогенный твердый раствор, кружками — две карбонатные фазы.

$CaCO_3$ — $MnCO_3$. Эта бинарная система была исследована Голдсмитом и Графом [342] при прямом давлении CO_2 с использованием герметизированных в холодном состоянии контейнеров, а существенно марганцевая часть этой системы была повторно изучена в герметических капсулах при давлениях 2 и 10 кбар [217]. Довольно редкий минерал кутнагорит с идеальной формулой $CaMn(CO_3)_2$ играет в этой системе такую же роль, как доломит в Ca — Mg-системе. На рис. 12 воспроизведены данные, полученные Голдсмитом и Графом; в более позднем исследовании [217] в пределах экспериментальной ошибки и неопределенности положения равновесия, по существу, получен такой же сольвус. В первой из работ максимум на сольвусе показан при 550 °C, а во второй — при 540 °C; в последней были также приведены данные Голдсмита и Графа для 400 °C, которые эти авторы не включили в диаграмму в связи с увеличением неопределенности температур проявления реакции ниже 450 °C. Ни в одном из этих исследований не устанавливалась обратимость равновесий. Хотя реактивность в этой системе выше, чем в кальциево-магнезиальной, в результате меньшей температуры проявления реакции ниже сольвуса не удается наблюдать хорошо окристаллизованных продуктов распада.

В некоторых синтетических фазах в области состава $Ca_{50}Mn_{50}$ на рентгеновских дифрактограммах не наблюдаются упорядоченные отражения, отличающие структуру доломитового типа (кутнаго-

рит) от разупорядоченных твердых растворов. Однако эти рефлексы слабо выражены даже в упорядоченных природных образцах и не всегда с уверенностью фиксируются на порошкограммах. Начиная приблизительно с 450 °С, на дифрактограммах монокристаллов природных кутнагоритов наблюдается термическое разупорядочение ([345], а также неопубликованные данные автора), однако конфигурация левой ветви сольвуса позволяет предполагать, что в карбонатах центральной области диаграммы может проявляться значительное катионное упорядочение хотя бы ближнего порядка. Эти соотношения, очевидно, должны быть уточнены при дальнейших исследованиях.

Экспериментальные доказательства существования сольвуса в существенно кальциевой части системы отсутствуют, и при 400 °С смеси $CaCO_3$ + $MnCO_3$ реагируют, образуя гомогенные твердые растворы с интервалом составов от $Ca_{80}Mn_{20}$ до $Ca_{55}Mn_{45}$. Возможно, эти твердые растворы образуются в области сольвуса метастабильно вследствие меньшей свободной энергии по сравнению с конечными членами серии. Напомним, что Харкер и Таттл [395] получали при 900 °С метастабильные гомогенные Ca — Mg-карбонатные твердые растворы в области ниже кальцит-доломитового сольвуса. Вполне возможно, что и в Mn — Ca-системах мы имеем дело с такими же соотношениями, но с критической сольвусной температурой несколько ниже 450 °С, хотя продолжительным исследованиям при температурах ниже этой величины присущи замедленные реакции. Вопрос этот необходимо еще изучать. Несколько образцов Ca — Mn-карбонатов из месторождения Франклин в штате Нью-Джерси были описаны Фронделом и Бауэром [295] как механические смеси кутнагорита и карбоната кальцитового типа. На рентгеновских снимках монокристаллов из этой серии, любезно предоставленных Фронделом, обнаруживается ассоциация двух карбонатов с одинаковой кристаллографической ориентировкой. При этом один карбонат или точно отвечает кутнагориту, или близок к нему. Кутнагоритовая фаза ассоциируется с другим карбонатом, в котором преобладает либо Mn, либо Ca. Эти соотношения позволяют предполагать существование сольвуса и в марганцовистой, и в кальциевой частях системы. Дополнительные доказательства существования кутнагорит-кальцитового сольвуса получены при изучении спайных обломков «кутнагорита» из коллекции Фрондела — Бауэра. Эти определения были выполнены автором совместно с Аленом Гейнсом и Ричардом Ридером. В обоих случаях с помощью светового микроскопа, посредством сканирующей электронной микроскопии и микрозондированием установлены

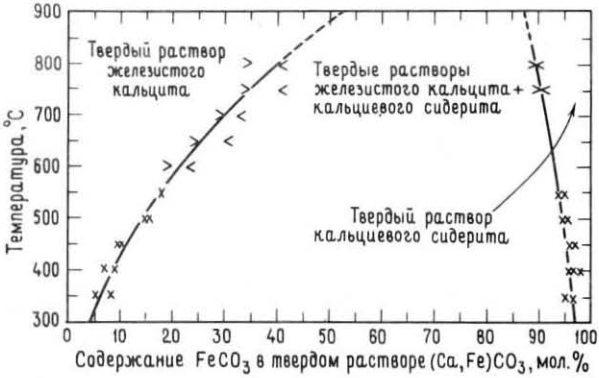


Рис. 13. Сечение $CaCO_3$ — $FeCO_3$. Крестиками показаны данные Розенберга [261], галочками — данные Голдсмита и др. [351].

срастания кутнагоритоподобной фазы с кальцитом. В кутнагорите при этом присутствовало несколько процентов Mg.

$CaCO_3$ — $FeCO_3$. В этой системе не образуется доломитоподобного соединения, и в ней проявляется лишь один асимметричный сольвус. Диаграмма на рис. 13 построена по данным Розенберга [751] и Голдсмита и др. [351]. Железистый аналог доломита $CaFe(CO_3)_2$ не удалось синтезировать, и он неизвестен в природе. Проблема стабильности упорядоченных доломитоподобных соединений обсуждалась в гл. 1 Ридером, а пределы содержания Fe и Mn в доломите рассматриваются в следующем разделе. Из диаграммы рис. 13 видно, что при температурах выше 900 °С могут быть устойчивыми разупорядоченные твердые растворы, отвечающие по составу железистому доломиту. Мне неизвестны такие природные составы.

Прочие бинарные системы с односторонним сольвусом. Помимо рассмотренных выше существуют еще три изучавшиеся бинарные системы с односторонним сольвусом и, следовательно, лишенные промежуточного соединения типа доломита: $CaCO_3$ — $NiCO_3$, $CaCO_3$ — $CoCO_3$ и $MgCO_3$ — $NiCO_3$. Сведения о фазовых соотношениях в этих системах очень скудны. Кроме того, ограниченная взаимная растворимость, вероятно, проявляется и в системе $CaCO_3$ — $ZnCO_3$, которая рассматривается отдельно в свете недавних наблюдений над Zn-доломитом [309].

$CaCO_3$ — $NiCO_3$. Какие-либо данные о взаимной растворимости конечных членов этой системы отсутствуют, хотя ясно, что она может быть лишь очень ограниченной. Голдсмит и Нортроп [348]

отмечали, что в смесях состава 95% $CaCO_3$ и 5% $NiCO_3$ при 750 °С кристаллизуются две самостоятельные фазы. Вероятно, растворимость Ca^{2+} в $NiCO_3$ еще меньше. Влияние относительных размеров ионных радиусов на растворимость рассмотрено в этой книге Ридером. Следует отметить, что, судя по параметрам решетки тригональных карбонатов, Ni^{2+} — элемент с наименьшим ионным радиусом в этой группе минералов [362], что соответствует и стандартным данным в таблицах эффективных ионных радиусов [803].

$CaCO_3$ — $CoCO_3$. Эта система детально не изучалась. Для нее были выполнены лишь опыты, необходимые для разграничения соотношений в тройной системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $CoCO_3$ [348]. Растворимость $CoCO_3$ в кальците при 600 °С не превышает 5 мол.%, а при 800 °С она близка к 15 мол.%. Разложение карбонатов в экспериментах на прессах типа двух наковален воспрепятствовало определению растворимости $CaCO_3$ в $CoCO_3$.

$MgCO_3$ — $NiCO_3$. На рис. 14 для этой системы приведены лишь данные для относительно высоких температур [348]. Эксперименты производились на прессе типа двух наковален при давлениях 15—30 кбар, и было трудно предотвратить разложение оксида никеля до металлического Ni, особенно в составах с преобладанием $NiCO_3$. Желательны повторные опыты на современных приборах с использованием буферов. Гейнс и Голдсмит [305] осуществили гидротермальный синтез реакции перекристаллизации в этой системе в интервале температур 100—400 °С и подтвердили наличие разрыва смесимости. При кристаллизации соосажденных основных магнезиально-никелевых карбонатных гелей при 100 °С вначале возникал однофазный тригональный карбонат промежуточного со-

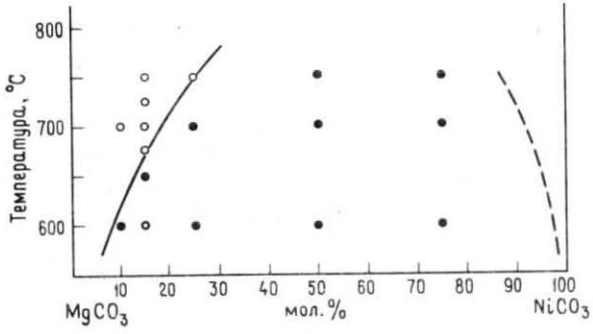


Рис. 14. Система $MgCO_3$ — $NiCO_3$ при всестороннем давлении 15—30 кбар [348]. Светлые кружки — твердые растворы никелевого магнезита, темные кружки — двухфазовая ассоциация никелевого магнезита и магнезиального никелевого карбоната.

става, сходный с природным магнезиальным гаспеитом. Однако при более продолжительных испытаниях при 100 °С топотаксически кристаллизовалась двухфазная ассоциация, а при 200 °С однофазный первичный материал уже легко топотаксически перекристаллизовывался в смесь двух фаз. Твердые растворы промежуточного состава, подобные природному магнезиальному гаспеиту, могут метастабильно возникать при низких температурах, однако они термодинамически неустойчивы по отношению к несмесимости. Это позволяет объяснить вывод Исаакса [439] о полной несмесимости в рассматриваемой системе.

Ограниченную смесимость Ni^{2+} и Co^{2+} в $CaCO_3$ в первом приближении можно объяснить существенным различием их ионных радиусов. Однако этим фактором нельзя объяснить ограниченную смесимость $NiCO_3$ и $MgCO_3$, поскольку Mg^{2+} и Ni^{2+} имеют очень близкие ионные радиусы. Розенберг и Фойт [755] связывают стабильность соединений доломитового типа с искажениями координационных октаэдров и предполагают, что полиэдры Fe, Co, Ni, Ca и Zn в карбонатах деформируются по сравнению с октаэдрами магния, в связи с чем соединения доломитового типа, содержащие эти катионы, оказываются неустойчивыми. Свободная энергия образования $R^{2+}CO_3$ по мере увеличения искажения октаэдров становится более положительной, и соответственно могут резко изменяться пределы растворимости искажающих ионов. Не вполне при этом ясна роль Ni^{2+} (в противоположность Ni^{3+}) как искажающего иона (обсуждение этого вопроса Ридером см. в гл. 1).

Бинарные системы с интенсивной взаимной растворимостью конечных членов в твердых растворах. В следующих системах наблюдается полная взаимная растворимость конечных членов твердых растворов при достижении минимальных температур, необходимых для реакции: $MgCO_3$—$FeCO_3$ при 295—500 °С [752], $MnCO_3$ — $FeCO_3$ при 450 °С [752], $MgCO_3$ — $MnCO_3$ при 450—500 °С [345], $MgCO_3$ — $CoCO_3$ при 600 °С [348] и $CaCO_3$ — $CdCO_3$ при 530 °С [169]. Система $CaCO_3$ — $CdCO_3$ при давлениях более 10 кбар (при указанной температуре) осложняется образованием арагонита, главным образом за счет компонента $CaCO_3$.

Система $CaCO_3$—$ZnCO_3$ И Zn-ДОЛОМИТ. Голдсмит и Нортроп [348] привели довольно ограниченные данные по растворимости $ZnCO_3$ в $CaCO_3$; она составляет при 600 °С около 15%, а при 750 °С — 20%. Zn^{2+} и Co^{2+} имеют очень близкие ионные радиусы, однако первый из них растворим в $CaCO_3$ в гораздо больших количествах, чем второй, занимая в этом отношении промежуточное положение между Mg^{2+} и Fe^{2+}. В рассматриваемых экспериментах

не наблюдалось образования Zn-доломита, в связи с чем был сделан вывод о его неустойчивости, подобно Fe-, Co- и Ni-доломитам. Розенберг и Фойт [755] на основании искажения октаэдрических координационных полиэдров вывели следующий ряд двухвалентных катионов (R^{2+}) по степени уменьшения стабильности образуемых ими двойных карбонатов $Ca^{2+}R^{2+}(CO_3)_2$:

$$Mg \gg Mn > Zn > Fe > Co > Ni \gg Cu.$$

Авторы выразили сомнение по поводу стабильности Zn-доломита, однако в своей серии поместили Zn раньше Fe. Примечательно в связи с этим первое описание почти чистого $CaZn(CO_3)_2$ из Цумеба, Намибия, ассоциирующегося с диоптазом [309]. Этот минерал был назван минрекордитом. У него обнаруживаются признаки упорядоченного распределения катионов в структуре, обусловливающего пространственную группу $R\bar{3}$. В нескольких друзах диоптаза чистый минрекордит ассоциируется с несколько магнезиальной его разновидностью и слабо цинковыми доломитами. Редкость минрекордита свидетельствует против большого поля его стабильности, однако само существование этого упорядоченного соединения говорит о том, что оно отнюдь не метастабильно; известно, что метастабильная кристаллизация обычно приводит к образованию высокоэнтропийных неупорядоченных или конфигурационно упрощенных форм.

Минрекордит кристаллизовался при низких температурах в «зоне вторичного окисления» [309] совместно с диоптазом, водным силикатом меди. Отличие этих условий от условий, в которых экспериментально установлена смесимость Ca и Zn в карбонатах (600—750 °C), представляет сомнительный признак нестабильности минрекордита. Возможно, однако, что Zn-доломит — соединение с некоторым температурным максимумом существования. На рис. 15 приведена сугубо схематическая диаграмма фазовых соотношений в этой системе. Температура предполагаемого разложения двух неупорядоченных фаз может быть довольно низкой. Желательно было бы получить достаточное количество природного минрекордита для экспериментальных исследований.

Замечания к асимметрии сольвусов. Все рассмотренные сольвусы асимметричны, при этом большая область составов твердых растворов тяготеет к ветви, представляющей более крупный катион. Это явление не ограничивается карбонатами: для твердых растворов вообще характерно относительно легкое замещение мелким ионом крупного, но не наоборот. Такие же механизмы наблюдаются и в реакциях, например $MnCO_3$ с $MgCO_3$ [345]. При незавершенных

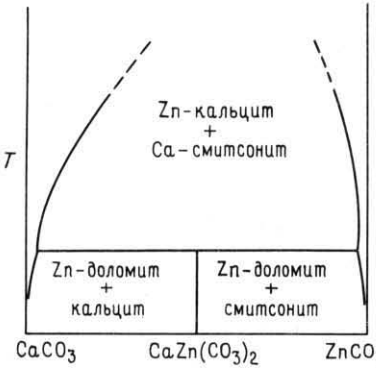


Рис. 15. Схема фазовых соотношений соединения $CaZn(CO_3)_2$ с термическим максимумом его существования.

реакциях в условиях низких температур наблюдалось вхождение в $MnCO_3$ некоторого количества $MgCO_3$ с образованием твердого раствора, тогда как в составах с резким преобладанием $MgCO_3$ реакция не протекала. Этот пример неравновесности существенно магниевых составов, реагировавших в меньшей степени по сравнению с существенно марганцевыми составами, раскрывает суть контроля равновесных сольвусов с асимметричными крыльями энергией натяжения кристаллической решетки.

Фазовые взаимоотношения в тройных системах

Из тройных карбонатных систем к настоящему времени изучены комбинации $CaCO_3$ и $MgCO_3$ с $FeCO_3$, $MnCO_3$, $CoCO_3$ и $NiCO_3$. Повторно исследована лишь система $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$, и вполне очевидно, что в этом аспекте необходимы дальнейшие исследования.

$CaCO_3$—$MgCO_3$—$FeCO_3$. Эта система изучена Розенбергом [750, 753] и Голдсмитом и др. [351]. Опыты Розенберга производились в интервале температур 350—550 °С в герметизированных в холодном состоянии контейнерах, выдерживающих высокие давления. Образцы помещались в облатки из золотой фольги и к ним добавлялась капля 0,01 М раствора щелочного карбоната для стимуляции реакции. Облатка оставалась открытой для атмосферы CO_2 + + ~2%CO. Давление преимущественно было 2—3 кбар. Голдсмит и др. [351] получили изотермические разрезы системы при 600, 650, 700, 750 и 800 °С в основном при давлении 15 кбар на прессе с двумя наковальнями. На рис. 16 и 17 приведены данные Розенберга [353], а на рис. 18 и 19 — Голдсмита и др. [351] для температур 600 и 650 °С. Эти два ряда данных не перекрываются по температуре.

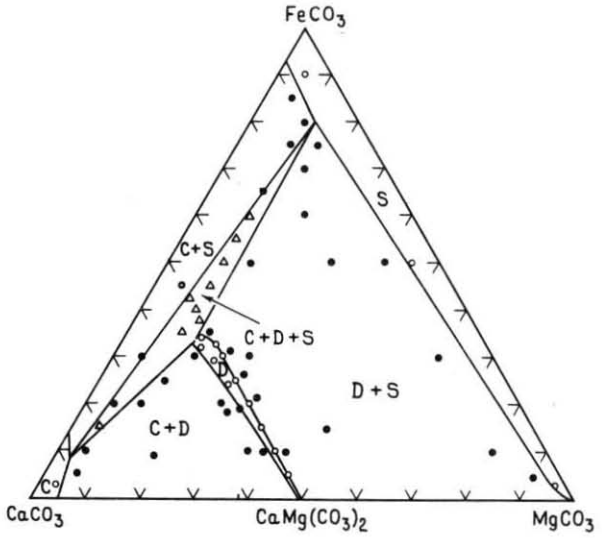


Рис. 16. Фазовые взаимоотношения в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$ в области субсолидуса при 450 °С [753]. Твердые растворы: D — доломитовый, С — кальцитовый, S — сидерит-магнезитовый. Число фаз: светлые кружки — одна, темные кружки — две, треугольники — три.

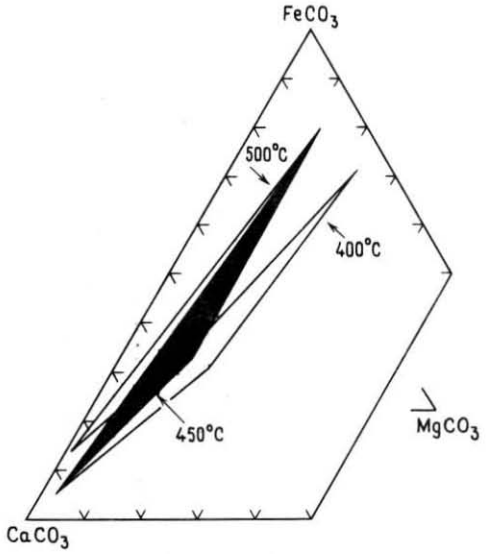


Рис. 17. Трехфазовые поля состава в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$ при температурах 400, 450 (темный участок) и 500 °С [753].

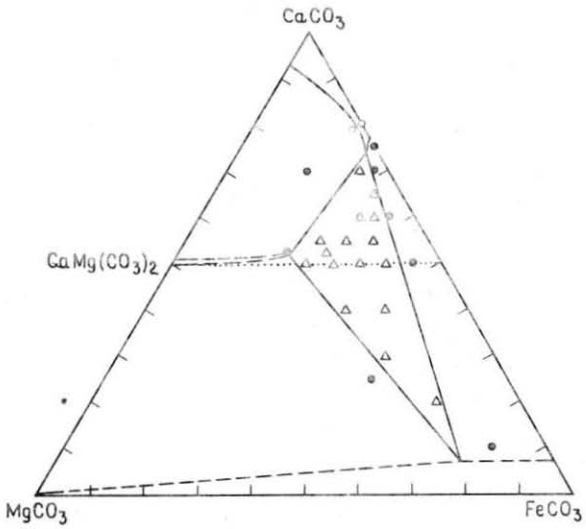


Рис. 18. Система $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$ при 600 °С и всестороннем давлении 15 кбар [351]. Данные о твердых растворах бинарных сечений $CaCO_3$ — $MgCO_3$ и $CaCO_3$ — $FeCO_3$ взяты из работы [346]. Светлые кружки — одна фаза, темные — две, треугольники — три фазы.

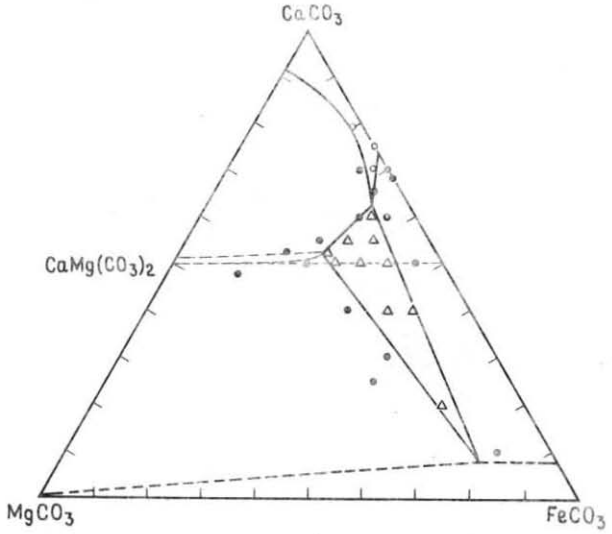


Рис. 19. Система $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$ при 650 °С и всестороннем давлении 15 кбар [351]. Условные обозначения те же, что на рис. 18.

Диаграммы близки по общей конфигурации, но заметно различаются по положению границ фазовых полей. При 550 °С анкеритовому углу треугольника состава — существенно кальцитовая, существенно сидеритовая, существенно доломитовая (анкеритовая) фазы, по определению Розенберга,— соответствует состав (мол.%): $FeCO_3$ = 36, $MgCO_3$ = 9, $CaCO_3$ = 55. У Голдсмита с соавт. при 600 °С здесь установлен состав: $FeCO_3$ = 21, $MgCO_3$ = 27, $CaCO_3$ = 52. В опытах Розенберга наблюдаются лишь слабые изменения с температурой. При 450 °С, т. е. при температуре наибольшего числа определений, в анкеритовом углу установлен состав: $FeCO_3$ = 33, $MgCO_3$ = 13, $CaCO_3$ = 55. В работе Голдсмита уже в интервале 50° (от 600 до 650 °С) обнаружилось более заметное изменение состава: $FeCO_3$ = 27, $MgCO_3$ = 21, $CaCO_3$ = 52. Оба ряда данных свидетельствуют о нестабильности $CaFe(CO_3)_2$ в изученных условиях, однако опыты Розенберга фиксируют более существенную долю изоморфного Fe в анкерите в пределах более узкого трехфазного поля. В обеих работах установлено однофазное поле доломита — железистого доломита — анкерита в существенно кальциевой части сечения $CaMg(CO_3)_2$ — $CaFe(CO_3)_2$. Примечательно, что в природных анкеритах обнаруживается избыток $CaCO_3$.

Существенные расхождения результатов, полученных в рассмотренных двух исследованиях, едва ли можно связывать с различиями в давлении. Сумма молярных объемов кальцита и магнезита лишь ненамного больше аналогичного параметра доломита. Поэтому на стабилизацию последнего давление должно оказывать ничтожное влияние. Хотя для анкерита молярный объем неизвестен, однако и для этого минерала вероятно малое влияние давления на взаимную смесимость компонентов в твердых растворах. Трудно увязать эти расхождения и на основе различных температур в двух исследованиях.

В общем я не могу отдать предпочтение результатам какой-либо из этих работ, как более близким к истине. В обеих могут быть допущены ошибки. Поэтому хотя бы некоторые фазовые границы в этой системе следует обосновать как обратимые равновесия. На рис. 20 и 21 однофазное поле, исходящее из состава доломита $CaMg(CO_3)_2$, протягивается тонкой полоской в направлении состава $CaFe(CO_3)_2$, искривляясь и расширяясь к вершине $CaCO_3$ в последней трети пути к составу $CaFe(CO_3)_2$.

Голдсмит и др. [351] отметили высокое содержание железа в природных низкотемпературных (осадочных) анкеритах и предположили, что некоторые из них являются метастабильными. Подоб-

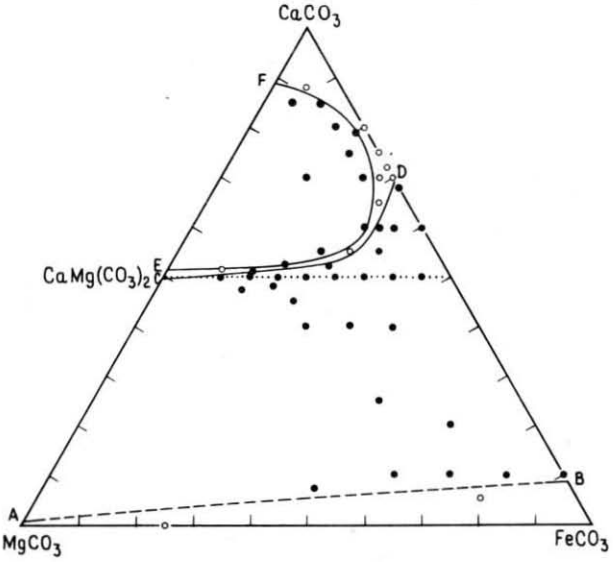


Рис. 20. Система $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$ при 700 °С и всестороннем давлении 15 кбар [351]. Условные обозначения те же, что на рис. 18.

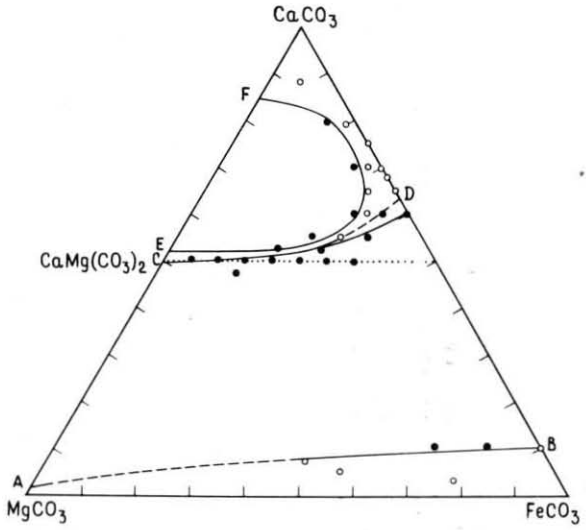


Рис. 21. Система $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$ при 800 °С и всестороннем давлении 15 кбар [351]. Условные обозначения те же, что на рис. 18.

ная тенденция уже отмечалась для некоторых карбонатов. Так, в каменноугольных бассейнах Японии описаны [571, 572] диагенетические анкериты, в которых содержание железа было столь же высоким, как и в упорядоченных соединениях, полученных экспериментально при температурах 600 °С и более [351]. По этому поводу Мацумото [571] пишет: «Примечательно, что карбонаты, присутствующие в кластических осадках каменноугольных бассейнов, обнаруживают более широкие вариации состава по сравнению с фазами, синтезированными при повышенных температурах Голдсмитом и др. [351] и Розенбергом [753]». Хотя рассмотренные экспериментальные работы несут элементы неопределенности и данные по равновесному содержанию железа в анкерите, особенно при низких температурах, совершенно неизвестны, установленная японскими авторами метастабильность высокожелезистых анкеритов ставит под сомнение возможность использования содержания Fe в анкеритах и железистых доломитах в качестве геологического термометра. При повышенных температурах метаморфизма, когда более вероятны равновесные состояния, состав анкерита может, видимо, играть роль независимого геотермометра; этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении.

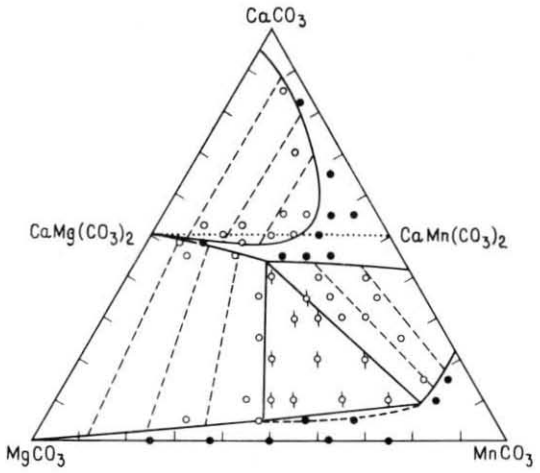


Рис. 22. Фазовые взаимоотношения в области субсолидуса в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $MnCO_3$ при 500 °С и общем давлении 10 кбар [345]. Темные кружки — одна фаза, светлые — две, кружки с черточками — три фазы. Сплошные линии — двухфазовые области, точечная линия — сечение $CaMg(CO_3)_2$ — $CaMn(CO_3)_2$, пунктир — предполагаемая дополнительная двухфазовая область.

$CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $MnCO_3$. Эта система исследована при 500, 600, 700 и 800 °С Голдсмитом и Графом [345] с использованием пресса с двумя наковальнями при давлении 10 кбар. На рис. 22—24 приведены результаты экспериментов при 500, 600 и 800 °С. На рис. 22 при 500 °С можно видеть наличие сольвуса между $CaMn(CO_3)_2$ и $MnCO_3$. При более высоких температурах проявляется полная взаимная растворимость $CaCO_3$ и $MnCO_3$. Эти диаграммы, особенно размеры и форма трехфазовой области, свидетельствуют о большей взаимной растворимости в твердом состоянии в этой системе по сравнению с системой $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$. Сечение $CaMg(CO_3)_2$ — $CaMn(CO_3)_2$ имеет бинарный характер только при температурах выше 700 °С, что, вероятно, обусловлено вхождением Mn в позиции как Ca, так и Mg в доломитовой структуре; в результате этого образуется упорядоченное соединение с дефицитом Ca, тогда как в анкеритах вхождение Fe обусловливает избыток Ca.

Явления упорядоченности в Fe и Mn-содержащих доломитах. В анкеритовом углу трехфазового треугольника состава в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$ при температурах ниже приблизительно 675—700 °С проявляется предел растворимости железа, выражающийся в образовании упорядоченной структуры доломитового типа (рис. 16—19). При более высоких температурах (рис. 20, 21) равновесная степень упорядочения железистых доломитов внутри одно-

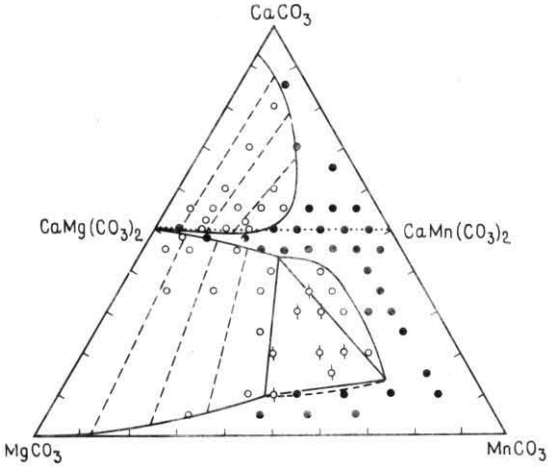


Рис. 23. Фазовые взаимоотношения в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $MnCO_3$ в области субсолидуса при 600 °С и общем давлении 10 кбар [345]. Условные обозначения те же, что на рис. 22.

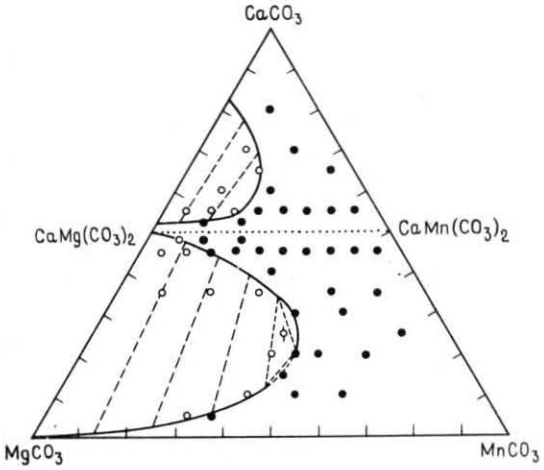


Рис. 24. Фазовые взаимоотношения в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $MnCO_3$ в области субсолидуса при 800 °С и общем давлении 10 кбар [345]. Условные обозначения те же, что на рис. 22. Область сосуществования трех фаз и примыкающие к ней узкие двухфазовые поля выделены с большой долей условности только по двум опытам.

фазного поля, исходящего из состава $CaMg(CO_3)_2$, представляет функцию температуры и состава. На рис. 25 показаны пределы упорядочения, установленные по соответствующим отражениям доломита при 700 и 800 °С. Вопрос этот более детально обсуждал-

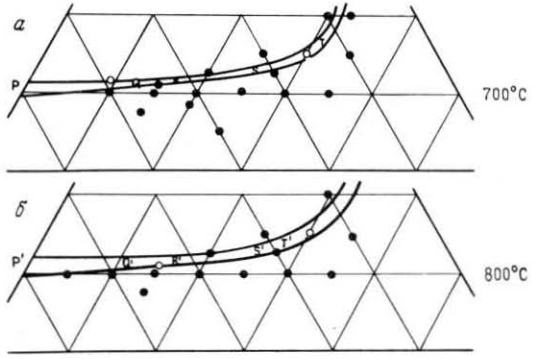


Рис. 25. Состав упорядоченных (по данным порошкограмм) железистых доломитов в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$ при 700 °С (*а*) и 800 °С (*б*) [351]. Диаграммы — увеличенные фрагменты центральных частей рис. 22 и 24. Буквами обозначены наблюдаемые интервалы упорядоченных рефлексов на порошкограммах: P—Q $\{10\cdot1\}$, P—S $\{01\cdot5\}$ и $\{02\cdot1\}$, R—T $\{00\cdot3\}$. Верхняя и нижняя границы однофазовой области показаны условно.

ся Голдсмитом и др. [351], которые полагают, что и после исчезновения этих рефлексов на порошкограммах в некотором интервале условий проявляется определенное катионное упорядочение, не фиксирующееся на порошкограммах.

На рис. 26 показана область составов, в которой может быть определено катионное упорядочение с образованием доломитовой структуры в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $MnCO_3$ при температурах 500 и 800 °С. Как уже указывалось [354], в результате замещения магния марганцем увеличивается фактор рентгеновского рассеяния, что затрудняет определение упорядоченных рефлексов на порошкограммах и делает более сомнительными наблюдающиеся в этой системе границы существования упорядоченных фаз. Вместе с тем разупорядочение усиливается в результате вхождения Mn в позиции как кальция, так и магния, чем вводится дополнительная степень свободы. Возможно, при нескольких принятых температурах экспериментов пределы катионного упорядочения лучше фиксируются верхним углом трехфазового треугольника состава.

Системы $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $CoCO_3$ и $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $NiCO_3$. Ни одна из этих систем не играет сколько-нибудь заметной роли в природе ни в минералогическом, ни в петрологическом аспектах. Экспериментальное их исследование было предпринято с целью выявления природы изоморфизма двухвалентных катионов в доломите и стабильности доломитовой структуры в присутствии различных карбонатообразующих катионов. При изучении обеих систем использовался пресс с двумя наковальнями. Большие трудности при этом возникали в связи с необходимостью предотвращения разложения смесей с заметной примесью $NiCO_3$ и $CoCO_3$.

$CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $CoCO_3$. Эта система исследована при 600, 650, 700 и 750 °С и всестороннем давлении 15 кбар. На рис. 27 приведены диаграммы при 600 и 750 °С, тогда как соотношения при 650 и 700 °С имеют промежуточный характер и не воспроизводятся

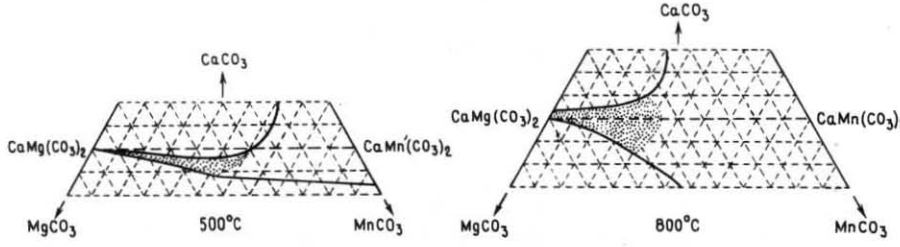


Рис. 26. Область проявления доломитовой структуры (крап) в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $MnCO_3$ при 500 и 800 °С [345]. Пунктирные линии сетки состава даны с интервалом 5 мол.%.

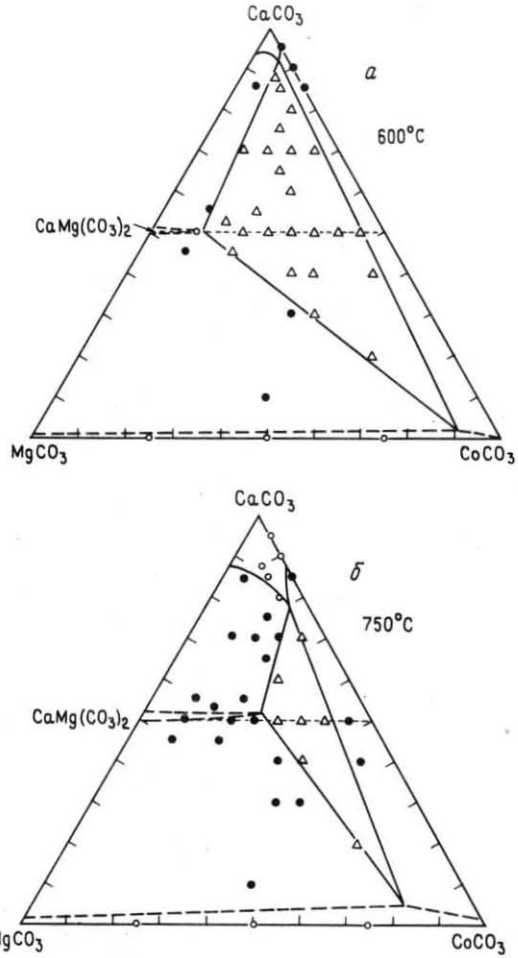


Рис. 27. Система $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $CoCO_3$ при 600 °С (*а*) и 750 °С (*б*) и общем давлении 15 кбар [348]. Светлые кружки — одна фаза, темные — две, треугольники — три фазы; светлый пунктир — сечение $CaMg(CO_3)_2$ — $CaCo(CO_3)_2$, темный пунктир — недостоверно установленные границы фазовых полей.

здесь. Из рисунка видно сходство с системой $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$ при температурах ниже 675 °С. При 600 °С поле кобальтового доломита распространяется примерно до 22% в направлении гипотетического конечного члена серии $CaCo(CO_3)_2$. При этом около 11 мол.% Mg^{2+} замещается Co^{2+}. При 750 °С верхний предел изоморфного Co^{2+} в доломите составляет около 26%.

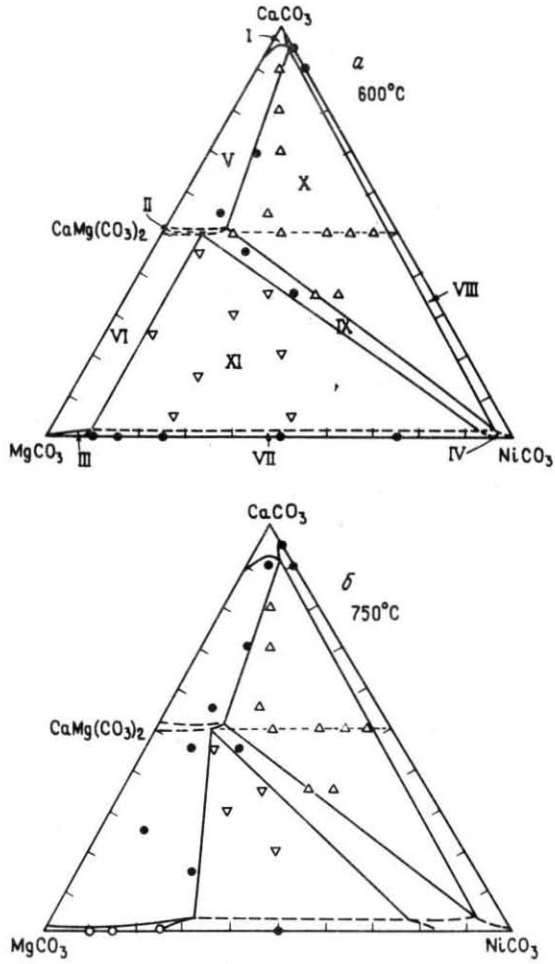


Рис. 28. Система $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $NiCO_3$ при 600 °С (*а*) и 750 °С (*б*) и всестороннем давлении 15 кбар [348]. Условные обозначения те же, что на рис. 27.

$CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $NiCO_3$. Тройные соотношения в этой системе сложнее, чем при взаимодействии $CaCO_3$ и $MgCO_3$ с $MnCO_3$, $FeCO_3$ и $CoCO_3$, поскольку в результате разрыва смесимости между магнезитом и $NiCO_3$ возникает дополнительное трехфазовое поле. Эта система была изучена при 600, 700 и 750 °С. На рис. 28, *а* и *б* отражены результаты опытов при 600 и 750 °С. На рис. 28, *а* цифрами I—XI обозначены следующие поля.

Однофазовые поля

I. Кальцит с примесью Ni^{2+} и Mg^{2+}, входящих в него по типу твердого раствора
II. Никелевый доломит
III. Магнезит с примесью Ni^{2+} и Ca^{2+}, входящих в него по типу твердого раствора
IV. Никелевый карбонат с примесью Mg^{2+} и Ca^{2+}, входящих в него по типу твердого раствора

Двухфазовые поля

V. Сосуществующие кальцитовые твердые растворы и никелевые доломиты
VII. Сосуществующие никелевые доломиты и магнезитовые твердые растворы
VII. Сосуществующие магнезитовые твердые растворы и твердые растворы никелевого карбоната
VIII. Сосуществующие кальцитовые и Ni-карбонатные твердые растворы
IX. Сосуществующие никелевые доломиты и Ni-карбонатные твердые растворы

Трехфазовые поля

X. В этом поле три сосуществующие фазы определяются конечными членами серий, расположенными в вершинах треугольника никелевый доломит, кальцитовый твердый раствор, Ni-карбонатный твердый раствор
XI. Аналогично три сосуществующие фазы определяются конечны ми членами серий, расположенными в вершинах треугольника: никелевый доломит, по составу слегка отличающий от его разновидности в ассоциации X, магнезитовый твердый раствор, Ni-карбонатный твердый раствор, несколько отличающийся от участвующего в ассоциации X.

В интервале температур 600—750 °С замещение магния никелем в доломите слабо возрастает (от 13 до 15 мол.%). Всем доломитам, синтезированным в этой, а также кобальтсодержащей системах, видимо, присуще катионное упорядочение высокой степени.

Задачи дальнейших исследований

Необходимо ликвидировать разночтения по системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$, возникшие в работах Розенберга [753] и Голдсмита с соавт. [351]. При этом следует с помощью новейшей аппарату-

ры установить пределы изоморфного вхождения Fe^{2+} в доломит как функцию от температуры, а также вариации составов сосуществующих кальцитовых и сидеритовых фаз, отвечающих трехфазовому полю на диаграммах рис. 16—19.

Из тройных карбонатных систем, исследованных экспериментально, только Ca — Fe — Mg-система изучена более чем в одной лаборатории. Желательно также дополнительное изучение систем с участием Mn, Co и Ni с использованием современной аппаратуры и в объеме, который позволил бы подтвердить или опровергнуть наиболее важные их особенности. Следует отметить, что выполнено довольно мало современных экспериментальных работ по любым карбонатным системам, кроме $CaCO_3$—$MgCO_3$.

Предпочтительное внимание к доломиту легко объясняется его важным значением в минералогии и петрологии, однако из полученных для него данных могут быть извлечены уроки при рассмотрении вариаций состава в доломитовом структурном типе в целом. Кутнагорит $CaMn(CO_3)_2$ известен как упорядоченное ($R\bar{3}$) соединение, встреченное в ряде мест, хотя это все-таки довольно редкий минерал. С другой стороны, получить его экспериментально не удалось, и легко синтезируются лишь твердые растворы сечения $CaCO_3$ — $MnCO_3$ [342, 217]. Отчасти это можно объяснить трудностями определения упорядоченных рефлексов. Обсуждались уже [338] и сами по себе трудности синтеза упорядоченных карбонатов, особенно если они устойчивы лишь при относительно низких температурах, в связи с чем следует напомнить, что разупорядочение природного кутнагорита наблюдается при относительно невысокой температуре — 450 °C. Следовательно, кристаллизации упорядоченного $CaMn(CO_3)_2$ по крайней мере отчасти могли препятствовать сложности его синтеза при низких температурах. Мало внимания уделялось возможному значению в доломитоподобных соединениях упорядочения ближнего порядка, которое даже при высокой его степени не фиксируется рентгеновскими методами при отсутствии упорядочения дальнего порядка. До сих пор не уточнялись структуры Ca—Mn-карбонатов и плохо использовались иные, кроме рентгеновских, методы исследования. Так, Шиндлер и Гоуз [783] исследовали два природных образца доломита методом электронного парамагнитного резонанса. В обоих случаях установлены незначительные примеси Mn, предпочтительно входившего в позиции магния, однако дальнейших исследований существенно марганцевых карбонатов не проводилось. При изучении Ca — Mn-карбонатов мог бы быть полезным и ядерный магнитный резонанс.

Недавнее открытие минрекордита (который правильнее было бы назвать Zn-доломитом) активизировал интерес ученых, занимавшихся минералами группы доломита. Определение условий стабильности $CaZn(CO_3)_2$ доставило бы истинное удовлетворение некоторым из них и могло бы даже послужить быстрому развитию более важного аспекта в области минералогии и геохимии. Попытка синтеза Zn-доломита при температурах ниже 600 °C не имели успеха, однако эти усилия следует продолжить в области меньших температур. При наличии природных кристаллов информацию о его стабильности и явлениях упорядочения можно было бы получить комбинацией нагревания при повышенных давлениях CO_2 и рентгеновской съемки монокристаллов.

Выше уже отмечалось, что необходима дополнительная термодинамическая информация о карбонатах. Отсутствуют термодинамические параметры по карбонатным твердым растворам, а также по явлениям упорядочения. Например, известно, что магнезиальный кальцит и арагонит в морской воде метастабильны по отношению к широко распространенному существенно безмагниевому кальциту, однако соотношения между обычным Mg-кальцитом и арагонитом остаются совершенно неясными. При какой концентрации магния кальцит становится неустойчивым по отношению к арагониту? Малочисленность такого рода данных о карбонатах по крайней мере отчасти обусловлена калориметрическими трудностями, связанными с высвобождением CO_2 при растворении карбонатов. Эта проблема, кажется, начинает решаться. Капобианко и Навроцки [155] использовали в качестве растворителя водную смесь HCl и LiCl, и, хотя осталось неясным, в какой мере CO_2 остается в растворе, данные о растворимости оказались воспроизводимыми. Это позволяет надеяться, что в дальнейшем с использованием такой методики или скорее с использованием герметизированных калориметров удастся получить термодинамические параметры, столь необходимые для понимания условий стабильности карбонатов.

Мало внимания уделялось и термической диссоциации карбонатов. Для большинства карбонатов, в том числе и для многих наиболее распространенных, достоверные данные по этому вопросу для условий высоких температур и давлений отсутствуют. Например, вычисление свойств CO_2 при высоких температурах и давлениях (более 10 кбар) основано на экспериментально определенных реакциях декарбонатизации. В этих реакциях участвует магнезит, и точность расчетов в сильной мере зависит от знания его термодинамических свойств. Однако кривая диссоциации магнезита в коор-

динатах P_{CO_2} — T точно не определялась. Эти и сходные данные о других карбонатах необходимы для расширения представлений о геохимии мантии. Так, пока можно предполагать, что в мантийных перидотитах при более низких давлениях должен быть устойчив доломит, а при более высоких — магнезит.

Благодарности

Автор в большом долгу перед Р. К. Ньютоном за идею диаграммы рис. 12 и полезные дискуссии, перед Д. М. Дженкинсом — за различное содействие и перед Национальным научным фондом — за субсидию EAR 78-13675.

Глава 3

Карбонатные твердые растворы и взаимная растворимость их конечных членов применительно к геологической термобарометрии

Эрик Дж. Эссен

Введение

Большой интерес представляет использование составов сосуществующих карбонатов в качестве геотермометров. Предпосылки для этого направления исследований созданы преимущественно обширной экспериментальной работой Голдсмита и его сотрудников по различным карбонатным системам. Более детальное обсуждение экспериментальных данных о тригональных карбонатах приведено в гл. 2. Из всех существующих карбонатных равновесий наибольшее внимание петрологов-метаморфистов привлекала система $CaCO_3$ — $CaMg(CO_3)_2$ в связи с обычным присутствием кальцита и доломита в мраморах. В своем первоначальном виде кальцит-доломитовый геотермометр был основан на оценках содержания $MgCO_3$ в кальците по рентгеновским порошкограммам без учета возможного ретроградного распада твердого раствора [339, 349]. С развитием микрозондового анализа на некоторый период наступило общее разочарование в карбонатной геотермометрии в связи с выявлением изменений состава природных кальцитов по мере понижения температуры. Однако в последние 10 лет успешное применение кальцит-доломитовой геотермометрии показало, что она может быть полезной для оценки изменений регионально- и контактово-метаморфизованных пород в интервале температур 400—650 °С.

Известны также попытки использования фазовых равновесий в других карбонатных системах при изучении метаморфизма, но они, как правило, не имели успеха. Несмотря на многочисленные экспериментальные данные по системам $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$, $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $MnCO_3$ и $CaCO_3$ — $SrCO_3$, для них получены

Eric J. Essene. Dept. of Geological Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109.

лишь единичные точные оценки температур и (или) давлений [48]. В связи с этим возникают отчасти обсуждаемые ниже вопросы: в какой мере петрологи-метаморфисты игнорируют экспериментальные данные о карбонатных равновесиях, насколько эти данные адекватны равновесиям и не могут ли такие равновесия вновь устанавливаться при низких температурах и давлениях?

Об экспериментальной основе

В многочисленных экспериментальных определениях карбонатных равновесий лишь в немногих случаях в системах $CaCO_3$, $CaCO_3$ — $CaMg(CO_3)_2$ и $CaCO_3$ — $FeCO_3$ достоверно устанавливалась обратимость (об обратимости сольвусов см. [82]). Обратимость была установлена для линий сольвусов[1] в системах $CaCO_3$ — $CaMg(CO_3)_2$ и $CaCO_3$ — $FeCO_3$, а также для превращения кальцит — арагонит в системе $CaCO_3$. Представляется, что положения этих равновесий хорошо фиксируют условия метаморфизма в земной коре. Во многих ранних экспериментальных работах допускалось, что при температурах более 500 °С относительно быстро достигалось как вещественное, так и структурное равновесие, хотя это допущение было поставлено недавно под сомнение Бирнсом и Уилли [152]. Некоторые из ранних данных были получены на приборе типа поршень — наковальня и подобной аппаратуре, не обеспечивающей полностью гидростатических условий. Однако повторные определения обратимых равновесий в более гидростатических системах (типа поршень — цилиндр или штоковой бомбы) приводили лишь к незначительному пересмотру положения этих равновесий. Тем не менее сохраняющиеся расхождения между данными отдельных экспериментов (например, по системе $CaCO_3$—$MgCO_3$—$FeCO_3$, см. [21]) позволяют считать, что установленные равновесия нуждаются в дальнейшей проверке с надежным подтверждением обратимости соответствующих структурных состояний и химического состава полученных продуктов с использованием не только рентгеновских определений, но также микрозондирования и электронной микроскопии. Экспериментальные данные, имеющие отношение к материалу настоящей главы, приведены в гл. 2, 5 и 6.

---

[1] В этой статье термин *сольвус* используется для обозначения разрывов смесимости карбонатов, обладающих в общем сходными структурами (например, тригональных), независимо от того, устанавливалась или не устанавливалась для них при достаточно высоких температурах полная серия твердых растворов.

Методы определения состава карбонатов

Состав карбонатов в метаморфических породах определяется следующими методами: рентгеновским [364, 350, 395, 339, 805], классическим весовым химическим анализом [257, 161, 805, 331], атомно-абсорбционным [506] и посредством электронного микрозондирования [429, 703; Эссен и др. в Мичиганском университете]. Оценка состава карбонатов по рентгеновским порошкограммам основана на определениях межплоскостных расстояний или параметров элементарной ячейки, чувствительных к изменениям состава [362, 349, 81]. При относительной экспрессности этого метода получаемые результаты зависят от содержания дополнительных компонентов в твердых растворах [349] и осложнены присутствием ультрамикроскопических продуктов распада твердого раствора кальцита. В последнем случае тончайшие срастания, образующиеся в магнезиальных кальцитах, вызывают соответствующие напряжения в кристаллической решетке, которые могут привести к изменениям межплоскостных расстояний и, следовательно, к некорректным выводам о составе даже однородной спайной пластинки кальцита. Кроме того, рутинные рентгеновские определения, подобно обычному химическому и атомно-абсорбционному анализам, фиксируют некоторый валовой состав без учета структурных соотношений и возможного зонального распределения компонентов. По этой и другим причинам *порошковые рентгенограммы не следует использовать* в качестве главного способа определения состава карбонатов в природных и некоторых искусственных системах.

В настоящее время точная количественная оценка состава карбонатов возможна посредством электронного микрозондирования, при условии, конечно, правильного использования соответствующих приемов этого анализа. К сожалению, некоторые операторы анализируют карбонаты в режимах, предназначенных для более термостойких силикатов, и получают при этом плохие результаты. Летучесть карбонатов под воздействием пучка электронов может быть серьезной проблемой для незадачливого аналитика. При микрозондировании карбонатов обычное напряжение в 15 кВ следует уменьшать до 10—12 кВ, а пучок электронов по возможности не должен быть шире 10—20 мкм. При определении состава в участках размером 1—2 мкм следует прибегать к слабым токам (обычно не более 0,007 мкА на контрольном вкладыше), а отсчеты брать в течение короткого периода времени (обычно 10—20 с). С появлением в последнее время кристаллических длинноволновых спектро-

метров (типа TAP и RAP[1]) даже при указанных выше ограничениях стало возможным получение превосходных определений Mg. Контроль летучести должен производиться по обоим стандартам, и он недостаточно ясен, поскольку разложение под действием пучка электронов может сильно меняться от образца к образцу в зависимости от дифференциального нагревания, которое в свою очередь определяется размером зерен и рядом других пока плохо понятых факторов. Программа коррекции для приведения данных электронного микрозондирования к окончательному виду должна включать точный расчет углерода в фиксированных стехиометрических или весовых долях для предотвращения ложной коррекции числа атомов. При соблюдении этих условий и при соответствующих стандартах обычно удается получать приемлемую сумму анализа (включая стехиометрическую CO_2)—100 ± 2%.

Перед проведением микрозондирования необходимо тщательно изучить структурные взаимоотношения сосуществующих карбонатов в шлифе. Микроскопическое изучение часто облегчается окрашиванием перед приготовлением полированного шлифа нижней части образца смесью ализарина красного S и разбавленной HCl. Окрашивать полированную поверхность не следует, поскольку при этом нарушается необходимая гладкость и происходит перераспределение Mg и других малых элементов в кальците.

В магнезиальных кальцитах метаморфических пород обычно наблюдается гетерогенность двоякого рода: 1) зональность от магнезиальных ядер к кальциевым внешним каемкам и 2) микроскопические вростки распада, представленные доломитом. Зональность часто правильная и определяется, по-видимому, диффузией Mg/Ca в процессе распада твердого раствора; иногда распределение магния более произвольно и затруднительно для интерпретации. Вада и Судзуки [936] привели превосходные профили и площадные изображения распределения магния в кальцитах метаморфических пород. Для оценки температуры, наиболее близкой к максимальной при метаморфизме, следует анализировать ядра самых крупных зональных кристаллов кальцита [825, 130, 104, 639, 936]. Экссолюционный доломит в виде микроскопически различимых вростков распада твердого раствора в ранее существовавшем магнезиальном кальците известен давно. Микрофотографии таких вростков приведены во многих работах [339, 161, 639, 677]. В случае присутствия экссолюционных пластинок следует учитывать суммарное содержа-

[1] TAP — кислый фталат таллия, RAP — кислый фталат рубидия.

ние магния по профилям с исключением каемок, обедненных доломитом [429, 703, 677, 894]. У границ зерен экссолюционные пластинки часто исчезают, и если не учитывать это обстоятельство, то можно получить заниженные оценки температуры [703, 677]. Высвободившийся доломит часто образует самостоятельные зерна в интерстициях кристаллов. Такие агрегаты при отжиге могут приобрести гранулярную структуру, подобную наблюдающейся у высокотемпературных кальцит-доломитовых пород. В таких случаях доломит не всегда играет роль буферной избыточной фазы при пике метаморфизма [339, 161, 913]. Для термометрических оценок следует использовать кальциты в обогащенных доломитом мраморах, которые сохраняли высокую насыщенность доломитом в процессе метаморфизма.

Составы карбонатов метаморфических пород

Составы большинства карбонатов метаморфических пород хорошо изображаются в тетраэдре $CaCO_3 — MgCO_3 — FeCO_3 — MnCO_3$. Карбонатные минералы в мраморах обычно близки к бинарной системе $CaCO_3 — CaMg(CO_3)_2$ и часто представлены сосуществующими кальцитом и доломитом. В карбонатсодержащих ультрамафитах и некоторых железистых кварцитах состав карбонатов близок к бинарной системе $MgCO_3 — FeCO_3$, и, поскольку в последней отсутствуют разрывы смесимости, в этой области составов часто обнаруживается лишь одна карбонатная фаза. Во многих метаморфизованных марганцевых месторождениях присутствуют карбонаты, по составу близкие к сечению $CaCO_3 — MnCO_3$. При этом иногда в них не обнаруживаются разрывы состава [983, 212], тогда как в других случаях четко проявляется разрыв смесимости, отвечающий экспериментально установленному сольвусу между родохрозитом и кутнагоритом [342, 212] (рис. 1). Кроме того, некоторые метаморфические карбонаты хорошо описываются в системе $CaCO_3 — MgCO_3 — FeCO_3$ или $CaCO_3 — MgCO_3 — MnCO_3$. Каждая из этих подсистем экспериментально исследовалась Голдсмитом и другими авторами, особенно при температурах выше 400 °С; полученные при этом данные рассматривались применительно к метаморфическим породам.

Тригональные карбонаты. Тригональные карбонаты можно подразделить на две главные группы — кальцита (пространственная группа $R\bar{3}c$) и доломита (пространственная группа $R\bar{3}$) (гл. 1). К первой относятся кальцит $CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$, сидерит $FeCO_3$ и родохрозит $MnCO_3$, а ко второй — доломит $CaMg(CO_3)_2$, анке-

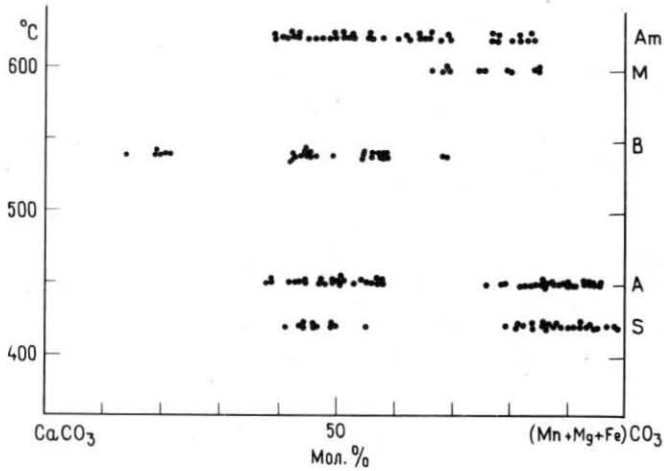


Рис. 1. Состав карбонатов из метаморфизованных марганцевых месторождений в бинарной системе $CaCO_3$ — $MnCO_3$. Приведены микрозондовые анализы карбонатов, обогащенных компонентом (Ca, Mn)CO_3, и оценки температур их образования [212]. Am — Серраду-Навиу, M — Муретто-Пасс, B — Буритирама, A — Алагна, S — Скерсцен.

рит $CaFe(CO_3)_2$[1] и кутнагорит $CaMn(CO_3)_2$[2]. Составы многих природных образцов карбонатных твердых растворов показаны в двух параллельных плоскостях $MgCO_3$—$FeCO_3$—$MnCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$—$CaFe(CO_3)_2$—$CaMn(CO_3)_2$, пересекающих в карбонатном тетраэдре области изоструктурных фаз. На рис. 2 по литературным данным приведены составы, близкие к системе $MgCO_3$—$FeCO_3$—$MnCO_3$[3].

---

[1] Это идеализированная формула конечного члена ряда — анкерита. В действительности отвечающий ей состав неустойчив относительно кальцита и сидерита.

[2] В кутнагорите не всегда наблюдаются рентгеновские отражения дальнего порядка [983]. В этой главе название «кутнагорит» применяется к составам, близким к $CaMn(CO_3)_2$, для которых информация о длинной периодичности может отсутствовать. Такое толкование кутнагорита в настоящее время предпочтительнее прежнего, предложенного Международной минералогической ассоциацией, и будет использоваться в этой главе.

[3] На рис. 2 и 3 без разграничения приводятся осадочные метаморфические и гидротермальные карбонаты, что не всегда ясно указывается, особенно в более ранней литературе. В системе $MgCO_3$—$FeCO_3$—$MnCO_3$ в отличие от осадочных магнезиальных кальцитов и известковых доломитов слабо проявляется тенденция к образованию метастабильных составов. При нанесении на диаграмму лишь достоверных метаморфических карбонатов этой системы обнаруживается такое же распределение, но с меньшим числом точек.



Рис. 2. Состав карбонатов (в мол.%) в системе $MgCO_3$ — $FeCO_3$ — $MnCO_3$. Минералы с содержанием >5 мол.% $CaCO_3$ в диаграмму не включались [236, 995, 663, 629, 218, 890, 693, 490, 491, 492, 557, 151, 965, 673, 674, 58, 202, 276, 277, 692, 493, 892, 463, 807, 59, 675, 682, 683, 768, 864, 385, 397, 499, 814, 494, 301, 983, 296, 297, 298, 22].

На диаграмме видно существование полной серии твердых растворов между $MgCO_3$ и $FeCO_3$, а также между $FeCO_3$ и $MnCO_3$. Отсутствие сведений о составах, промежуточных между магнезитом и родохрозитом, было интерпретировано Павлишиным и Сливко как разрыв сольвуса. Это положение, однако, нуждается в прямых доказательствах — обнаружении сростков распада твердого раствора и двухфазовых ассоциаций в метаморфических породах. Возможно, существуют геохимические и петрологические причины отсутствия фаз промежуточного состава. В большинстве карбонатных месторождений марганца кальций предпочтительно входит в карбонатные фазы [983], тогда как марганец в значительных количествах присутствует лишь в единичных месторождениях магнезита. Таким образом, возможности реализации магнезит-родохрозитовых составов в природе неясны.

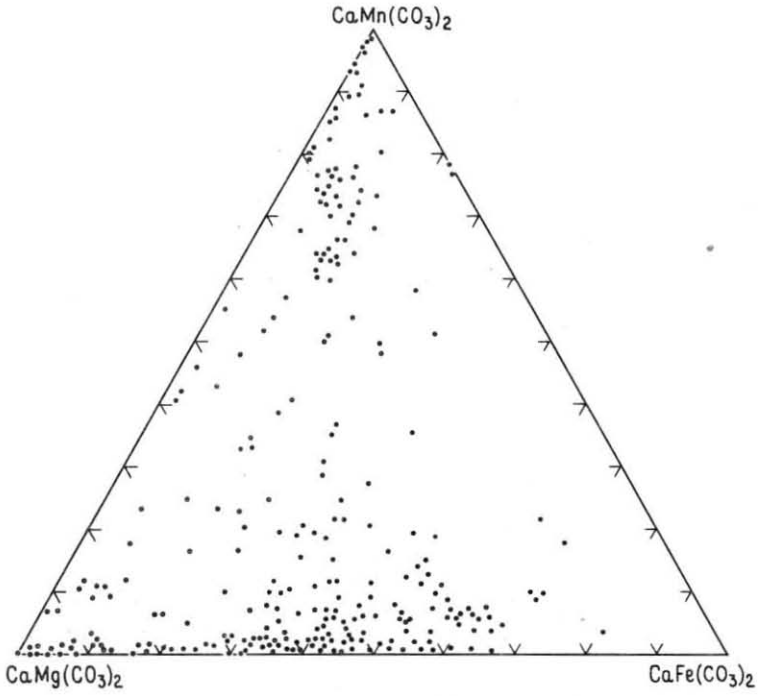


Рис. 3. Состав карбонатов (в мол.%) в системе $CaMg(CO_3)_2$ — $CaFe(CO_3)_2$ — $CaMn(CO_3)_2$. На диаграмме не использованы составы с содержанием $CaCO_3$ в твердых растворах более 60 и менее 40%. [236, 995, 537, 295, 422, 218, 889, 549, 896, 490, 491, 492, 893, 151, 692, 276, 277, 271, 493, 806, 891, 892, 807, 540, 675, 768, 864, 383, 916, 387, 499, 999, 296, 297, 983, 438, 233, 21, 22].

На диаграмме рис. 3 нанесены известные автору составы карбонатов группы $R\bar{3}$, близкие к наблюдаемым в системе $CaMg(CO_3)_2$ — $CaFe(CO_3)_2$ — $CaMn(CO_3)_2$. Как уже известно, твердые растворы между доломитом и анкеритом не распространяются до конечного члена серии $CaFe(CO_3)_2$, и лишь в единичных анализах его доля превышает ⅔. Эти данные соответствуют экспериментально установленным фазовым равновесиям [750, 752, 351] с ограничением верхнего предела содержания $CaFe(CO_3)_2$ в рассматриваемой трехкомпонентной системе сосуществующей парой кальцит + сидерит. Такая несмесимость компонентов в виде анкерита, по-видимому, распространяется и в направлении к кутнагориту. Если этот разрыв смесимости действительно проявляется в природе, он должен пересекаться серией составов, отвечающих связующей

линии между марганцовистыми кальцитом и сидеритом, установленной Розенбергом [750] в процессе предварительных экспериментов в сечении $CaFe(CO_3)_2 - CaMn(CO_3)_2$, проведенных без установления обратимости реакций. Эти соотношения должны быть подтверждены природными двухфазовыми ассоциациями.

Между доломитом, анкеритом и кутнагоритом в широком интервале составов проявляются твердые растворы (рис. 3). Кутнагориты, марганцовистые анкериты и марганцовистые доломиты более широко распространены в природе, чем это принято считать. Какие-либо доказательства существования разрыва смесимости между доломитом и кутнагоритом отсутствуют [806], хотя ранее такой разрыв и предполагался по расчетам [750, 599, 598, 499]. Большая часть приведенных анализов (рис. 3) характеризует в основном поле доломит — кутнагорит, и это лишает оснований предположение о наличии в рассматриваемом разрезе сольвуса. Некоторые неясности в данной плоскости составов, вероятно, обусловлены изменчивыми соотношениями состояний упорядочения ближнего и дальнего порядков в группе доломита в зависимости от термической истории минералов во времени.

Ромбические карбонаты. Твердые растворы между минералами этой группы (арагонитом $CaCO_3$, стронцианитом $SrCO_3$, витеритом $BaCO_3$ и церусситом $PbCO_3$) потенциально могут иметь петрологическое значение[1], однако фактически такие твердые растворы единичны в метаморфических породах. В осадочных породах, правда, с кальцитом нередко сосуществуют твердые растворы «кальциостронцианитов», содержащих до 20% $CaCO_3$ [232, 605, 394, 765]. Сходные минералы, вероятно, следует ожидать и в метаморфизованных известняках. В рудных месторождениях северной Англии [218] и близ Лонгбана, Швеция [849], присутствуют карбонаты бария. При изучении рудных месторождений внимание обычно направлено на главные жильные минералы, тогда как в относительно тонкозернистой нерудной их составляющей могут присутствовать два или даже три сосуществующих карбоната [849], составы которых должны ограничиваться равновесными соотношениями, что однако, обнаруживается лишь при точных микрозондовых определениях. В присутствии магния могут кристаллизоваться бенстонит $Ba_6Ca_6Mg(CO_3)_{13}$ и норсетит $BaMg(CO_3)_2$; в этих же минералах мо-

[1] Так, альстонит $BaCa(CO_3)_2$, имеющий ромбическую структуру, предположительно представляет собой высокобарическую модификацию баритокальцита, и распределение этих двух редких минералов должно иметь прикладной смысл в геобарометрии.

гут проявляться твердые растворы с замещением Ba на Pb и Sr, Ca — на Mn, Mg — на Fe [848, 850, 837].

Твердые растворы, проявляющиеся в тригональных и ромбических карбонатах, сами по себе предоставляют некоторую косвенную генетическую информацию, однако совместно с разрывами смесимости они позволяют довольно надежно оценивать условия метаморфизма, поскольку интервалы смесимости ограничиваются появлением второй фазы.

Пределы сольвусов в карбонатах метаморфических пород

В карбонатном тетраэдре $CaCO_3 — MgCO_3 — FeCO_3 — MnCO_3$ удобно выделять вершину кальцита ($R\bar{3}c$) и основание магнезит — сидерит — родохрозит ($R\bar{3}c$). При такой аранжировке в плоскости, параллельной основанию, на половине расстояния от него до вершины располагаются фазы с симметрией $R\bar{3}$ — доломит, анкерит и кутнагорит. При температурах метаморфизма в обсуждаемом тетраэдре между вершиной кальцита и плоскостью фаз $R\bar{3}$ и между обеими этими позициями и основанием $R\bar{3}c$ проявляется сложный разрыв смесимости, который лишь отчасти установлен экспериментально при изучении систем $CaCO_3 — MgCO_3 — FeCO_3$ и $CaCO_3 — MgCO_3 — MnCO_3$, соответствующих граням карбонатного тетраэдра (гл. 2)[1]. Рассмотрим существующую информацию о природных двухфазовых ассоциациях, встречающихся в этих системах, применительно к целям статьи.

Разрывы смесимости в системе $CaCO_3 — MgCO_3 — FeCO_3$. Разрывы смесимости в рассматриваемой системе фиксируются в природных карбонатах равновесными ассоциациями, например кальцит — доломит, кальцит — сидерит, доломит — магнезит, железистый кальцит — анкерит и анкерит — магнезиальный сидерит. Анализ ассоциаций сосуществующих природных фаз должен способствовать выяснению зависимости разрывов смесимости от степени метаморфизма. На рис. 4 показаны интересующие нас соотношения для биотитовой зоны фации зеленых сланцев (T = 450 °C), а на рис. 5 — для ставролитовой зоны амфиболитовой фации (T = 550 °C) [21]. Изредка отмечались трехфазовые ассоциации карбонатов, которые, однако, по известным автору сведениям, анализиро-

[1] Положение разрывов смесимости внутри карбонатного тетраэдра пока не обосновано сколько-нибудь надежно ни экспериментально, ни данными о природных двухфазовых ассоциациях.

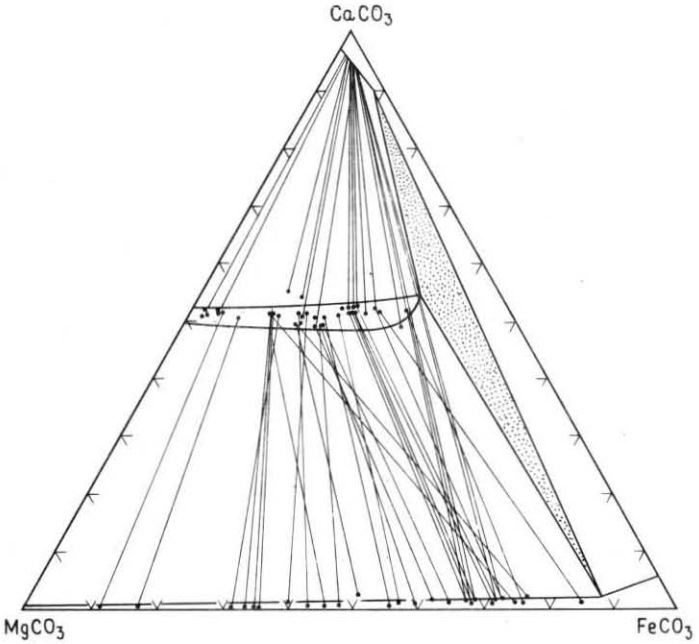


Рис. 4. Состав карбонатов биотитовой зоны зеленосланцевой фации в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$. Анализы с содержанием >5 мол.% $MnCO_3$ в диаграмму не включались. Пересечения линий, соединяющих сосуществующие минералы пар, вероятно, фиксируют нарушение равновесности или преобразование состава при очень низкой температуре [21].

вались лишь в немногих случаях [692]. Они интерпретировались в соответствии с представлениями Розенберга [750, 753] и Голдсмита и др. [351], хотя в деталях имеются следующие расхождения:

1) различно расположение трехфазового треугольника кальцит — сидерит — анкерит;

2) несколько различаются количества $CaCO_3$, входящего в магнезит-сидеритовые твердые растворы;

3) различно распределение Mg/Fe в парах железистый кальцит — анкерит и анкерит — магнезиальный сидерит.

Такие же расхождения обнаруживаются и между результатами двух экспериментальных исследований — Розенберга и Голдсмита с соавт. Какого-либо объяснения этим расхождениям с точки зрения вариаций давления или температуры найти пока не удалось [21]. Однако лишь после удовлетворительного решения этого вопроса станут возможны количественные оценки с использованием в ка-

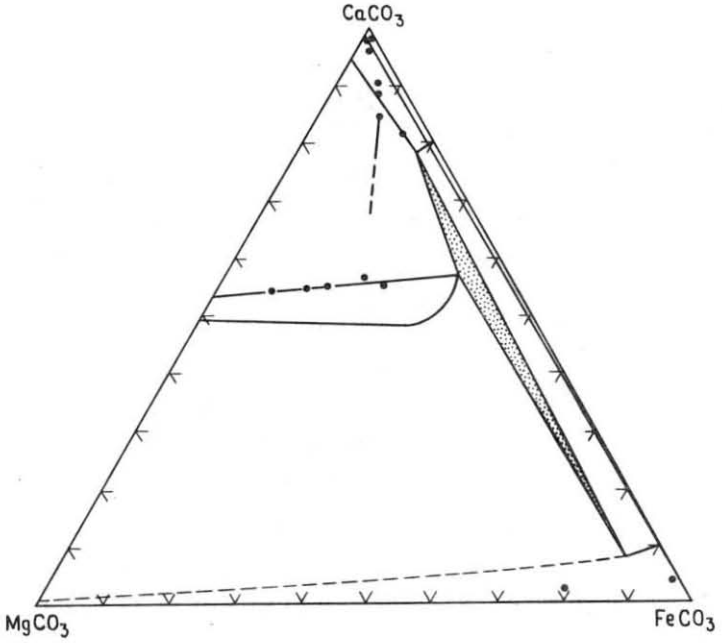


Рис. 5. Состав карбонатов ставролитовой зоны амфиболитовой фации в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$ [22]. Анализы с содержанием >5 мол.% $MnCO_3$ в диаграмму не включались.

честве геотермометра [48] распределения Ca/Mg/Fe в природных двухфазовых ассоциациях с участием анкерита.

Разрыв смесимости в системе $CaCO_3$—$MgCO_3$—$MnCO_3$. Разрывы смесимости в этой системе пока не зафиксированы природными двухфазовыми ассоциациями карбонатов, хотя о них свидетельствовали экспериментальные данные [351]. Голдсмит (гл. 2) и А. М. Гейнс (личное сообщение, 1983) обнаружили присутствие пластинчатых вростков распада твердого раствора и тонких доменов кутнагорита в марганцовистом кальците из района Франклин-Стерлинг-Хилл в Нью-Джерси. Однако равновесные двухфазовые ассоциации в рассматриваемой системе автору неизвестны. По иронии судьбы, эта система представляет единственную бинарную плоскость карбонатного тетраэдра, в которой экспериментально пока не установлен сольвус между фазами $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}$. Это, по-видимому, объясняется очень низкой температурой (< 400 °C?) проявления пика такого сольвуса, когда достижение равновесного состояния становится затруднительным. Поэтому известные по

экспериментальным данным разрывы смесимости в этой системе нельзя использовать для целей геотермометрии метаморфизма до тех пор, пока в природе не будут найдены равновесные пары минералов ассоциации марганцовистый кальцит — магнезиальный кутнагорит — магнезиальный родохрозит. Таким образом, пока не разрешатся проблемы в системах $CaCO_3—MgCO_3—FeCO_3$ и $CaCO_3—MgCO_3—MnCO_3$, единственно пригодным для целей геотермометрии будет оставаться сольвус между кальцитом и доломитом.

Примеры использования кальцит-доломитового геотермометра

Успешное использование кальцит-доломитового геотермометра для оценки условий метаморфизма обусловлено следующими факторами:

1) по составу кальцит и доломит в мраморах метаморфических толщ близки к бинарной системе $CaCO_3—CaMg(CO_3)_2$;

2) этот геотермометр почти не зависит от давления, так что для оценок соответствующих поправок необходимы очень высокие давления;

3) в отличие от большинства изоград, устанавливаемых по силикатным минералам, кальцит-доломитовый геотермометр не зависит от состава флюидов. Главный его недостаток — легкое установление нового равновесия, в связи с чем во многих породах по нему можно оценить лишь *минимальные* температуры метаморфизма.

Кальцит-доломитовая геотермометрия основана на определении содержания $MgCO_3$ (в мол.%), растворенного в кальците, равновесном с доломитом, в момент максимальных температур метаморфизма. Эта величина устанавливается или при анализе магнезиальных ядер зерен кальцита, или при вычислении валового содержания магния в участках с обильными доломитовыми врастками распада твердого раствора. В ряде работ [429, 73, 735] приводятся алгебраические выражения для вычисления температур (и других параметров), исходя из процентного содержания $MgCO_3$ в кальците, однако автор настоящей статьи предпочитает пользоваться графическим изображением реального сольвуса (рис. 4 в гл. 2), прибегая при необходимости к небольшим поправкам на давление [347]. Недостатки упомянутых алгебраических выражений заключаются в заложенной в них большой экстраполяции рассматриваемой функции за реально необходимые пределы P—T—X и в трудностях при согласо-

вании этих выражений с новыми экспериментальными данными. Непрактично пока использование доломитовой ветви сольвуса, значительно менее чувствительной к температуре и еще недостаточно точно фиксированной.

При строгом использовании кальцит-доломитового геотермометра редко устанавливаются температуры выше 650 °С. Это, вероятно, связано с наличием в большинстве геологических систем верхнего предела равномерного проявления вростков распада доломита в зернах кальцита. С другой стороны, при температурах ниже 400 °С положение кальцитового сольвуса менее четко зафиксировано экспериментальными данными, он круче ориентирован и нечувствителен к температуре [21]. Следовательно, температурный интервал применения этого геотермометра для большинства горных пород ограничен 400—650 °С. Ниже рассматриваются примеры успешного использования кальцит-доломитовой геотермометрии в регионально- и контактово-метаморфизованных породах.

Регионально-метаморфизованные породы. Кальцит-доломитовая геотермометрия применялась при изучении регионально-метаморфизованных пород рядом исследователей [400, 429, 703, 73, 638, 505, 639, 677]. Соболу и Эссену [825] удалось приближенно установить изотермы в поперечных профилях области развития гренвиллской толщи близ Банкрофта, Онтарио (рис. 6). Эти изотермы в пределах ошибки до 50 °С в области относительно высоких температур согласуются с изоградами, установленными по Al_2SiO_5, и параллельны другим закартированным изоградам. Бикл и Пауэлл [73] по экспериментальным данным [351] рассчитали поправку в кальцит-доломитовой геотермометрии, связанную с вхождением в твердый раствор небольших количеств $FeCO_3$. Свою модель они применили к парам кальцит — железистый доломит в мраморах района Тауэрн в Австрии и получили для этих пород зеленосланцевой фации температуры от 410 до 490 °С. В результате геотермометрических исследований мраморов в толще, подвергшейся метаморфизму в интервале условий от зеленосланцевой до амфиболитовой фаций, в мраморном поясе Мерфи (восточнее Дактауна), в шт. Теннесси, были установлены температуры, колеблющиеся от 425 °С в биотитовой зоне до 540 °С для ставролитовой изограды [638, 639]. Эти данные хорошо согласуются с информацией, полученной по метапелитовым изоградам. В ранней работе [400] по тому же району, где использовались рентгеновские определения состава кальцита, отмечались более низкие температуры в связи с недоучетом доломитовых вростков распада твердого раствора в этих карбонатах.

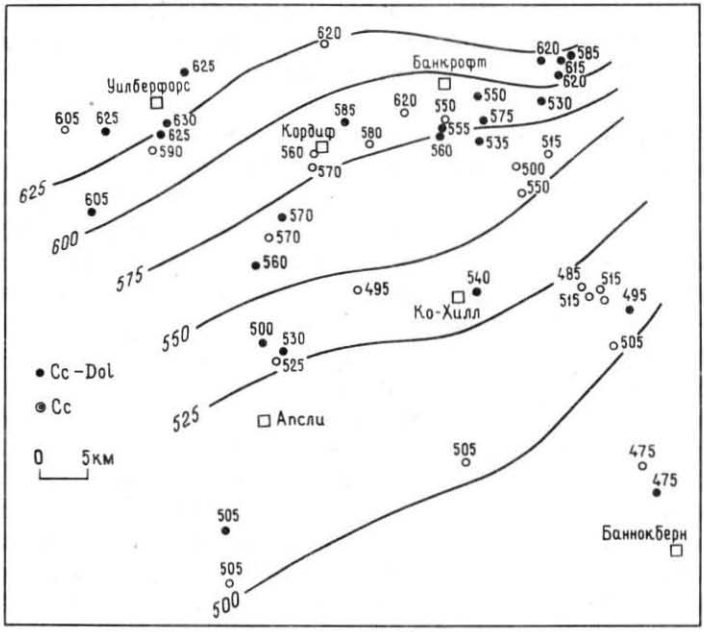


Рис. 6. Вариации температур по данным кальцит-доломитовой геотермометрии и изотермы максимальных их значений при метаморфизме в поперечном профиле гренвиллской толщи близ Банкрофта, Онтарио [824].

Вместе с тем различные исследователи при изучении регионального метаморфизма посредством карбонатной геотермометрии получали не сходящиеся данные и (или) ложные оценки температур [364, 257, 339, 805, 429, 703, 314, 130, 913]. Так, в ранних исследованиях гренвиллских мраморов в северо-западной части гор Адирондак с применением рентгеновских методов были получены температуры около 500 °С, и проведенное впоследствии микрозондирование показало, что в действительности температуры метаморфизма достигают здесь 625 °С [130]. Рентгеновские определения состава кальцитов свидетельствуют о том, что температуры занижены на 70—180 °С по сравнению с определениями по валовому химическому составу кальцитов [805]. В частности, в последней работе посредством определения валового состава кальцитов (района Халибертон — Банкрофт — Денби — Ранфру в Онтарио, Канада) установлено их образование при 645—705 °С, что соответствует верхам амфиболитовой фации; эти результаты хорошо согласуются с силикатными изоградами. В том же исследовании было показано, что

пределы температур, полученных на основе рентгеновских определений состава кальцитов в метаморфических породах Вермонта, составляли 175—280 °С в хлоритовой зоне, 230—435 °С в биотитовой зоне и 290—575 °С в ставролит-кианитовой зоне. Верхние пределы температур в каждой зоне, очевидно, приближаются к условиям максимального метаморфизма, тогда как нижние их пределы, по-видимому, объясняются сбрасыванием доломита при распаде твердых растворов. Поскольку рентгеновские определения в некоторых случаях оказались полезными для оценки условий максимального метаморфизма в породах Вермонта, следовало бы провести повторное изучение этих образцов микрозондированием. В мраморах гренвиллской толщи в районе близ Марбл-Лейк, Онтарио, относящимся к зеленосланцевой и амфиболитовой фациям метаморфизма, карбонатная геотермометрия была проведена с использованием микрозондирования [429]. В результате суммирования содержаний магния в сростках распада твердого раствора были получены максимальные значения доли $MgCO_3$ в исходном кальците, в соответствии с которыми в мраморах, расположенных по обе стороны от доломит-кварц-тремолит-кальцитовой изограды, температуры колебались от 400 до 600 °С. Эта изограда должна фиксировать в регионе температуры 500—550 °С, и, следовательно, разброс температур, полученный посредством карбонатной геотермометрии, вызывает сомнения. Для мраморов, развитых в 10 км восточнее, вблизи кианит-силлиманитовой изограды, отмечены, по данным карбонатной геотермометрии, температуры ~800 °С, которые, вероятно, завышены на 150—200 °С. Представляется, что в методике определения валового содержания магния в кальците [429] допущена ошибка в связи с учетом большого числа участков, обогащенных вростками доломита, или первичных зерен этого минерала. Кальцит-доломитовая термометрия использовалась также при изучении мраморов из толщи кордиерит-гранулитовой фации Центральной Дамары в Юго-Западной Африке [703]. При тщательной оценке состава ядер зерен кальцита, подвергшегося распаду, для этих пород была получена температура 620 °С, которая по-видимому, занижена примерно на 100 °С. Гард [314] подверг критике использование карбонатной геотермометрии при изучении мраморов фации зеленых сланцев в западной Гренландии, указывая на случайные вариации состава кальцитов и явное несоответствие с силикатными изоградами. По его данным, в кальцитах с содержанием 2—5 мол.% $MgCO_3$ и 0,2—1,8 мол.% $FeCO_3$ при отсутствии поправок на эффект присутствия Fe устанавливаются температуры 300—500 °С. Однако при введении таких поправок, по Биклу и Пау-

эллу, в образцах кальцитов с максимальным содержанием $MgCO_3$ те же данные можно интерпретировать как свидетельство перепада температур в изученном разрезе от 475 до 525 °С, который удовлетворительно соответствует установленным здесь силикатным изоградам и общей степени регионального метаморфизма. Велли и Эссен [913] изучили мраморы гор Адирондак, отвечающие условиям метаморфизма от верхов амфиболитовой до гранулитовой фаций, и получили близкие значения температур (менее) 500 °С. Это свидетельствует о последовательном их преобразовании в процессе охлаждения. Таким образом, очевидно, что карбонатная геотермометрия наиболее эффективна при изучении регионально-метаморфизованных пород в условиях от зеленосланцевой фации до средней части амфиболитовой, тогда как в толщах верхов амфиболитовой и гранулитовой фаций в карбонатах обычно не фиксируются максимальные температуры метаморфизма.

Контактово-метаморфизованные породы. Примеры применения карбонатной геотермометрии при изучении контактовых ореолов, в которых карбонатные породы были интрудированы плутонами на высоких уровнях земной коры, имеются во многих работах [161, 852, 736, 103, 146, 129, 104, 936]. Карпентер [161] отмечал, что оптические наблюдения и рентгеновские данные свидетельствуют об интенсивном преобразовании состава кальцитов в Крестморе, Калифорния. Исходя из структурных признаков исходных монокарбонатных образований, он предположил, что минимальные температуры метаморфизма составляли в Крестморе 760 °С. Это хорошо согласуется с присутствием здесь ряда других высокотемпературных минералов. Райс [735, 736] установил для тремолит-кальцит-кварц-диопсидовой изограды в ореоле Мерисвилл, шт. Монтана, температуры 450—475 °С. Вокруг штока Блэк-Бат близ Элкхорна, шт. Монтана, были выявлены изотермы в интервале 450—600 °С (рис. 7), параллельные силикатным изоградам [103, 104]. В метакарбонатных породах, развитых вокруг интрузива нефелиновых сиенитов близ Уинд-Маунтин, шт. Нью-Мексико, рентгеновскими определениями установлены предположительно температуры 275—450 °С [146]. Для образцов, отобранных на расстоянии 2,5—33 м от интрузивного контакта, эти цифры, по-видимому, занижены примерно на 100 °С, однако авторы допускают проявление конвекции в предполагаемом ими вокруг интрузива термическом профиле. По данным Карпентера [161], карбонаты Уинд-Маунтин могут быть преобразованы при охлаждении в процессе контактового метаморфизма, поэтому их следовало бы повторно исследовать с использованием микрозонда. Вада и Судзуки [936] изучили посредст-

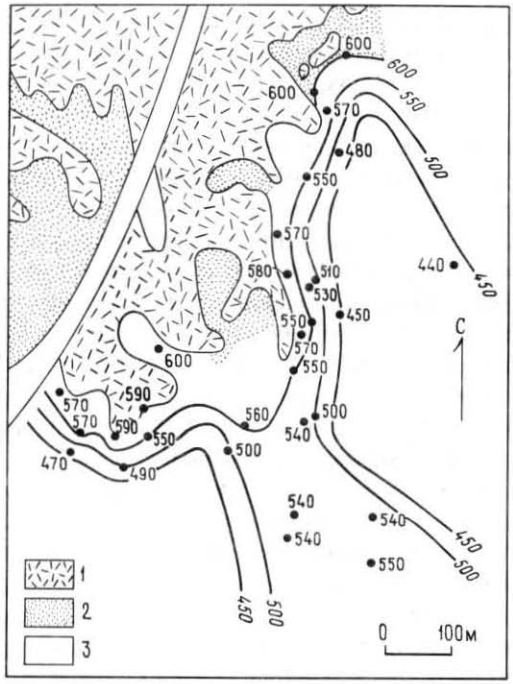


Рис. 7. Распределение температур в контактовом ореоле интрузива Блэк-Бат близ Элкхорна, шт. Монтана, по данным карбонатной геотермометрии [104]. *1* — шток Блэк-Бат; *2* — скарны; *3* — нерасчлененные осадочные породы.

вом кальцит-доломитового геотермометра карбонатные породы в контактово-метаморфизованном ореоле района Касуга, Япония. Здесь установлено постепенное увеличение температуры от 400 °С на расстоянии 1100 м от магматического контакта до 570—680 °С в < 50 м от контакта. При этом для доломит-тальк-кварц-тремолит-кальцитовой изограды характерна температура около 470 °С, для тремолит-кальцит-кварц-диопсид-доломитовой изограды — около 550 °С, а для доломит-тремолит-диопсид-форстерит-кальцитовой изограды — около 600 °С. Используя кальцит-доломитовую термометрию, авторы провели также повторную калибровку распределения изотопов углерода между кальцитом и графитом. В общем более значительные успехи в применении карбонатной термометрии при изучении контактового метаморфизма по сравнению с региональным, вероятно, связаны с относительно быстрым охлаждением магматических тел и соответствующим уменьшением ретроградных изменений равновесия.

Сохранение в магнезиальных кальцитах, как правило, лишь ~5 мол.% $MgCO_3$, фиксирующих температуру ~500 °С, свидетельствует о существовании в геологической обстановке термического порога, за которым высокая скорость диффузии Ca/Mg обусловливает исчезновение более магнезиальных составов. Такой порог, однако, не всегда проявляется при метаморфизме, поскольку Шеппард и Шварц [805] рентгеновским способом определили с помощью карбонатной термометрии температуры 570—640 °С, а Вада и Судзуки [936] установили в явно гомогенных ядрах зерен кальцита содержания магния, отвечающие температурам 570—680 °С. Проблема потери магния кальцитом в результате диффузии при учете доломитовых вростков распада и определении валовой магнезиальности кальцита в известной мере снимается, и следует скорее говорить о термическом пороге, за которым в кальците не могут консервироваться такие продукты распада твердого раствора. Однако и при этом подходе редко устанавливаются температуры выше 650 °С, которые, видимо, следует рассматривать как верхний предел возможностей карбонатной термометрии. В относительно высокотемпературных магнезиальных кальцитах проявляется тенденция к образованию сравнительно крупных доломитовых вростков распада (если, конечно, они консервировались!), однако и у относительно низкотемпературных кальцитов, представляющихся вполне гомогенными, обнаруживаются косвенные признаки присутствия субмикроскопических продуктов распада твердого раствора. Таким образом, процессы диффузии осложнены кинетическими факторами образования центров кристаллизации и роста зерен доломита, обусловливающими противоборствующие тенденции выделения доломита внутри зерен кальцита и образования и роста новых самостоятельных зерен доломита.

По мнению автора, следует избегать использования представления о «термическом пороге» в карбонатных системах до тех пор, пока не станет более ясной кинетика диффузии Ca/Mg в кальците и полной перекристаллизации с обособлением доломитовых вростков распада в виде самостоятельных зерен.

Превращение арагонит — кальцит как геотермобарометр

Превращение арагонит — кальцит уже длительное время вызывает интерес у химиков и петрологов-осадочников. После того как были установлены поле стабильности арагонита в области высоких давлений в зависимости от температуры (гл. 6) и его приуроченность к породам фации голубых сланцев [581, 191], к этому минера-

лу возник интерес и как к геобарометру метаморфических пород. Однако голубосланцевый арагонит редко встречается вне Францисканской формации, развитой в пределах Калифорнии и Нижней Калифорнии. Браун и др. [131] изучили превращение арагонита в кальцит и пришли к выводу, что в присутствии флюидов это превращение должно непременно осуществляться во всех случаях в масштабах геологического времени, а в сухих условиях арагонит не может сохраниться при температурах выше 300 °С. Исходя из структурных наблюдений, Карлсон и Розенфельд [159] пришли к выводу, что в Францисканской формации кинетика роста кристаллов арагонита доминировала над скоростью его превращения в кальцит. Затем была измерена скорость роста и вычислены в связи с этим изменяющиеся P – T – t-условия, при которых арагонит мог частично сохраняться. При реалистической скорости поднятия (0,1—10 мм/год) температуры ретроградных изменений в поле стабильности кальцита не должны были превышать 120—190 °С (подробнее об этом см. в гл. 6).

В свете данных о кинетике обсуждаемого превращения присутствие арагонита в метаморфических породах означает, что они претерпели некогда давление, величина которого в зависимости от вариаций температуры была не менее 4—8 кбар[1]. Вместе с тем отсутствие арагонита при наличии кальцита отнюдь не означает, что породы претерпевали метаморфизм при меньшем давлении, поскольку могло происходить полное превращение арагонита в кальцит. Поэтому при картировании изограды превращения кальцита в арагонит скорее фиксируется не изобара прогрессивного метаморфизма, а геометрическое место точек с некоторым критическим давлением флюидов или с несколько повышенными температурами при ретроградном метаморфизме. Широкое проявление арагонита в Францисканской формации и редкость его в других толщах голубых сланцев можно интерпретировать двояко. С одной стороны, естественно предположить, что в процессе метаморфизма францисканских пород температуры (150—200 °С [159]) не достигали максимальных значений, при которых происходит перерождение арагонита в кальцит, и в дальнейшем породы не подвергались повторному прогреву и оставались сухими на регрессивной ветви метаморфизма, а с другой стороны, возможно предположение о более быстром подъеме францисканской толщи по сравнению с другими комплексами голубых сланцев.

[1] Исключение представляет арагонит, образующийся в магнезиальных породах, например серпентинитах, где его кристаллизации могут благоприятствовать растворы, обогащенные магнием.

Сосуществующие ромбические и тригональные карбонаты

Равновесные ассоциации ромбических и тригональных карбонатов можно рассматривать как потенциальные геотермобарометры. Их термометрическое значение определяется обменными реакциями типа

$$RCO_3(\text{ромб.}) + CaCO_3(\text{триг.}) = CO_3(\text{триг.}) + CaCO_3(\text{ромб.}),$$

где R = Sr, Ba, Pb. Барометрическое значение может иметь ослабление превращения ромбического карбоната в тригональный:

$$R'CO_3(\text{ромб.}) = R'CO_3(\text{триг.}),$$

где R′ = Ca, Sr, Ba, Pb. Такой геотермобарометр предлагался для системы $CaCO_3$—$SrCO_3$ на основании термодинамических расчетов [293] и экспериментов при высоких давлениях и (или) температурах [167, 294, 156]. К сожалению, редкость известных в настоящее время подходящих ассоциаций в метаморфических породах не позволяет проверить действенность этих предложений. Единственной пока возможностью является ассоциация кальцита ($\sim Ca_{99}$) и кальциевого стронцианита ($\sim Ca_{20}$) в осадочных породах [232, 605, 394, 765]. По термодинамическому расчету [293] в системе $CaCO_3$—$SrCO_3$ при температурах > 800 °C должна реализоваться сосуществующая пара кальцита и кальциевого стронцианита с гораздо большим содержанием стронция, нежели известное сейчас в природной ассоциации. По фазовым равновесиям, рассмотренным Карлсоном [156] (гл. 6), и при низких температурах возможна обратимая растворимость $CaCO_3$ в стронцианите, сосуществующем с кальцитом. Таким образом, вероятно, при температурах ниже 100 °C действительно имеется окно, допускающее стабильность кальциевого стронцианита в равновесии с кальцитом. При дальнейшем изучении этой системы необходимы дополнительные наблюдения над природными парами кальцит — стронцианит, более строгое термодинамическое моделирование соотношений активностей этих минералов и дополнительные эксперименты по обратимым соотношениям в них элементов при низких температурах.

Задачи дальнейших исследований

В системе $CaCO_3$—$MgCO_3$—$FeCO_3$ необходимо изучить большее количество пар кальцит — анкерит и анкерит — сидерит в породах разной степени метаморфизма, обратив при этом особое внимание на оценки их равновесности, на явления распада твердых растворов и химическое преобразование фаз. Для оценки возможно-

стей использования экспериментально установленных разрывов смесимости в системе $CaCO_3 — MgCO_3 — MnCO_3$ нужно подтвердить их реализацию в природе на примере сосуществующих марганцовистых карбонатов. Для проверки предполагаемого геобарометрического значения системы $CaCO_3 — SrCO_3$ следует проанализировать большее количество сосуществующих в метаморфических породах стронциевых карбонатов. Необходимы дополнительные экспериментальные исследования сольвусов доломита, анкерита и кутнагорита с использованием упорядоченных фаз для оценки влияния структурного состояния на экспериментально выявленные разрывы смесимости. Следует провести экспериментальное изучение обратимого распределения второстепенных (Mn, Fe, Sr) и малых (Ba, Pb) элементов между кальцитом и доломитом с учетом роли температуры и магнезиальных твердых растворов.

Выводы

Экспериментальные данные о твердых растворах и разрывах смесимости в карбонатных системах позволяют рассчитывать на использование этих соотношений в качестве геотермометров и геобарометров метаморфических пород. Широкие интервалы смесимости в виде твердых растворов установлены между фазами магнезит — сидерит — родохрозит и доломит — анкерит — кутнагорит. Наблюдения над природными парами карбонатов подтверждают экспериментально установленные разрывы смесимости между кальцитом и сидеритом, кальцитом и рядами доломит — анкерит и магнезит — сидерит. В принципе распределение элементов должно иметь геотермометрическое значение, однако в настоящее время в этом аспекте при изучении метаморфитов может быть полезным лишь кальцит-доломитовый сольвус. При строгом применении кальцит-доломитового геотермометра на основании оценок состава магнезиальных ядер зерен кальцита и валового его состава с учетом доломитовых вростков распада твердого раствора возможно определение температуры регионально-метаморфизованных пород и быстро охладившихся контактовых метаморфитов в интервале температур 400—600 °С. Даже в этих случаях содержание магния в кальцитах отвечает лишь минимальным оценкам пика температур метаморфизма вследствие потери $MgCO_3$, обусловленной диффузией в процессе ретроградного охлаждения. Рентгеновские определения содержания магния в кальцитах метаморфических пород дают низкие содержания $MgCO_3$, отвечающие температурам образования доломитовых вростков распада твердого раствора при охлаждении. Для установления более высоких температур необхо-

димо определение химического состава магнезиальных ядер зерен кальцита или валовой магнезиальности с учетом доломитовых вростков распада, но и при этом следует принимать не средние величины, а максимальные значения температур, наиболее близкие к их пику при метаморфизме.

В настоящее время использование равновесий карбонатов в геотермобарометрии лишь в редких случаях может быть информативным. Присутствие арагонита, ограничивающее минимум давлений в голубосланцевой фации, характерно, по существу, лишь для Францисканской формации, поскольку в других проявлениях этой фации метаморфизма он встречается редко. При картировании изограды кальцит — арагонит в голубых сланцах, вероятно, фиксируется ретроградное превращение и, следовательно, не градиенты давления при прогрессивном метаморфизме, а ограничение условий проявления температур превращения арагонита в кальцит во времени при регрессивном метаморфизме. Соотношения, установленные в немногих парах кальцит — кальциевый стронцианит, качественно подтверждают намечающееся, по новейшим экспериментальным данным, геотермометрическое значение системы $CaCO_3 — SrCO_3$. Однако для обоснования этого необходимы дополнительные эксперименты с установлением в системе $CaCO_3 — SrCO_3$ обратимых равновесий при более низких температурах.

Благодарности

Автор благодарит нынешних и бывших студентов Мичиганского университета Л. М. Ановица, Д. Ф. Блейка, Дж. Р. Боумэна, П. Э. Брауна, Дж. М. Будая, Д. Б. Де-Уитта, Л. А. Маркотти, Г. У. Метца, Б. Э. Несбитта, Дж. У. Собола, А. Г. Треймена, Дж. У. Велли, А. Н. Ван-ден-Берга и Г. А. Уинтера за разнообразную помощь в проведении этого исследования. Л. М. Ановиц сверял ссылки и анализы и совместно с Дж. М. Будаем помог подготовить рукопись к печати. Г. У. Метц составил компьютерную программу для обработки аналитических данных по карбонатам. Автор постоянно консультировался по вопросам кристаллохимии карбонатов со своим другом и коллегой проф. Д. Р. Пикором. Весьма признателен автор за критический просмотр рукописи Л. М. Ановицу, У. Д. Карлсону, Дж. Р. Голдсмиту и Р. Дж. Ридеру. Благодарность выражается М. Шац за чрезвычайные усилия при перепечатке рукописи, представленной с запозданием. Реализация некоторых аспектов этого исследования осуществлялась при финансовой поддержке фонда NSF EAR-78-23568.

Эта глава представляет публикацию № 391 Минералогической лаборатории Мичиганского университета.

Глава 4

Низкотемпературный магнезиальный кальцит (распространение, растворимость и поведение в твердых растворах)

Ф. Т. Макензи, У. Д. Бишофф, Ф. К. Бишоп, М. Лойенс, Я. Шунмейкер, Р. Уолласт

Введение

Низкотемпературные магнезиальные кальциты уже не одно десятилетие привлекают внимание ученых, что связно, по-видимому, с важной их ролью в биологических материалах. Биогенная природа этих соединений была также главной причиной широких разногласий в оценках их растворимости и поведения в качестве твердых растворов. В отличие от других минеральных систем, в которых интерпретация стабильности и соотношения фаз основана на изучении неорганических соединений, поведение магнезиальных кальцитов при низких температурах и давлениях изучено преимущественно на материале *биогенного* происхождения. Это обусловлено наибольшей доступностью для исследования и преобладанием биогенных магнезиальных кальцитов в природных системах. Отказ от использования в исследованиях этой системы однородных по составу хорошо упорядоченных и окристаллизованных продуктов неорганической природы объясняется еще и тем, что в природе обычно наблюдаются плохо организованные, «сырые» магнезиальные кальциты. Этот аргумент, несомненно, заслуживает внимания, однако такой подход создает и главный источник неясностей при интерпретациях поведения магнезиальных кальцитов, что читателю станет особенно понятно из дальнейшего изложения.

В этой главе обсуждаются некоторые факты и предположения о распространении магнезиального кальцита в низкотемпературной обстановке, его химизме, зависимостях минералогических особен-

---

Fred T. Mackenzie, Jane Schoonmaker. Dept. of Oceanography, University of Hawaii, Honolulu, Hawaii 96822. *William D. Bischoff, Finley C. Bishop.* Dept. of Geological Sciences, Northwestern University, Evanston, Illinois 60201. *Michele Loijens, Roland Wollast.* Laboratoire d'Oceanographie, Université Libre de Bruxelles, 1050 Brussels, Belgium.

ностей и состава от факторов, действующих в природных системах. Этот материал составляет основу для понимания излагаемых далее экспериментальных данных и теоретических положений, а также значения магнезиального кальцита в низкотемпературных биогеохимических системах. В следующем разделе рассматриваются параметры элементарной ячейки синтетических неорганических и биогенных магнезиальных кальцитов. Различия между отдельными их разновидностями интерпретируются под углом зрения химических и кристаллоструктурных свойств. Детальное обсуждение параметров элементарной ячейки составляет основу заключительного раздела, посвященного растворимости магнезиального кальцита и его поведению в твердых растворах. Экспериментальные данные о растворимости пересматриваются и интерпретируются в рамках концепций термодинамического равновесия и стехиометрической насыщенности. В конечном счете предлагается некоторый фундаментальный термодинамический подход к пониманию растворимости и твердых растворов магнезиального кальцита, для дальнейшего развития которого необходимо опираться на термохимические данные по природным и хорошо охарактеризованным синтетическим неорганическим твердым фазам.

Распространение в низкотемпературной обстановке

Известны три низкотемпературные полиморфные модификации $CaCO_3$: кальцит (тригональный), арагонит (ромбический) и фатерит (гексагональный); последний не играет сколько-нибудь заметной роли в природе. Твердые растворы $MgCO_3$ в $CaCO_3$ обычно называют магнезиальным кальцитом. В низкотемпературной обстановке такие твердые растворы с содержанием $MgCO_3$ более первых молекулярных процентов считаются метастабильными (гл. 2). Наиболее широко магнезиальный кальцит представлен в поверхностных условиях в морских осадках, где он слагает скелеты организмов и цемент. Однако известны и более редкие его проявления в виде ооидов в морских осадках и карбонатных туфов в пресноводных отложениях.

Скелетный магнезиальный кальцит. Присутствие Mg в твердых частях организмов впервые было отмечено Силлименом в 1846 г. До 1952 г. концентрации Mg в известковых скелетах определялись главным образом посредством окрашивания и обычного мокрого химического анализа. Кларк и Уилер в 1917 г. [184] в своем всестороннем исследовании состава морских беспозвоночных показали, что содержание $MgCO_3$ в карбонатных скелетах может достигать

более 20 мол.%. Однако в то время и вплоть до современной классической работы Чейва [172] знания о минералогии карбонатных скелетов были скудными и ограничивались сведениями о реакциях окрашивания, выявляющих особенности их структуры [585, 184, 91]. Тем не менее Бёггилд [91] при исследовании раковин моллюсков выделил среди них три различных по составу типа: низкомагнезиальный арагонитовый (< 1—2 мол.% $MgCO_3$), низкомагнезиальный кальцитовый (2—3 мол.% $MgCO_3$) и высокомагнезиальный кальцитовый (12—17 мол.% $MgCO_3$). Он пришел к заключению, что существует разрыв в химическом составе известковых скелетов между октокораллами, иглокожими и водорослями, содержащими 10—15 мол.% $MgCO_3$, и плеченогими, ракообразными и большинством моллюсков, в которых содержание $MgCO_3$ составляет 1—2 мол.%. Дальнейшая история количественной оценки соотношений химического и минерального состава биогенного карбонатного вещества, а также контроля этих и иных параметров средой обитания связана с развитием и расширением использования рентгеновской дифрактометрии.

Чейв [172] отметил линейную зависимость между положением дифракционного пика $10\bar{1}4$ скелетного кальцита и содержанием в нем Mg, определявшегося мокрым химическим анализом. Эти линейные соотношения выдерживались в пределах 0—18 мол.% $MgCO_3$, а при больших содержаниях Mg становились нелинейными. Чейв пришел к выводу, «что при замещении кальция магнием в решетке кальцита последняя сжимается, и возникает твердый раствор между кальцитом и доломитом» [175].

Наибольшее внимание привлекает тот факт, что биогенный кальцит исторически рассматривался как магнезиальный, и это побуждает нас более детально обсудить биогеохимию магнезиального кальцита. В табл. 1 приведены краткие данные о минеральном составе и содержании Ca, Mg и Sr в скелетах современных морских беспозвоночных. За исключением некоторых ракообразных и плеченогих, в скелетах морских беспозвоночных обычно преобладает арагонит или кальцит с содержанием Mg в некоторых пределах, либо присутствуют оба этих минерала. К числу наиболее распространенных организмов, строящих свой скелет из магнезиального кальцита, относятся известковые красные водоросли, бентосные фораминиферы, мшанки, иглокожие и некоторые ракообразные. Эти организмы (в порядке их перечисления) являются основными поставщиками магнезиального кальцита в мелководные морские осадки [175]. В известковые скелеты пелагических кокколитов и форамини-

Таблица 1. Химический и минеральный состав современных морских беспозвоночных [184, 173, 554]

Организмы	Минералы	Пределы содержаний, %		
		$CaCO_3$	$MgCO_3$	$SrCO_3$ (среднее)
Фораминиферы	Кальцит	77—>99	<1—16	0,363
Известковые губки	"	71—85	5—14	0,116
Кораллы				
мадрепоровые	Арагонит	98—99	0,1—0,8	1,33
восьмищупальцевые	Кальцит	73—99	0,3—16	0,385
Морские ежи	"	78—92	4—16	0,334
Криноиды	"	83—92	7—16	0,244
Морские звезды	"	84—91	9—16	0,225
Офиуры	"	83—91	9—17	0,257
Мшанки	Кальцит, арагонит	63—97	0,2—11	0,383
Плеченогие				
известковые	Кальцит	89—99	0,5—9	0,190
фосфатные	Хитинофосфат	?—8	2—7	—
Аннелиды	Кальцит, арагонит	83—94	6—17	0,707
Моллюски				
пелециподы	То же	98,6—99,8	0—3	0,258
гастроподы	" "	96,6—99,9	0—2	0,234
цефалоподы*	Арагонит	93,8—99,5	Следы—0,3	0,492
Ракообразные	Кальцит, фосфат кальция	29—83	1—16	0,573
Известковые водоросли	Кальцит, арагонит	65—88	7—29	0,322

* В этом классе только скелет *Argonauta argo* сложен кальцитом, содержащим 7% $MgCO_3$.

фер Mg входит в небольших количествах (<1—2% $MgCO_3$). Таким образом, глубоководные кальцитовые илы обеднены магнием, тогда как в мелководных известковых осадках среднее содержание $MgCO_3$ составляет около 5 мол.%, колеблясь от 0 до ~10 мол.% [173]. В самом магнезиальном кальците мелководных известковых осадков среднее содержание $MgCO_3$ достигает 13,5 мол.% и колеблется от 5 до 18 мол.% ([321], рис. 2). Среднее содержание магния обусловлено его концентрацией в пяти наиболее распространенных организмах, выделяющих магнезиальный кальцит. Чейв [173, 175] так оценивает пределы содержания $MgCO_3$ в этих организмах

(мол.%):

Известковые красные водоросли	10—25
Фораминиферы	1—15
Мшанки (содержание резко меняется из-за смешанного кальцит-арагонитового минерального состава)	~0—11
Иглокожие	10—15
Некоторые ракообразные	1—5

На рис. 1 приведены данные Чейва [173], свидетельствующие об общем уменьшении содержания магния в скелетном кальците от тропиков к полюсам. Этот тренд изменения состава в зависимости от широты можно интерпретировать, исходя из определяющего значения следующих факторов:

1. *Температура.* Чейв [173] и другие исследователи [52, 594] показали пропорциональность между содержанием Mg в скелетах организмов и температурой среды их роста. В общем содержание Mg в скелетах различных организмов, обитающих в современных морях, понижается с уменьшением температуры (рис. 2). Пределы вариаций концентрации Mg и скорость изменения последней в зависимости от температуры увязываются с таксономическими (физиологическими) особенностями организмов (рис. 3). Например, в скелетах известковых красных водорослей содержание $MgCO_3$ изменяется от 5 до 30 мол.% в интервале температуры 30 °С, тогда как у некоторых ракообразных доля $MgCO_3$ не превышает 5 мол.% и в

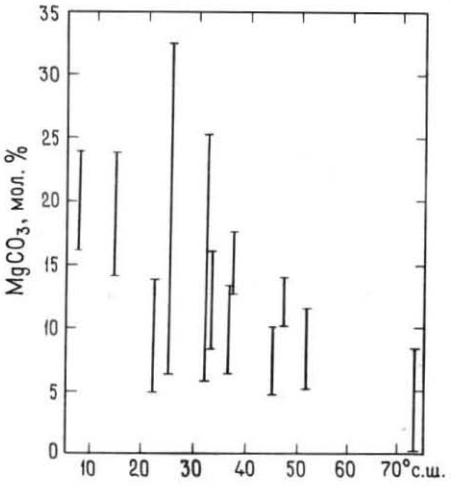


Рис. 1. Зависимость содержания $MgCO_3$ в магнезиальном кальците скелетов известьвыделяющих организмов от широты. Для каждой из учтенных широтных позиций приведены общие пределы содержания $MgCO_3$ в различных группах организмов, включая известковые красные водоросли, фораминиферы, губки, октакораллы, иглокожие, морские звезды, офиуры и морские лилии [173].

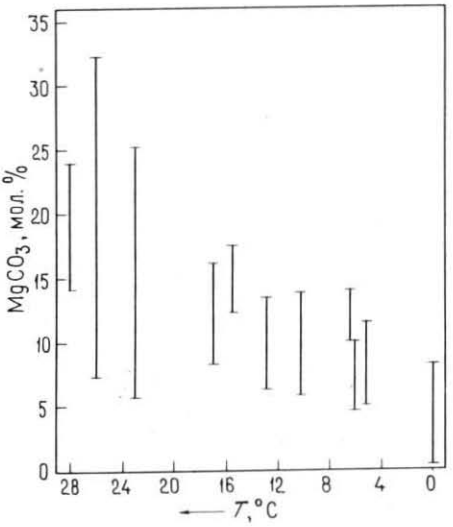


Рис. 2. Зависимость содержания $MgCO_3$ в магнезиальном кальците скелетов беспозвоночных от температуры среды их роста. Для каждой из учтенных температур приведены общие пределы содержания $MgCO_3$ в различных группах организмов (см. подпись к рис. 1) [173].

том же интервале температуры изменяется лишь в пределах первых процентов Mg. Таким образом, температура обусловливает широтный градиент содержания Mg в известковых скелетах.

2. *Скорость роста*. Моберли [610] показал, что содержание магния в коралловых красных водорослях и пелециподах зависит от скорости роста их скелетов. Последняя не вполне независима от других факторов и определяется, в частности, как температурой, так и физиологическими особенностями организмов. С понижением температуры интенсивность кальцификации, скорость роста извест-

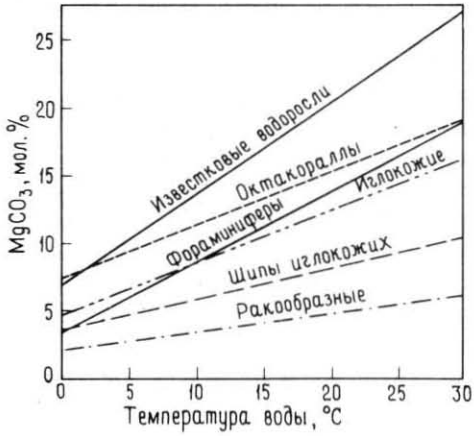


Рис. 3. Зависимость содержания $MgCO_3$ в магнезиальном кальците скелетов различных таксономических групп беспозвоночных от температуры среды их роста [173].

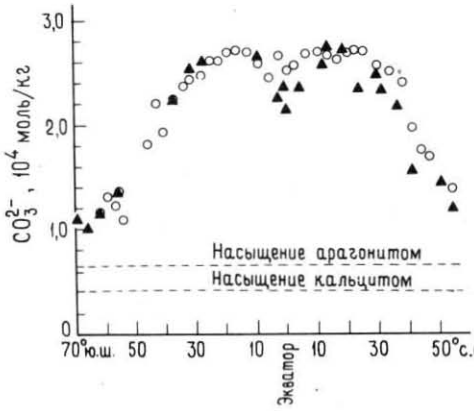


Рис. 4. Зависимость концентрации CO_3^{2-} в водах Атлантического (кружки) и Тихого (треугольники) океанов от широты. Пунктирными линиями показана насыщенность по отношению к кальциту и арагониту [127].

ковых скелетов и содержание в них магния уменьшаются. Таким образом, и скорость роста играет роль фактора, определяющего широтный градиент в содержании Mg в скелетах организмов.

3. *Состояние насыщенности морской воды*. Содержание карбонатного иона в приповерхностных морских водах уменьшается от тропиков к высоким широтам, хотя как в Атлантическом, так и в Тихом океане имеются экваториальные области апвеллинга (восходящих течений) с пониженной концентрацией CO_3^{2-} (рис. 4). Уменьшение к высоким широтам насыщенности морской воды чистым кальцитом при почти постоянных в Мировом океане активностях Ca и Mg должно приводить к осаждению магнезиального кальцита с меньшим содержанием Mg, поскольку в этом направлении будут действовать как кинетические, так и термодинамические факторы, обусловленные понижением концентрации CO_3^{2-} (см. дискуссию в последнем разделе статьи). Кроме того, показано [820, 97], что скорость кальцификации в некоторых коралловых красных водорослях связана с содержанием в водных растворах растворенного неорганического углерода. Установлено [98, 359], что концентрация CO_3^{2-} и интенсивность фотосинтеза в сильной мере влияют на скорость кальцификации коралловых водорослей, которая возрастает с увеличением концентрации CO_3^{2-}. Как и следовало ожидать, при ускорении кальцификации содержание Mg в скелетном магнезиальном кальците возрастает [610]. Таким образом, и состояние насыщенности играет роль фактора, определяющего широтный градиент содержания магния в скелетном магнезиальном кальците.

Перед более детальным обсуждением отмеченных выше соотношений полезно обратиться к роли магнезиального кальцита в цементе морских карбонатных осадков.

Магнезиальный кальцит в цементе карбонатных осадков. Магнезиальный кальцит играет важную роль в цементе современных морских осадков. Цемент отлагается из морской воды иногда с несколько измененным составом в песках пляжей и зоны приливов, в рифах и глубоководных известняках, а также в вулканических продуктах [118]. В последние 15 лет эти образования интенсивно изучались, и способ их образования непрерывно дискутируется [118, 8, 445, 784, 523, 53, 9]. Рассмотрим состав морских магнезиально-кальцитовых цементов в сравнении со скелетным материалом.

На рис. 5 показано широтное распределение концентраций Mg в мелководных морских цементах. Здесь же нанесены содержания Mg в трех ооидных образованиях магнезиального кальцита. Несмотря на ограниченное количество использованных данных, на диаграмме намечается определенный тренд, и к высоким широтам содержание Mg в осажденном магнезиальном кальците уменьшается так же, как и в скелетном материале. Шлайгер и Джеймс ([784], рис. 18) показали, что содержание Mg в магнезиально-кальцитовом цементе низкоширотных морей быстро уменьшается до глубины примерно 900—1100 м, представляющей собой верхнюю границу холодных глубинных вод, ниже которой в твердом растворе присутствует

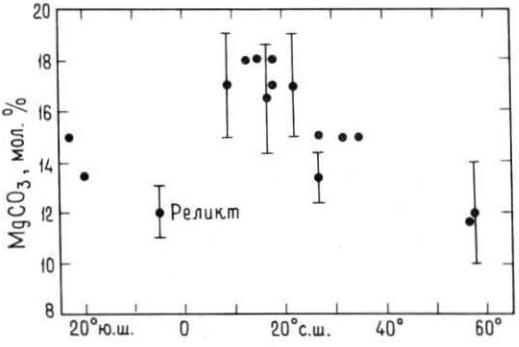


Рис. 5. Зависимость содержания $MgCO_3$ в морском магнезиально-кальцитовом цементе от широты. Показаны пределы содержаний, средние значения и единичные определения. При подборе данных для этой диаграммы использованы определения $MgCO_3$ в ооидах моря Баффина, Техаса, Большого Барьерного рифа в Австралии и шельфа в Бразилии. Необычны два наиболее высокоширотные проявления цементов в проливах Каттегат и Скагеррак. Первый из них сформировался, по-видимому, в зоне смешения метеорных и морских вод и имеет резко отрицательное значение $\delta^{13}C$, образование же второго, вероятно, происходило внутри нодулей коралловых водорослей, омывавшихся недосыщенными $CaCO_3$ водами Северного моря [9, 7, 529, 566, 6, 808, 8, 527, 445, 118, 579, 594, 595, 458].

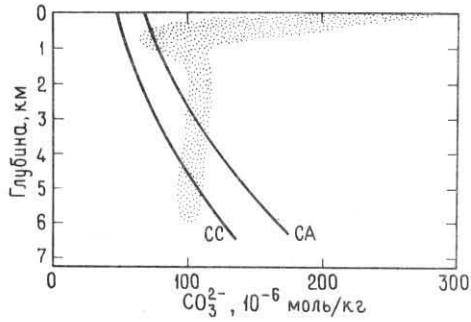


Рис. 6. Распределение концентраций CO_3^{2-} по вертикали в водах северной части Атлантического океана (крап) [860]. Кривыми показаны критические концентрации карбонатного иона, ниже которых проявляется значительное растворение арагонита (CA) и кальцита (CC) (вычислены по данным Брокера и Такахаси [124, 125]).

около 4 мол.% $MgCO_3$ или менее. Авторы вслед за Фюхтбауэром и Харди [300] предположили, что это соотношение определяется понижением температуры океанических вод с глубиной. Вместе с тем Шлайгер и Джеймс отметили исключения из этого правила. Важно, однако, подчеркнуть, что во всех случаях вариации содержания Mg в магнезиальном кальците как в цементе, так и в скелетах известковых организмов (рис. 2) одинаково определяются глубиной (т. е. температурой) океана. Аналогичный смысл имеет и зависимость состава цемента и органогенного материала мелководных областей (рис. 5) от широты: в обоих случаях содержание Mg, по существу, уменьшается с увеличением широты, т. е. по мере падения температуры.

Необходимо, однако, отметить и влияние на состав цемента других факторов среды. Из них особенно важно состояние насыщенности морской воды (правда, не вполне независимое от температуры), которое может определять химический состав осаждающегося кальцита. Выше уже было показано, что концентрация CO_3^{2-} в приповерхностных морских водах изменяется с широтой (рис. 4) и может влиять на содержание Mg в скелетном магнезиальном кальците. Из рис. 6 видно, что концентрация CO_3^{2-} изменяется в океане и с глубиной. В первом приближении уменьшение концентрации CO_3^{2-} (меры состояния насыщения в отношении $CaCO_3$) в Мировом океане до глубины 800—1000 м приводит к быстрому изменению состава магнезиально-кальцитового цемента. На глубинах ниже 1200—1500 м концентрация CO_3^{2-}, а соответственно и состав цемента остаются относительно постоянными.

Таким образом, очевидно, что содержание Mg в магнезиальном кальците как органогенных материалов, так и цемента прямо определяется температурой воды и концентрацией в ней CO_3^{2-}. При оценке этой зависимости применительно к цементам необходима известная осторожность, поскольку они формируются в микросре-

де, химический состав вод которой может быть изменен по сравнению с обычным морским. Соответственно и рассмотренные выше общие соотношения могут быть недостаточными для строгого обоснования приводимого ниже положения. Независимо от того, контролируется ли поведение магнезиальных кальцитов в морской воде кинетикой, стехиометрической насыщенностью, термодинамическим равновесием или, в случае биогенной их природы, фактором жизнедеятельности, можно считать, что температура и концентрация CO_3^{2-} играют важную роль, определяя содержание Mg в морских осадках. Позднее мы вернемся к обсуждению этих вопросов.

Параметры элементарной ячейки биогенных и неорганических синтезированных фаз

В биогенных магнезиальных кальцитах, близких по концентрации магния, обычно обнаруживаются неоднородности в распределении элементов, а также различия в форме кристаллов и геометрии элементарных ячеек. Такие изменчивые биогенные магнезиальные кальциты можно сопоставлять с синтетическими фазами (как со стандартами), получаемыми в равновесных условиях температуры и давления выше кальцит-доломитового сольвуса.

Магнезиальные кальциты синтезировались также осаждением из растворов и гелей в метастабильных комнатных условиях давления и температуры. У этих фаз по сравнению с равновесными высокотемпературными и высокобарическими фазами проявляются неоднородные вариации параметров элементарной ячейки в зависимости от содержания $MgCO_3$.

Высокотемпературные синтезированные фазы. *Методика синтеза.* Магнезиальные кальциты с содержанием $MgCO_3$ до 25 мол.% синтезировались в бомбах рядом исследователей [395, 343, 81]. Голдсмит и др. [349] также осуществили синтез неупорядоченных магнезиальных кальцитов, содержащих до 42,5 мол.% $MgCO_3$, в бомбах с внутренним нагревом. В этой работе предпринимались попытки синтеза магнезиальных кальцитов с еще большей долей $MgCO_3$, однако при этом кристаллизовались фазы с признаками катионного упорядочения (хотя и слабого) доломитового типа, о чем свидетельствовало появление дифракционных пиков $10\bar{1}1$, $01\bar{1}5$ и $02\bar{2}1$.

Бишофф и др. [81] провели синтез на прессе типа поршень — цилиндр. В фазах с содержанием $MgCO_3$ более 20 мол.% наблюдалось уширение дифракционных пиков, вероятно обусловленное негомогенностью, соответствующей, по-видимому, первым молекулярным процентам $MgCO_3$.

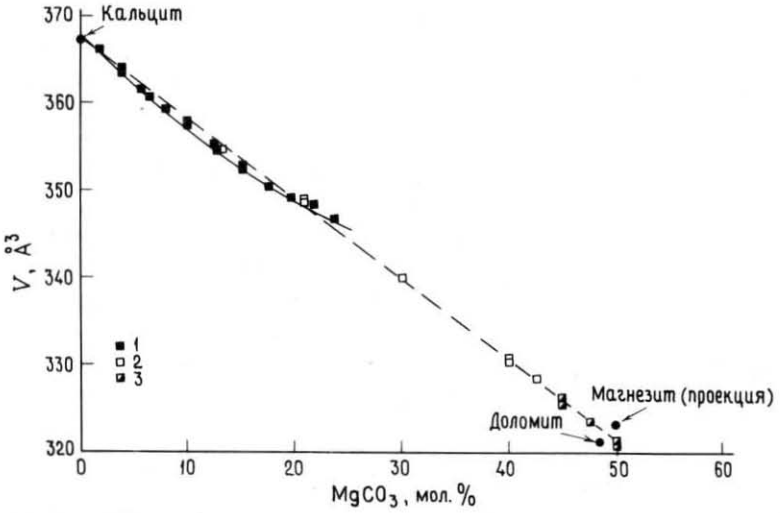


Рис. 7. Зависимость объема элементарной ячейки синтетических магнезиальных кальцитов от содержания $MgCO_3$. Сплошная линия отвечает этой зависимости по регрессионному уравнению, приведенному в тексте. Пунктирная линия соединяет величины кальцита и наименее упорядоченного доломита [349]. Использованные данные: *1* — [81] и результаты настоящего исследования; *2* — [340]; *3* — [349], но фазы с признаками надструктурных доломитовых отражений на дифрактограммах.

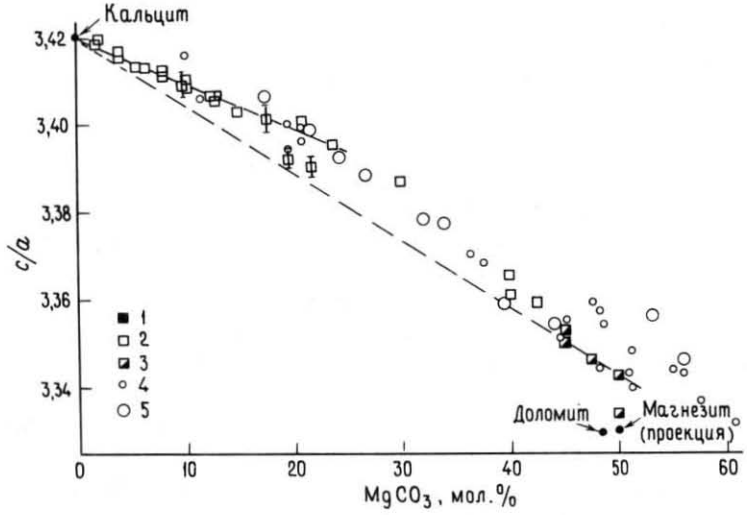


Рис. 8. Зависимость отношения параметров элементарной ячейки *c/a* от содержания $MgCO_3$ в синтетических магнезиальных кальцитах. Кривые как на рис. 7. Использованные данные: *1—3* — те же, что на рис. 7; *4* — [333]; *5* — [259].

Наконец, гомогенные магнезиальные кальциты были получены в экспериментах по выявлению кальцит-доломитового сольвуса [364, 346]. Этот же сольвус исследовался с помощью бомб и пресса типа поршень — цилиндр [347] (гл. 2).

Параметры элементарной ячейки. Состав биогенных и неорганических магнезиальных кальцитов обычно оценивается сравнением избранных дифракционных пиков с опубликованными эталонными кривыми, число которых не менее пяти [596]. Вероятно, наиболее широко используются эталонные кривые Голдсмита и его сотрудников [343, 349]. Однако они построены по немногим образцам синтетических магнезиальных кальцитов, состав которых лишь отчасти отвечает интервалу магнезиальности (0—30 мол.% $MgCO_3$) биогенных фаз. В опытах по синтезу магнезиальных кальцитов при высоких давлениях и температурах [395, 349, 81] были получены воспроизводимые результаты с небольшим расхождением в значениях параметров элементарной ячейки в зависимости от концентраций $MgCO_3$. Эти работы предоставили исследователям самосогласованный однородный стандарт, с которым можно сопоставлять биогенные, неорганические и метастабильные синтетические магнезиальные кальциты. На рис. 7 и 8 показана зависимость объема элементарной ячейки (V) и величины отношения c/a от концентрации $MgCO_3$ [81]. Здесь же приведены результаты работы Голдсмита и др. [349] (определения синтетических фаз см. в табл. 2). Величины V и c/a всех синтетических магнезиальных кальцитов располагаются на диаграммах близко к единой плавной кривой; исключение составляют два состава с концентрацией $MgCO_3$ 19,7 и 21,8 мол.% (рис. 8). Как уже отмечалось, Бишоффу и др. [81] не удалось получить закалкой гомогенной фазы с содержанием $MgCO_3$ около 20 мол.%. Предполагается, что отклонение от линейной зависимости в величинах c/a обусловлено негомогенностью фаз. В настоящее время производится проверка этого предположения с использованием электронной микроскопии.

Регрессионная зависимость параметров элементарной ячейки от состава с учетом наименьших квадратичных отклонений имеет следующий вид:

$$V = 368{,}1 - 122\,X + 131\,X^2,\ a = 4{,}9906 - 0{,}50\,X + 0{,}56\,X^2,$$

$$c = 17{,}069 - 2{,}27\,X + 2{,}1\,X^2,\ c/a = 3{,}420 - 0{,}118\,X + 0{,}05\,X^2,$$

где X — молярная доля $MgCO_3$ в карбонате [81].

Приведенные кривые не следует использовать за пределами синтезированных составов. Что же касается этого интервала составов,

Таблица 2. Размеры элементарной ячейки синтетических кальцитов различной магнезиальности

Образец	$MgCO_3$, мол.% $\sigma < 0{,}1$	V, Å^3	a, Å	c, Å	c/a
Кальцит (стандарт NBS)	0	367,78	4,989	17,062	3,4199
8B	1,8	366,02(9)	4,9820(6)	17,028(4)	3,418(1)
8A	1,9	366,1(1)	4,982(1)	17,031(4)	3,419(1)
9A	3,9	363,3(1)	4,9720(7)	16,984(4)	3,416(1)
9B	3,9	363,86(7)	4,9731(5)	16,988(3)	3,4160(9)
9C	3,9	363,74(9)	4,9730(6)	16,984(4)	3,415(1)
10A	5,7	361,60(7)	4,9641(4)	16,944(3)	3,4133(9)
10B	5,7	361,64(7)	4,9642(4)	16,945(3)	3,4134(9)
6A	6,4	360,7(1)	4,9599(7)	16,929(5)	3,413(1)
11A	8,0	359,31(7)	4,9544(4)	16,903(2)	3,4117(7)
11C	8,0	359,32(9)	4,9554(6)	16,897(3)	3,410(1)
17B	9,9	357,1(1)	4,9442(8)	16,866(5)	3,409(2)
19C	12,5	355,47(8)	4,9392(5)	16,825(3)	3,406(1)
19E	12,5	354,75(7)	4,9361(5)	16,813(3)	3,406(1)
7A	13,0	354,3(1)	4,9336(7)	16,806(5)	3,406(1)
7C	13,0	354,87(7)	4,9369(5)	16,813(3)	3,4056(9)
7D	13,2	354,4(1)	4,9348(6)	16,805(4)	3,405(1)
16A	15,0	352,49(8)	4,9270(6)	16,767(3)	3,403(1)
16B	15,0	352,82(7)	4,9288(5)	16,771(3)	3,403(1)
12	17,6	350,2(2)	4,918(2)	16,724(8)	3,401(3)
14	19,7	349,3(2)	4,918(1)	16,680(7)	3,392(2)
13	21,8	348,4(2)	4,914(1)	16,658(6)	3,390(2)
15	23,8	346,81(9)	4,9044(7)	16,649(3)	3,395(1)

то они хорошо согласуются с результатами работ Голдсмита и др. [349] и Харкера и Таттла [395] и должны использоваться вместо прежней кривой Голдсмита и Графа [343]. Сходимость результатов следует подчеркнуть с особым удовлетворением, поскольку синтез в трех работах производился при весьма различных условиях.

Из рис. 7 видно, что экспериментально определенные объемы элементарной ячейки магнезиальных кальцитов отклоняются от идеального объема смесей в интервале 0—20 мол.% $MgCO_3$ в сторону меньших значений. При 20 мол.% эта кривая фактического объема пересекает прямую линию, соединяющую конечные члены серии, и фактические величины объема становятся больше теоретических. Такие соотношения, возможно, свидетельствуют о предполагаемых Ньютоном и Вудом [643] для этого параметра сигмовидных вариациях, что становится особенно заметным с привлечением данных Голдсмита и др. [349] о составах с концентрациями $MgCO_3$

более 20 мол.%. Однако в отличие от предположения Ньютона и Вуда о занижении фактического объема элементарной ячейки маломагнезиального кальцита у немногих составов он в действительности проявляется достаточно широко. Следовательно, для его объяснения непригодны и предложенные этими авторами механизмы заселения позиций. Отсутствие на рентгенограммах рефлексов $10\bar{1}1$, 0115 и 0221 исключает возможность проявления катионного упорядочения доломитового типа. Однако наиболее низкие значения объема элементарной ячейки связаны с упорядочением ближнего порядка, которое трудно установить по рентгенограммам.

Межплоскостное расстояние $10\bar{1}4$ почти линейно изменяется в интервале магнезиальности от чистого кальцита до примерно 20 мол.% $MgCO_3$. Этот тренд отвечает прямой линии от кальцита до разупорядоченного доломита или магнезита. При 20 мол.% $MgCO_3$ величина $10\bar{1}4$ также приобретает положительное значение по отношению к упомянутой прямой. Наконец, изменения в поведении *a*, *c* и *V* наблюдаются в составах с ~20 мол.% $MgCO_3$. Эти эффекты можно было бы приписать небольшим негомогенностям, проявляющимся в этом интервале составов. Однако соответствие этих данных с определениями Голдсмита и др. [349] свидетельствует о том, что механизм заселения позиций должен быть иным (см. обсуждение в гл. 1).

Фазы, синтезированные при низких температурах. Синтез метастабильных магнезиальных кальцитов проводился с целью достичь понимания процессов образования скелетных частей организмов или неорганического цемента. Осадки магнезиального кальцита получали из морской воды или подобных ей растворов, а также посредством диффузии морской воды сквозь гели. По сравнению с фазами, синтезированными при высоких давлениях и температурах, в продуктах низкотемпературных опытов параметры элементарной ячейки плохо коррелировались с концентрацией $MgCO_3$ (в мол.%). Кроме того, результаты этих экспериментов обычно невоспроизводимы.

Посредством смешивания растворов хлоридов Ca и Mg, карбоната и бикарбоната натрия осаждались магнезиальные кальциты с содержанием $MgCO_3$ от 0 до ~60 мол.% [259, 333, 228]. Состав этих фаз обычно невоспроизводим (рис. 8). Ни Эренбург [259], ни Гловер и Сиппел [333] не обнаружили никаких признаков катионного упорядочения доломитового типа в осадках с концентрациями Ca и Mg, отвечающими доломиту.

Китано и Канамори [485] осадили магнезиальные кальциты с содержанием $MgCO_3$ от 4 до 14 мол.% из растворов, сходных с от-

меченными выше, но с добавками натровых или кислых солей различных органических кислот. Величина межплоскостного расстояния $10\bar{1}4$ в полученных осадках грубо линейно коррелировалась с интерполяцией этого параметра от кальцита до магнезита, но и в этом случае воспроизводимость опытов была плохой.

Осадки магнезиального кальцита получали при низких температурах и давлениях также посредством диффузии растворов солей Ca и Mg, а также бикарбоната натрия сквозь гели кремнезема [577]. Для осаждения магнезиального кальцита из морской воды при 23—25 °C использовали пары карбоната аммония или это соединение, получаемое в процессе производства ферментов [888]. Магнезиальность образующихся при этом фаз колебалась от 3 до 32 мол.% $MgCO_3$.

Биогенные материалы. В литературе можно найти множество работ, посвященных изучению параметров элементарной ячейки и межплоскостных расстояний биогенных магнезиальных кальцитов. В большинстве случаев содержание $MgCO_3$ устанавливалось рентгеновскими методами без контроля какими-либо другими способами. Нередко содержания $MgCO_3$ определялись по устаревшей кривой Голдсмита и Графа [343, 344], которые отличались на величину до 5 мол.% от более правильных значений, полученных по кривым позднейших опытов [395, 349, 81].

Множество организмов и их скелетов были изучены Чейвом [172, 173], Голдсмитом и др. [350], Бишоффом и др. [81]. Относительно специализированным, но широким исследованиям подверглись иглокожие [952] и водоросли [596]. Мы не будем детально обсуждать результаты изучения отдельных видов организмов, а остановимся на данных Бишоффа и др. [81], полученных методами рентгенодифрактометрии и атомной абсорбции и представительных для оценки общих особенностей биогенных магнезиальных кальцитов.

По величине параметров элементарной ячейки биогенные магнезиальные кальциты обычно отличаются от синтетических продуктов того же валового состава. Кроме того, многие биогенные материалы часто плохо окристаллизованы или гетерогенны по составу. На рис. 9 и 10 (см. также табл. 3) показана зависимость параметров ячейки от содержания $MgCO_3$, определенного атомно-абсорбционным методом. Объем элементарной ячейки биогенных фаз обычно несколько больше, чем у синтетических продуктов того же состава. Такие же соотношения наблюдаются и в величинах c/a при сравнении биогенных и синтетических фаз. Эти расхождения различны для разных видов организмов. В частности, у некоторых

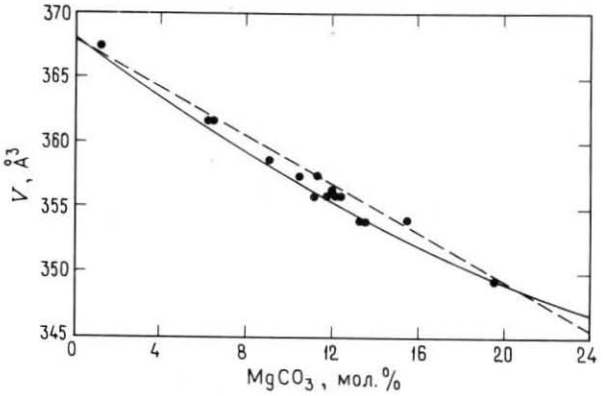


Рис. 9. Зависимость объема элементарной ячейки от содержания $MgCO_3$ в биогенных магнезиальных кальцитах. Кривые как на рис. 7.

биогенных фаз, например в скелетах ракообразных [*Diadema antillarum* (верхушка шипов), *Lithothamnium* sp. и *Amphiroa* sp.) величина отношения *c/a* значительно больше, чем в тренде синтетических фаз. В этих случаях рентгеновским сканированием контролировалось отсутствие отражений, свидетельствующих о катионном упорядочении доломитового типа. В общем при использовании любых эталонных кривых для определения содержания $MgCO_3$ в биогенном магнезиальном кальците по параметрам ячейки или межплоскостным расстояниям возможны ошибки порядка более 5 мол.% $MgCO_3$.

Для водорослей *Amphiroa* sp. и *Lithothamnium* sp. отмечалось уширение дифракционных пиков, что обычно обусловлено чрезвы-

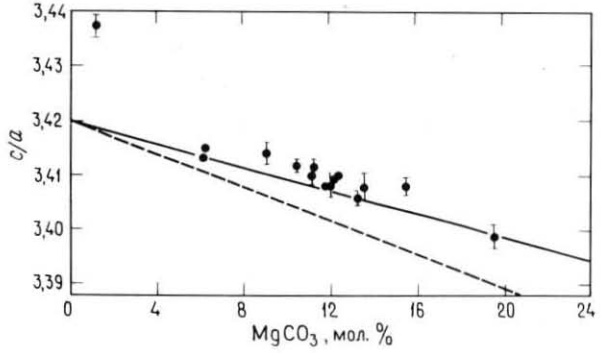


Рис. 10. Зависимость отношения параметров элементарной ячейки *c/a* от содержания $MgCO_3$ в биогенных магнезиальных кальцитах. Кривые как на рис. 8.

Таблица 3. Размеры элементарной ячейки биогенных кальцитов различной магнезиальности

Образец	$MgCO_3$, мол.% $\sigma < 0,1$	V, Å^3	a, Å	c, Å	c/a
Ракообразные	1,2	367,4(1)	4,979(1)	17,111(6)	3,437(2)
Diadema antillarum (иголка, образец 1)	6,2	361,67(6)	4,9646(3)	16,944(3)	3,4130(8)
Lytechinus variegatus (иголка, образец 1)	6,5	361,6(1)	4,9635(6)	16,950(4)	3,415(1)
Diadema antillarum (кончик иголки, образец 1)	9,1	358,6(1)	4,949(1)	16,904(6)	3,416(2)
Tripneustes esculentis (панцирь)	10,5	357,4(1)	4,9460(8)	16,869(4)	3,411(1)
Lytechinus variegatus (панцирь, образец 2)	11,2	356,6(9)	4,9425(9)	16,854(6)	3,410(2)
Lytechinus variegatus (зубы, образец 1)	11,3	357,4(1)	4,9461(6)	16,871(4)	3,411(1)
Diadema antillarum (панцирь, образец 1)	11,8	355,74(8)	4,9398(6)	16,834(4)	3,408(1)
Lytechinus variegatus (панцирь, образец 1)	12,0	356,2(1)	4,9421(8)	16,840(5)	3,408(2)
Diadema antillarum (панцирь, образец 2)	12,2	355,71(9)	4,9392(6)	16,837(3)	3,409(1)
Homotrema rubrim	12,4	355,99(6)	4,9397(4)	16,846(2)	3,4101(7)
Echinometma lucanter (зубы)	13,3	353,94(8)	4,9323(5)	16,800(4)	3,406(1)
Echinometra lucanter (панцирь)	13,6	353,9(1)	4,9312(8)	16,803(5)	3,408(2)
Lithothamnium sp.	15,5	354,1(1)	4,9317(8)	16,809(4)	3,408(1)
Amphiroa sp.	19,5	349,3(1)	4,9139(8)	16,704(5)	3,399(2)

чайной мелкозернистостью материала, плохой его окристаллизованностью или негомогенностью химического состава. При электронном микрозондировании таких образцов выявлены домены (~ 10 мкм), в которых содержание $MgCO_3$ было на 10 мол.% больше, чем в окружающей массе. Очевидно, что домены и обусловливают резкую асимметрию дифракционных пиков *Lithothamnium* sp. (ср. с [596]).

В процессе более ранних микрозондовых исследований коралловых водорослей и иглокожих также были установлены небольшие домены (20—40 мкм) с пониженной или повышенной концентрацией Mg в веществе скелетов, гомогенном по остальным признакам [610, 611, 795]. Повышенное содержание Mg во многих скелетах во-

дорослей не фиксируется на рентгенограммах, что обусловлено присутствием высокомагнезиальных доменов [350, 596] или включений брусита [795, 954]. В настоящем исследовании такие высокомагнезиальные домены с размерами, определимыми микрозондированием, были установлены только у *Amphiroa* sp. и *Lithothamnium* sp. Нельзя, однако, исключать возможности присутствия доменов меньших размеров. О'Нейлл [656] предположил, что в карбонатной фазе морского ежа *Echinaster spinulosis* концентрация Mg изменяется в масштабе кристаллитов размером 1300—3600 Å, тогда как Блейк и Пикор [84] показали для морской лилии *Neocrinous blakei* гомогенность состава в пределах 200 Å. Моберли [611] предполагал, что домены брусита в коралловых водорослях имеют размеры менее микрона.

При изучении биогенных магнезиальных кальцитов в отдельных скелетах методом атомной абсорбции были установлены более крупные неоднородности. Так, содержание $MgCO_3$ в иглах и зубах *Lytechinus variegatus* составляет соответственно 6,5 и 11,3 мол.%. Такие же вариации магнезиальности обнаружены у *Diadema antillarum* (в мол.%): панцири — 11,8; иглы — 6,2; верхушечные шипы — 9,1. Различие в содержаниях Mg в панцирях и иглах, а также в пределах самих игл отмечалось для многих морских иглокожих [173, 922]. В настоящей работе выявились небольшие вариации в составе панцирей двух видов — *Lytechinus variegatus* и *Diadema antillarum* (табл. 3). В панцире первой формы по двенадцати дифрактограммам установлены вариации $MgCO_3$ в 3,4 мол.%.

Искажение или увеличение размеров элементарной ячейки может быть обусловлено изоморфными примесями крупных ионов. Электронным микрозондированием были определены K, Ba, Mn, Fe, Na, S и Sr, однако лишь Sr, Na и S были установлены в количествах, превышающих первые доли на миллион. Увеличение объема ячейки, связанное с замещением в решетке кальция стронцием, можно оценить сравнением объемов ячеек стронцианита и арагонита. При таком подходе вхождением Sr можно объяснить лишь 5—50% расхождений между фактически наблюдающимися объемами ячеек биогенных и синтетических магнезиальных кальцитов. К тому же вычисленные изменения объема должны быть меньше, если элементы-примеси будут вызывать только локальные искажения кристаллической структуры, как это было ранее установлено для силикатов [433].

Содержания Na и S составляли более 200 частей на 1 млн., однако при их оценке нельзя исключать присутствия даже после тщательной очистки примесей органического вещества и морской воды

(ср. с [84]). Если эти элементы все же входят в кристаллическую структуру, то они, очевидно, мало влияют на увеличение объема ячейки, поскольку последний не коррелируется с содержанием Na + + S + Sr.

Методом инфракрасной спектроскопии установлено наличие связей O—H в биогенных магнезиальных кальцитах, что более детально обсуждается ниже. Пока не известно, относятся ли эти связи к гидроксилам или к молекулам H_2O. Присутствие гидратированных ионов Mg^{2+} в решетке может увеличивать объем элементарной ячейки. С другой стороны, замещение групп CO_3^{2-} на OH^-, вероятно, должно уменьшать объем ячейки. Интенсивность полос поглощения, отвечающих связям O—H в инфракрасных спектрах, возрастает с увеличением магнезиальности биогенных фаз. Однако вариации объема элементарной ячейки не коррелируются с концентрациями магния.

Кристаллохимические исследования свидетельствуют о химической и структурной негомогенности биогенных фаз, которые также весьма различно участвуют в микроархитектуре скелетов организмов [941]. Такие факторы влиять на растворимость и должны учитываться при интерпретации данных по ее определению и в моделях твердых растворов скелетных магнезиальных кальцитов.

Растворимость и поведение в твердых растворах

Знание растворимости полиморфных модификаций карбоната кальция — кальцита и арагонита, а также магнезиальных кальцитов, членов твердого раствора $CaCO_3 - MgCO_3$, имеет важное значение для понимания поведения этих минералов в природных системах. Поведение кальцита и арагонита в процессах осаждения и растворения хорошо изучено (гл. 7), и соответственно известны их растворимости при температуре и давлении земной поверхности. Во многих работах приведены также величины равновесного произведения растворимости для магнезиальных кальцитов [177, 176, 522, 786, 973, 696, 68, 613, 942, 986, 945, 622; Гаррелс, Уолласт и Кониг, неопубликованные данные, 1977]. В большинстве экспериментальных исследований производилось растворение биогенных магнезиальных кальцитов в дистиллированных водных растворах, находящихся в равновесии с фиксированным P_{CO_2}, а также в искусственных растворах системы $Ca - Mg - HCO_3$ и в морской воде. Помимо изучения процессов растворения в статических условиях предпринимались попытки использования приборов с динамическим режимом растворов, а также изучения обменных реакций Ca – Mg и процессов осаждения.

На рис. 11 приведены многочисленные определения растворимости магнезиальных кальцитов, полученные рядом исследователей. Растворимость здесь выражается в виде стехиометрического произведения растворимости, $IAP_{Mg\text{-кальцита}} = a^{1-x} \cdot a^{x} \cdot a$, хотя использование этого выражения для оценки растворимости проблематично (см. ниже). Чтобы облегчить ссылки, в дальнейшем на диаграмме проведены кривые, отвечающие трем рядам данных. Наблюдаемый разброс фигуративных точек, несомненно, зависит от многих факторов, в том числе от особенностей использованных материалов, растворов, а также экспериментальной и аналитической техники. Кроме того, расхождения в результатах, полученных разными авторами, обусловлены использованием разных моделей для характеристики карбонатных водных систем. На рис. 11 и при дальнейшем обсуждении мы в основном использовали, если это только было возможно, пересчитанные экспериментальные данные на основе последней модели водной системы [695].

Помимо проблем, возникающих в результате различий процедур экспериментов, дискуссионный характер имеет и теоретическая интерпретация экспериментальных данных. В частности, опыты по растворению осложняются тем, что достижение равновесия в этом случае предотвращается инконгруэнтным характером процесса.

В попытке внести ясность в интерпретацию экспериментальных данных Торстенсон и Пламмер [879] пересмотрели теоретические критерии равновесия между бинарным твердым раствором и водной фазой. Хотя соотношения, выведенные этими авторами, представляются обоснованными, приложение их к экспериментальным данным Пламмера и Макензи [696] привело к многочисленным возражениям [70, 321, 519, 879]. Последние экспериментальные работы, специально предназначенные для проверки применения критериев равновесия, предложенных Торстенсоном и Пламмером для магнезиальных кальцитов, привели к противоречивым результатам [986, 941, 945].

В этом разделе рассматриваются экспериментальные работы по определению растворимости, теоретические аспекты интерпретации экспериментальных данных и возможное приложение различных моделей растворимости к магнезиальным кальцитам. Кроме того, здесь приводятся новые данные о калориметрических измерениях, а также обсуждается несколько подходов к получению фундаментальных термодинамических параметров магнезиальных кальцитов.

Растворимость магнезиального кальцита. *Опыты по растворению.* Как показано на рис. 11, определить растворимость магнезиального кальцита пытались многие исследователи. В трех наиболее

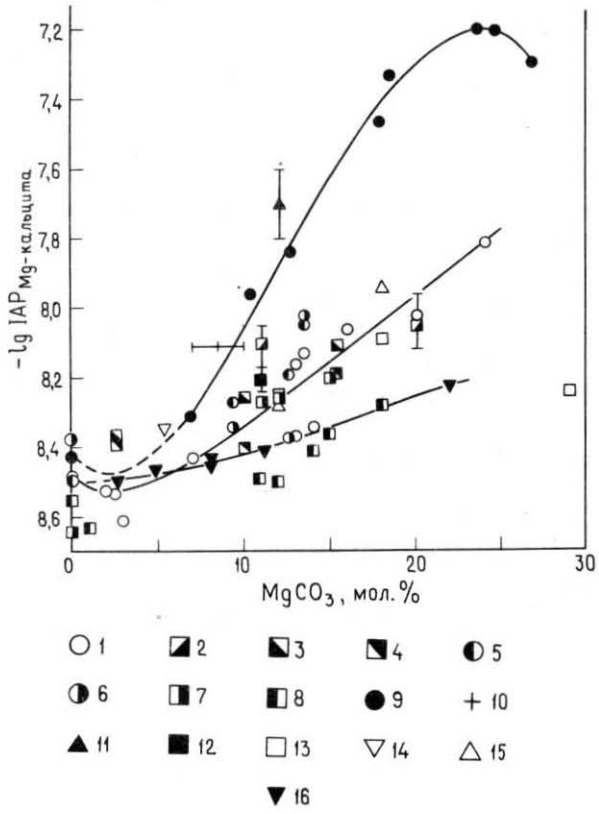


Рис. 11. Сводная диаграмма экспериментальных определений растворимости магнезиального кальцита. Во всех случаях растворимость выражена в величинах $IAP_{Mg\text{-кальцита}}$. Кривые сверху вниз отвечают: 1) данным Пламмера и Маккензи [696]; 2) общему тренду, полученному из опытов по растворению; 3) данным опытов по осаждению Макки и Морзе [622]. *1* — определения в различных биогенных материалах; дистиллированная вода при P_{CO_2} = 1 атм и 25 °С [177]. *2* — *Lytechinus* (11 мол.% $MgCO_3$) и *Amphiroa* (20 мол.% $MgCO_3$); морская вода при P_{CO_2} = $= 10^{-3,5}$ атм и 25 °С [176]. *3* — *Pinna* (2,5 мол.% $MgCO_3$), иглы *Lytechinus* (10 мол.% $MgCO_3$) и *Amphiroa* (15,4 мол.% $MgCO_3$); дистиллированная вода при $P_{CO_2} = 10^{-0,01}$ атм и 25 °С [786]. *4* — материалы те же, что в *3*; дистиллированная вода при $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм и 25 °С. *5* — различные биогенные материалы; динамическое растворение в морской воде при 30 °С [973]. *6* — материалы те же, что в *5*; динамическое взаимодействие с Ca^{++} — Mg^{++} — HCO_3-растворами при 30 °С [973]. *7* — различные биогенные материалы; морская вода при $P_{CO_2} = 10^{-0,01}$ атм и 25 °С [522]. *8* — материалы те же, что в *7*; дистиллированная вода при P_{CO_2} = $= 10^{-0,01}$ атм и 25 °С [522]. *9* — различные биогенные материалы; дистиллированная вода при P_{CO_2} = 1 атм и 25 °С ([696], пересмотрено в [879]). *10* — вычисленная по данным осаждения (на зародыше) магнезиального кальцита с ~8,5 мол.% $MgCO_3$ эквивалентная растворимость арагонита [75]. *11* — по данным обмена ионами Ca и Mg на чистых поверхностях кальцита [613]; *12* — *Sphaerechinus granularis*

полных исследованиях с точки зрения широких вариаций состава [177, 522, 696] производилось растворение биогенных фаз в дистиллированной воде, насыщенной по отношению к 0,97 атм CO_2. Таким образом, результаты этих трех исследований можно непосредственно сравнивать. В дальнейшем мы не будем касаться других многочисленных работ, в которых значения произведения равновесной растворимости отдельных магнезиальных кальцитов получались в различных условиях эксперимента, например с использованием морской воды.

Чейв и др. [177] ограничили свои измерения интервалом, в котором в процессе растворения происходило изменение pH. При этом величина pH оценивалась в бесконечном времени посредством экстраполяции зависимости этой величины от обратного квадратного корня из времени. Такие графические зависимости были эмпирически избраны в связи с тем, что для кальцита, арагонита и других простых карбонатных минералов они обычно приобретают линейный характер при бесконечном времени [322]. Чейв и др. [177] подтвердили, что в случае магнезиального кальцита получается лишь относительная растворимость, поскольку реакции его растворения необратимы и, следовательно, истинное равновесие не достигается.

Лэнд [522] определял растворимость скелетных карбонатов в системе, достигшей устойчивого состояния pH, посредством выявления концентраций растворенных Ca^{2+} и Mg^{2+}. В этом случае, очевидно, происходило конгруэнтное растворение магнезиального кальцита, поскольку молярное отношение Ca/Mg в растворе с устойчивым состоянием было таким же, как в твердой фазе.

Использовав это допущение, Бриккер, Пламмер и Макензи [696] детально изучили поведение магнезиальных кальцитов в процессе растворения. В ходе экспериментов непрерывно контролировались pH и концентрации Mg^{2+} и Ca^{2+}. В реакции растворения было

Продолжение подписи к рис. 11.

(11 мол.% $MgCO_3$); дистиллированная вода (обычная или с добавками Ca^{++} и Mg^{++}) при P_{CO_2} = 1 атм и 25 °C (по неопубликованным данным Гаррелса, Уолласта и Кёнига, 1977). *13* — *Tripneustes* (12 мол.% $MgCO_3$) и *Neogoniolithon* (18 мол.% $MgCO_3$); дистиллированная вода (обычная или с добавками фосфата) при P_{CO_2} = = 1 атм и 25 °C [942]. *14* — иглы *Sphaerechinus granularis* (5 мол.% $MgCO_3$); дистиллированная вода и растворы с добавками $CaCl_2$, $MgCl_2$ и $NaHCO_3$ при P_{CO_2} = 1 атм и 25 °C [986]. *15* — *Clypeaster* (12 мол.% $MgCO_3$) и *Goniolithon* (18 мол.% $MgCO_3$); дистиллированная вода с добавками $CaCl_2$ и $MgCl_2$ при $P_{CO_2} = 10^{-2,5}$ атм и 25 °C. *16* — хемогенное осаждение из искусственной морской воды с различным отношением Ca/Mg в опытах со свободнопадающей концентрацией раствора (замкнутая система) при 25 °C [622].

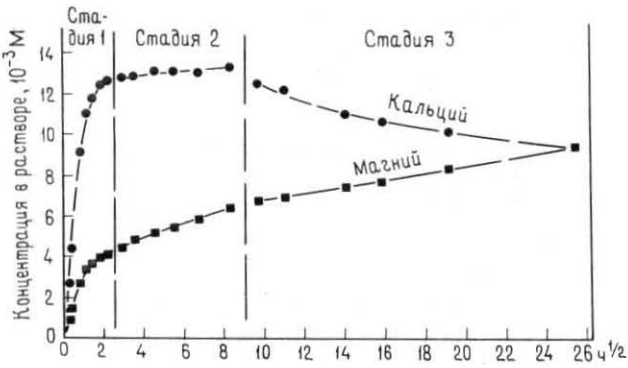


Рис. 12. Эволюция растворения Ca^{2+} и Mg^{2+} из скелета *Amphiroa rigida* в дистиллированной воде в равновесии с P_{CO_2} = 1 атм. Стадия 1 отвечает конгруэнтному растворению; отношение переходящих в раствор Ca^{2+} и Mg^{2+} остается фиксированным и равным наблюдаемому в твердой фазе. На стадии 2 реакция растворения становится инконгруэнтной. Растворение твердой фазы продолжается, но раствор пересыщается низкомагнезиальным кальцитом и начинается осаждение существенно известковой фазы. Конечный эффект заключается в уменьшении в растворе величины отношения Ca^{2+}/Mg^{2+}. На стадии 3 происходит массовое осаждение из раствора существенно кальциевой фазы, что приводит к уменьшению содержания Ca^{2+} в растворе [696].

установлено три стадии (рис. 12). На первой из них происходило конгруэнтное растворение, вероятно, наиболее реактивной фазы, присутствующей в исходно негомогенном скелетном магнезиальном кальците. Конгруэнтное растворение сменялось второй стадией, на которой растворение продолжалось, но на поверхностях зерен осаждался низкомагнезиальный кальцит. На этой стадии состав раствора был более чем в два раза пересыщен по отношению к чистому кальциту. На конечной третьей стадии, по мнению авторов, происходило осаждение существенно кальциевой фазы из валового раствора.

Интересно отметить, что конгруэнтный характер растворения на первой стадии сохраняется и в тех случаях, когда исходный водный раствор содержит растворенный Ca^{2+} или Mg^{2+} (рис. 13) [986].

Для экстраполяции экспериментальных данных важно разграничить конгруэнтное и инконгруэнтное растворение. Пламмер и Макензи так же, как и Чейв с соавторами, экстраполировали полученные ими величины pH в бесконечное время на диаграмме зависимости pH от обратного корня из времени, но использовали лишь результаты первой стадии конгруэнтного растворения. Они допустили, что такие экстраполированные величины pH отвечают равнове-

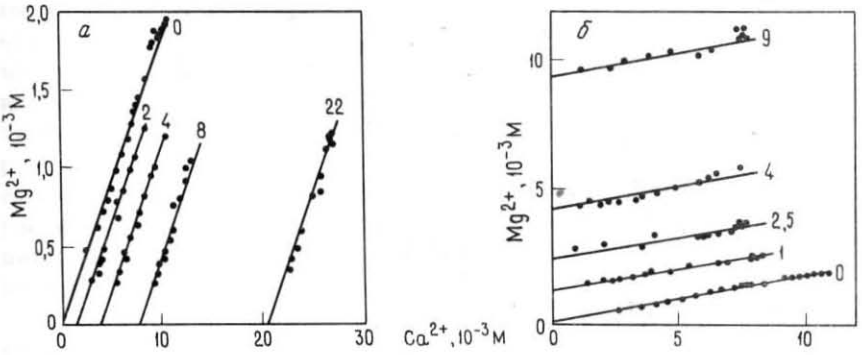


Рис. 13. Эволюция концентраций Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворах с исходными добавками $CaCl_2$ (*а*) и $MgCl_2$ (*б*) на стадии 1 растворения иголок *Sphaerechinus granularis* (5 мол.% $MgCO_3$). Наклоны линий точно соответствуют составу твердой фазы [986].

сию с исходным составом магнезиального кальцита. Эти величины pH затем использовались совместно с данными о концентрациях Ca^{2+} и Mg^{2+}, а также P_{CO_2} для вычисления растворимости в соответствии со следующими выражениями:

$$Ca_{1-x}Mg_xCO_3 = (1 - x)Ca^{2+} + xMg^{2+} + CO_3^{2-},$$

$$IAP_{\text{Mg-кальцита}} = a^{(1-x)}_{Ca^{2+}}\, a^{x}_{Mg^{2+}}\, a_{CO_3^{2-}}.$$

На рис. 14 показана зависимость конечных величин pH, полученных в трех обсуждающихся здесь работах, от содержания магния в карбонатах. Из рисунка видно, что имеет место значительный разброс цифр, за исключением низкомагнезиальных кальцитов. Примечательно, что в экспериментах Лэнда систематически получались наименьшие величины pH, соответствующие низкой растворимости, тогда как Пламмер и Макензи получали наибольшие величины этого параметра. Пламмер и Макензи предположили, что небольшие величины параметров, полученные в прежних исследованиях, фиксировали минимум растворимости, поскольку Лэнд использовал данные о pH устойчивого состояния, а экстраполированные значения pH Чейва и др. [177], видимо, включали данные инконгруэнтной реакции (стадия 2 Пламмера и Макензи, рис. 12). Кроме того, и Чейв с соавторами, и Лэнд определяли состав растворенных фаз валовым химическим анализом, полагая, что скелетный материал

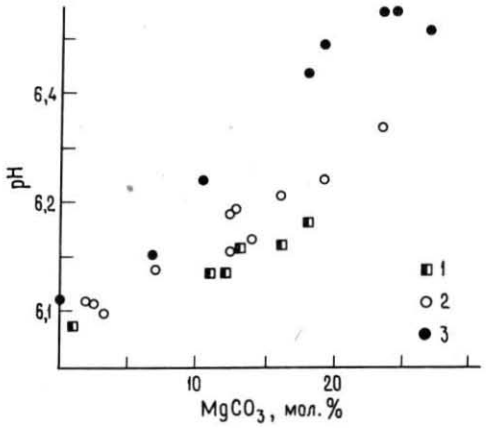


Рис. 14. Конечные значения pH, установленные при растворении магнезиальных кальцитов в дистиллированной воде, насыщенной углекислотой при P_{CO_2} = = 0,97 атм. *1* — устойчивое состояние [522]; *2, 3* — значения, экстраполированные в бесконечное время (*2* — [177], *3* — [696]).

был сложен одной фазой. В отличие от них Пламмер и Макензи использовали концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+}, высвобождающихся при конгруэнтном растворении, для вычисления состава растворенной фазы. Этот состав часто не соответствовал валовому составу исследуемого твердого вещества. Пламмер и Макензи показали, что при экстраполяции могут быть получены ложные значения pH в тех случаях, когда в скорость растворения значительный вклад вносят тонкие частицы. Хотя они использовали определенные фракции предварительно промытого осадка и невысокие отношения твердая фаза/раствор, не исключено, что тонкие частицы прилипали к поверхностям более крупных.

Чейв и Шмальц [176] отметили влияние на растворимость магнезиального кальцита размеров зерен и натяжений, возникающих при растирании проб. Влияние способа подготовки образцов и других условий эксперимента, например отношения твердой фазы к раствору, было недавно детально изучено Уолтером [941], а также Уолтером и Морзе [945] на примере двух образцов магнезиального кальцита с содержанием $MgCO_3$ 12 и 18 мол.%. В этих работах показано, что высокие величины растворимости, полученные Пламмером и Макензи, могли быть удвоенными в результате использования промытых водой проб и очень высокого отношения твердой фазы к раствору. После очистки посредством ультразвука и отжига

материала получаемые экстраполяции в бесконечном времени величины pH становятся одинаковыми независимо от условий эксперимента (отношение твердая фаза/раствор, исходная величина pH или отношение Mg/Ca в растворе). В этих опытах величины растворимости были в три раза меньше определенных ранее Пламмером и Макензи (рис. 11). Следует отметить, что Уолтер и Морзе в своих расчетах использовали содержание Mg в валовом твердом растворе. Результаты работы этих авторов позволяют также понять, почему Лэнд получил для отожженных образцов наинизшие величины pH (рис. 14).

Субмикронные размеры частиц и поверхностные свойства кристаллов с механическими напряжениями влияют не только на кинетические данные, используемые в экстраполяциях до равновесного или устойчивого состояния, но, как известно, существенно уменьшают стабильность твердых фаз. В настоящее время трудно оценить, в какой мере эти факторы контролируют вариации растворимости распространенных в природе магнезиальных кальцитов. Поэтому для оценки фундаментальных параметров, определяющих растворимость магнезиальных кальцитов, необходимо в опытах по растворению использовать либо синтетические, либо тщательно отожженные природные образцы. Для понимания поведения этих минералов в природных системах и отклонения от совершенных кристаллов следует более полно изучить распределение в них размеров зерен, удельную поверхность агрегатов, кристаллографические дефекты и гетерогенность состава в природных образцах (гл. 9).

Опыты по осаждению. Макки и Морзе [622] недавно опубликовали данные о растворимости нескольких образцов магнезиального кальцита, полученные в результате опытов по осаждению (рис. 11). В этих опытах на зародышах кальцита при постоянном pH, который регулировал постоянство состава раствора, были получены нарастания магнезиального кальцита [623]. Состав этих нарастаний был определен атомно-абсорбционной спектрофотометрией и по рентгеновским дифрактограммам. Содержание магния в нарастаниях изменялось лишь в зависимости от величины отношения Mg/Ca в растворе, что позволило предположить наличие *обменного равновесия* между составом нарастаний и раствором. Макки и Морзе [622] осадили затем магнезиально-кальцитовые нарастания на кальцитовых зародышах в закрытой системе со свободно изменяющимися составами таких же растворов, как и в опытах с постоянным pH [623]. Содержание магния в осадившейся фазе определялось, исходя из состава раствора и состава нарастаний магнезиального

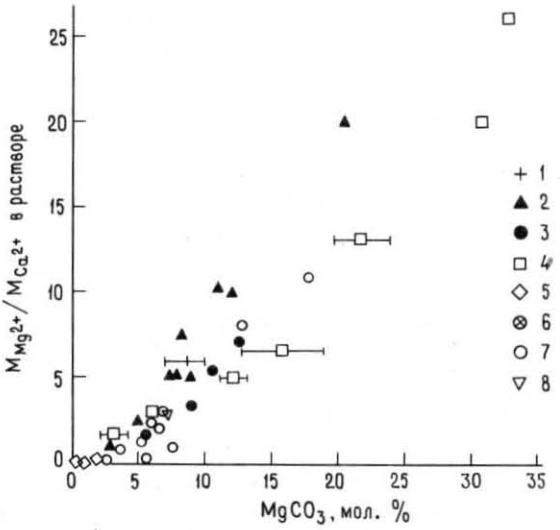


Рис. 15. Зависимость содержания $MgCO_3$ в осажденных магнезиальных кальцитах от молярного отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворе. *1, 2* — опыты при постоянном pH (*1* — [66], *2* — [623]); *3—7* — опыты с падающей концентрацией ионов в закрытой системе (*3* — [485], *4* — [333], *5* — [464], *6* — [577], *7* — [228]); *8* — состав магнезиального кальцита, осаждающегося в водной колонке оз. Манитоба, Канада [535].

кальцита в опытах с постоянным pH. Макки и Морзе полагают, что по данным экспериментов с переменным составом растворов может быть выведен состав растворов в устойчивом состоянии, что эти данные поддаются интерпретации с точки зрения термодинамического равновесия и что они могут быть использованы для вычисления $IAP_{Mg\text{-кальцита}}$. Полученные этими исследователями цифры свидетельствуют о не столь резком увеличении растворимости по мере возрастания содержания Mg по сравнению с данными опытов по растворению (рис. 11). Наиболее близки к величинам, полученным Макки и Морзе, результаты опытов Лэнда, которые, как уже отмечалось, вероятно, соответствуют системам, буферированным осаждением низкомагнезиального кальцита.

Данные опытов осаждения Макки и Морзе [623] сопоставлены на рис. 15 с аналогичными данными других исследований этого типа. Все исследователи, за исключением Макки и Морзе, а также Бернера [68], использовали растворы, состав которых изменялся в процессе осаждения, и лишь исходное отношение Mg/Ca было отмечено в большинстве случаев. Тем не менее из рисунка видно, что все опыты дают хорошо соответствующие друг другу величины.

Интерпретация экспериментальных данных. Расхождения между величинами растворимости, определяющимися в опытах по осаждению и растворению, пока не имеют объяснения. Макки и Морзе [623] полагают, что неорганически осажденные магнезиальные кальциты находились в метастабильном обменном равновесии с растворами. Не ясно, однако, каким образом интерпретировать величины растворимости, получаемые в опытах по растворению биогенных магнезиальных кальцитов. Величины pH устойчивого состояния, определенные Лэндом [522] и другими исследователями, наиболее вероятно отвечают системам, в которых растворение магнезиального кальцита буферировалось осаждением низкомагнезиального кальцита, поскольку, как это показано Пламмером и Макензи [696], растворение в этих случаях осуществляется в две или три стадии. Для исключения этой проблемы ряд исследователей [177, 696, 986, 941 и др.] экстраполировали исходные данные по растворению в бесконечное время. Лишь в двух работах [696, 986] учитывалась эволюция концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} посредством использования для экстраполяций данных только конгруэнтного растворения. Значение экстраполированных таким образом данных о растворении представляет предмет дискуссии. Как отмечалось выше, Пламмер и Макензи [696] полагали, что экстраполированные величины pH соответствуют раствору в условиях метастабильного термодинамического равновесия с растворяющимся магнезиальным кальцитом. По мнению Торстенсона и Пламмера [879], условия термодинамического равновесия нельзя рассчитать по данным опытов конгруэнтного растворения и что экстраполированные величины pH, полученные Пламмером и Макензи, а также другими исследователями, отражают состояние стехиометрического насыщения. В следующем разделе теоретически рассматриваются соотношения термодинамического равновесия и состояния стехиометрического насыщения, а затем в свете этих теоретических выкладок пересматриваются приведенные выше экспериментальные данные.

Теоретические положения. Теоретические критерии равновесия между минеральным твердым раствором и водной фазой были сформулированы Гиббсом [327]. Эти критерии использовались применительно к магнезиальным кальцитам в ряде статей [879, 987] и обсуждаются теперь здесь.

Термодинамическое равновесие. При строгом химическом равновесии твердого раствора с водной фазой химические потенциалы всех компонентов в твердой и водной фазах должны быть равны. В случае магнезиального кальцита это положение можно выразить следующими соотношениями, которые должны реализоваться

строго одновременно:

$$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-},\ K_{CaCO_3} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{a_{CaCO_3}}, \quad (1)$$

$$MgCO_3 = Mg^{2+} + CO_3^{2-},\ K_{MgCO_3} = \frac{a_{Mg^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{a_{MgCO_3}}, \quad (2)$$

где K_{CaCO_3} и K_{MgCO_3} — константы равновесия растворения чистого кальцита и чистого магнезита, а a_{CaCO_3} и a_{MgCO_3} — активности этих компонентов в твердом растворе, связанные с его составом соотношениями

$$a_{CaCO_3} = \lambda_{CaCO_3} \cdot (1 - x) \quad (3)$$

и

$$a_{MgCO_3} = \lambda_{MgCO_3} \cdot x, \quad (4)$$

где λ_{CaCO_3} и λ_{MgCO_3} — коэффициенты активности компонентов, а x — мольная доля $MgCO_3$. За исключением случая идеального твердого раствора, в котором коэффициенты активности λ_s равны 1 в пределах всего интервала составов, в неидеальных твердых растворах величина λ зависит от x.

Коэффициенты распределения Ca и Mg между твердой и водной фазами получаются комбинацией уравнений (1) и (2):

$$\frac{K_{MgCO_3}}{K_{CaCO_3}} = \frac{a_{Mg^{2+}} a_{CaCO_3}}{a_{Ca^{2+}} a_{MgCO_3}}. \quad (5)$$

Обычно коэффициент распределения D(x) дается уравнением

$$D(x) = \frac{\lambda_{MgCO_3} K_{MgCO_3} \gamma_{Ca^{2+}}}{\lambda_{CaCO_3} K_{CaCO_3} \gamma_{Mg^{2+}}} = \frac{m_{Mg^{2+}} (1 - x)}{m_{Ca^{2+}} x}, \quad (6)$$

где $\gamma_{Ca^{2+}}$ и $\gamma_{Mg^{2+}}$ — суммарные коэффициенты активности ионов, учитывающие эффекты комплексообразования, а $m_{Mg^{2+}}$ и $m_{Ca^{2+}}$ — *суммарные* моляльности. В условиях термодинамического равновесия при определенном отношении $a_{Mg^{2+}}/a_{Ca^{2+}}$ состав твердого раствора будет фиксированным. Это соотношение можно также рассматривать как выражение правила фаз, которое допускает лишь единственное данное значение состава твердого раствора в равновесии с данной водной фазой.

За исключением маловероятного случая, когда D(x) = 1, отношение Mg/Ca в растворе при равновесии отличается по величине от того же отношения в твердой фазе. Другими словами, подобно по-

чти всем твердым растворам, магнезиальные кальциты, реагируя на термодинамическое равновесие, должны растворяться инконгруэнтно при независимых вариациях активностей $MgCO_3$ и $CaCO_3$. Таким образом, если мы имеем исходный твердый раствор состава $Mg_{x_0}Ca_{(1-x_0)}CO_3$, соприкасающийся с водной фазой, и если эта система реагирует на равновесия, то состав конечного твердого раствора будет отличаться от изначального в зависимости от состава водной фазы. Эту реакцию можно представить в виде следующего уравнения *баланса масс*:

$$Mg_{x_0}Ca_{(1-x_0)}CO_3 \rightarrow aMg_xCa_{(1-x)}CO_3 + (x_0 - ax)Mg^{2+} + \\ + (1 - a - x_0 + ax)Ca^{2+} + (1 - a)CO_3^{2-}. \quad (7)$$

Этот параметр отвечает мольной фракции исходного количества карбоната, оставшейся после реакции, и связан с количествами магнезиального кальцита и воды, участвовавших в экспериментах. Таким образом, как и во всех других реакциях инконгруэнтного растворения, состав конечной системы при равновесии зависит от начальных количественных соотношений твердой фазы и объема использованного раствора.

Поведение слаборастворимых соединений, подобных магнезиальному кальциту, можно представить молярными долями растворенных соединений, введенными в равновесные соотношения и в уравнения баланса масс [987]. В случае нашей системы определяем

$$y = \frac{m_{Mg^{2+}}}{m_{Mg^{2+}} + m_{Ca^{2+}}}$$

и, следовательно,

$$(1 - y) = \frac{m_{Ca^{2+}}}{m_{Mg^{2+}} + m_{Ca^{2+}}}. \quad (8)$$

Тогда соотношения обменного равновесия по уравнению (6) приобретают вид

$$\frac{y}{1 - y} = D(x)\frac{x}{1 - x}. \quad (9)$$

В случае исходного водного раствора, в котором отсутствуют магний или кальций, баланс масс удобно свести к общему их балансу, в котором после установления равновесия изначальные количества твердого вещества либо растворяются, либо остаются в виде твердой фазы:

$$M_0 = M + A, \quad (10)$$

где M_0 и M — соответственно количества начального и конечного

магнезиального кальцита в молях, тогда как A — количества $MgCO_3$ и $CaCO_3$ в молях, растворенные в водной фазе.

Можно также записать баланс масс для отдельных карбонатов, например для магнезитов имеем

$$x_0M_0 = xM + yA. \tag{11}$$

Комбинируя уравнения (10) и (11), получаем

$$y = x_0\left(\frac{M_0}{A}\right) - \left(\frac{M_0 - A}{A}\right)x. \tag{12}$$

При равновесии уравнения (9) и (12) будут справедливы. Их можно представить графически на диаграмме x—y, где конечный состав системы дается пересечением линий, отвечающих уравнению баланса масс, и кривой теоретического равновесия. На этой диаграмме уравнению баланса масс соответствуют прямые линии, пересекающиеся с линией $x = y$ в точке с $x = x_0$ и с наклоном, равным $(M_0 - A)/A$. При вертикальном положении этой прямой линии фиксируется отсутствие растворения, а при горизонтальном — полное растворение твердой фазы.

На рис. 16 приведена качественная диаграмма рассматриваемого типа для магнезиальных кальцитов. Она построена на основании наиболее вероятных оценок термодинамических свойств магнезиальных кальцитов (см. кривую *3* на рис. 21), детальнее обсуждающихся в последнем разделе данной главы. Несмотря на некоторую неопределенность, эта диаграмма показывает, что теоретический конечный состав твердого вещества заметно меняется в зависимости от степени растворения или, другими словами, от исходного отношения твердого вещества к раствору. Для полной перекристаллизации исходной твердой фазы во всех случаях необходимо достижение истинного равновесия. Мы не будем здесь рассматривать маловероятный обмен ионами без перекристаллизации, т. е. в твердом состоянии. Даже если конечный состав твердого вещества был близок к исходному, то для достижения высокого отношения Mg/Ca, возникающего в водной фазе, необходима общая перекристаллизация исходной твердой фазы. Обратившись к рис. 16, видим, что в случае, когда система из воды и магнезиального кальцита, изначально содержащего 10 мол.% $MgCO_3$, реагирует по достижении равновесия, претерпевая растворение 5% исходного твердого вещества, в конечной твердой фазе присутствует лишь около 5 мол.% $MgCO_3$, а раствор приобретает состав $m_{Mg^{2+}}(m_{Mg^{2+}} + m_{Ca^{2+}}) = 0{,}77$, или отношение Mg/Ca становится $\sim 3{,}35$. Отме-

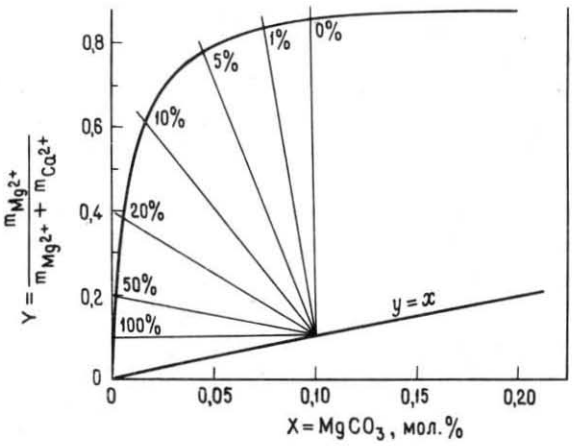


Рис. 16. Номограмма для определения конечного состава системы чистая вода — магнезиальный кальцит, в которой происходит реакция с достижением равновесия. Кривая представляет собой геометрическое место точек, фиксирующих обменные равновесия в соответствии с уравнением (9). Прямые линии, проведенные в соответствии с уравнением баланса масс (12), фиксируют растворение от 0 до 100. Пересечения этих прямых с кривой показывают конечное состояние системы по мере прогрессивного растворения магнезиального кальцита (в данном примере с исходным содержанием 10 мол.% $MgCO_3$). Процент растворения, а следовательно, и конечное состояние системы, зависит от исходного отношения твердой фазы к раствору.

тим, что такое высокое отношение Mg/Ca в конечном растворе суть комбинированный результат растворения 5% твердой фазы и перекристаллизации оставшегося твердого вещества с изменением содержания в нем $MgCO_3$ с 10 до 5 мол.%. В действительности *очень трудно, а может быть, и невозможно* достигнуть полной перекристаллизации исходного твердого раствора в лабораторных опытах при низких температурах и давлениях.

К сожалению, все приведенные выше соображения практически не учитывались при оценке фундаментальных свойств магнезиальных кальцитов по результатам опытов их растворения. Если не было достоверно установлено, что магнезиальный кальцит реагировал с изменением состава (перекристаллизовывался) в процессе растворения и при этом не удовлетворялись уравнения (9) и (12), то данные о растворении как при устойчивом состоянии, так и при их экстраполяции нельзя рассматривать в качестве свидетельства термодинамического равновесия. На эту проблему обратили внимание Торстенсон и Пламмер [879], которые подчеркнули, что исходное

конгруэнтное растворение магнезиальных кальцитов, установленное в опытах Пламмера и Макензи [696], свидетельствует о том, что твердые фазы не реагировали с изменением состава. Следовательно, экстраполяция данных конгруэнтной ступени реакции не позволяет получить сведений о растворах, которые можно использовать для вычислений термодинамического равновесия.

С такими же трудностями мы сталкиваемся и в реакциях осаждения из пересыщенных растворов [706]. Вследствие инконгруэнтного характера этой реакции отношение Mg^{2+} к Ca^{2+} в водном растворе непрерывно изменяется от начала и до конца осаждения, что также приводит к непрерывному изменению состава осадков. При истинном равновесии с твердым раствором в закрытой системе все осаждающиеся твердые фазы, за исключением самой последней, должны подвергаться перекристаллизации. Геологические процессы с участием магнезиальных кальцитов при низких температурах и давлениях, например диагенетические реакции, подвержены тем же самым ограничениям. Таким образом, следует детальнее обсудить поведение магнезиального кальцита в этих условиях.

Стехиометрическое насыщение. Торстенсон и Пламмер [879] обсудили критерий равновесия применительно к системе из водного раствора и твердой фазы, представленной однокомпонентным соединением или бинарным твердым раствором. Эти критерии рассмотрены для случаев, когда твердое вещество реагирует с фиксированным или с изменяющимся составом. Из-за кинетических ограничений твердая фаза может реагировать с сохранением фиксированного состава даже в тех случаях, когда она представляет некоторый член непрерывной серии твердых растворов. Торстенсон и Пламмер назвали равновесие между такими твердой и водной фазами стехиометрическим насыщением. Поскольку твердая фаза реагирует при фиксированном составе (т. е. конгруэнтно), химические потенциалы отдельных компонентов в разных фазах не могут быть равными. Твердая фаза в этом случае реагирует термодинамически как однокомпонентная. Вариантность этой системы уменьшается с 2 до 1, и, по Торстенсону и Пламмеру, равновесие ограничивается лишь $IAP_{\text{Mg-кальцита}} = K_{eq_{(x)}}$, где левая часть равенства — произведение активностей ионов $a^{(1-x)}_{Ca^{2+}} a^{x}_{Mg^{2+}} a_{Co_3^{2-}} b$ растворе (x — мольная доля $MgCO_3$ в магнезиальном кальците), а $K_{eq_{(x)}}$ — константа равновесия для твердой фазы, зависящая от состава (x) (вывод см. в работе [879]). Необходимо отметить, что приведенное выше равенство суть необходимое, но недостаточное условие термодинамического равновесия. В случае стехиометриче-

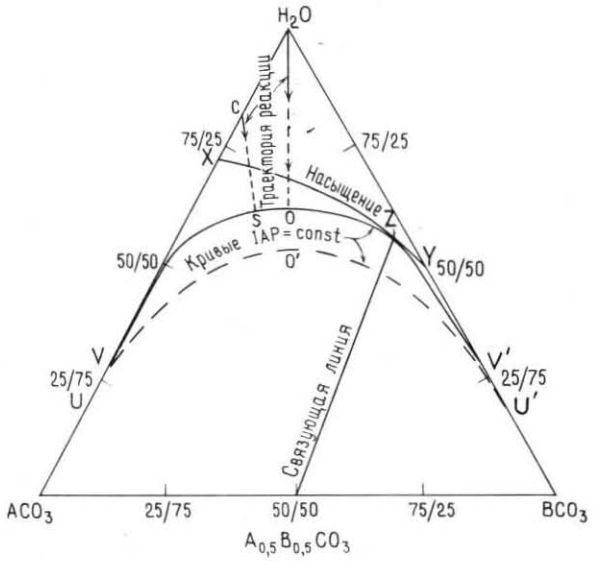


Рис. 17. Схема поведения твердых растворов (A, B)CO_3 при растворении в водной фазе, равновесной с P_{CO_2} = 1 атм ([321], с упрощениями). Для использования диаграммы определяются следующие константы диссоциации:

$$K_{ACO_3} = \frac{(A^{2+})(HCO_3^{1-})^2}{(ACO_3)(H_2O)(CO_2)} = 4{,}0 \cdot 10^4,$$

$$K_{BCO_3} = \frac{(B^{2+})(HCO_3^{1-})^2}{(BCO_3)(H_2O)(CO_2)} = 7{,}0 \cdot 10^7.$$

ского насыщения отношение Mg/Ca в растворе может свободно меняться. Таким образом, состояние стехиометрического насыщения можно отграничить от истинного термодинамического равновесия по свободной вариации отношения Mg/Ca в растворе при устойчивом состоянии. Как будет показано далее, это разграничение имеет важные следствия для определения фундаментальных термодинамических свойств твердого раствора.

На рис. 17 схематически показаны различия в поведении твердого раствора, реагирующего как монокомпонентная фаза и с изменением своего состава [321]. На этой диаграмме представлена система $ACO_3 - BCO_3 - H_2O - CO_2$ при фиксированном значении CO_2 в одну атмосферу. Кривая насыщения X—Y соответствует составам, в которых компоненты ACO_3 и BCO_3 твердого раствора находятся в равновесии с твердой фазой. Рассмотрим член твердого раствора

$A_{0,5}B_{0,5}CO_3$. Если твердое вещество реагирует с изменением состава, то состав водного раствора при термодинамическом равновесии $A_{0,5}B_{0,5}CO_3$ определяется точкой Z на пересечении связующей линии и кривой насыщения X – Y. Если, однако, твердая фаза $A_{0,5}B_{0,5}CO_3$ реагирует с сохранением своего состава, то водный раствор при стехиометрическом насыщении относительно твердой фазы не ограничивается каким-либо одним составом. Его составы располагаются тогда на кривой V – O – V′, отвечающей геометрическому месту точек составов раствора при стехиометрическом насыщении относительно фазы $A_{0,5}B_{0,5}CO_3$. Вдоль этой кривой $IAP_{Mg\text{-кальцита}}$, а следовательно, K_{eq} твердой фазы $A_{0,5}B_{0,5}CO_3$ фиксированного состава остаются постоянными. По Торстенсону и Пламмеру, точка Z, отвечающая составу раствора в равновесии с обсуждаемой твердой фазой, попадает на кривую V – O – V′. Следовательно, произведение активностей ионов и K_{eq} при термодинамическом равновесии можно получить по данным опытов, в которых достигнуто лишь стехиометрическое насыщение. Конгруэнтное растворение твердой фазы состава $A_{0,5}B_{0,5}CO_3$ должно сменяться на рис. 17 реакцией вдоль линии H_2O – O. Экстраполяция данных опытов по растворению в бесконечное время должна давать состав раствора при стехиометрическом насыщении, фиксирующийся точкой O на кривой V – O – V′, а следовательно, произведение активностей ионов и K_{eq} при термодинамическом равновесии.

Гаррелс и Уолласт [321] предложили способ проверки теории стехиометрического насыщения Торстенсона и Пламмера применительно к магнезиальным кальцитам. Обратившись к схематической диаграмме рис. 17, они предположили, что если гипотеза Торстенсона и Пламмера верна, то при конгруэнтном растворении фазы $A_{0,5}B_{0,5}CO_3$ в растворе с изначальными добавками ионов A^{2+} или B^{2+} реакция должна протекать по линии типа C – S. Составы раствора в точке C и точках O или Z будут различными, тогда как произведение активностей ионов для минерала $A_{0,5}B_{0,5}CO_3$ будет одинаковым во всех точках кривой V – O – V′. В случае магнезиальных кальцитов конгруэнтное растворение в растворе с добавками ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} должно приводить к составу раствора, отличающемуся от возникающего при конгруэнтном растворении магнезиального кальцита в чистой воде, однако произведение активности ионов в обоих случаях должно быть одинаковым. Фактически состав раствора, получаемый в результате экстраполяции данных о конгруэнтном растворении конкретных магнезиальных кальцитов в бесконечное время, должен давать одну и ту же величину произведения активностей ионов независимо от состава исходных растворов.

Экспериментальная проверка стехиометрического насыщения. Для проверки гипотезы, согласно которой реакция магнезиального кальцита определяется стехиометрическим насыщением, иглы ежа с содержанием 5 мол.% $MgCO_3$ подвергались растворению в водной фазе с добавками Ca^{2+} и Mg^{2+} [564, 986]. Магнезиальный кальцит растворялся конгруэнтно (рис. 13), и это свидетельствовало о контроле реакции стехиометрией растворяющейся фазы. Однако из рис. 18 видно, что при этом не было систематических вариаций $a_{Mg^{2+}}$ в зависимости от $a_{CO_3^{2-}}$, а также конкретных значений log IAP_{MgCO_3}, варьирующих от $-8{,}3$ до $-9{,}6$. С другой стороны, во всех опытах были получены совпадающие величины произведения $a_{Ca^{2+}}\ a_{CO_3^{2-}}$ (log $IAP_{CaCO_3} = -8{,}33$). В действительности произведение растворимости $CaCO_3$ было более постоянным в отличие от меняющегося стехиометрического произведения растворимости магнезиального кальцита. Таким образом, IAP_{CaCO_3} в этих экспериментах ведет себя одинаково независимо от исходного состава растворов, тогда как IAP_{MgCO_3} зависит от исходных концентраций Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе. Эти соотношения могут свидетельствовать о том, что $MgCO_3$ играет роль инертного компонента, введение которого увеличивает растворимость кальцита.

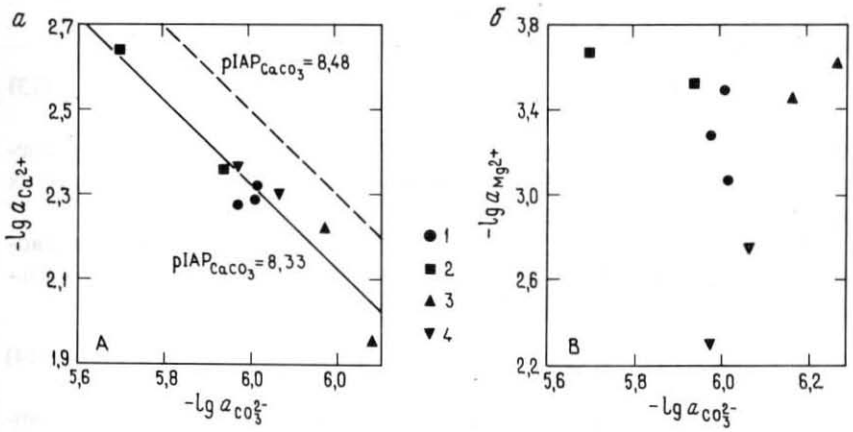


Рис. 18. Соотношение активностей карбонатного иона и кальция (*а*) и карбонатного иона и магния (*б*) по результатам экстраполяции данных о растворении иголок *Sphaerechinus granularis* (5 мол.% $MgCO_3$) в различных растворах, равновесных с $P_{CO_2} = 0{,}97$ атм (по неопубликованным данным Мариянса и Уолласта). *1* — чистая вода, 1, 2,5 и 5 г твердого/л; *2* — с добавкой $5 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-2}$ М $NaHCO_3$; *3* — с добавкой $2 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ М $CaCl_2$; *4* — с добавкой $2 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ М $MgCl_2$.

Несколько иные результаты были получены в сходных экспериментах [941, 944]. Уолтер [941] растворил два образца биогенных магнезиальных кальцитов (*Clypeaster* с 12 мол.% $MgCO_3$ и *Gonioluthon* с 18 мол.% $MgCO_3$) в двух растворах, различающихся по отношению Mg^{2+}/Ca^{2+}. При этом были получены значения $IAP_{Mg\text{-кальцита}}$, варьирующие для каждого образца менее чем на 5% независимо от состава исходного раствора. Соответствующие значения IAP_{CaCO_3} изменялись на 85%. Уолтер и Морзе провели тщательную подготовку этих образцов к анализу, используя очистку ультразвуком и отжиг. Возможно, именно этим объясняется некоторое несходство полученных ими результатов с данными предыдущего исследования [986]. В настоящее время затруднительно объяснить, почему предварительная обработка образцов так избирательно сказалась на поведении $MgCO_3$. Возможно, это связано с гомогенизацией состава твердого раствора или с дегидратацией.

В любом случае постоянные значения $IAP_{Mg\text{-кальцита}}$, полученные Уолтером и Морзе [945], соответствуют прогнозам теории стехиометрического насыщения и подтверждают возможность ее использования применительно к магнезиальным кальцитам.

Теоретическое выражение растворимости. Выбор наиболее правильного выражения растворимости магнезиального кальцита может основываться на результатах ряда работ [986, 941, 944]. Вероятно, наиболее часто этот параметр выражается через стехиометрическое произведение растворимости

$$IAP_{Mg\text{-кальцита}} = a^{1-x}_{Ca^{2+}} \cdot a^{x}_{Mg^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}. \qquad (13)$$

Именно таким способом выражалась растворимость в ряде исследований [696, 879, 622, 945]. Предложено также несколько других форм произведения растворимости.

Чейв и др. [177] предложили концепцию относительной растворимости магнезиального кальцита по отношению к чистому кальциту, согласно которой произведение активностей ионов

$$IAP_{CaCO_3} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} \qquad (14)$$

в растворе сопоставляется с константой равновесия растворения чистого кальцита. По мнению Торстенсона и Пламмера [879], «наиболее важный фактор, определяющий химизм магнезиальных кальцитов», — это произведение активностей IAP_{CaCO_3}. Данный параметр использовался в качестве показателя растворимости магнезиальных кальцитов рядом исследователей [988, 793].

Третий способ выражения растворимости был предложен Гресенсом [370, 371]. В соответствии с моделью Липмана [546] активности всех ионов, занимающих одну позицию в кристаллической решетке, даются выражением

$$K_{sat} = (a_{Ca^{2+}} + a_{Mg^{2+}}) \cdot a_{CO_3^{2-}}, \quad (15)$$

определяющим и «растворимость» магнезиальных кальцитов. Такую «растворимость» определяли Уолтер и Морзе [945], которые установили, что K_{sat} у магнезиального кальцита изменяется на 270—360% в зависимости от исходного состава раствора.

Если учесть способы подготовки образцов к анализу, то представляется наиболее правильным рассчитывать растворимость в виде величин $IAP_{Mg\text{-кальцита}}$. На рис. 19 показана зависимость растворимости магнезиальных кальцитов, вычисленной по этой величине, от их состава. Все учтенные здесь данные были получены при экспериментах по растворению, начинающихся с недосыщенных растворов, и поэтому не включают данные опытов с использованием морской воды. Как указывалось выше, в последней работе Уолтера и Морзе [945] предполагается, что величины $-\log IAP$, опре-

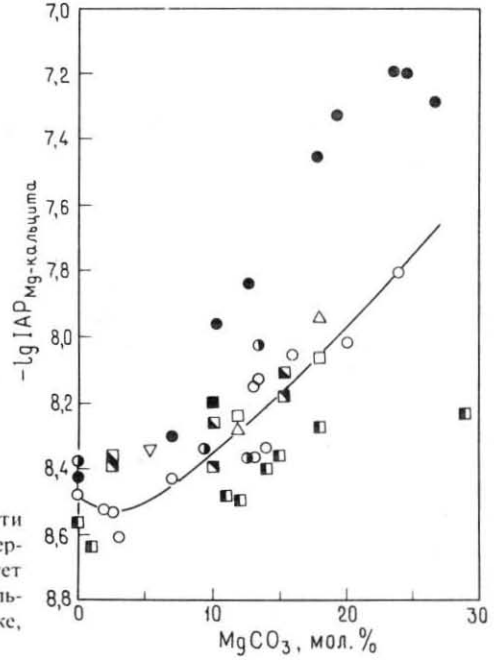


Рис. 19. Зависимость растворимости магнезиального кальцита от содержания $MgCO_3$. Кривая соответствует общему тренду по экспериментальным данным. Обозначения те же, что на рис. 11.

деленные Пламмером и Макензи [696], *вероятно, занижены*. В связи с этим фигуративные токи на диаграмме рис. 19, нанесенные по данным опытов Пламмера и Макензи, следует исключить при выведении общего тренда. Последний свидетельствует лишь об уменьшении величин $-\log$ IAP с понижением содержания $MgCO_3$, о чем позволяют судить материалы по растворимости *биогенных* магнезиальных кальцитов.

Оценка термодинамических свойств по результатам растворения магнезиального кальцита. Из предыдущих разделов очевидно, что имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по растворению магнезиального кальцита не вполне удовлетворительны для оценки термодинамических констант этого минерала. Тем не менее они были использованы рядом авторов для расчета свободной энергии образования магнезиальных кальцитов и коэффициентов активности компонентов в твердом растворе.

Используя уравнения (1) и (2), можно рассчитать кажущуюся активность каждого компонента в твердой фазе. Затем можно оценить степень насыщения твердого раствора по отношению к чистым конечным членам серии. Для дальнейших манипуляций с этими активностями необходимы гипотезы о природе устойчивого состояния и составе твердой фазы, участвующей в конечном стабильном или метастабильном равновесии. Как уже указывалось, Пламмер и Макензи [696] предположили, что экстраполяция данных по конгруэнтной стадии реакций растворения приводит к установлению следующего равновесия:

$$Mg_xCa_{(1-x)}CO_3 = xMg^{2+} + (1 - x)Ca^{2+} + CO_3^{2-}. \qquad (16)$$

По этому выражению можно рассчитать свободную энергию образования магнезиального кальцита $\Delta G_{f,\,ss}$, использовав величины свободной энергии образования растворенных веществ и расчетную «константу равновесия» реакции. С помощью этой величины Пламмер и Макензи оценили свободную энергию смешения магнезиально-кальцитового твердого раствора

$$\Delta G_{mix} = \Delta G_{f,\,ss} - x\Delta G_{f,\,\text{магнезита}} - (1 - x)\Delta G_{f,\,\text{кальцита}}. \qquad (17)$$

По уравнениям (1)—(4) были также вычислены коэффициенты активности компонентов твердой фазы. Величины свободной энергии смешения и коэффициентов активности $CaCO_3$ и $MgCO_3$ оказались необычно большими. Последнее можно отчасти объяснить вероятной переоценкой растворимости, полученной в результате принятой Пламмером и Макензи экстраполяции и способа оценки равновесия.

Исходя из концепции конгруэнтного растворения магнезиальных кальцитов без изменения состава, Торстенсон и Пламмер более строго использовали данные о растворимости. Они выявили следующие соотношения, допускающие расчет активностей компонентов при равновесии на основе принципа стехиометрического насыщения:

$$\log a_{CaCO_3} = -x\frac{\partial}{\partial x}(\log IAP_{\text{Mg-кальцита}}) + \log IAP_{\text{Mg-кальцита}} - \log K_{\text{кальцита}} \quad (18)$$

и

$$\log a_{MgCO_3} = -(1-x)\frac{\partial}{\partial x}(\log IAP_{\text{Mg-кальцита}}) + \log IAP_{\text{Mg-кальцита}} - \log K_{\text{магнезита}}. \quad (19)$$

Для оценки рассматриваемой функции с использованием приведенных выше соотношений необходим ряд величин $IAP_{\text{Mg-кальцита}}$ в пределах большого интервала составов. Торстенсон и Пламмер использовали в этих целях данные Пламмера и Макензи и получили ряд коэффициентов активности $CaCO_3$ и $MgCO_3$, величины коэффициентов активности $CaCO_3$ и $MgCO_3$ и величины коэффициентов распределения (по уравнению (6)). На рис. 20 изображены эти вычисленные активности и их коэффициенты. Высокие значения параметров, особенно a_{MgCO_3} и λ_{MgCO_3}, вызывали многочисленные воз-

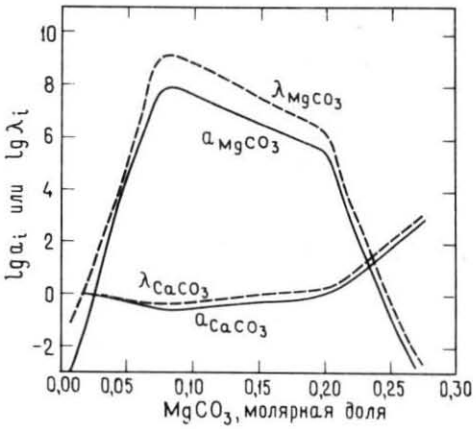


Рис. 20. Зависимость активностей и коэффициентов активности $CaCO_3$ и $MgCO_3$ от содержания $MgCO_3$ в магнезиальных кальцитах. Вычислены по экспериментальным данным Пламмера и Макензи [696] при условии, что экстраполированные значения растворимости отвечают состоянию стехиометрической насыщенности [879].

ражения [519, 321, 70, 880]. Кроме того, вычисленные Торстенсоном и Пламмером коэффициенты распределения показали, что осаждение магнезиального кальцита с содержанием 8 мол.% $MgCO_3$ в условиях термодинамического равновесия требует отношения $a_{Mg^{2+}}/a_{Ca^{2+}}$ в растворе порядка 10^{10}. Они пришли к выводу, что в природных водах роль наиболее важного фактора, определяющего химизм магнезиальных кальцитов, играет произведение активностей $a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$, а не отношение $a_{Mg^{2+}}/a_{Ca^{2+}}$ в водной фазе.

Необходимо отметить, что возможной недооценкой величин $-\log$ IAP в экспериментальных данных Пламмера и Макензи нельзя полностью объяснить необычно высокие значения активностей и их коэффициентов, отмеченные Торстенсоном и Пламмером. Как указывалось в предыдущем разделе, Уолтер [941], а также Уолтер и Морзе [945] повторно оценили растворимость нескольких биогенных магнезиальных кальцитов в опытах по их растворению, методически сходных с проведенными Пламмером и Макензи. Было установлено, что при более строгой подготовке образцов к анализу величины IAP уменьшаются в три раза по сравнению с определенными Пламмером и Макензи. Однако и при таком подходе рассчитанные активности компонентов оставались еще очень высокими. Например, для магнезиального кальцита с содержанием 15 мол.% $MgCO_3$ Уолтер [941] дает значение $\log a_{MgCO_3} = 4{,}09$, тогда как Торстенсон и Пламмер оценивают аналогичную величину в 6,65.

Столь высокие значения активностей компонентов интуитивно представляются нереалистическими. Тем не менее ясно, что любые данные IAP, приведенные на рис. 19 (все полученные в опытах по растворению биогенных образцов), должны давать близкие значения активностей. Вероятно, следует пересмотреть фундаментальный подход Торстенсона и Пламмера к интерпретации данных о растворении магнезиального кальцита. Подход этих авторов справедлив лишь в том случае, если магнезиальные кальциты действительно ведут себя подобно хорошо выраженным соединениям и конгруэнтно растворяются с приближением к равновесию. Эта гипотеза проблематична. При использовании растворов с добавками IAP_{CaCO_3} и IAP_{MgCO_3} вели себя различно в зависимости от состава водной фазы на начальной стадии конгруэнтного растворения [986].

Интересно сопоставить расчеты, полученные из опытов по растворению и осаждению [623]. Данные о растворимости, полученные Макки и Морзе [623], показаны на рис. 11. При условии что

осадки находились в термодинамическом равновесии с растворами, рассчитывались активности и коэффициенты активности компонентов $CaCO_3$ и $MgCO_3$. В отличие от величин, установленных в опытах по растворению, Макки и Морзе [623] получили значения log a_{MgCO_3} от $-0{,}356$ до $+0{,}921$ для интервала составов с содержанием от 1 до 20 мол.% $MgCO_3$.

Совершенно очевидно, что оценки растворимости, полученные экспериментально, колеблются в широких пределах (рис. 11), обусловливая в равной мере колебание вычисленных величин активности $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Расхождения в результатах отдельных работ могут быть вызваны различиями экспериментальных методик и разной природой исследуемого материала. Вероятно, бóльшую ясность в поведение природных фаз, как уже отмечалось в предыдущем разделе, могут внести исследования растворимости синтетических магнезиальных кальцитов. Кроме того, для понимания термодинамических свойств магнезиального кальцита, по-видимому, необходим иной, более фундаментальный подход, который обсуждается в последнем разделе этой главы.

Другие подходы к оценке свойств магнезиального кальцита. Еще одна возможность для определения свойств магнезиального кальцита заключается в оценке на основе теоретических или экспериментальных данных различных составляющих свободной энергии образования магнезиального кальцита. Даже если поведение этих соединений при растворении или осаждении в значительной мере определяется кинетическими факторами, знание ограничений равновесия имеет важнейшее значение, поскольку такие ограничения свидетельствуют о возможном пути развития системы. Кроме того, кинетика растворения и осаждения зависит от степени недосыщенности или пересыщенности, поэтому для самих исследований кинетики необходимо знание равновесных условий. В конечном счете системы с участием магнезиальных кальцитов обычно достигают метастабильного устойчивого состояния, отражающего равновесие между водной фазой и поверхностным слоем твердой фазы.

Ниже рассматриваются термодинамические свойства твердых растворов в соответствии с некоторыми их моделями. Более полное обсуждение и вывод используемых здесь выражений можно найти во многих руководствах [410, 208, 378, 855, 160].

Свойства твердого раствора. Свободная энергия образования твердого раствора $\Delta G_{f,\,ss}$ может быть разложена на составляющие, вносимые каждым компонентом в соответствии с его относительным количеством, и энергию, необходимую для смешения двух компонентов и образования твердого раствора (уравнение (17)).

Выражение свободной энергии смешения записывается классическим способом с использованием энтальпии и энтропии:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}. \quad (20)$$

На этой стадии исследования необходимо разграничить различные классы твердых растворов. По определению в *идеальном твердом растворе* коэффициенты активности компонентов равны некоторому значению из полного интервала концентраций и, следовательно, $a_i = x_i$. В термодинамическом смысле это означает, что энтальпия смешения равна нулю ($\Delta H_{mix} = 0$) и что компоненты случайно распределены в твердом растворе. В этом случае энтропия смешения гомогенной фазы пропорциональна общему числу возможных атомных конфигураций в твердой фазе. Для двухкомпонентного твердого раствора энтропия смешения определяется как

$$\Delta S_{mix} = -R\{x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)\}, \quad (21)$$

где R — газовая постоянная. Поскольку x неизбежно меньше единицы, энтропия смешения всегда положительна. Свободная энергия смешения, $\Delta G_{mix} = -T\Delta S_{mix}$, отрицательна, и идеальный твердый раствор, следовательно, более стабилен, чем смесь двух компонентов. Результаты экспериментов по растворению магнезиального кальцита и другие данные свидетельствуют, что этот минерал не может быть идеальным твердым раствором.

Отклонения от идеальности выражаются членами функций, которые обычно аппроксимируются раскрытиями Маклорена. Например, избыток свободной энергии смешения может быть записан в виде

$$\Delta G_{mix}^{xs} = A + Bx + Cx^2 + Dx^3, \quad (22)$$

где A, B, C и D — константы, а x — мольная доля некоторого компонента. Количество членов, включаемых в такое раскрытие, зависит от природы твердого раствора. Свойства симметричных растворов можно описать с использованием лишь трех членов, тогда как для асимметричных необходимо четыре члена или более.

Многие авторы при обсуждении магнезиальных кальцитов прибегали к упрощенной модели неидеального регулярного твердого раствора. В литературе этот термин трактуется различно, но мы употребляем его для обозначения твердого раствора, в котором сохраняется случайное распределение компонентов (гомогенного; $\Delta S_{mix}^{xs} = 0$), но энтальпия смешения, ΔH_{mix}, не равна нулю в отличие от идеального раствора. Для симметричного регулярного раствора энтальпию смешения можно описать первыми тремя члена-

ми раскрытия Маклорена, которое сокращается до выражения

$$\Delta H_{mix} = x(1 - x)W, \tag{23}$$

где W — параметр взаимодействия (детальный вывод см. в [876]).

Из определений химического потенциала и активности можно вывести следующее выражение коэффициентов активности в симметричных регулярных твердых растворах:

$$\ln \lambda_i = \frac{W}{RT}(1 - x_i)^2. \tag{24}$$

Модель симметричного регулярного твердого раствора применялась рядом авторов при изучении магнезиальных кальцитов, однако поведение последних, вероятно, более сложное, нежели предсказанное этой моделью. В частности, несоответствие магнезиальным кальцитам симметричной модели можно предполагать, исходя из асимметричного характера кальцит-доломитового сольвуса. Кроме того, прямые попытки интерпретировать экспериментальные данные в рамках модели симметричного регулярного раствора не дали положительных результатов. Например, для трех кривых растворимости, приведенных на рис. 11, были построены диаграммы зависимости $\ln \lambda_{MgCO_3}$ от $(1 - x)^2$ (эти диаграммы и детальное обсуждение данных о растворимости Торстенсона и Пламмера приведены в работе Шунмейкера [793]). В соответствии с уравнением (24) эти зависимости должны быть линейными с наклоном, равным W/RT, и проходить через начало координат. Однако оказалось, что все три ряда данных лишь в отдельных частях имели линейные соотношения и ни один линейный сегмент не проходил через начало координат.

Гаррелс и Крайст [317] установили, что у большинства регулярных твердых растворов величина W/RT находится в пределах ± 5. Лишь немногие из линейных сегментов рассматриваемых зависимостей имеют на диаграммах наклон в этих пределах. При расчете же данных, приведенных в работах [696, 879], с использованием модели симметричного регулярного раствора величины W/RT оказались за ожидаемыми пределами. Вычисленные значения W соответствовали величинам ΔH_{mix} в несколько килокалорий. Эти величины на порядок больше энтальпий смешения, вычисленных для других твердых растворов — ортопироксенов, оливинов или полевых шпатов. Такие аномальные значения ΔH_{mix} — еще одно свидетельство того, что по своему поведению магнезиальные кальциты не относятся к числу симметричных регулярных твердых растворов.

Возможно, магнезиальные кальциты лучше отвечают модели асимметричных твердых растворов. У последних энтропия смеше-

ния такая же, как у идеальных растворов ($\Delta S_{mix}^{xs} = 0$), но энтальпия смешения выражается посредством раскрытия Маклорена, включающего четыре или более членов.

При очень больших величинах энтальпии смешения твердые растворы проявляют тенденцию к переходу в категорию нерегулярных. В случаях когда энергия, необходимая для образования связи компонентов A—B в гипотетическом твердом растворе, становится слишком большой, атомы A, входящие в фазу B, имеют тенденцию заселять позиции, близкие к атомам A, с образованием связей A—A, которые энергетически более благоприятны, чем связи A—B. Таким образом, распределение атомов A и B перестает быть случайным, и в твердом растворе проявляется катионное упорядочение. Последнее приводит к увеличению отрицательности свободной энергии, уменьшая члены ΔH_{mix}, но снижает также вклад в свободную энергию конфигурационного энтропийного члена. Между вкладами энтальпии и энтропии при образовании нерегулярного твердого раствора реализуется некоторый компромисс, обеспечивающий достижение энергетически наиболее благоприятной конфигурации.

Для нерегулярных твердых растворов разработано несколько теоретических моделей. Их математические выражения обычно ограничиваются членами первого и второго порядков [702, 379]. Например, для бинарного твердого раствора энтальпийный и энтропийный члены можно выразить посредством следующих аппроксимаций:

$$\Delta H_{mix} = (1 - x) \cdot W \left\{ 1 - \frac{2(1 - x) \cdot W}{ZRT} \right\} \tag{25}$$

и

$$\Delta S_{mix}^{xs} = -\frac{x^2(1 - x)^2 \cdot W^2}{ZRT}, \tag{26}$$

где Z — координационное число атомов в твердой фазе. Предложено также несколько выражений для коэффициентов активности в виде многочленов по x.

Существующие данные о растворимости или других термодинамических свойствах биогенных и синтетических магнезиальных кальцитов широкого интервала составов не позволяют пока надежно моделировать поведение этих соединений в твердых растворах. В следующих разделах мы рассмотрим несколько различных подходов к определению термодинамических свойств. В целях облегчения сопоставлений этих подходов и рассмотренных ранее интерпретаций опытов по растворению мы, в некоторых указываемых случаях, будем принимать для вычислений модель симметричного регулярного твердого раствора.

Оценка свободной энергии смешения по высокотемпературным параметрам. Бинарная система $CaCO_3$—$MgCO_3$ исследовалась при повышенных температурах рядом авторов (гл. 2). Голдсмит и Херд [346] определили для этой системы равновесные составы фаз в интервале температур 500—1060 °С. Заметно асимметричная форма полученного при этом сольвуса свидетельствует о значительном отклонении поведения этих фаз от свойственного симметричным регулярным твердым растворам. Использовав эти данные, Лермэн [539] предложил для выражения коэффициентов активности компонентов кальцита и доломита следующие многочлены:

$$\ln \lambda_{CaCO_3} = A_0(1 - x)^2 + A_i(1 - 4x)(1 - x)^2 \qquad (27)$$

и

$$\ln \lambda_{CaMg(CO_3)_2} = A_0x^2 - A_i[1 - 4(1 - x)]x^2, \qquad (28)$$

где x — мольная доля $CaCO_3$, а A_0 и A_i — константы, не зависящие от состава, но зависящие от температуры и давления.

Из равенства химических потенциалов компонентов кальцита (C) и доломита (D) в этих двух фазах при равновесии получаем

$$\ln a_{C\alpha} = \ln a_{C\beta}$$

и

$$\ln a_{D\alpha} = \ln a_{D\beta}, \qquad (29)$$

где α — кальцитовая, а β — доломитовая фазы. Комбинируя эти соотношения с уравнениями (27) и (28) и помня, что $a_i = \lambda_i x_i$, можно решить уравнения одновременно для A_0 и A_i при каждой избранной температуре. Далее величины A_0 и A_i были получены для температуры 25 °С посредством графической экстраполяции; по Лермэну, $A_0 = 5$ и $A_i = 1$. Как отметил сам автор, экстраполяция в интервале более 475 К не может быть точной. Однако из-за отсутствия фазовых диаграмм для низких температур пришлось принять такую экстраполяцию, позволяющую производить приближенные оценки.

Кривая *1* на рис. 21 представляет свободную энергию смешения, вычисленную по способу Лермэна. На этой диаграмме нанесены также вариации свободной энергии смешения, полученные по трендам, установленным в опытах по растворению (кривая *4*) и по данным Макки и Морзе [622] (кривая *5*). Результаты, полученные по данным опытов с растворением (кривая *4*), свидетельствуют, по-видимому, о том, что природные биогенные магнезиальные кальциты с содержанием более 10 мол.% $MgCO_3$ менее стабильны, чем это предсказывается Лермэном. Возможно, такие различия обус-

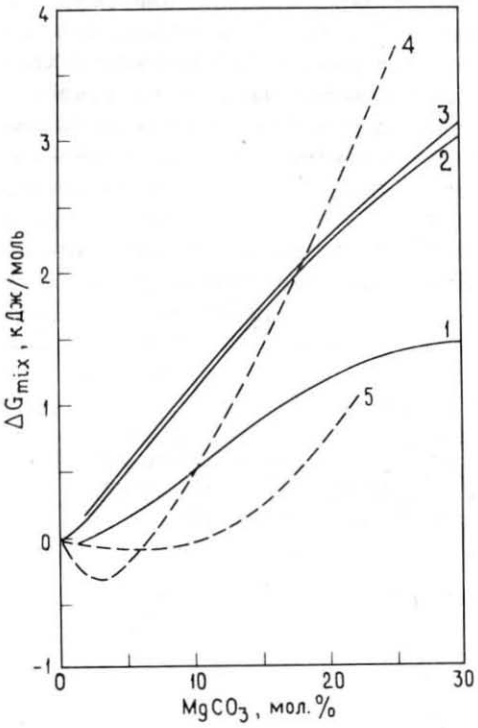


Рис. 21. Свободная энергия смешения магнезиальных кальцитов. Кривые *1*—*5* рассчитаны по следующим исходным данным: *1* — по высокотемпературным данным Голдсмита и Херда [346], экстраполированным в область низких температур Лермэном [539]; *2* — по уравнению (30) в соответствии с моделью электростатической энергии решетки [547]; *3* — по калориметрическим данным [984] с допущением правильного растворения; *4* — по тренду растворимости биогенных образцов, оцененной в опытах по их растворению (ср. с рис. 19); *5* — по оценкам растворимости в опытах по хемогенному осаждению [622] (ср. с рис. 11).

ловлены тем, что оценки Лермэна основаны на синтетических гидротермальных фазах, гомогенных и хорошо окристаллизованных, что не всегда свойственно природным образованиям. Интересно отметить, что результаты Макки и Морзе по хемогенно осажденным магнезиальным кальцитам указывают на их большую стабильность по сравнению с оценками Лермэна. Другие кривые (*2* и *3*) диаграммы рис. 21 обсуждаются в следующих разделах.

Оценка избыточной энергии решетки. Липман [547] использовал еще один подход к оценке энтальпии смешения для магнезиального кальцита. Он допустил, что избыточная энтальпия смешения почти полностью обусловлена избыточной электростатической энергией решетки, связанной с вхождением ионов Mg в структуру кальцита. Энтальпия смешения твердого раствора, сложенного ионными веществами с одинаковой структурой, как это имеет место в кальците и магнезите, определяется разностью между электростатической энергией решетки твердого раствора данного соста-

ва и энергией решетки чистых ингредиентов.

$$\Delta H_{mix}^{el} = -M\left[\frac{1}{r} - \frac{x}{r_{магнезита}} - \frac{(1-x)}{r_{кальцита}}\right], \qquad (30)$$

где M — константа, включающая число Маделунга, $r_{магнезита}$ и $r_{кальцита}$ — расстояния между центрами катионов и анионов в магнезите и кальците, $\bar{r}$ — некоторое среднее расстояние катион — анион в твердом растворе, которое зависит от его состава. Интересно отметить, что в этом выражении ΔH_{mix}^{el} имеет положительное значение для любых величин $0 < x < 1$. Другими словами, образование ионных твердых растворов всегда происходит с эндотермическим эффектом.

Величины r и электростатической энергии решетки кальцита и магнезита, вычисленные Липманом, были использованы для расчета энтальпий смешения в соответствии с уравнением (30). При допущении регулярного характера твердого раствора свободная энергия смешения для него может быть определена следующим способом. Поскольку избыточная энтропия смешения ΔS_{mix}^{xs} регулярного раствора равна нулю и также равна нулю энтальпия смешения ΔH_{mix} идеального раствора (а следовательно, ΔH_{mix} регулярного раствора относится к категории избыточной), избыточная свободная энергия смешения ΔG_{mix}^{xs} регулярного раствора может быть приравнена к энтальпии смешения:

$$\Delta G_{mix}^{xs} = \Delta H_{mix}.$$

Поскольку избыточная электростатическая энергия решетки, обусловленная замещением в структуре кальцита кальция на магний, представляет главный источник энтальпии смешения, ΔG_{mix}^{xs} можно приравнять к ΔH_{mix}^{el} уравнения (30). Затем величина ΔG_{mix}^{xs} комбинируется с ΔG_{mix} идеального раствора ($= -T\Delta S_{mix}$) и получается ΔG_{mix} исследуемого твердого раствора. Значения ΔG_{mix} вычисляются в соответствии с приведенной выше моделью, изображенной на рис. 21 (кривая *2*). Если принять, что липманские величины ΔH_{mix} относятся к симметричному регулярному раствору, характеризуемому уравнением (23), то расчетная величина W составит 21,72 кДж/моль (W/RT = 8,76). Это значение W/RT значительно превышает нормальный максимум (5) данного параметра у симметричных регулярных растворов.

По Липману, минимум свободной энергии смешения проявляется у состава с содержанием 0,016 мол.% $MgCO_3$, и, следовательно, твердые растворы с большей долей $MgCO_3$ метастабильны. В соответствии с теоретическими расчетами Липмана магнезиальные кальциты гораздо менее стабильны, чем в ранее рассмотренной модели Лермэна (ср. кривые *1* и *2* на рис. 21). С этой точки зрения модель Липмана более подходит к данным, полученным в опытах по растворению природных магнезиальных кальцитов, тогда как подход Лермэна ближе к хемогенным осадкам Макки и Морзе.

Оценка теплоты смешения посредством калориметрических измерений. Энтальпию смешения магнезиальных кальцитов можно оценить посредством сравнения теплоты их растворения в водной фазе с теми же параметрами конечных членов серии. Это, однако, довольно трудная экспериментальная задача, поскольку доля теплоты смешения в общей теплоте растворения невелика. Для достижения достаточной точности в нашей экспериментальной системе необходимо полностью растворить образец в течение 3—4 мин, избежав выделения пузырьков CO_2. Это возможно для чистого и магнезиального кальцитов, но скорости растворения чистых магнезита и доломита слишком малы, для того чтобы добиться их растворения в столь короткое время. В настоящей работе разность между теплотами растворения чистых магнезита и кальцита рассчитывалась по существующим термодинамическим данным [742]. Это допущение вносит известную неопределенность в интерпретацию калориметрических измерений в связи с разнородностью используемых величин.

На рис. 22 приведены результаты калориметрических определений ряда образцов биогенных магнезиальных кальцитов в виде величин теплоты, высвобождающейся при реакциях растворения [985]. Разброс цифр, сильно превышающий точность калориметрических измерений, позволяет предполагать, что эти вариации присущи самим образцам. Необходимо помнить, что в теплоту растворения вносят свой вклад также поверхностная энергия тонких частиц и механические натяжения.

Долю теплоты смешения ΔH_{mix} в общей теплоте, выделившейся в процессе реакции растворения ΔH_{diss}, можно получить вычитанием теплоты растворения идеального твердого раствора $\Delta H_{diss,\ ideal}$:

$$\Delta H_{diss} - \Delta H_{diss,\ ideal} = \Delta H_{mix}.$$

Для расчета $\Delta H_{diss,\ ideal}$, показанной на рис. 22 пунктирной линией, необходимо знать теплоту растворения чистых конечных членов серии. ΔH_{diss} для чистого кальцита определялась калориметриче-

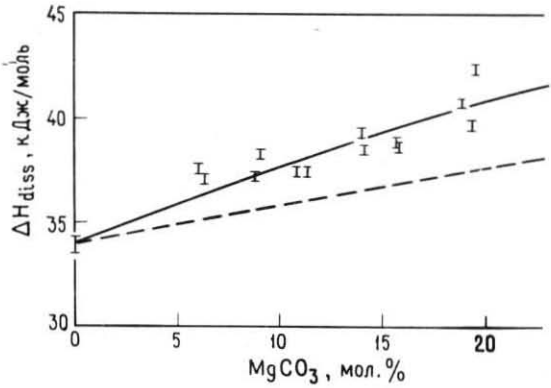


Рис. 22. Скрытая теплота растворения биогенных магнезиальных кальцитов, определенная калориметрически [984]. Пунктирная линия — скрытая теплота растворения *идеального* твердого раствора $CaCO_3$ и $MgCO_3$.

ским способом по той же процедуре, что и для магнезиальных кальцитов. Поскольку скорость растворения магнезита слишком мала для успешных калориметрических измерений теплоты его растворения, различия между ΔH_{diss} кальцита и магнезита оценивались по разности энтальпий следующих реакций:

$$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad \Delta H_R = -12{,}600 \text{ кДж/моль},$$

$$MgCO_3 = Mg^{2+} + CO_3^{2-} \qquad \Delta H_R = -30{,}710 \text{ кДж/моль}.$$

При растворении $MgCO_3$ по сравнению с кальцитом высвобождается на 18,11 кДж/моль больше тепла. Эта разность и измеренная ΔH_{diss} кальцита позволяют определить ΔH_{diss} идеального твердого раствора, показанную на рис. 22.

Отклонения тренда, полученного по экспериментальным данным, от идеального соответствуют энтальпии смешения ΔH_{mix} твердого раствора магнезиальных кальцитов. Приняв для описания энтальпии смешения уравнение (23), предназначенное для симметричных регулярных растворов, вычисляем величины W по регрессии, наилучшим образом отвечающей экспериментальным данным. Наиболее надежное значение W, полученное посредством калориметрии, составляет 20 кДж/моль и очень близко к значению этого параметра, оцененного по модели Липмана (21,7 кДж/моль). Как уже отмечалось, такое значение параметра очень велико для симметричного регулярного твердого раствора.

Величины ΔH_{diss}, представленные на рис. 22, можно пересмотреть с использованием четырехчленного уравнения (22), описываю-

щего асимметричный регулярный раствор. Значения, полученные расчетом по уравнению

$$\Delta H_{diss} = 20{,}8(1 - x)x^2 + 20{,}0(x)(1 - x)^2,$$

попадают на кривую, очень близкую к рассчитанной для симметричной регулярной модели. Однако интерпретировать значения теплоты смещения, полученные калориметрическим методом, применительно к модели нерегулярного твердого раствора в соответствии с уравнением (25) не удается, поскольку математическое решение в этом случае дает мнимые величины.

Таким образом, при сопоставлении теоретических прогнозов трех рассмотренных здесь термодинамических подходов выясняется (рис. 21), что растворимость магнезиальных кальцитов с повышенной долей $MgCO_3$, определенная опытами по растворению биогенных фаз (кривая *4*), систематически недооценивается всеми тремя моделями. Хемогенные осадки Макки и Морзе [622] (кривая *5*) более стабильны, чем это предполагается любой из термодинамических моделей. В настоящее время производятся калориметрические измерения образцов синтетических магнезиальных кальцитов. Полученные для них величины ΔH_{mix} и ΔG_{mix} интересно будет сравнить с параметрами биогенных и хемогенно осажденных при низких температурах магнезиальных кальцитов.

Гипотеза гидратированного магнезиального кальцита. Насколько нам известно Липман [543] первый предположил, что в состав магнезиального кальцита может входить некоторое количество молекулярной воды в связи с трудностью дегидратации иона Mg^{2+} в процессе осаждения карбоната. Возможность этого подтверждается также тем, что при обычных температурах магнезиальный карбонат в чистом виде неизменно кристаллизуется в гидратированной форме. Гипотеза загрязнения магнезиальных кальцитов гидроксильными группами или водой использовалась рядом авторов [785, 954, 520, 988, 623] преимущественно для объяснения кинетики и механизмов их осаждения. Однако доказательства, подтверждающие эту гипотезу, были получены лишь в самое последнее время с помощью инфракрасной спектроскопии [986].

Связи О—Н гидроксила или молекул воды интенсивно поглощают инфракрасное излучение в интервале от 2500 до 3750 $см^{-1}$. Это поглощение вполне специфично для связи О—Н. На рис. 23 приведен инфракрасный спектр образца *Goniolithon* (16 мол.% $MgCO_3$), который был обработан H_2O_2 в течение трех дней для удаления органического вещества. После того как образец был высушен в течение ночи при 110 °С, в его инфракрасном спектре обнаружилось сильное поглощение с максимумом около 3400 $см^{-1}$, отвечающее

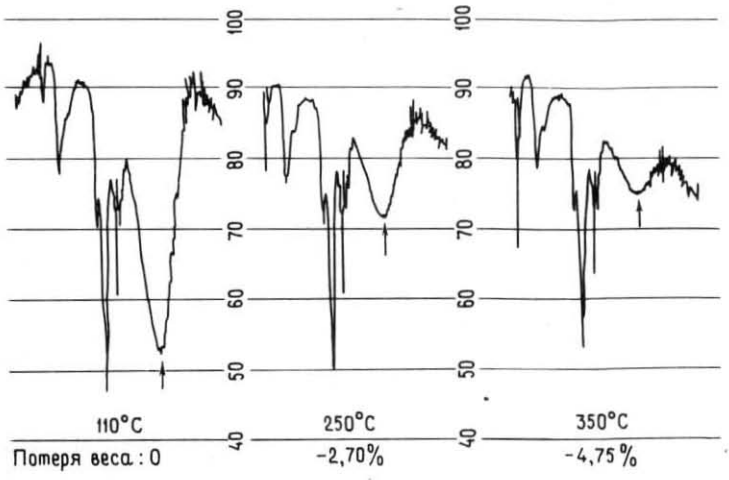


Рис. 23. Инфракрасный спектр поглощения *Goniolithon* (16 мол.% $MgCO_3$) в области валентных колебаний O—H при различных температурах. Стрелки указывают на полосу валентных колебаний связей O—H около 3400 $см^{-1}$ [985].

валентным колебаниям связи O—H. При нагревании с повышением температуры эта полоса поглощения исчезала. Для окончательного ее удаления понадобилась температура выше 350 °C, что свидетельствует о сильной связи OH (или воды) со структурой.

На рис. 24 показаны соотношения интенсивностей полос поглощения связей O—H в инфракрасных спектрах магнезиальных кальцитов, высушенных при 110 °C, и содержание в них $MgCO_3$. Это поглощение может быть вызвано водой, входящей в структуру магнезиального кальцита. Если это положение справедливо, то рассматриваемое поглощение пропорционально содержанию воды и положительно коррелируется с концентрацией магния. В природных образцах, содержащих 2—6 мол.% $MgCO_3$, обнаруживается довольно высокое содержание воды, а в двух образцах, полученных в результате гидротермального синтеза [81], оно невелико. Исходя из полученной по этим данным линии регрессии и определений потерь веса, можно оценить содержание воды в природных магнезиальных кальцитах. В среднем оно составляет около одной молекулы H_2O на один атом Mg.

Возможно, присутствие воды в структуре твердого раствора влияет на свободную энергию его образования и, следовательно, на растворимость. Сопоставление справочных величин [742] свободной энергии и энтальпии образования несквегонита $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, гид-

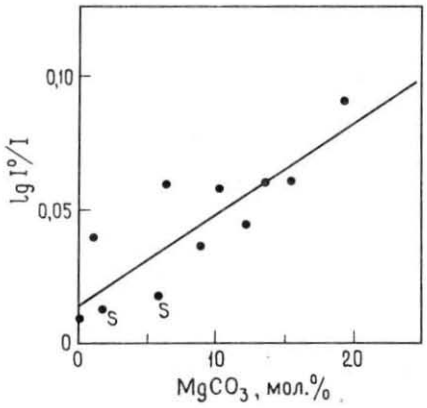


Рис. 24. Зависимость интенсивности поглощения инфракрасных лучей связью O—H от содержания магния в магнезиальных кальцитах после высушивания при 110 °C. Все образцы биогенные, за исключением двух, полученных гидротермальным синтезом (обозначены индексом s) [985].

ромагнезита $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$, артинита $Mg_2(OH)_2CO_3 \cdot 3H_2O$ и брусита $Mg(OH)_2$ свидетельствует о том, что вхождение молекул воды или гироксильных групп в решетку магнезиальных кальцитов должно увеличивать теплоту растворения гидратированной структуры и понижать свободную энергию образования.

Таким образом, магнезиальные кальциты, возможно, *следует рассматривать* по крайней мере как трехкомпонентную систему $CaCO_3$—$MgCO_3$—H_2O. Пока, однако, недостаточно ясно, следует ли магнезиальные кальциты трактовать лишь как смеси чистого $CaCO_3$ и гидратированного $MgCO_3$. Судя по высокому содержанию воды в биогенных магнезиальных кальцитах с небольшой долей $MgCO_3$, частично может гидратироваться и $CaCO_3$. Кроме того, на современной стадии изученности вопроса еще не ясно, присутствуют ли в структуре гидроксильные группы или молекулы воды. Следовательно, попытки количественно оценить влияние содержания воды на свободную энергию образования и растворимость магнезиальных кальцитов пока преждевременны. Тем не менее нельзя исключать, что присутствие воды представляет важный фактор, которым можно объяснить высокие энтальпии смешения магнезиальных кальцитов, высокую их растворимость и механизмы их осаждения.

Заключительные замечания

Относительно поведения магнезиальных кальцитов представляется уместным высказать ряд заключительных положений, основанных на материалах данной главы и на огромной литературе. Эти замечания в различной мере сочетают факты и гипотезы и, как мы надеемся, составят идеи дальнейших исследований.

1. Содержание $MgCO_3$ в магнезиальных кальцитах, осажденных из морской воды в виде скелетов известьвыделяющих организмов и в виде хемогенного цемента (также ооидов?), связано с температурой и концентрацией CO_3^{2-} среды отложения. Эти соотношения позволяют предполагать химический контроль состава осадка, выражающийся в том, что состояние насыщенности морской воды определяет содержание $MgCO_3$. В микросредах (иловые воды) этот контроль может видоизменяться под воздействием недостаточно ясных биохимических факторов, в частности органического вещества, присутствующего в морской воде. Сходным образом на состав магнезиального кальцита цемента могут влиять минеральный состав и природа органической матрицы частиц, послуживших источником вещества [9]. Эффекты жизнедеятельности (физиологические) и скорости роста, обычно не вполне независимые от температуры и состояния насыщения, также определяют содержание $MgCO_3$ в карбонате, осаждающемся в скелетах беспозвоночных. *Назрела острая необходимость количественных оценок кристаллохимических аспектов природных магнезиальных кальцитов в увязке с физическими и химическими факторами среды их образования, а также с эффектами жизнедеятельности.*

2. По данным лабораторных опытов осаждения магнезиальных кальцитов из растворов, в том числе из морской воды, представляется, что осадки находятся в ионообменном равновесии с раствором, т. е. отношение Mg/Ca осадка зависит от величины Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворе.

На это обменное равновесие влияет температура, с понижением которой отношение Mg/Ca в твердой фазе уменьшается даже при сохранении постоянного отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворе [485]. Таким образом, в нормальной морской воде с почти неизменным отношением Mg^{2+}/Ca^{2+} состав магнезиального кальцита в большей мере определяется температурой, чем абсолютной величиной отношения Mg^{2+}/Ca^{2+}.

В среде с видоизмененной морской водой (иловые и лагунные, себховые, воды; микропоры в органогенных структурах), где отношение Mg^{2+}/Ca^{2+} может изменяться, абсолютная величина этого отношения может определять состав осадка. Доказательством такого влияния может служить обнаружение в озере Манитоба пресноводного магнезиального кальцита (рис. 15) с содержанием 7 мол.% $MgCO_3$. Состав кальцита в этом случае очень близок к ионообменному равновесию с озерными водами.

По-прежнему необходимы дополнительные количественные экспериментальные данные о поведении магнезиально-кальцитового осадка при низких температурах — от 25 до 100 °С.

3. Возможно, все имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные непригодны для вычисления *термодинамической стабильности* магнезиальных кальцитов. Результаты опытов по растворению магнезиального кальцита, проводившихся исключительно на биогенном материале, несут в себе искажающее влияние способов подготовки проб к эксперименту (распределение зерен по размеру, натяжения при истирании, отжиг) и особенностей микроархитектуры (размеры и морфология поверхности кристаллов в скелетах). Присутствующая, как установлено, в магнезиальных кальцитах вода при нагревании с целью отжига теряется (рис. 23), и это может приводить, вероятно, к изменению скорости растворения и растворимости. Кроме того, пока не решена и проблема интерпретации реакции растворения.

Результаты экспериментов с осаждением магнезиального кальцита, вероятно, свидетельствуют о существовании ионообменного равновесия, но и они не позволяют рассчитывать термодинамическую стабильность минерала. Величины растворимости, рассчитанные Макки и Морзе [622, 623] для полученных ими осадков, основываются на опытах в закрытой системе с изменяющимся составом раствора, для которых обменное равновесие лишь *допускалось,* тогда как в отношении существования термодинамического равновесия авторы только выразили *надежду.* Теоретически при достижении термодинамического равновесия осаждение твердого раствора должно происходить инконгруэнтно с последовательным изменением состава осадка по мере изменения водного раствора. Шунмейкер [783] показал, что нарастания магнезиального кальцита на чисто кальцитовых затравках в замкнутой системе претерпевают перекристаллизацию, приобретая постепенно более кальциевый, а следовательно, менее растворимый состав. Если хемогенные осадки действительно перекристаллизовываются, то данные о химизме, устанавливаемые в экспериментах по осаждению в закрытой системе со свободно изменяющимся составом раствора, отражают лишь некоторое частное состояние непрерывно изменяющегося раствора. Следовательно, эти данные нельзя использовать для расчета фундаментальных термодинамических свойств магнезиальных кальцитов.

Короче говоря, факторы, контролирующие поведение магнезиального кальцита при растворении и осаждении, вероятно, различны. *Необходимо уточнить эти различия с целью их интерпретации в рамках некоторого строгого термодинамического моделирования.*

4. Объем элементарной ячейки и величина отношения *c/a* у био-

генных фаз несколько больше, чем у синтетических магнезиальных кальцитов того же состава. Кроме того, биогенный материал известковых скелетов часто плохо окристаллизован и неоднороден по составу. Вариации параметров элементарной ячейки биогенных фаз могут быть обусловлены несколькими факторами, в том числе небольшим количеством изоморфных примесей крупных ионов, особенно Sr, а также присутствием H_2O, вероятно гидратирующей ионы Mg^{2+}. Такие факторы могут проявляться в исследованиях скорости растворения и растворимости, обусловливая расхождения в оценках свободной энергии образования *биогенных фаз* и вычисление термодинамически некорректных величин этого параметра для *хемогенных* магнезиально-кальцитовых твердых растворов. *Таким образом, необходимо количественно оценить роль этих кристаллохимических факторов в поведении твердых растворов магнезиального кальцита.*

5. В этой главе обсуждены три подхода к определению фундаментальных термодинамических свойств магнезиальных кальцитов: 1) экстраполяция свойств, установленных для гидротермально синтезированных фаз, в область низких температур; 2) использование электростатической энергии решетки; 3) вычисления по данным калориметрических измерений. Все три подхода приводят к одному выводу — магнезиальные кальциты не отвечают модели симметричного регулярного бинарного твердого раствора.

Данные инфракрасной спектроскопии магнезиальных кальцитов свидетельствуют о наличии в них связей O—H, обусловленных присутствием либо ионов гидроксила, либо молекул воды. Это наряду с безуспешностью попыток приложения моделей бинарных твердых растворов позволяет предполагать, что магнезиальные кальциты, возможно, правильнее рассматривать как члены трехкомпонентного твердого раствора $CaCO_3—MgCO_3—H_2O$. *В связи с таким предположением в дальнейшем необходимо произвести детальные спектрофотометрические (инфракрасные и рамановские), а также электронно-микроскопические исследования магнезиальных кальцитов.*

6. Как известно, магнезиальные кальциты в условиях температур и давлений земной поверхности неустойчивы по отношению к паре доломит — низкомагнезиальный кальцит. После осаждения из морской воды они испытывают глубокое погребение, а затем подъем перед выходом на дневную поверхность. При этом они могут омываться водами различного состава. Многочисленные исследования [522, 528, 287, 52 (обзор), 943, 941] показывают, что Mg может удаляться из магнезиальных кальцитов в процессе эпигенеза с уча-

стием пресных вод. Эта природная реакция растворения в сильной мере зависит от состояния насыщенности раствора, микроархитектуры скелетов известковых организмов [941], а также от химических ингибиторов, например фосфатного иона [942, 943]. В процессе превращения в низкомагнезиальный кальцит первичные органогенные структуры могут сохраняться на уровне микроскопических наблюдений. Столь локальная стабилизация процессов кальцитизации исходного магнезиально-кальцитового субстрата обусловлена, вероятно, реакциями микрорастворения — переотложения вещества.

В ряде работ [386, 784, 555] приведены доказательства, что такой процесс кальцитизации медленно протекает и при раннем диагенезе в контакте магнезиального кальцита с морской водой. Реальные механизмы стабилизации магнезиальных кальцитов в пресноводной и морской средах могут различаться [793]. Присутствие в кальцитах зерен доломита микронных и более крупных размеров можно рассматривать как признак образования таких кальцитов за счет ранее существовавшего магнезиально-кальцитового цемента с высоким содержанием $MgCO_3$ [551]. Зерна доломита в этом случае, очевидно, представляют собой вростки распада твердого раствора, происходившего в контакте с водным раствором.

Важно подчеркнуть еще раз, что магнезиальные кальциты, кристаллизующиеся при низкой температуре, метастабильны и в конечном счете превращаются в стабильную ассоциацию низкомагнезиального кальцита и доломита.

Благодарности

Мы выражаем глубокую благодарность многим коллегам и друзьям, работы которых хотя бы отчасти легли в основу этой главы. Особенно признательны мы «друзьям карбонатов», в то или иное время трудившимся на Бермудской исследовательской биологической станции: Бобу Бернеру, Оуэну Бриккеру, Кейту Чейву, Бобу Гаррелсу, Бобу Гинзбургу, Джеффу Хэнору, Линтону Лэнду, Джону Морзе, Нилу Пламмеру, Рику Питковичу и Дону Торстенсону. Мы благодарим Боба Гаррелса, Джона Морзе, Нила Пламмера и Рича Ридера за критические замечания по рукописи, позволившие во многом улучшить ее первый вариант. Эта работа финансировалась из фонда NSF Grand EAR 82-19513. Исследование выполнено в Гавайском геофизическом институте и зарегистрировано под № 1385.

Глава 5

Кристаллохимия и фазовые соотношения ромбических карбонатов

Дж. А. Спир

Введение

К ромбическим карбонатам относятся арагонит — вторая после кальцита широко распространенная полиморфная модификация $CaCO_3$, и его более редкие изотипы — стронцианит $SrCO_3$, витерит $BaCO_3$ и церуссит $PbCO_3$. Эти минералы сыграли важную роль в открытии полиморфизма Мичерлихом в 1822 г. и изоморфизма Волластоном в 1812 г. Арагонит, несомненно, наиболее обычный ромбический карбонат в известковых скелетах беспозвоночных организмов и в образовавшихся за счет них осадков. Этот минерал встречается также как первичная фаза в метаморфических породах, претерпеваюших высокое давление. Однако в большинстве случаев ромбические карбонаты образуются как метасоматические минералы в осадочных, магматических и метаморфических породах, а также в рудных месторождениях, кристаллизуясь в условиях низких температур и давлений при участии водных флюидов. Ромбические карбонаты изучались различными методами для получения информации о температурах и давлениях кристаллизации, химизма флюидов, источниках вещества и для определения возраста по изотопным соотношениям. Все ромбические карбонаты представляют промышленный интерес: арагонит используется в качестве пигмента, минерального наполнителя и вносится в почвы для подкормки растений в виде костяной муки, а остальные ромбические карбонаты представляют собой руды входящих в них металлов. Витерит находит более специфическое применение — в качестве отравы для грызунов и как утяжелитель буровых растворов.

Синтезировали изотипные с арагонитом редкоземельные (Sm, Eu, Yb) и радиевый карбонаты. Наконец, существует промежуточное соединение бинарного сечения $CaCO_3$—$BaCO_3$, идеально отвечающее формуле $CaBa(CO_3)_2$. Это соединение встречается в нескольких кристаллографических модификациях: моноклинный барито-

J. Alexander Speer. Dept. of Geological Sciences, Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg, Virginia 24061.

кальцит, форма с тригональной разупорядоченной структурой кальцита, триклинный (?) альстонит и тригональный параальстонит. Альстонит традиционно рассматривался как ромбическая форма щелочноземельного двойного карбоната и, вероятно, имеет близкую к арагониту структуру. Известно всего пять проявлений этого минерала. Еще более редкий ромбической карбонат редких земель — карбоцернаит — описан лишь в четырех проявлениях. Показано, что этот минерал не связан структурно с арагонитом.

Кристаллография

Кристаллические структуры. Кристаллическая структура арагонита впервые была определена Бреггом [108], который интерпретировал ее в связи с показателями преломления и двупреломления минерала. Вскоре эта структура была уточнена Уиккофом [991], который определил для нее также пространственную группу. Захариасен [998] установил положение Sr, Pb и Ba у остальных минералов этой группы, а позднее эти параметры были охарактеризованы для церуссита и витерита [189, 190]. В течение 40 лет структуры ромбических карбонатов не изучались, а затем все они подверглись повторному определению с использованием новейших методов. При этом уточнение структуры арагонита производилось трижды [230, 231, 229, 204], стронцианита дважды [229, 664], а церуссита [762] и витерита [229] по одному разу. В табл. 1 приведены эти уточненные кристаллографические данные для ромбических карбонатов, дополненные структурными материалами по различным искусственным ромбическим карбонатам. Эти более современные уточненные данные и легли в основу дальнейшего обсуждения кристаллических структур ромбических карбонатов.

В наиболее принятой ориентировке ромбическая структура арагонитового типа имеет пространственную группу *Pnam* с ребрами элементарной ячейки, подчиняющимися неравенству $c < a < b$. Многие авторы, однако, используют другую ориентировку элементарной ячейки, которая предназначена для пространственной группы *Pmcn* с $a < c < b$. Именно такая ориентировка и будет здесь использоваться. Это ориентировка морфологического аспекта и первоначально была избрана для облегчения понимания морфологии и физических свойств с точки зрения кристаллической структуры. Она сохраняется в литературе для более легкого сопоставления с опубликованными определениями кристаллической структуры. При современных уточнениях кристаллической структуры начало координат элементарной ячейки выбрано в центре симметрии, тог-

Таблица 1*а*. Параметры (в Å) кристаллической решетки ромбических карбонатов (пространственная группа *Pmcn*, Z = 4)

	Арагонит, $CaCO_3$				Стронцианит, $SrCO_3$			
Параметры	1	2	3	4	5	6	7	8
a	4,959	4,9598(5)	4,9614(3)	4,9616(2)	5,107	5,093(2)	5,090(2)	5,1059(7)
b	7,968	7,9641(9)	7,9671(4)	7,9705(6)	8,414	8,376(3)	8,358(2)	8,4207(13)
c	5,741	5,7379(6)	5,7404(4)	5,7394(4)	6,029	6,020(2)	5,997(4)	6,0313(11)
$\rho_{\text{вычисл}}$	2,930	2,944	—	—	3,785	—	—	3,780

	Церуссит, $PbCO_3$		Витерит, $BaCO_3$			$YbCO_3$	$EuCO_3$	$SmCO_3$	$RaCO_3$
	9	10	11	12	13	14	15	16	17
a	5,195	5,1800(7)	5,314	5,3126(5)	5,314(2)	4,98(3)	5,102	5,09(2)	5,46
b	8,436	8,492(3)	8,904	8,8958(5)	8,901(3)	8,13(4)	8,422	8,58(2)	9,18
c	6,152	6,134(3)	6,430	6,4284(5)	6,428(3)	5,87(3)	6,030	5,97(2)	6,69
$\rho_{\text{вычисл}}$	6,582	—	4,31	—	4,30	6,51	5,433	5,36	5,66

Ромбические карбонаты: 1 — синтетический арагонит (Swanson et al., 1954); 2 — арагонит, USNM № 75538 [230, 231]; 3 — арагонит, $Ca_{0,997}Sr_{0,0021}Mg_{0,0004}Pb_{0,0005}CO_3$, Грейпвайн-Маунтинс, Битти, шт. Невада, USNM № 95534 [229]; 4 — арагонит, $CaCO_3$ > 99,9%, Вертайцон-Альверния, Италия [204]; 5 — синтетический $SrCO_3$ (Swanson et al., 1954); 6 — стронцианит, Кениц близ Заальфельда, ФРГ [664]; 7 — стронцианит, $Sr_{0,8882}Ca_{0,0734}Ba_{0,0371}Mg_{0,0003}Pb_{0,001}CO_3$, рудник Суиса, Сьерра-Мохада, Мексика, USNM № 97256 [229]; 8 — синтетический $SrCO_3$ [829]; 9 — синтетический $PbCO_3$ (Swanson and Fuyet, 1953); 10 — церуссит [762]; 11 — синтетический $BaCO_3$ (Swanson and Fuyet, 1953); 12 — витерит, $Ba_{0,9862}Ca_{0,0024}Sr_{0,0106}Mg_{0,0002}Pb_{0,0006}CO_3$, Энглесарк, Ланкашир, Англия, USNM № 103262 [229]; 13 — синтетический $BaCO_3$ [34]; 14 — синтетический $YbCO_3$ [25]; 15 — синтетический $EuCO_3$ [576]; 16 — синтетический $SmCO_3$ [25]; 17 — синтетический $RaCO_3$ [957].

Таблица 1*б*. Кристаллические параметры альстонита и параальстонита (в Å)

Параметры	1*	2	3	4
a	4,99	$6 \cdot 5{,}02$	17,38	8,692(3)
b	8,77	$2 \cdot 8{,}70$	17,40	—
c	6,11	6,12	6,123	6,148(4)
α	90°	90°	90°	—
β	90°	90°	90°	—
γ	90°	90°	120°	120°
Z	2	$12 \cdot 2$	12	3
$\rho_{\text{вычисл}}$	3,69	3,69	3,69	3,62
Пространственная группа	Ромбический	$C1$ или $C\bar{1}$	$P1$ или $P\bar{1}$	$P321$

Примечание. * Параметры размеров ячейки приведены в килоиксах. Альстониты: 1. Данные Госснера и Массганга [360]; 2. $Ca_{0,95}Ba_{0,93}Sr_{0,12}(CO_3)_2$, Олстон-Мур, Англия [769]; 3. $Ca_{1,053}Ba_{0,896}Sr_{0,031}(CO_3)_2$, Нортумберленд, Англия (Робертс, 1975). Параальстонит: 4. $Ca_{0,983}Ba_{0,872}Sr_{0,147}(CO_3)_2$, Кейв-ин-Рок, Иллинойс, США [740, 741, 248].

да как в более ранних структурных исследованиях [108] начало координат расположено на трансляционной оси a.

Структуру ромбических карбонатов можно описывать как слои псевдогексально аранжированных атомов металлов, параллельные (001), с лауэровской последовательностью вдоль оси c как ABAB. Эти слои атомов металлов не вполне плоские. Перемещающиеся атомы смещены относительно плоскости приблизительно на $\pm 0{,}05$ Å. Слои атомов металлов разделяются слоями групп CO_3, которые имеют псевдогексагональную аранжировку в плоскости ab (рис. 1, *а*). Существуют два различных типа слоев групп CO_3. Эти слои «гофрированные» вследствие различной высоты расположения групп CO_3 вдоль оси c. В плоскостях одного типа группы CO_3 располагаются на уровне $-1/12$ и $+1/12$, тогда как в другом типе плоскостей они находятся на уровне 5/12 и 7/12 (рис. 1, *а*). Слои групп CO_3 налагаются вдоль оси c в последовательности $AC_1BC_2AC_1BC_2$ (рис. 2). Каждая группа CO_3 окружена шестью атомами металлов, а в ближайшем окружении каждого атома металлов находятся 9 атомов кислорода, что приводит для карбонатов типа арагонита к структурной формуле $A^{IX}C^{III}O_3^{IV}$.

Ионы металлов координируются девятью кислородами. Шесть из связей A—O идут к кислородам на ребрах трех отдельных групп

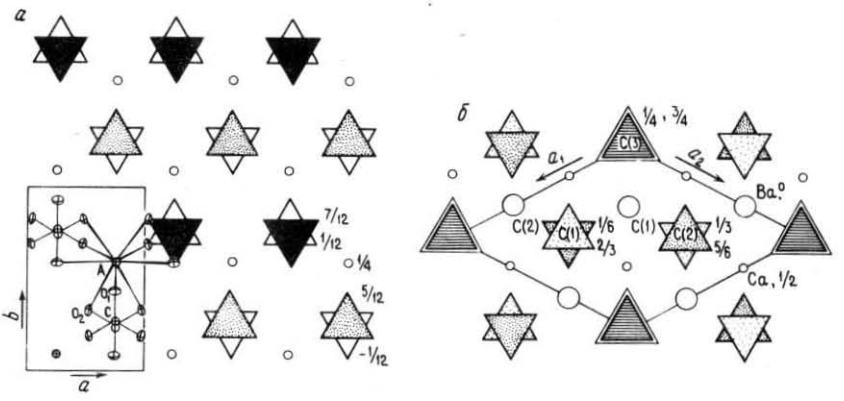


Рис. 1. Схематические проекции структуры (*а*) арагонита на плоскость (001) (по уточненным данным Дикенса и Боуэна [230, 231]) и (*б*) параальстонита на плоскость (0001) (по уточненным данным Эффенбергера [248]). Цифры около структурных элементов означают превышения атомов в направлении оси *с*.

CO_3, включая пары кислородов: O(1) — O(2), $O(1^I)$ — $O(2^I)$ и $O(2^{IV})$ — $O(2^V)$. Три остальные связи A—O идут к кислородам вершин трех других групп CO_3: $O(1^{II})$, $O(2^{II})$ и $O(2^{III})$ (рис. 3). Самые короткие связи металл — кислород включают кислороды вершин карбонатных групп (табл. 2). Средняя длина связей металл — кислород возрастает с увеличением ионных радиусов в серии Ca, Sr, Pb, Ba, однако различия между расстояниями этого рода в рассматриваемом ряду слегка уменьшаются, и это свидетельствует о том, что полиэдры становятся более правильными.

Группы CO_3 в ромбических карбонатах в пределах статистической ошибки представляют собой равносторонние треугольники с

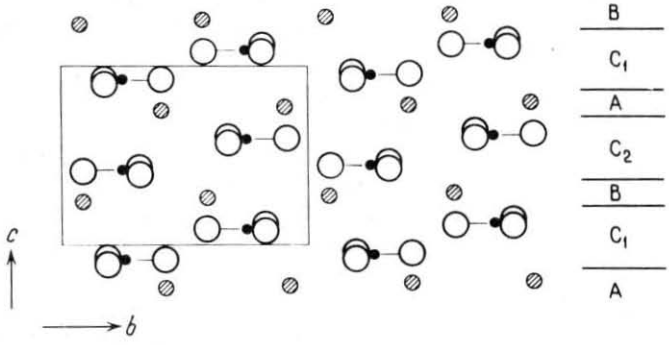


Рис. 2. Схема слоистости структуры арагонита в проекции на плоскость (100).

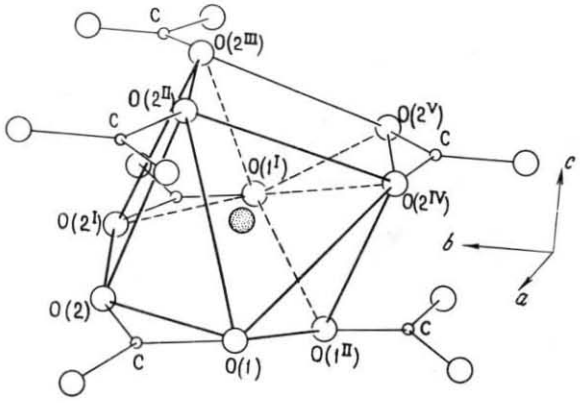


Рис. 3. Координационный полиэдр AO_9 в ромбических карбонатах и примыкающие к нему карбонатные группы. Точечная симметрия — *m*, изображение перпендикулярно оси *a*. Обозначения атомов кислорода даны по Дикенсу и Боуэну [230, 231].

длиной связи C—O 1,28 Å и углом O – C – O 120° (табл. 2). Одинаковая величина каждой из связей определяется сходством окружения атомов кислорода, каждый из которых координируется с одним атомом C и тремя атомами Ca. Эти параметры групп CO_3 вполне согласуются с определениями Цемана [1004] для уточненных структур 34 групп CO_3 различных карбонатов. В этом исследовании были определены средние значения длин связи C—O (1,28 ± 0,02 Å) и углов O – C – O (120 ± 2°).

Современные уточнения структуры ромбических карбонатов показали, что атомы C располагаются вне плоскости, образованной тремя атомами кислорода. Это расстояние (Δz) составляет у арагонита около 0,026 Å, а у стронцианита и витерита 0,006 Å (табл. 2). Считается, что неплоскостность групп CO_3 должна быть значимой для уточненной структуры арагонита. Диккенс и Боуэн [230] отметили, что атомы углерода смещаются в направлении к ближайшему слою атомов металлов, и заключили, что такое смещение обусловлено поляризацией атомов кислорода ионами кальция в арагоните. По их предположениям некоторое взаимодействие Ca—C должно приводить к движению в направлении слоя атомов металла. Плоскость, в которой располагаются три кислорода групп CO_3 в ромбических карбонатах, наклонена относительно (001) примерно на 2,5° [229] вследствие наибольшего смещения атома O(1) от ближайшего катиона.

В идеализированной структуре ромбических карбонатов [991] атомы углерода совпадают в проекции на (001). Это приводит к ко-

Таблица 2. Атомные связи (в Å) и углы (в град) в структуре ромбических карбонатов

Атомные связи	Металл(М)-кислородные полиэдры					
	1*. Ca	2. Ca	3. Ca	4. Sr	5. Pb	6. Ba
M—O (1^{II}) [1]**	2,414	2,419	2,411	2,552	2,62	2,737
—O(2^{II}, 2^{III}) [2]	2,445	2,445	2,448	2,561	2,66	2,742
—O(2, 2^{I}) [2]	2,520	2,519	2,526	2,634	2,68	2,816
—O(2^{IV}, 2^{V}) [2]	2,544	2,551	2,542	2,666	2,71	2,837
—O(1, 1^{I}) [2]	2,653	2,653	2,656	2,725	2,79	2,868
Среднее M—O	2,526	2,528	2,528	2,636	2,69	2,807
	Группы CO_3					
C—O(1) [1]	1,288	1,279	1,280	1,269	1,30	1,282
C—O(2) [2]	1,283	1,284	1,287	1,293	1,26	1,289
Среднее C—O	1,285	1,282	1,285	1,285	1,27	1,287
O(1)—C—O(2) [2]	120,1	120,2	120,7	120,3	117,4	120,3
O(2)—C—O(2) [1]	119,6	119,6	118,5	119,4	125,2	119,4
Δy, Å	0,182	0,194	0,202	0,169	0,07	0,125
Δd, Å	0,026	0,020	0,027	0,007	—	0,006

* Цифры означают уточнения структуры, ссылки на которые приводятся ниже: 1 — арагонит [230, 231]; 2 — арагонит [229]; 3 — арагонит [204]; 4 — стронцианит [229]; 5 — церуссит [762]; 6 — витерит [229]. ** Связь множественная.

лоннам групп CO_3, параллельным направлению [001] с чередующимися ориентировками вершин (рис. 1). Однако недавние уточнения структур ромбических карбонатов показали, что последовательные атомы углерода в таких колоннах смещены друг относительно друга вдоль оси *b* (рис. 1). Величина этого смещения Δy в арагоните составляет около 0,20 Å и уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона до 0,125 Å в витерите (табл. 2).

Распределение зарядов. Распределение зарядов в ромбических карбонатах определялось посредством минимизации энергии решетки по способу, предложенному Бусингом [150], с вычислением орбиталей молекул и измерением диамагнитной анизотропии. Полученные при этом величины приведены в табл. 3. Широко варьирую-

Таблица 3. Заряды на атомах в ромбических карбонатах

Атом	1	2	3	4
Ca	—	—	+0,76(20,6)	—
Sr	—	—	+1,08(15,4)	+0,82(19,7)
Ba	—	—	+1,15(14,2)	+0,89(18,5)
C	+0,89	+0,906	—	—
O_1	−0,94	—	~ −1	—
O_2	−0,98	—	~ −1	—

1 — определено посредством минимизации энергии решетки [996]; 2 — определено путем вычислений самосогласующегося поля молекулярных орбиталей [996]; 3, 4 — определено по степени ковалентности связи (в скобках), оцененной по диамагнитной анизотропии (3) или электроотрицательности (4) [672].

щие прежние расчеты распределения зарядов и их вероятные ошибки были специально обсуждены Юэном [996]. В действительности заряды атомов в ромбических карбонатах обычно находятся в пределах от −1 до +1 в соответствии с правилом электронейтральности Полинга [671]. С точки зрения валентных связей ион углерода следует представлять как связанный с шестью электронами в резонансных гибридных структурах [996].

Полиморфизм соединений ACO_3. В карбонатах кальция, стронция и бария проявляется полиморфизм. Тригональная полиморфная модификация $CaCO_3$ (кальцит) более детально рассматривается Ридером в гл. 1 этого тома. Еще в 1913 г. Боэке [89] отмечал высокотемпературные тригональные полиморфные модификации карбонатов Sr и Ba. Впоследствии их существование было подтверждено Лэндером [530], который также установил для $BaCO_3$ высокотемпературную кубическую форму. Бейкер [31] отмечал кубическую модификацию $SrCO_3$. На рис. 4 показано соотношение всех этих полиморфных модификаций. В целом полиморфизм соединений ACO_3 в пределах трехчленного структурного семейства ABX_3 обсуждался рядом авторов [627, 1008, в том числе Карлсоном в гл. 6 этого тома].

Мало что известно о высокотемпературных полиморфных модификациях карбонатов Sr и Ba, поскольку они не сохраняются при охлаждении. По характеру порошковых рентгенограмм эти тригональные модификации похожи на кальцит, но с вдвое меньшим параметром c элементарной ячейки ($SrCO_3$: $a = 5{,}092$ Å, $c = 9{,}53$ Å; $BaCO_3$: $a = 5{,}205$ Å, $c = 10{,}55$ Å). Характерно также исчезновение

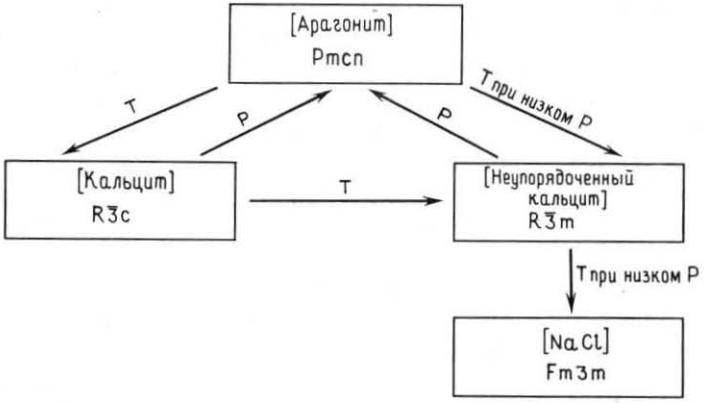


Рис. 4. Схема фазовых соотношений и структурных типов соединений ACO_3. Стрелками показаны фазовые превращения между структурами, обусловленные увеличением температуры (Т) и давления (Р).

отражения 112, что позволяет предполагать разупорядочение в результате вращения аниона. Такое разупорядочение происходит в результате углового поворота тригональных групп CO_3 вокруг оси третьего порядка и приводит к изменению пространственной группы с $R3c$ на $R\bar{3}m$ (см. также дискуссию Ридера в гл. 1 и Карлсона в гл. 6). В кальците последовательные слои групп CO_3 обращены вершинами в противоположных направлениях. В разупорядоченном кальците эти вершины в среднем не имеют такой правильной ориентировки. Индивидуальные группы CO_3 в разупорядоченном кальците обладают равной статистической вероятностью ориентироваться вершинами в любом из этих двух направлений. Иным способом это соотношение можно описать как вращение на 180° или последовательное на 60° относительно оси третьего порядка из позиции в упорядоченном кальците (гл. 1).

По межплоскостным расстояниям и интенсивности отражений кубические формы карбонатов стронция и бария соответствуют структуре типа NaCl. Это не представляется неожиданным, поскольку их структуру можно рассматривать как искаженную структуру NaCl. В карбонатных аналогах последней Sr и Ba занимают позиции Na, а группы CO_3 — позиции Cl. Ось третьего порядка каждой группы CO_3, вероятно, располагается параллельно одной из четырех осей третьего порядка куба, и взаимная аранжировка ближайших групп может быть как упорядоченной, так и неупорядоченной [530].

Двойникование. Для ромбических карбонатов чрезвычайно характерно двойникование по единичной призме {110}. Многократное двойникование по этой плоскости приводит к образованию полисинтетических и циклических двойников как с параллельными, так и с взаимопроникающими поверхностями срастания. Циклические двойники представлены псевдогексагональными тройниками. Угол $(1\bar{1}0):(110)$ в ромбических карбонатах близок к 60° и составляет: 63,8° у арагонита, 62,5° у стронцианита, 63,2° у церуссита и 61,7° у витерита.

Структурная интерпретация двойникования в ромбических карбонатах была дана Брэггом [109] на примере арагонита. По его представлению, атомы кальция сохраняли свою гексагональную упаковку независимо от двойникования, тогда как ориентировка групп CO_3 изменялась на 180° (рис. 5). Кристаллоструктурная пластина на границе индивидов (между пунктирными линиями на рис. 5) может рассматриваться как принадлежащая любому из индивидов двойника, поскольку ориентировка в этой пластине совпа-

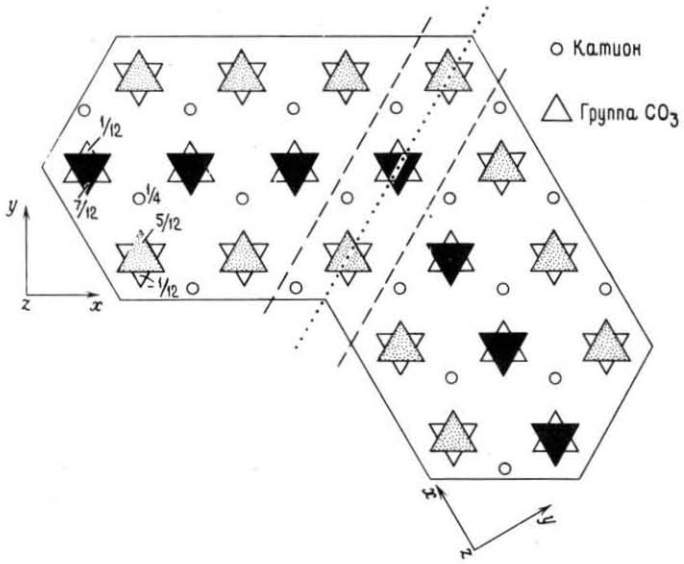


Рис. 5. Идеализированная структурная модель двойникования по (110) в ромбических карбонатах [109]. В проекции на плоскость (001) показаны слой атомов металлов на уровне z = 1/4 и слои координирующих катионы карбонатных групп на уровне либо z = +1/12, −1/12, либо z = 5/12, 7/12. Закон двойникования не зеркальный, а плоскость скольжения (точечная линия) параллельна (110) и скольжение направлено вдоль [001]. В зоне, ограниченной пунктирными линиями, структура в равной мере отвечает обоим индивидам двойника.

дает с таковой в каждом из них. В связи с этим различная ориентировка групп CO_3 в индивидах двойников не вызывает заметных напряжений, что в свою очередь благоприятно для широкого проявления двойникования. При внимательном рассмотрении рис. 5 видно, что закон двойникования в ромбических карбонатах не зеркальный. Вустер [990] указывал, что двойниковые индивиды связаны с плоскостью скольжения, параллельного (110), в направлении (001). Такая интерпретация соответствует псевдоскольжению в структуре ромбических карбонатов.

Морфология. В связи с обилием хороших кристаллов ромбических карбонатов их морфология интенсивно изучалась в период расцвета классической кристаллографии. Эти исследования, обобщенные Гольдшмидтом [337], фактически прекратились с развитием рентгеновской кристаллографии. Однако определение кристаллических структур рентгеновскими методами показало (как это и можно было ожидать), что морфология кристаллов ромбических карбонатов зависит не только от их химизма [789], но и от кристаллической структуры [790]. Зависимость от кристаллической структуры ранее выражалась как в системе типа решетки Бравэ [116], так и в системе пространственных групп симметрии [240]. Наиболее часто наблюдающиеся габитусы ромбических карбонатов можно фактически объяснить на основе их структур, если применить анализ, выполненный для церуссита Зигером [798] по методу Доннея — Харкера [240], к остальным минералам этой группы. В дальнейшем была показана зависимость морфологии от плотности электронов, т. е. от химизма в этой изоструктурной группе (рис. 6) [791].

Если бы кристаллические структуры и химизм были единственными факторами, определяющими морфологию, габитус кристаллов можно было бы легко предсказывать, и при ограниченности вариаций состава ромбических карбонатов таких габитусов было бы немного. Однако морфология кристаллов может изменяться и в результате вариаций физических условий и химизма в процессе рос-

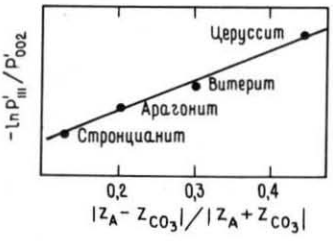


Рис. 6. Зависимость морфологических особенностей ромбических карбонатов от химизма, выраженного через электронную плотность. В качестве морфологического параметра использовано соотношение граней {111} и {002} (их относительная выживаемость). За меру электронной плотности принято отношение разности атомных количеств ($Z_A - Z_X$) к их сумме ($Z_A + Z_X$) [791].

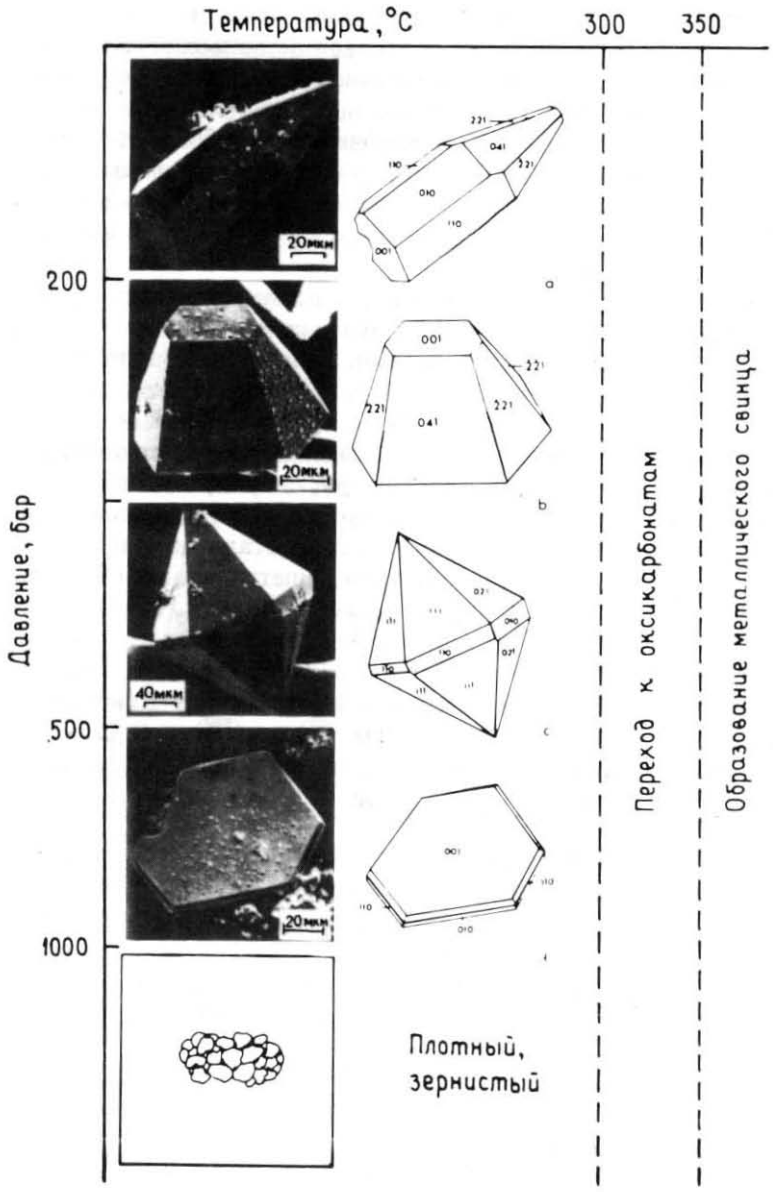


Рис. 7. Изменение морфологии кристалла $PbCO_3$ в зависимости от условий его роста в гидротермальной системе с циркуляцией питающего раствора ([284], рис. 3, с. 311).

та кристаллов. Такие вариации определяют различную скорость роста кристаллов в разных направлениях и соответственно их конечную морфологию. Франк и др. [284] показали, что форма кристаллов церуссита изменяется в зависимости от способа его кристаллизации (например, из гелей или методом гидротермального синтеза, или в результате гидротермального разложения оксалата свинца) и от давления при кристаллизации (рис. 7). Грани, развившиеся в этих экспериментах, не соответствуют предсказываемым в серии Доннея — Харкера [281]. Влияние на форму кристаллов может оказывать также связующая масса, которая действует как субстрат при образовании центров кристаллизации. Особенно важное значение этот фактор приобретает при органическом осаждении ромбических карбонатов, когда множество различных живых существ преобразует основные кристаллические формы $CaCO_3$, создавая постройки для поддержания, ограждения и защиты самих себя. Этот аспект недавно рассматривался Ватабе [951], а несколько ранее обсуждалось влияние образования центров кристаллизации на морфологию ромбических карбонатов неорганической природы [312, 313]. В частности, был описан рост различных карбонатов Ba и Ca в виде пентагональных, циклоидальных или винтообразных агрегатов. Наиболее интересны срастания двух несдвойникованных кристаллов (рис. 8). Отсутствие искривлений в кристаллической решетке карбоната было установлено методом прямого изображения решетки. Разориентировка кристаллитов, образующих эти агрегаты, симметрии последних и включения связующей массы силикагеля привели исследователей к заключению, что связующая масса играла роль подложки, шаблона, для этих интересных кристаллических образований. Поскольку отклонения габитуса кристаллов от

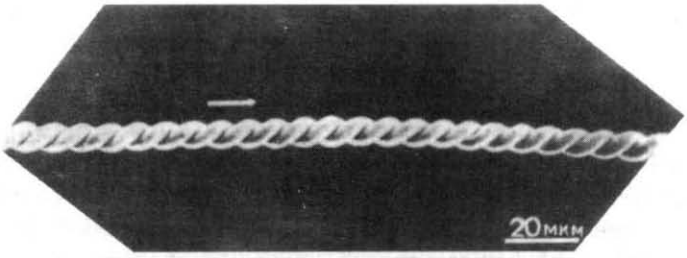


Рис. 8. Два самостоятельных кристалла $BaCO_3$, взаимно сдвойникованных по винтовой плоскости срастания. Выращены в среде геля кремнезема ([312]; [313], рис. 10, с. 116).

идеального свидетельствуют об изменениях условий его роста, морфологические данные можно использовать для оценки физических параметров и химической среды кристаллизации. Это обстоятельство следует особенно подчеркнуть для ромбических карбонатов, которые обычно встречаются в виде хорошо образованных кристаллов. Для изучения ксеноморфных кристаллов или выявления изменений их морфологии в процессе роста можно использовать рентген-топографическую методику [30]. Чтобы преодолеть трудности, вызванные сильной абсорбцией рентгеновских лучей свинцом, полоски роста церуссита исследовались методом дифракции нейтронов.

Фазы соединения $CaBa(CO_3)_2$. По особенностям состава, морфологии кристаллов и оптическим свойствам альстонит продолжительное время рассматривали как ромбический щелочноземельный двойной карбонат. Эту трактовку подтвердили и ранние рентгеновские исследования Госснера и Массганга [360]. Безуспешные попытки синтеза альстонита теоретического состава и неизменное присутствие в природных фазах этого минерального вида небольших количеств Sr позволили Чангу [167] предположить, что альстонит представляет собой упорядоченное тройное соединение состава $Sr_1Ca_7Ba_7(CO_3)_{15}$. Сартори [769] при повторном рентгеновском исследовании альстонита установил ряд надструктурных отражений и значительно бо́льшие размеры элементарной ячейки, чем рассчитанные Госснером и Массгангом (табл. 1*б*). Указывалась вероятная триклинная симметрия: $C1$ или $C\bar{1}$. Сартори предполагал, что альстонит представляет собой член некоторого структурного семейства и характеризуется различной степенью упорядочения. По данным инфракрасных и рамановских спектров поглощения Шиц и Уайт [776] пришли к заключению, что альстонит обладает ромбической структурой со связующей ролью карбонатных групп, которые, однако, распределяются по двум кристаллографически неравноценным позициям. Робертс [740] описал альстонит как триклинный минерал (табл. 1*б*) с симметрией $P1$ и $P\bar{1}$.

Этот же автор [741] в 1979 г. описал параальстонит, присутствующий в альстоните, найденном близ Кейв-ин-Рок в Иллинойсе [757]. Параальстонит ранее был известен как «барий-кальциевый карбонат без названия» [740]. Он имеет гексагональную сингонию с пространственной группой $P321$. По предположению Робертса [740], параальстонит представляет собой неупорядоченный член семейства соединений $CaBa(CO_3)_2$ с различной степенью упорядочения. Структура параальстонита, по определению Эффенбергера [248], напоминает структуры ромбических карбонатов с чередую-

щимися слоями металлических катионов и карбонатных анионов (рис. 1, *б*). Однако в альстоните слои металлических катионов располагаются упорядоченно с чередованием слоев бария и кальция параллельно (0001). Атомы Ba координируются 10 атомами кислорода, при этом расстояние Ba—O колеблется от 2,77 до 2,84 Å, составляя в среднем 2,81 Å. Атомы Ca координируются восемью атомами кислорода, при этом расстояние Ca—O колеблется от 2,36 до 2,59 Å и в среднем составляет 2,50 Å. Карбонатные группы располагаются в отличие от ромбических карбонатов по трем кристаллографически неравноценным позициям. В колонках, ориентированных по [0001], группы $C(3)O_3$ обращены вершинами в том же направлении (рис. 1, *б*). Для получения наблюдающейся в альстонитах суперструктуры Эффенбергер [248] предложил несколько моделей, включающих двойникование на уровне элементарной ячейки. Тем самым предполагается, что альстонит имеет суперструктуру, основанную на параальстонитовой, и в нем отсутствует длиннномерное упорядочение катионов или карбонатных групп.

Диккенс и Боуэн [231] привели следующие данные о кристаллической структуре баритокальцита: $P2_1/m$; $a = 8{,}092$ Å, $b = 5{,}2344$ Å, $c = 6{,}544$ Å, $\beta = 106{,}05°$; $Z = 2$. Как у ромбических и тригональных карбонатов, эта структура включает слои карбонатных групп и металлических катионов, причем Ca и Ba упорядоченно распределяются по чередующимся слоям. Атомы Ba координируются 11 атомами кислорода, при этом расстояние Ba—O колеблется от 2,729 до 3,294Å и в среднем составляет 2,910 Å. Атомы Ca координируются семью атомами кислорода, при этом расстояние Ca—O колеблется от 2,305 до 2,518 Å, составляя в среднем 2,388 Å. Если пренебречь различиями атомов Ca и Ba, последовательность слоев катионов в баритокальците подобна наблюдающейся в кальците. Однако в баритокальците карбонатные группы распределяются по двум кристаллографически неравноценным позициям, отличающимся по ориентировке от кальцитовых поворотом в слоях примерно на 30°. Кроме того, группа $C(2)O_3$ отклонена примерно на 20° от плоскости карбонатных слоев. При повышенных температурах Ca и Ba неупорядоченно распределяются в катионных позициях и образуют неупорядоченную структуру кальцитового типа, неоднократно отмечавшуюся при экспериментальных исследованиях [167, 168, 98].

В ромбических карбонатах типа арагонита катионы заселяют лишь одну позицию. В отличие от этого обычного представления Слезак и др. [819] в результате изучения распределения Mn^{2+} в арагоните методом электронного парамагнитного резонанса установи-

ли, что этот катион заселяет две неэквивалентные позиции. Минеральные разновидности $CaBa(CO_3)_2$ — альстонит и параальстонит — структурно связаны с ромбическими карбонатами, но отличаются от них упорядоченным распределением Ca и Ba в катионных слоях по двум неэквивалентным позициям. Возможно, существование двух скрытых неэквивалентных позиций катионов в ромбических карбонатах обусловливает тесные связи между этими двумя структурами.

Карбоцернаит. Карбоцернаит встречается в щелочных интрузивных породах и карбонатитах. Первоначально он был описан Булахом и др. [139] как ромбический карбонат состава $(Ca_{0,37}Na_{0,23}TR_{0,22}Sr_{0,16}Ba_{0,03})CO_3$. Позднее сходные минералы описывались в Восточной Сибири [1002] и Северном Вьетнаме [138]. Почти равные содержания Na и редкоземельных элементов позволяют предполагать, что карбоцернаит представляет собой изотип арагонита с химическим изоморфизмом типа

$$2(Ca, Sr, Ba)^{2+} \rightleftarrows Na^{1+} + TR^{3+}.$$

Однако определение кристаллической структуры карбоцернаита [935] с пространственной группой $Pb2_1m$; $a = 6{,}41$ Å, $b = 7{,}30$ Å, $c = 5{,}23$ Å; $Z = 4$ показало, что этот минерал неизоструктурен с арагонитом. В нем, более вероятно, существует по две кристаллографически неравноценные позиции карбонатных групп и катионов. Na и Ca занимают положение с координационным числом 7, тогда как TR, Sr, Ba и оставшаяся часть Ca располагаются в положениях с координационным числом 10. Эти два типа координационных полиэдров образуют самостоятельные бесконечные цепи, параллельные b. При этом полиэдры с координационным числом 7 имеют общие ребра, а полиэдры с координационным числом 10 — общие грани. Цепи соединяются общими ребрами и вершинами, образуя центрированные порядки, связанные в поперечном направлении карбонатными группами. Предполагаемая структурная формула карбоцернаита (Na, Ca)(TR, Sr, Ba, Ca)$(CO_3)_2$, $Z = 2$ [935].

Еще одно проявление минерала, идентифицированного как карбоцернаит, было описано в карбонатитах близ Стерджен-Нарроус в Онтарио, Канада [399]. По сравнению с другими карбоцернаитами этот минерал содержит больше стронция, и в нем присутствует значительное количество фтора, так что формула его имеет вид $(Ca_{2,13}Sr_{1,24}TR_{0,74})(CO_3)_4F_{1,16}$. Пока не ясно, в какой мере этот канадский минерал сравним с другими карбоцернаитами, является ли он в действительности фтор-карбонатом и может ли в нем проявляться химическая изменчивость, допускающая изоморфное вхождение фтора, а возможно, и OH?

Химизм

Существенные вариации химизма ромбических карбонатов ограничиваются как качественно, так и количественно. Большинство известных в литературе химических анализов хемогенных ромбических карбонатов опубликованы давно или имеют неполный характер. В ранних анализах нередко вызывает сомнение мономинеральность изученных образцов. Из-за приверженности в те времена к изучению образцов в целом, а не мономинеральных фракций в этих анализах присутствуют большие количества нерастворимого остатка или воды, а также ряда катионов, например Fe, Zn и Mg, которые не отмечались в заметных количествах при анализе более тщательно отобранного материала. В рассматриваемом здесь материале исключены анализы с большим количеством воды и нерастворимого остатка. При таком подходе, однако, нельзя полностью исключить анализы минералов с неясным количеством растворимых чужеродных фаз и включений. Очень интересно содержание элементов-примесей в хемогенных осадочных и биогенных арагонитах, которые отлагались при низких температурах в водной среде с образованием тонкозернистых агрегатов с обильной примесью органического и неорганического веществ. При оценках химизма рассматриваемой группы минералов помимо неопределенностей аналитического характера возникают вопросы, связанные с присутствием флюидных включений, чистотой образцов и адсорбцией вещества. Все эти факторы определенным образом влияли на приводимые данные и тренды.

Хемогенные ромбические карбонаты. В значительных количествах в состав ромбических карбонатов входят лишь Ca, Sr, Ba и Pb. В представленных анализах (рис. 9) обнаруживается резко ограниченное бинарное распределение в сечениях $BaCO_3$—$SrCO_3$, $CaCO_3$—$SrCO_3$ и $CaCO_3$—$PbCO_3$ со скученностью у вершины $PbCO_3$. В витерите обнаруживаются изоморфные примеси $SrCO_3$ (до 11 мол. %), $CaCO_3$ (не более 1 мол. %) и лишь следы $PbCO_3$. Наиболее обогащенный стронцием витерит, $Ba_{0,888}Sr_{0,112}CO_3$, известен в горном округе Кассиар в Британской Колумбии [34], где он встречается совместно с замещаемым им баритом. В анализах отмечались относительно высокие концентрации Ca, однако они были объяснены присутствием включений кальцита [809, 810].

Большинство стронцианитов фактически представляют собой твердые растворы сечения $SrCO_3 - CaCO_3$, в которых Sr замещается кальцием в количествах примерно до 27 мол.%. Наиболее кальциевый стронцианит, $Sr_{0,729}Ca_{0,269}Ba_{0,02}CO_3$, отмечен в силурийской

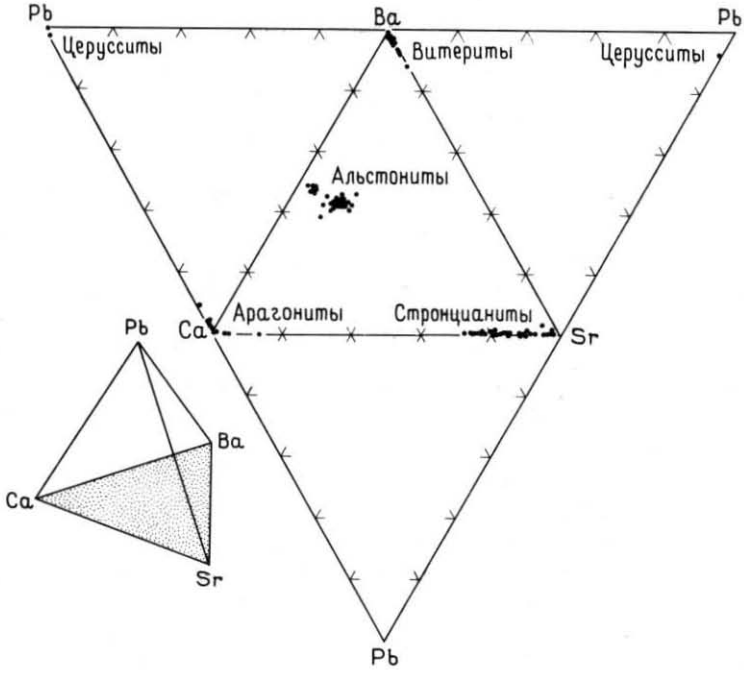


Рис. 9. Состав хемогенных ромбических карбонатов (106 анализов) в системе $CaCO_3$ — $SrCO_3$ — $BaCO_3$ — $PbCO_3$, показанной на диаграмме разверткой тетраэдра. Фигуративные точки спроецированы на грани тетраэдра. Использованы данные следующих исследований: [34, 165, 219, 415, 446, 461, 649, 798, 811, 812, 828, 859, 920, 949].

формации Тоноловей близ Алленпорта, Пенсильвания [828]. Барий присутствует в стронцианитах в незначительных количествах, за исключением минерала из карбонатитового массива Намовара на Кольском полуострове, СССР, в котором содержится 3,27% BaO [461]. Отмечались стронцианиты с содержанием U_3O_8 0,226% и ThO_2 0,005% [306]. Для этого случая предполагается замещение Ca группами уранила на поверхности кристаллов.

Церуссит обычно представлен почти чистым конечным членом серии. В относительно больших количествах (но не более 3 мол.%) в его состав входит Ca [920]. Наиболее необычный по химическому составу стронциевый церуссит с содержанием 3,15% SrO известен из рудника Террибл, округ Кастер, Колорадо [939]. В относительно ранних анализах церуссита обычно отмечаются Zn и Fe, однако резкие различия ионных радиусов этих элементов и Pb (табл. 4) по-

Таблица 4. Зависимость объема элементарной ячейки от ионного радиуса катиона в тригональных и ромбических карбонатах

Минерал	Катион	Ионный радиус [802]	Объем элементарной ячейки, Å^3
		Тригональные карбонаты	
Гаспеит	Ni	0,69	269,6
Магнезит	Mg	0,72	279,1
Сферокобальтин	Co	0,745	281,1
Смитсонит	Zn	0,74	281,7
Сидерит	Fe	0,78	292,7
—	Cu	0,73	308,4
Родохрозит	Mn	0,83	309,6
Отавит	Cd	0,95	341,7
Кальцит	Ca	1,00	367,9
		Ромбические карбонаты	
Арагонит	Ca	1,18	226,8
—	Yb	—	237,7
—	Eu	1,30	259,1
Стронцианит	Sr	1,31	259,1
—	Sm	—	260,7
Церуссит	Pb	1,35	269,6
Витерит	Ba	1,47	304,2
—	Ra	—	335,3

зволяют считать, что эти элементы-примеси обусловлены присутствием механических включений. В египетских церусситах были определены содержания элементов-примесей [718], при этом, как и ожидалось, наибольшие концентрации отмечались для щелочноземельных элементов (Ba 1200 млн$^{-1}$, Sr 1000 млн$^{-1}$). Другие малые элементы (Ag, Cd, Tl, Mo, Mn, V, Cu, In, Ni и Ge) присутствовали в количествах от 1 до 30 млн$^{-1}$. Содержание мышьяка достигало 200 млн$^{-1}$.

Арагониты по составу обычно близки к конечному чистому члену серии, однако они образуют ограниченные твердые растворы с Pb и Sr. Практически отмечались свинцовые арагониты с содержанием $PbCO_3$ до 2,5 мол.% [811, 649]. Упоминались и более высокие содержания $PbCO_3$ (до 7,65 и 43,5 мол.%) [811, 411], однако они не были должным образом обоснованы. В стронциевых арагонитах содержание $SrCO_3$ может достигать 14 мол.% [446]. Такие высокостронциевые арагониты встречаются в отложениях горячих источников [219, 430]. Третьим, наиболее часто встречающимся

элементом-примесью в арагоните является Mn, количество которого может достигать 0,26% MnO [994]. Вслед за марганцем, в порядке уменьшения содержания, отмечаются Fe, Mg, Ba, Na и K. При анализе известковых туфов, отложившихся из термальных вод, установлено предпочтительное по сравнению с кальцитом вхождение в арагонит фтора [597]. Для хемогенных морских арагонитов также указываются повышенные содержания фтора (1500—1600 млн$^{-1}$) [163]. Такие высокие содержания F отнюдь не универсальны [853], однако они были подтверждены экспериментально [486, 431]. По предположению Ичикуни [431] ион CO_3^{2-}, который можно уподобить диску диаметром 5,36 Å, замещается двумя ионами F^{1-} (2 · 2,66 Å). Этот автор не нашел в арагоните признаков совмещенного изоморфизма типа

$$Na^{1+} + F^{1-} = Ca^{2+} + CO_3^{2-}.$$

В химических анализах альстонитов неизменно обнаруживается присутствие небольших количеств Sr (рис. 9). Содержание Sr в английских и советских альстонитах колеблется от 1,0 до 4,25% SrO, что соответствует 1—6 мол.% $SrCO_3$ [769, 461, неопубликованные данные Спира и Солберга]. Альстониты и параальстониты из Кейв-ин-Рок, Иллинойс, напротив, содержат большее количество Sr — от 4,0 до 6,24% SrO, что соответствует максимуму содержания $SrCO_3$ (9,5 мол.%). В отличие от других проявлений альстонита минерал из Кейв-ин-Рок встречается совместно со стронцианитом. В химических анализах баритокальцита Sr обычно отсутствует ([411], неопубликованные данные Спира и Солберга). Максимальные содержания SrO – 1,54 и 1,81% — отмечены в баритокальцитах из двух карбонатитовых массивов СССР [461].

Химия хемогенных ромбических карбонатных минералов определяется преимущественно зарядом и размером катионов, которые могут занимать позиции *A*. В структуре ромбических карбонатов такие позиции могут занимать лишь двухвалентные катионы с размерами Ca или крупнее. С этим связано отсутствие в их составе двухвалентных катионов, образующих тригональные карбонаты (табл. 4). По результатам обобщения экспериментальных работ, приводимым ниже, можно полагать, что существуют полные серии твердых растворов между Sr, Ba и Pb, тогда как в парах Ca – Sr, Ca – Pb и Ca – Ba проявляются разрывы смесимости. Отмеченные особенности вариаций состава ромбических карбонатов отвечают увеличению различий в ионных радиусах между ^{IX}Ca(1,18 Å) и Sr(1,31 Å), Pb(1,35 Å) и Ba(1,47 Å). Ограниченные вариации состава ромбических карбонатов обусловлены также наличием катионов

при их образовании и узкими пределами физических условий, при которых обычно происходит их кристаллизация. Эти вопросы более детально обсуждаются в разделе «Распространение».

Биогенные ромбические карбонаты. Из ромбических карбонатов наиболее широко представлен в природе арагонит, слагающий скелеты ряда морских и пресноводных организмов, а также осадки, образовавшиеся за их счет. После того как Вебер [953] установил, что содержание элементов-примесей в этих арагонитах изменяется в зависимости от физических и химических особенностей среды обитания организмов, начались широкие исследования химии скелетов как потенциального палеоиндикатора. Трудности в таких исследованиях заключаются в подготовке образцов, обеспечивающей точное определение состава. В наибольшей мере это связано с наличием в пробах инородных примесей органического и неорганического веществ, с проявлением полосок роста, с присутствием жидких включений, вещества, адсорбированного на поверхности, и обломков или иных инородных веществ, обрастаемых карбонатом. Дополнительные осложнения возникают в связи с диагенетическими процессами, которые могут обусловливать изменение состава ископаемых окаменелостей. В дальнейшем современные и ископаемые раковины рассматриваются раздельно, причем используются данные лишь для раковин, сложенных одной фазой.

Современные раковины. Наиболее важная изоморфная примесь в современных арагонитовых раковинах — это Sr; меньшее значение имеют Mg и Na (табл. 5). Эти элементы привлекали наибольшее внимание, особенно Sr, содержание которого различно в разных типах арагонитовых раковин. Вариации состава современных арагонитовых раковин обусловливаются взаимодействием кристаллохимии и физико-химических условий среды обитания, которые определяют физиологические процессы.

Главную роль в химии раковин играет их минеральный состав, определяющий пределы возможных вариаций содержания компонентов [541]. На рис. 10 показаны вариации содержания Sr, Mg и Na в арагонитовых и кальцитовых раковинах различных биологических видов. Как следует из рассмотрения соотношений ионных радиусов, кальцит может включать относительно большие количества магния, тогда как в арагоните присутствует больше Sr. Для Na не установлено предпочтительного вхождения в состав кальцитовых или арагонитовых раковин. Наиболее строго зависимость химии раковин от кристаллохимии была изучена Онумой и др. [657]. Эти исследователи установили обогащение внутренних слоев арагонитовых раковин различными катионами в зависимости от состава вне-

Таблица 5. Содержание элементов-примесей в арагонитовых скелетах

Элемент	Содержание, млн$^{-1}$	Источник
Li	0,20	[657]
B	2—100	[302]
F	900—1000	[163]
Na	0—10 000	См. рис. 11
Mg	0—10 000	То же
Al	3—170	[594]
Si	376—730	»
P	4—310	»
S(SO_4)	76—1000 (5700)	[882]
Cl	96—370	»
K	7—4600	[594]
Ti	5	»
V	50—85	»
Cr	⩽1—13	»
Mn	2—80	»
Fe	5—7700	»
Co	0,05—20	»
Ni	⩽2—100	»
Cu	1—30	»
Zn	⩽2—37	»
Sr	1000—11 000	См. рис. 11
Ce	0,35	[779]
Eu	0,002	»
Yb	0,07	»
Lu	0,006—0,011	»
Mo	8	[594]
Cd	0,34—1,6	»
Sn	⩽1	»
Ba	8—130	»
Pb	⩽1—22	»
	24—230 (цефалопода *Sepia*)	»
U	0,03—21	[874]

мантийного флюида. Работы проводились на двустворчатых морских моллюсках *Pinctada fucata*. В соответствии с простой моделью контроля химии раковин размером катионов следовало ожидать, что по мере увеличения различий в ионных радиусах между другими катионами и Ca их концентрации в раковинах должны уменьшаться. Подобные соотношения и наблюдались для двухвалентных катионов (рис. 11). Поэтому был сделан вывод, что двухвалентные катионы замещают Ca, и, по крайней мере частично, последняя

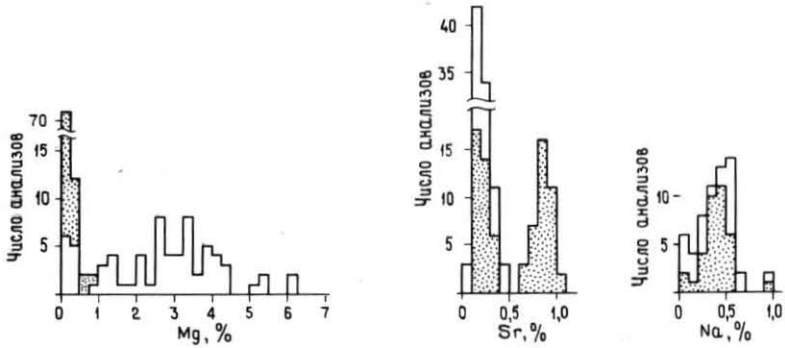


Рис. 10. Гистограммы содержаний Sr, Mg и Na в карбонатных скелетах современных морских организмов. Темное — арагонитовые раковины, светлое — кальцитовые. Использованы данные следующих исследований: [594, 16, 928, 526, 882].

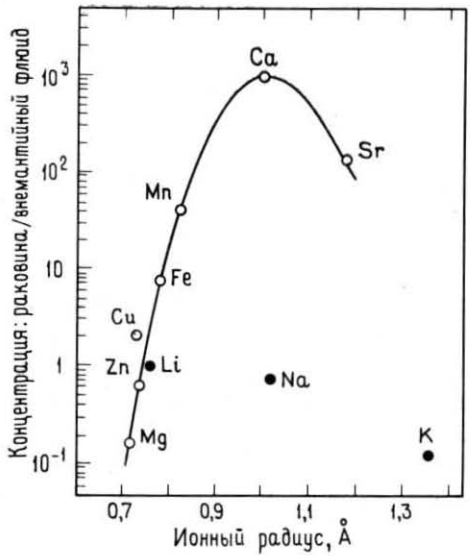


Рис. 11. Зависимость коэффициентов распределения элементов от их ионных радиусов между внутренней частью арагонитовой раковины двустворчатого морского моллюска и сосуществующим с ней внемантийным флюидом. Диаграмма Шеннона [802] по данным для формы *Pinctada fucata* [657].

ступень в биоминерализации контролируется физико-химическими процессами. Отклонения от этой кривой в распределении Cu объясняются Онумой и др. [657] избыточным количеством Cu, присутствующим в раковинах в виде органических комплексов. Подобное поведение меди может быть связано также с тем, что в арагоните этот элемент играет активную роль в эффекте Яна — Теллера. В отличие от двухвалентных катионов одновалентные катионы Li, Na и K не обнаруживают тяготения к рассматриваемой кривой. Их присутствие в раковинах, очевидно, не контролируется структурой арагонита, в связи с чем предполагается, что они или адсорбированы, или присутствуют в жидких и твердых включениях. К сходным выводам пришли также Амил и др. [16], по данным которых Sr преимущественно замещает Ca в арагонитовых скелетах кораллов. Однако в этом случае был сделан вывод, что до 50% Mg адсорбировано или входит в состав органических соединений. Это было отчасти подтверждено данными о растворении в опытах с постоянным составом растворов [940]. Было найдено, что в арагонитовых раковинах Sr замещает Ca, тогда как 27% Mg представлено обменными катионами и, таким образом, вероятно, находится в адсорбированной форме.

Амил и др. [16] установили, что 90% Na входит в арагонитовую часть коралловых скелетов. Na по размеру сопоставим с Ca, но отличается от него зарядом, и механизм сбалансирования зарядов при замещении Ca в позиции *A* остается неясным. Лэнд и Хупс [526] нашли, что в современных морских карбонатах Na резко преобладает над Cl, в связи с чем они предположили, что баланс зарядов обеспечивается вхождением в структуру бикарбонатного иона HCO_3^{1-}. Биллингс и Реглэнд [76] предположили для этого случая параллельное замещение трехвалентными катионами или возникновение в решетке анионных вакансий, обеспечивающих баланс зарядов. На основании экспериментальных данных Уайт [974] пришел к выводу, что баланс зарядов или вхождение в структуру арагонита одновалентных катионов обеспечивается вакансиями и интерстиционными замещениями.

На рис. 12 в обобщенном виде представлено содержание Sr в арагонитовых раковинах различных организмов, а также среднее его содержание в хемогенном арагоните, осажденном из морской воды. Лауэнстем [554] первым показал, что, за исключением полиплакофор, в других классах моллюсков отношения Sr/Ca в арагонитовых скелетах и морской воде очень близки. Кинсмен [481] установил, что концентрации Sr^{2+} колеблются в пределах, предсказываемых экспериментально определенным коэффициентом распределе-

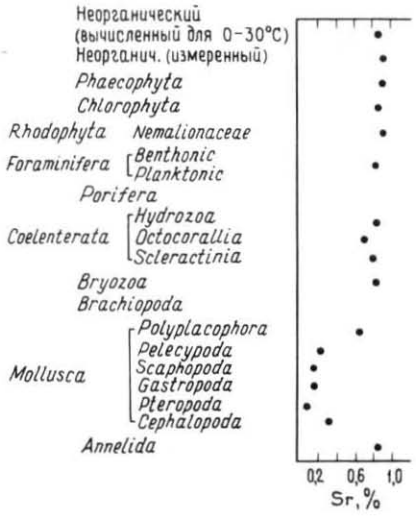


Рис. 12. Среднее содержание Sr в арагонитовых скелетах различных морских беспозвоночных [594].

ния в зависимости от температуры (0,88% при 0° С, 0,82% при 30 °С). Химический и минеральный состав раковин, очевидно, определяется способом, посредством которого организм осаждает карбонатное вещество. Механизм такого осаждения, вероятно, у разных форм различен, что приводит к так называемому «видовому эффекту» [953], который обусловливает вариации химического состава в зависимости от биологической таксономии. Биоминерализация в моллюсках происходит за счет внемантийных флюидов, вещество которых поступает из крови организмов и заимствуется в свою очередь из воды. Этот сложный процесс приводит к эффективному фракционированию малых элементов, в связи с чем обнаруживаются систематические вариации состава арагонита в зависимости от внемантийных флюидов (рис. 11), но неравновесного с морской водой (рис. 12). Биоминерализация в более примитивных типах, напротив, имеет внеклеточный характер, так что состав элементов-примесей в этом случае в большей мере зависит от физико-химических процессов [481] и раковины по составу более близки к хемогенно осажденному арагониту.

Соотношения между вариациями концентраций Sr в арагонитовых раковинах и составом вод изучались на примере пресноводных моллюсков в природе [269] и экспериментальных системах [651, 133, 822]. Содержание Sr в водах изменялось от 20 млрд$^{-1}$ до 250 млн$^{-1}$ при температурах 13—28 °С, однако коэффициент распределения оставался почти постоянным (~0,237) (рис. 13). В опытах были получены раковины, состоящие из твердого раствора с

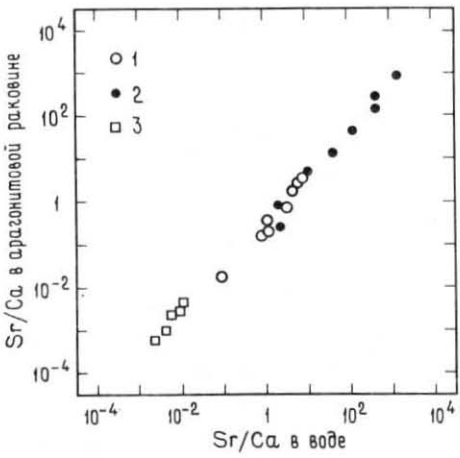


Рис. 13. Экспериментально установленная зависимость отношений Sr/Ca в арагонитовых раковинах пресноводных гастропод и моллюсков и в воде лабораторных емкостей. Температура воды в опытах изменялась от 13 до 28 °С. *1* — *Limnaea stagnalis* [133]; *2* — *Lampsilis* sp. [269]; *3* — *Physa* sp. [651].

содержанием $SrCO_3$ до 50 мол.%. Лоренс и Бендер [553] обнаружили сходное линейное соотношение между величинами Sr/Ca в растворе и в арагонитовой части раковин морской формы *Mytilus edulis*; коэффициент распределения составлял 0,23 ± 0,04. В этом исследовании были также выявлены линейные зависимости Mg/Ca и Na/Ca. Лойтвайн и Васковиак [541] установили положительную корреляцию между соленостью, суммой растворенных в воде солей и содержанием бора в моллюске *Cardium* sp. Это явление было повторно исследовано с использованием методики следов распада, основанной на реакции $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ [302]. Изучался моллюск *Mytilus edulis*, в раковинах которого присутствуют слои кальцита и арагонита. Это исследование было методически более совершенным и позволило определить распределение бора в микромасштабе. Была установлена преимущественная концентрация бора в неорганической части раковины, причем в арагоните его было в 1,5—2 раза больше, чем в кальците. Содержание бора увеличивалось от 5 до 20 млн$^{-1}$ по мере возрастания солености (рис. 14).

Химизм арагонитовых раковин отражает содержание стронция в воде, а также «таксономический коэффициент распределения», зависящий от биологической природы организма. Этот коэффициент, будучи функцией физиологических процессов, может изменяться и при вариациях физических условий. Наиболее изученная переменная последних — температура — явно обусловливает изменение коэффициента распределения, и, следовательно, содержание Sr в арагоните уменьшается по мере увеличения температуры [482]. Биогенный арагонит наиболее интенсивно исследовался на материале ко-

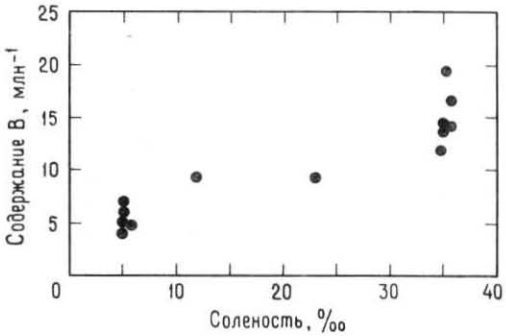


Рис. 14. Зависимость содержания бора в арагонитовой части раковин *Mytilus edulis* от солености воды [302].

ралловых скелетов, в которых присутствует больше Sr, чем в раковинах моллюсков (рис. 12), и, таким образом, он лучше поддается химическим определениям. Так, Смит и др. [822] установили, что величина отношения Sr/Ca в скелетном арагоните трех родов рифообразующих кораллов изменяется в виде простой функции как от температуры, так и от аналогичного отношения в воде, заключенной внутри коралловых построек. Поскольку в современной океанической воде величина отношения Sr/Ca почти постоянна (около $8{,}6 \cdot 10^{-3}$), этот параметр в коралловом арагоните обнаруживает приближенную корреляцию с температурой (рис. 15). Кораллы, таким образом, представляют геотермометр, на основании которого развилась так называемая *склеротермометрия*. Рассматриваемый коэффициент распределения (K) в кораллах, по Смиту и др., равен 1,30—0,0094 T (°C) (рис. 15).

Смит и др. [822] изучили зависимость коэффициента распределения от интенсивности освещения, периода фотосинтеза, концентра-

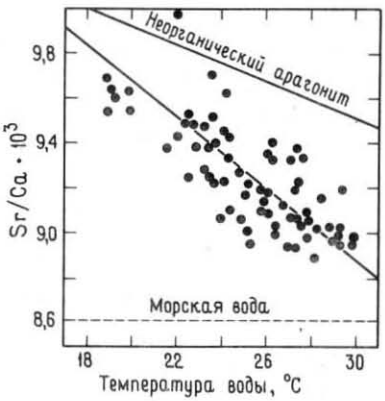


Рис. 15. Зависимость между температурой окружающей воды и отношением Sr/Ca в арагонитовых скелетах трех форм кораллов (*Pocillopora damicornis, Porites sp., Montipora verrucosa*) [822]. Для сравнения приведены величина отношения Sr/Ca в морской воде (0,086 ± 0,004) [481], а также регрессионная линия средних значений коэффициентов распределения рассматриваемого отношения для кораллов в целом K = 1,3 − − 0,0094 T (°C). Верхняя линия — состав хемогенно осажденного арагонита, предсказываемый вычисленным для него коэффициентом распределения K = 1,24 − 0,0045 T (°C) [482].

ции вещества в неорганической питательной среде растений, понижения солености и усиления движения вод. Отношение Sr/Ca в коралловом арагоните было увязано со всеми этими параметрами. Большинство из этих переменных изменялось по мере вариаций скорости роста кораллов, но отношение Sr/Ca в раковинах явно зависело лишь от температуры и аналогичного отношения в воде, заключенной в коралловых постройках. Лоренс и Бендер [553] пришли к выводу, что температура наиболее непосредственно контролирует физиологические процессы, определяющие химию скелетов. Если же состав скелетов зависит только от температуры, то и органогенный арагонит должен быть по составу идентичен осажденному хемогенно.

Ископаемые раковины. Содержание элементов-примесей в однотипных ископаемых и современных карбонатных раковинах различно. Наиболее интенсивно изучались Sr и Mg в связи с их наиболее заметным содержанием в карбонатных раковинах. При этом различие их концентраций в ископаемых и современных раковинах объяснялось диагенетическими изменениями, различиями в химии палеосреды обитания и в биохимической эволюции организмов в геологическом времени. Однако состав наиболее сохранившихся ископаемых и однотипных современных раковин обычно оказывается близким.

Поведение магния в ископаемых раковинах различно. Уоллс и др. [940] установили, что содержание Mg в арагонитовой раковине *Mercenaria mercenaria* составляло в современной форме 205 млн$^{-1}$, а в плейстоценовой (и более ранних) — 82 млн$^{-1}$ (рис. 16). Эти данные сопоставимы с результатами, приведенными Пилки и Гуделлом [688]. В обоих случаях ископаемые раковины находились в контакте с пресными водами в течение эпигенеза. Напротив, для современных двустворчатых моллюсков, остающихся в контакте с морской водой, отмечалось увеличение содержания Mg в арагоните раковин со 142—152 до 210—303 млн$^{-1}$ [700]. Брэнд [110] отмечал, что в арагонитовых раковинах цефалопод, гастропод и пелециpод пенсильванского времени содержание Mg сопоставимо с наблюдающимся в их современных аналогах и составляет менее 1000 млн$^{-1}$. Различное поведение Mg в окаменелостях позволяет предполагать, что оно контролировалось разными условиями эпигенеза. Поскольку Mg занимает в арагонитовых раковинах позиции, допускающие легкий катионный обмен, возможны быстрые изменения их состава.

Увеличение содержания Mg, а также Mn и Fe в спикулах триасовых губок по сравнению с современными арагонитовыми спикула-

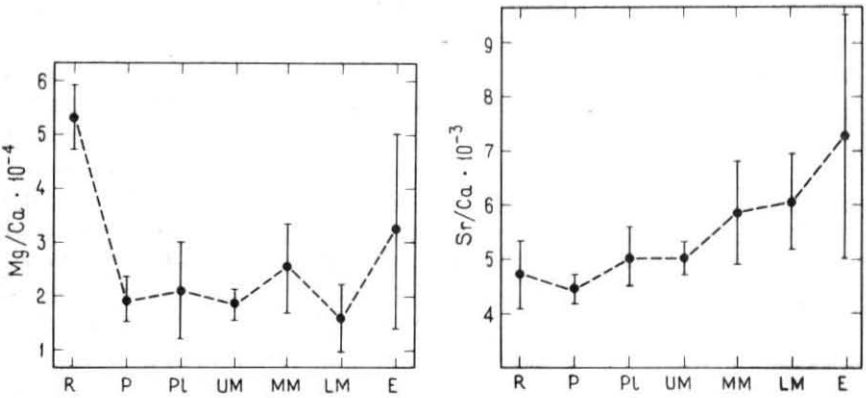


Рис. 16. Вековые вариации величин отношений Mg/Ca и Sr/Ca в неперекристаллизованных арагонитовых раковинах моллюска *Mercenaria* sp. Показаны среднеарифметические значения (кружки) и разброс (± два стандартных отклонения) данных, вычисленных в частях на миллион. R — современный период, P — плейстоцен, Pl — плиоцен, UM — верхний миоцен, MM — средний миоцен, LM — нижний миоцен, E — эоцен [940].

ми отмечалось Фейцером и Вендтом [928]. Аналогичные соотношения показаны для меловых аммонитов [135]. В обоих случаях, однако, изменение химии сопровождалось превращением арагонита в кальцит и, несомненно, представляет эпигенетический процесс. Наглядный пример влияния различных условий эпигенеза на химию исходно арагонитовых скелетов описан на примере кораллов острова Барбадос [690]. В арагонитовых скелетах кораллов обычно присутствует не более 1000 млн$^{-1}$ Mg, но в плейстоценовых кораллах Барбадоса, в которых арагонит превратился в кальцит, содержание Mg оказалось выше и составляло в вадозной зоне в среднем 1850 млн$^{-1}$, а в фреатической — в среднем 2600 млн$^{-1}$.

Различия в содержании Sr между ископаемыми и современными раковинами можно подразделить на два типа. В том случае, когда раковины превращались в кальцит, концентрация Sr, как и следовало ожидать, уменьшалась. Это было установлено для спикул триасовых губок [928], меловых аммонитов [135] и плейстоценовых кораллов [690]. В тех же случаях, когда сохранялся арагонитовый минеральный состав раковин, содержание Sr было выше, чем в современных аналогах, увеличиваясь иногда вдвое. Такие соотношения установлены для моллюсков пенсильванского возраста [110], мезозойских цефалопод [389] и кайнозойских моллюсков [940] (рис. 16). Обогащение стронцием ископаемых арагонитовых раковин объяс-

няется либо эпигенезом [707], либо биохимической эволюцией форм в геологическом времени [389]. Брэнд и Фейцер [111] полагают, что в процессе эпигенеза происходит лишь прогрессивное уменьшение содержания Sr, однако это справедливо лишь в том случае, если отношение Sr/Ca в поровых флюидах ниже, чем в арагоните раковин. Тем самым ставится под сомнение идея биохимической эволюции раковин. В обоих объяснениях обогащения стронцием ископаемых раковин допускается, что физико-химические условия древнего и современного океанов были примерно одинаковыми. Однако не исключено и относительно простое предположение, что увеличение содержания Sr в раковинах обусловлено изменениями величины отношения Sr/Ca или температуры в морской воде.

Перер и Зайц [779] проанализировали распределение редкоземельных элементов в современных и плейстоценовых кораллах. Эффективный коэффициент распределения редкоземельных элементов относительно морской воды в современных арагонитовых раковинах составляет около 100. В ископаемых раковинах содержание TR увеличивалось, причем происходило относительное обогащение легкой их группой. Эти различия были объяснены эпигенетическими изменениями под воздействием флюидов, обогащенных легкими редкоземельными элементами, или фракционированием в результате повышения температуры.

Изотопный состав

Изотопный состав ромбических карбонатов фиксирует соотношения изотопов в исходных материалах и фракционирование в карбонатах и сосуществующих фазах. Распределение изотопов представляет собой функцию химии минералов, их кристаллической структуры, а также физических условий роста кристаллов, особенно температуры и давления. Наибольшее внимание привлекает зависимость распределения изотопов от физических условий, поскольку эти данные позволяют количественно оценить условия хемогенного и биогенного образования карбонатов. Трудности здесь заключаются в том, что изотопный состав может изменяться при эпигенетических процессах. Меньше внимания уделялось радиогенным изотопам в ромбических карбонатах, которые в принципе предоставляют возможности для геохронологических оценок. С переменным успехом производилось радиологическое датирование по урано-гелиевому методу в кайнозойских арагонитовых кораллах и моллюсках [56] и датирование кораллов по методам $^{230}Th/^{238}U$ и $^{234}U/^{238}U$ [921, 878]. Однако наиболее часто применялся к карбона-

там радиоуглеродный метод датирования. Геологические аспекты изотопного состава более детально рассматриваются Фейцером в гл. 8 этого атома.

Зависимость от кристаллохимии. Характеристические частоты колебаний, проявляющиеся в некотором материале, определяются преимущественно природой химической связи и прямо пропорциональны ионным зарядам и обратно пропорциональны массам атомов. Более высокие частоты указывают на вхождение относительно тяжелых изотопов, которые уменьшают свободную энергию системы. В карбонатах, в том числе ромбических, с легким, но несущим большой заряд ионом C^{4+} связаны атомы кислорода, в большей мере обогащенные изотопом кислорода ^{18}O по сравнению со многими другими минералами. Характер двухвалентного металлического катиона в меньшей мере влияет на изотопный состав кислорода в карбонатах. О'Нейлл и др. [655] установили, что изотоп ^{18}O относительно сильнее обогащал карбонаты с более тяжелыми катионами в последовательности $BaCO_3 - SrCO_3 - CaCO_3$. Эти наблюдения были произведены в интервале температур от 0 до 500 °С (рис. 17). В распределении изотопов играет роль и более высокий заряд углерода в карбонатах, поскольку они обогащены изотопом ^{13}C по сравнению с сосуществующим графитом [101, 914].

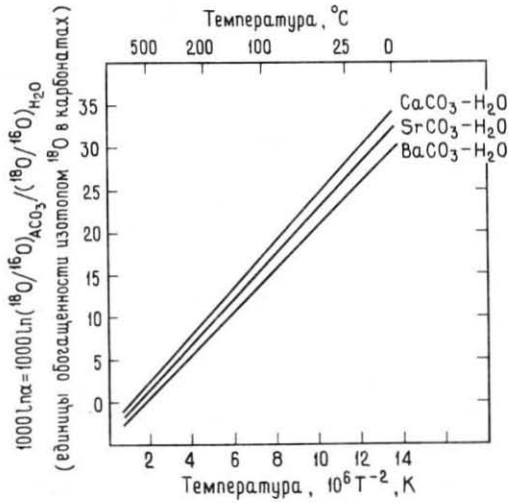


Рис. 17. Температурная зависимость фракционирования изотопа ^{18}O между щелочноземельными карбонатами и водой [655]. Коэффициент фракционирования $\alpha_{c-w} = [^{18}O/^{16}O)_{карбоната}/^{18}O/[^{16}O]_{воды}$.

Природа и характер колебаний связи атомов в минералах зависят от кристаллической структуры последних. Это подтверждается обогащением тяжелым изотопом более плотного арагонита, сосуществующего с кальцитом того же состава. При 25 °С относительное фракционирование изотопов ^{18}O и ^{13}C между арагонитом и кальцитом соответственно составляет 0,6‰ [866] и 1,8‰ [758]. Такое фракционирование наблюдалось в раковинах моллюсков, в состав которых входили оба минерала [471]. Эти соотношения были интерпретированы как обусловленные различием частот внутренних колебаний карбонатного иона в кальците и арагоните.

Зависимость от физических условий. Характеристические частоты колебаний атомных связей в минералах изменяются также в зависимости от физических условий. Наиболее важный и лучше всех изученный параметр в этом аспекте — температура. По мере ее увеличения фракционирование изотопа ^{18}O между карбонатом и водой уменьшается (рис. 17). Таким образом, различия в содержаниях ^{18}O между минералом и водой можно использовать в термометрических целях. Бонатти и др. [94] определили изотопный состав кислорода в арагоните, образовавшемся хемогенно в серпентинитах океанического дна. При этом температура образования арагонита оказалась очень близкой к господствовавшей на морском дне и колебалась в пределах 1—5 °С. Это позволило предположить, что тяжелый изотоп кислорода заимствовался из морской воды. На основании изотопного состава сосуществующих арагонитовых и кальцитовых фораминифер было предложено эмпирическое уравнение фракционирования изотопов кислорода между этими минералами [826]. В этом случае отпадает необходимость в определении или допущении содержания изотопа ^{18}O в морской воде. Клейтон и др. [187] установили, что во фракционировании изотопов в системе кальцит/арагонит — вода при 500 °С и изменении давления от 1 до 20 кбар не происходит заметных изменений, хотя скорость обмена изотопами при этом возрастала.

Зависимость от источника вещества. Существуют многочисленные исследования, свидетельствующие о том, что изотопный состав ромбических карбонатов отражает характер исходного материала. В этом отношении наиболее показателен изотопный состав углерода в арагонитах. Установлено [243], что содержание ^{14}C в арагонитовых кораллах снизилось на 6‰ за период с 1930 по 1955 г., тогда как в следующий период до 1973 г. оно быстро возросло на 100‰. После 1973 г. содержание ^{14}C оставалось примерно на одном уровне и, вероятно, несколько уменьшилось (рис. 18). Кораллы приобретают углерод, поглощая его в виде CO_2 из морской

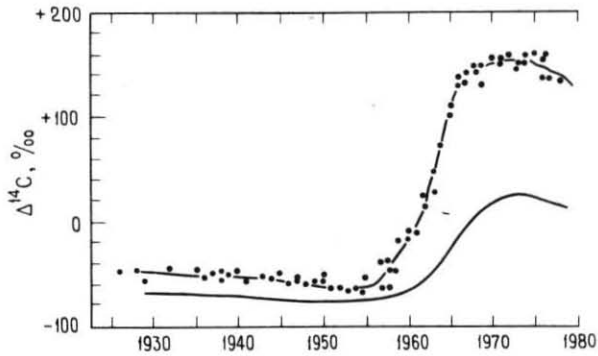


Рис. 18. Вариации содержания радиоуглерода ^{14}C в кораллах Атлантического (верхняя кривая, Белиз и Флорида) и Тихого океанов (нижняя кривая, острова Галапагос) за период с 1925 по 1978 г., свидетельствующие как о географических, так и вековых различиях в содержании ^{14}C [243].

воды, причем двуокись углерода в свою очередь находится в состоянии обмена с CO_2 атмосферы. Незначительное уменьшение содержания ^{14}C в кораллах до 1955 г. связывается с поступлением в атмосферу обеднённой этим изотопом двуокиси углерода, образующейся при сжигании ископаемого топлива («эффект Зюсса»). Увеличение содержания ^{14}C в кораллах после 1955 г. обусловлено интенсивными атомными взрывами в атмосфере после 1950—1955 гг. Наконец, медленное уменьшение этого показателя после 1965 г., вероятно, связано с прекращением атомных взрывов в атмосфере после 1963 г. и особенно после 1970 г.

Фазовые взаимоотношения

Монокомпонентные системы. Ромбические карбонаты арагонит, стронцианит и витерит при высоких температурах и давлениях претерпевают полиморфные превращения, которые, однако, не проявляются у церуссита (но см. [170]). Превращение кальцит → арагонит обсуждается Карлсоном в гл. 6 этого тома. При повышенных температурах структуры стронцианита и витерита превращаются в структуру разупорядоченного кальцита (тригональную). Температура этого превращения у стронцианита фиксировалась разными исследователями в интервале от 912 до 955 °C (912 °C [530, 167], 920 °C [88], 924 °C [531], 930 °C [717] и 955 °C [615]). Такой же переход у витерита фиксировался при температурах 799 °C [717], 803 °C [530], 806 °C [531, 167], 811 °C [88] и 816 °C [615]. Измене-

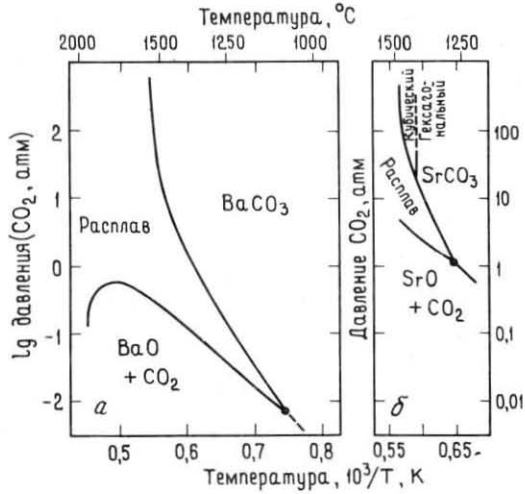


Рис. 19. Условия плавления в системах $BaCO_3$ — CO_2 (*а*) и $SrCO_3$ — CO_2 (*б*) [32, 33].

ния температур этого превращения в зависимости от давления (до 40 кбар) изучались Рапопортом и Писториусом [717]. Температуры переходов можно выразить следующими регрессионными уравнениями:

$$T(°C,\ SrCO_3) = 930 + 9{,}10\ P + 0{,}0081\ P^2 - 0{,}00135\ P^3,$$

$$T(°C,\ BaCO_3) = 799 + 7{,}15\ P - 0{,}052\ P^2,$$

где P дано в килобарах. При более высоких температурах тригональные фазы $SrCO_3$ и $BaCO_3$ претерпевают превращение в кубические фазы. Это превращение для $SrCO_3$ зафиксировано при 1416 °С [31], а для $BaCO_3$ — при 976—982 °С [88, 530].

Высокотемпературное разложение стронцианита и витерита в зависимости от давления двуокиси углерода происходит или с образованием расплава, или окисла + CO_2. Первоначальное изучение этих соотношений было выполнено Лэндером [531], однако более полные данные о них получены Бейкером [32, 33] (рис. 19). При температурах и парциальных давлениях CO_2 выше 1060 °С и 0,0066 атм для $BaCO_3$ и 1270 °С и 1,12 атм для $SrCO_3$ диссоциация карбоната сопровождается плавлением, в результате чего образуется оксид, а оставшийся карбонат входит в расплав. Ниже этих температур и давлений карбонаты полностью разлагаются на оксид + + CO_2. Термическое разложение церуссита осуществляется более сложно, поскольку перед появлением расплава образуется ряд про-

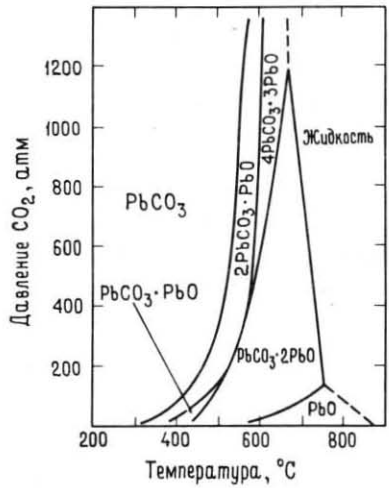


Рис. 20. Фазовые соотношения в системе $PbCO_3$ — CO_2. Данные для повышения давлений взяты из работы Грисейфа и Уайта [373], для небольших давлений — из работ Болла и Кассона [35] и Ямагути и др. [923]. При низких давлениях CO_2 выявляются две последовательности диссоциации $PbCO_3$:

$$P_{CO_3} \sim 1 \text{ атм: } PbCO_3 \xrightarrow[300\ ^\circ C]{CO_2\uparrow} PbCO_3 \cdot PbO \xrightarrow[370\ ^\circ C]{CO_2\uparrow} PbCO_3 \cdot 2PbO \xrightarrow[440\ ^\circ C]{CO_2\uparrow} PbO,$$

$$P_{CO_3} < 1 \text{ атм: } PbCO_3 \xrightarrow[200\ ^\circ C]{CO_2\uparrow} PbCO_3 \cdot PbO \xrightarrow[310\ ^\circ C]{CO_2\uparrow} PbO.$$

межуточных оксикарбонатов свинца. Грисейф и Уайт [373], приведя обзор более ранних работ, изучили разложение церуссита в интервале температур 200—900 °С и давлении двуокиси углерода от 15 до 1400 бар. На рис. 20 показаны результаты этой работы. Реакционная последовательность оксикарбонатов свинца при давлении 1 атм и менее изучалась также Боллом и Кассоном [35] и Ямагути и др. [923].

Бинарные системы. Исследования фазовых равновесий четырех ромбических карбонатов в шести бинарных сечениях ограничены областью субсолидуса. В этих работах предисловались две цели: изучить влияние химизма на превращение ромбических фаз в тригональные и выявить разрывы смесимости между парами компонентов. Наибольшее внимание при этом уделялось системе $CaCO_3 - SrCO_3$ в связи с ожидаемой ролью изоморфного вхождения стронция в метаморфические арагониты, обусловливающего изменение условий превращения кальцит $\rightleftarrows$ арагонит.

Система $CaCO_3$—$SrCO_3$. Фазовые соотношения в этой системе зависят от того, представлен ли $CaCO_3$ кальцитом или арагонитом. В том случае, если $CaCO_3$ представлен арагонитом, в системе реализуется метастабильное соотношение с разрывом смесимости при низких давлениях. При 1 атм и температуре 90—100 °С разрыв смесимости занимает интервал примерно 35—65 мол.% $SrCO_3$ [418]. При высоких давлениях (10 и 15 кбар) наблюдается полная смесимость арагонита и стронцианита [167]. В случае если $CaCO_3$ в рассматриваемой системе представлен кальцитом, реализуется непрерывная двухфазовая петля превращения ромбическая фаза ⇄ тригональная фаза [167]. Реальность этих соотношений подтверждена дополнительными исследованиями [294, 293, 156]. Более детально они рассматриваются Карлсоном в гл. 6 этого тома.

Система $CaCO_3$ — $BaCO_3$. Эта система изучалась при температурах от 400 до 900 °С при 25 кбар, а также при низких давлениях двуокиси углерода: от 1 до 7 бар [167, 98, 168]. Главная особенность этого бинарного сечения заключается в существовании двух крутых разрывов смесимости между $BaCO_3$ или $CaCO_3$ и промежуточной моноклинной фазой $CaBa(CO_3)_2$ (рис. 21, *а*). Промежуточная фаза представлена баритокальцитом. При низких давлениях $BaCO_3$ — единственная ромбическая фаза, но при давлении 25 кбар он образует ограниченные твердые растворы с арагонитом. При этом в $BaCO_3$ входит не более 10 мол.% $CaCO_3$, тогда как в твердый раствор с арагонитом входит не более 5 мол.% $BaCO_3$. Эти соотношения установлены при температурах не выше 800 °С. Экспериментами не обнаружено какой-либо фазы, сопоставимой с альстонитом или параальстонитом.

Система $CaCO_3$ — $PbCO_3$. Сечение арагонит — церуссит было изучено при давлениях 10 и 15 кбар Чангом и Брайсом [169] (рис. 21, *б*). При 15 кбар фиксировался асимметричный разрыв смесимости с критической точкой сольвуса около 600 °С при составе $Ca_{78}Pb_{12}$. С уменьшением давления предполагается расширение разрыва смесимости. В этих экспериментах было также изучено превращение ромбическая фаза ⇄ тригональная фаза в составах, содержащих от 10 до 90 мол.% $PbCO_3$. При этом обнаружилась непрерывная двухфазовая петля в рассматриваемой бинарной системе. Не установлено каких-либо признаков существования тригональной формы чистого $PbCO_3$. Предполагается, что температура этого превращения понижается с уменьшением давления, и кривая перехода пересекает сольвус между 10 и 15 кбар.

Система $SrCO_3$ — $BaCO_3$. Между стронцианитом и витеритом при всех температурах и давлениях проявляется полная смесимость

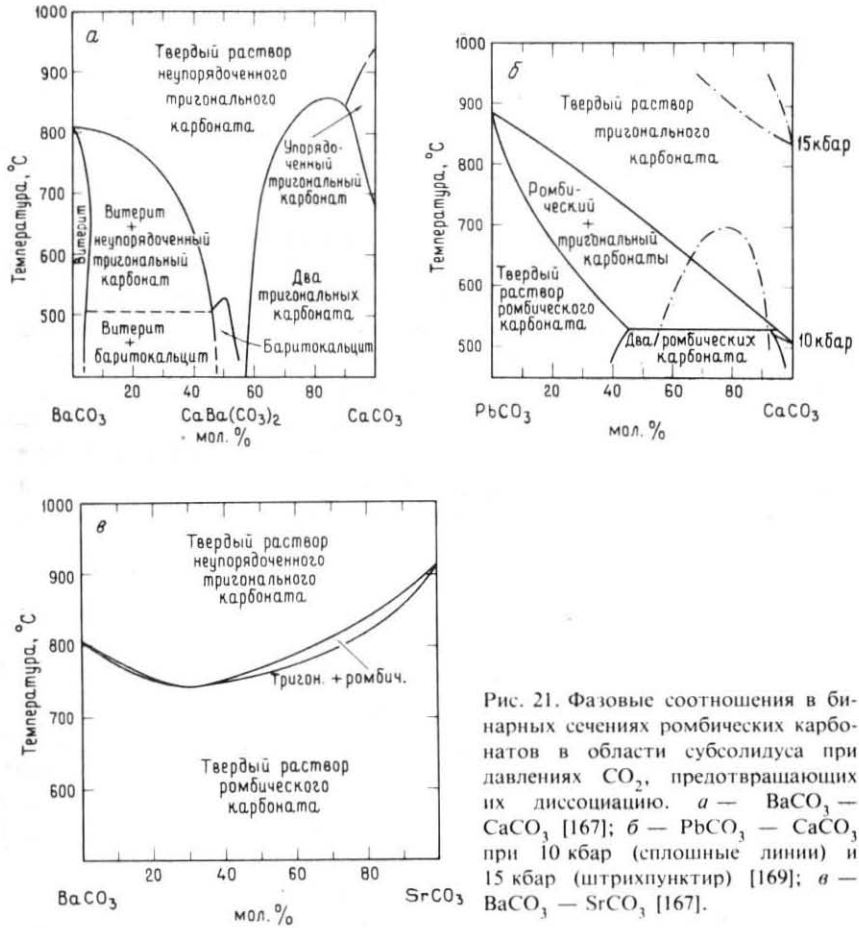


Рис. 21. Фазовые соотношения в бинарных сечениях ромбических карбонатов в области субсолидуса при давлениях CO_2, предотвращающих их диссоциацию. *а* — $BaCO_3$ — $CaCO_3$ [167]; *б* — $PbCO_3$ — $CaCO_3$ при 10 кбар (сплошные линии) и 15 кбар (штрихпунктир) [169]; *в* — $BaCO_3$ — $SrCO_3$ [167].

[193, 871, 167, 168, 117; см. также ссылки в руководстве Гмелина, разд. «Барий и стронций»]. Вариации температуры превращения ромбическая фаза ⇄ тригональная фаза в зависимости от состава сечения $SrCO_3$ – $BaCO_3$ изучались при атмосферном давлении рядом исследователей [167, 459, 716] (рис. 21, *в*). Это превращение фиксируется непрерывной двухфазовой петлей в системе бинарных твердых растворов с минимумом около 775 °С и при составе, близком к $Sr_{40}Ba_{60}$. При давлении 15 кбар в интервале температур 400—750 °С установлена лишь ромбическая фаза [168]. Добавление к $BaCO_3$ до 20 мол.% $SrCO_3$ уменьшает температуру превращения этой фазы из тригональной в кубическую форму [712].

Система $SrCO_3$ — $PbCO_3$. Чанг и Брайс [169] установили, что в интервале температур 400—750 °С при давлениях 10 и 15 кбар стронцианит и церуссит образуют полную серию взаимных твердых растворов.

Система $BaCO_3$ — $PbCO_3$. Бостром и др. [98] установили, что при температуре 500 °С и давлениях CO_2 около 100 атм в $BaCO_3$ входит до 20 мол.% изоморфной примеси $PbCO_3$. При температурах от 400 до 750 °С и давлениях 10 и 15 кбар наблюдается полная серия твердых растворов между витеритом и церусситом [169].

Тройные системы. В области субсолидуса экспериментально изучались фазовые соотношения в трех тройных системах тетраэдра ромбических карбонатов: $CaCO_3 - SrCO_3 - BaCO_3$, $CaCO_3 - SrCO_3 - PbCO_3$ и $CaCO_3 - BaCO_3 - PbCO_3$. Эти системы были изучены Чангом [168, 170] при температуре 555 °С и давлении двуокиси углерода 100 атм. Как и предполагалось, фазовые соотношения в этих тройных системах отвечают проекциям двойных систем. На рис. 22 в обобщенном виде показаны результаты упомянутой экспе-

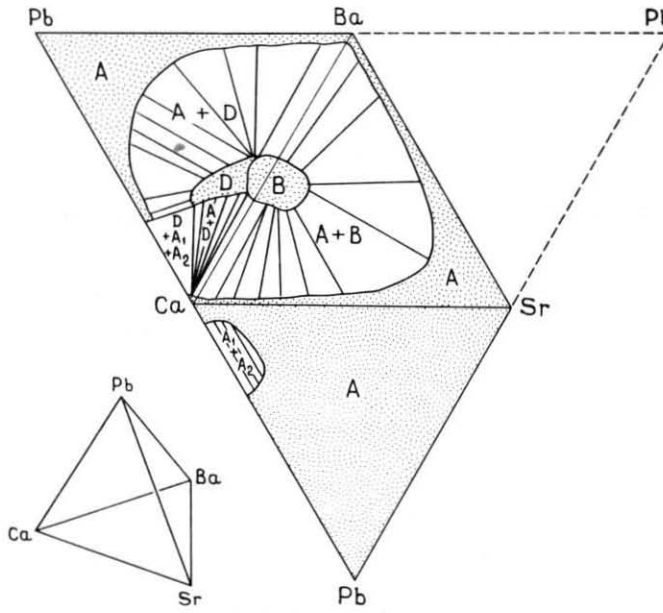


Рис. 22. Фазовые соотношения в тройных системах $CaCO_3$ — $SrCO_3$ — $BaCO_3$, $CaCO_3$ — $BaCO_3$ — $PbCO_3$ и $CaCO_3$ — $SrCO_3$ — $PbCO_3$ в области субсолидуса при температуре 550 °С и давлении 15 кбар. Твердые растворы: A — с арагонитовой структурой; B — типа баритокальцита; D — неупорядоченные кальцитового типа [168, 169].

риментальной работы Чанга. Терада [871] изучал процесс соосаждения из водных растворов в системе $CaCO - SrCO_3 - BaCO_3$ при 1 атм и температурах 25—30 и 90—105 °С. Интерпретация обогащенной кальцием части системы в этом случае осложнялась разнообразием осаждавшихся полиморфных модификаций $CaCO_3$ (арагонита, кальцита, фатерита).

При температурах 530—660 °С и давлениях 1—15 кбар были изучены три дополнительные тройные системы с участием Mg: $MgCO_3 - CaCO_3 - SrCO_3$, $MgCO_3 - CaCO_3 - BaCO_3$ и $MgCO_3 - SrCO_3 - BaCO_3$ [292, 117]. Эта работа была проведена в связи с превращением кальцит ⇄ арагонит при высоких давлениях в метаморфических породах, а также в связи с тем, что при диагенезе известковистых осадков реально присутствуют магнезиальный кальцит и стронциевый арагонит. Однако было установлено, что в твердые растворы арагонит — стронцианит и стронцианит — витерит входят лишь ничтожные количества $MgCO_3$. Не выявлено также никаких промежуточных Mg-содержащих составов ромбических карбонатов.

Фазовые соотношения в водных системах. Поведение арагонита, кальцита и магнезиального кальцита в водных растворах рассматривается в гл. 4 и 7 этого тома; система $CaCO_3 - H_2O - CO_2$ недавно рассматривалась также Уздовским [911]. Несомненно, более ограничены исследования водных систем с участием других ромбических карбонатов. Определялось, в частности, произведение растворимости стронцианита [322, 407, 593], витерита [322, 559, 282] и церуссита [636, 75]. Установлено, что растворимость этих плохо растворимых солей уменьшается с увеличением температуры [251]. Изучена также кинетика растворимости стронцианита [827]. При этом найдено, что скорость растворения контролируется реакциями на поверхности минерала.

Концепция произведения растворимости распространена с конечных членов серии (частное произведение растворимости) на бинарные твердые растворы (общее произведение растворимости) [547, см. также 370, 371]. Липман [547] продемонстрировал возможности использования общих произведений растворимости в системе $CaCO_3$ — $SrCO_3$ — H_2O при 25 °С (рис. 23). Холлэнд и др. [418] установили отклонение от данных для идеального твердого раствора в разрыве смесимости системы арагонит — стронцианит — вода. Липман предположил наличие симметричного сольвуса при 14,5 и 85,5 мол.% $SrCO_3$. Эта система осложняется полиморфизмом кальцит ⇄ арагонит. Арагонит более растворим и менее стабилен, чем кальцит, при низких давлениях, т. е. в поле ста-

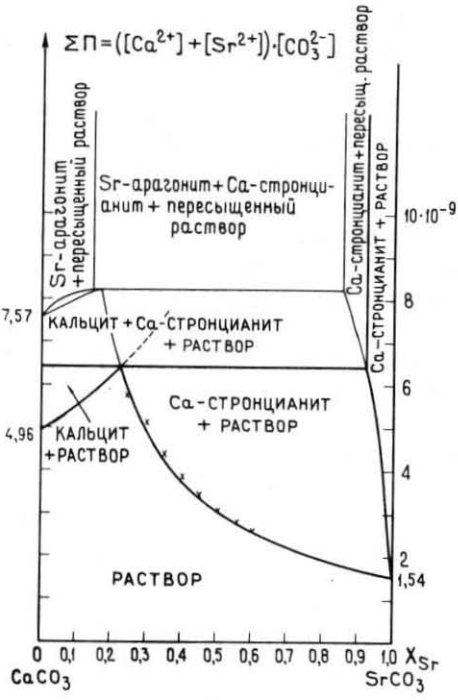


Рис. 23. Зависимость величины произведения растворимости от катионного состава в системе $CaCO_3$ — $SrCO_3$ — H_2O при 25 °С. Разрыв смесимости в ряду арагонит — стронцианит симметричен, но становится асимметричным, если фаза $CaCO_3$ имеет кальцитовую структуру. Поскольку Sr входит в кальцит в ничтожных количествах, его растворы существенно эвтектические. Содержание изоморфной примеси кальция в стронцианите более ограниченное в ассоциации с кальцитом, чем с арагонитом [547].

бильности кальцита. В кальцит входит лишь ничтожное количество стронция. Растворение кальцита осуществляется практически эвтектически, и пересечение кривых растворимости кальцита и кальциевого стронцианита приводит к ограниченному пределу вариаций состава стронцианита.

Во многих случаях карбонатные минералы образуются по ранее существовавшим сульфатам. Это равновесие может быть представлено в виде обменной реакции следующего вида:

$$ACO_3 + BSO_4 = BCO_3 + ASO_4.$$

Такая обменная реакция экспериментально и аналитически исследовалась в водных обратимых системах Ca + Ba + SO_4 + CO_3 [761] и Sr + Ba + SO_4 + CO_3 [646]. Сосуществование заменяющих друг друга солей определяется присутствием наименее растворимой фазы $BaSO_4$, в связи с чем окончательные ассоциации обычно представлены парами $CaCO_3$ + $BaSO_4$ и $SrCO_3$ + $BaSO_4$. Несмотря на то что экспериментально изученные системы были закрытыми, образующиеся в них конечные ассоциации соответствовали природным.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ С УЧАСТИЕМ НЕКАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ. За исключением арагонита, редко изучались реакции с одновременным участием ромбических карбонатов и некарбонатных минералов. При описании проявлений бариевого хлорапатита, алфорсита, отмечалась ассоциация [641] санборнит + кварц + витерит, возникающая в результате моновариантной реакции

$$\text{витерит} + \text{кварц} = \text{санборнит} + CO_2$$

$$BaCO_3 + 2SiO_2 = BaSi_2O_5 + CO_2.$$

Были вычислены значения параметров P, T, X для этой реакции и показано, что в процессе контактового метаморфизма при давлениях 1—3 кбар эта реакция может осуществляться в широком интервале концентраций CO_2 при температурах 500—600 °C.

Распространение ромбических карбонатов, вариации их состава и парагенезисов в природе

Ромбические карбонаты обычно представляют собой низкотемпературные поздние минералы, встречающиеся в породах различных типов. Как правило, это вторичные продукты, замещающие минералы, в состав которых входят те же катионы. Их состав отражает взаимодействие различных факторов — кристаллохимии, физических условий, состава источников флюидов и механизма формирования.

Стронцианит обычно встречается в известняках, где он образуется в результате изменения целестина под воздействием углекислых вод [605, 738, 828, 273]. При изменении химии водных флюидов стронцианит может снова замещаться целестином [765]. Предшественником стронцианита могут быть также стронциевый ангидрит или барит [587]. Кроме того, стронцианит описывался как вторичная постмагматическая фаза в щелочных породах и карбонатитах [1006, 324, 461], хотя этот минерал отмечался также [23] как первичная магматическая фаза карбонатитов в районе Уэт-Маунтинс, Колорадо. Обнаружен стронцианит и как вторичный минерал в кимберлитах [567, 214]. В незначительных количествах он присутствует как поздний минерал в металлических рудах миссисипского типа [369, 479]. В больших количествах стронцианит присутствует лишь в некоторых жильных гидротермальных месторождениях, например в Барстоу, Калифорния [498], и Центральной Европе [383]. В последнем случае предполагается поступление стронция, хотя бы частично, из подстилающей соляной толщи [394]. В Сьерра-Мохаде, Мексика [507], и в Ла-Коннере, Вашингтон

[532], восходящие гидротермальные растворы отлагали целестин, который затем замещался стронцианитом.

Витерит лишь изредка встречается в качестве вторичного минерала, замещающего барит в осадочных породах [836]. Более обычно его проявления в гидротермальных жильных месторождениях, например в Сетлингстоунс-Майне, Англия [895], или в месторождениях миссисипского типа [369]. В этих случаях он обычно замещает барит [390, 809, 810, 560, 384, 989, 34] в результате поступления обогащенных карбонатным веществом вод или эволюции минералообразующих флюидов от сульфатов к карбонатам. На месторождении Эль-Портал в Калифорнии витерит замещается баритом в участках окисления пирита, в результате чего возникала серная кислота, реагировавшая с витеритом [274].

Церуссит неизменно рассматривается как вторичный свинцовый минерал, образующийся в результате изменения галенита и англезита, а реже и других свинцовых минералов. Обсуждались [1007] возможные реакции образования церуссита. Церуссит отмечался также как продукт коррозии металлического свинца и свинцовых сплавов, например на пулях времен Гражданской войны в Виргинии [604] или на римских якорях в Средиземном море [356].

Распространение в природе стронцианита, витерита и церуссита свидетельствует об образовании этих минералов при низких или умеренных температурах и давлениях. По данным изучения флюидных включений и палеогеографических реконструкций [479], считается, что главная стадия минерализации в доломитовой формации Локпорт, шт. Нью-Йорк, где стронцианит отлагался на поздней стадии, осуществлялась при температуре 137 °С на глубине 1,7 км. Аналогичным образом условия образования витерита в Пеннинском рудном поле в Англии оцениваются в 50—130 °С и 110—275 бар [775]. Здесь барит замещается витеритом. По данным флюидных включений, температура образования стронцианита в жеодах (шт. Кентукки) составляет около 60 °С [747, 273]. Температура образования церуссита на месторождении Туи-Майн в Новой Зеландии по изотопным соотношениям кислорода в ассоциирующихся минералах оценивалась примерно в 30 °С.

Приведенные данные о низких температурах и давлениях образования ромбических карбонатов позволяют считать, что большинство опубликованных материалов по экспериментальным исследованиям их равновесий при высоких температурах и давлениях, по существу, не могут быть использованы для уяснения фазовых соотношений или химизма природных проявлений. На рис. 24, *а* схематически показаны предполагаемые фазовые соотношения четверной

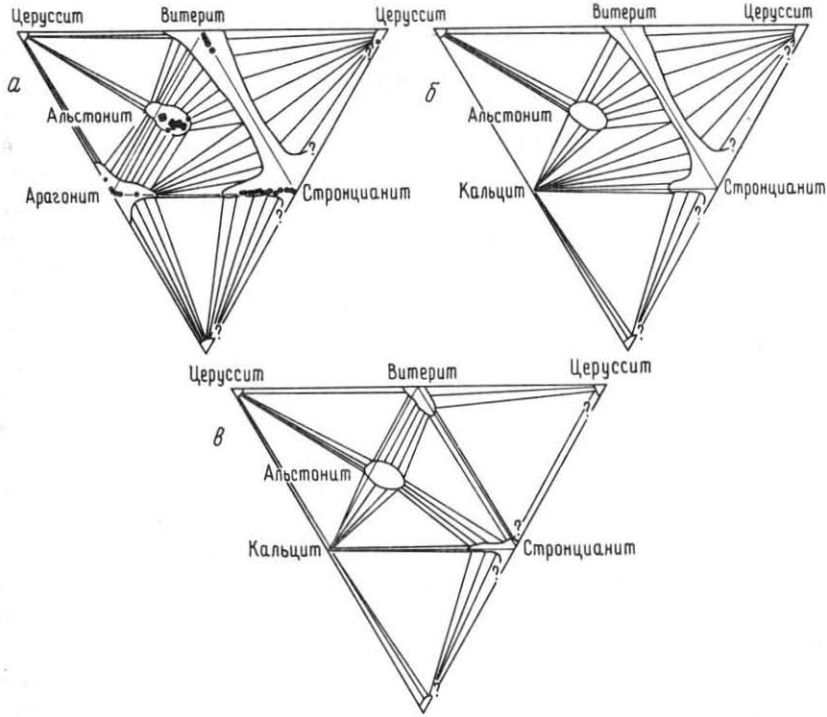


Рис. 24. Схема фазовых соотношений в четырех тройных системах с участием четырех конечных членов ромбических карбонатов $CaCO_3$ — $SrCO_3$ — $PbCO_3$ — $BaCO_3$ при температуре ~100 °С и давлении несколько бар. Предполагается на основании существующих экспериментальных данных, состава ромбических карбонатных минералов и наблюдающихся их ассоциаций. *а* — с участием арагонита, образующего твердые растворы с сосуществующими фазами. Точками показаны составы химически анализированных ромбических карбонатов (см. рис. 9); *б* — с участием кальцита, образующего ограниченные твердые растворы с сосуществующими карбонатными фазами. В большинстве случаев ромбические карбонаты сосуществуют с кальцитом, а не с арагонитом; *в* — с участием кальцита и разрывом смесимости в сечении $SrCO_3$ — $BaCO_3$. Фазы промежуточного состава $(Sr, Ba)CO_3$ в природе неизвестны, и эта диаграмма отражает наблюдаемые составы ромбических карбонатов, сосуществующих с кальцитом. Эти соотношения, возможно, метастабильны.

системы $CaCO_3 - SrCO_3 - PbCO_3 - BaCO_3$ при температуре около 100 °С и давлении в несколько бар. Эта диаграмма основана на экспериментах при низких температурах, экстраполяции данных опытов, выполненных при высоких температурах и давлениях (см. раздел «Фазовые соотношения»), на вариациях состава ромбических карбонатов и наблюдающихся минеральных парагенезисах. На рис. 24, *а* показан в качестве фазы $CaCO_3$ не только кальцит, но и ара-

гонит, хотя последний *неустойчив* в рассматриваемых условиях. В большинстве случаев с ромбическими карбонатами — стронцианитом, витеритом и церусситом — в природе сосуществует стабильный кальцит. Для соотношений с участием кальцита приведена диаграмма рис. 24, *б*. Присутствие преимущественно кальцита, а не арагонита сужает поле $CaCO_3$ по существу до конечного чистого члена ряда. Это объясняется невозможностью вхождения в позиции *A* кальцита значительных количеств более крупных катионов — Sr, Pb и Ba. Кроме того, присутствие кальцита, а не арагонита уменьшает размеры поля твердых растворов $CaCO_3$ — $SrCO_3$ — $BaCO_3$. Это вытекает из экстраполяции данных по сечению кальцит — стронцианит в указанной тройной системе [547] и находится в соответствии с относительно ограниченным пределом вариаций состава кальциевых стронцианитов, которые сосуществуют преимущественно с кальцитом, а не с арагонитом. Возможность большего количества изоморфной примеси кальция в стронцианите в ассоциации с арагонитом была экспериментально показана Холлэндом и др. [418]. На рис. 24 представлены экспериментальные данные, позволяющие предполагать, что при низких температурах и давлениях образуется полная серия твердых растворов между $SrCO_3$ и $BaCO_3$. Однако отсутствие промежуточных составов между стронцианитом и витеритом (рис. 9) и большие различия ионных радиусов Sr и Ba (табл. 4) свидетельствуют, возможно, о разрыве смесимости в сечении $SrCO_3$ — $BaCO_3$. На рис. 24, *в* графически отображены эта возможность и реальные вариации составов ромбических карбонатов. Не исключено, однако, что отсутствие промежуточных минералов состава $(Sr, Ba)CO_3$ может объясняться отсутствием в природе флюидов, из которых могли бы соосаждаться стронций и барий.

Интервалы смесимости $SrCO_3$ — $PbCO_3$ в виде твердых растворов при низких температурах неизвестны. Какие-либо экспериментальные работы на этот счет или природные минералы подобного состава отсутствуют. Химия минералов позволяет предполагать наличие широкого разрыва смесимости, однако в природе Pb, вероятно, не способен соосаждаться со Sr из-за вхождения в состав галенита. Промежуточное соединение в четверной системе представлено альстонитом. Этот минерал пока не получен экспериментально, и синтезировался лишь его диморфный аналог баритокальцит [167, 168, 98]. Соотношения между этими двумя фазами неизвестны, однако в природе баритокальцит отвечает, по существу, чистому $CaBa(CO_3)_2$, тогда как в состав альстонита входит Sr (рис. 9).

Возможность образования минералов промежуточного состава с участием двух или большего числа катионов представляет, очевид-

но, важный фактор, позволяющий понять ограничения химии ромбических карбонатов. Контраст между возможными вариациями химизма и природными соотношениями наиболее ярко проявился в сечении $SrCO_3$ – $BaCO_3$ (рис. 24). Отсутствие полной серии природных твердых растворов между стронцианитом и витеритом было предметом специального исследования [34], в результате которого сформулированы следующие положения:

1. Из всех ромбических карбонатов для стронцианита и витерита наиболее часто отмечается образование по предшествующим сульфатам — целестину и бариту.

2. В сечении целестин — барит проявляется резкая бимодальность, специально изученная Ханором [393] (рис. 25). Эти соотношения обусловлены фракционным осаждением менее растворимого

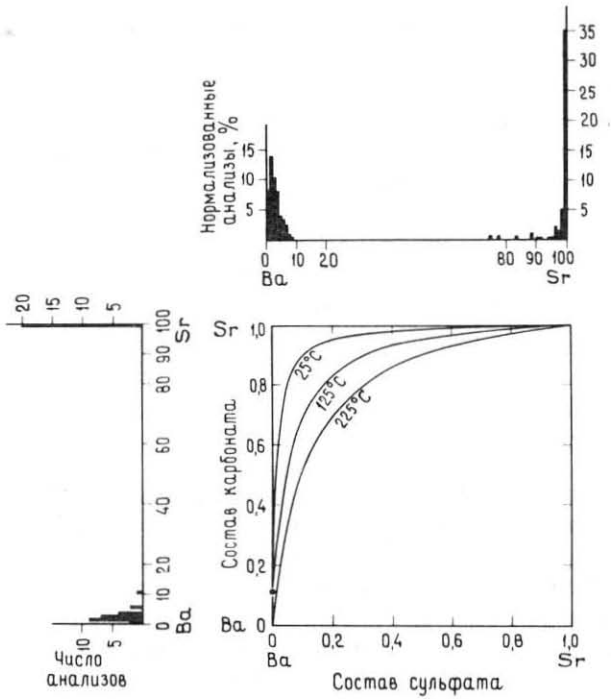


Рис. 25. Вычисленное распределение Sr и Ba между твердыми растворами стронцианит — витерит и целестин — барит при различных температурах. Частотность распределения, наблюдающаяся в составах целестин — барит, установлена Ханором [393], который нормализовал 2293 анализа барита и 77 анализов целестина таким образом, что каждый ряд данных отвечает 50% всей суммы анализов. 20 анализов стронцианита взяты из работы Балдасари и Спира [34].

$BaSO_4$ и более растворимого $SrSO_4$. При точных исследованиях удается также обнаружить промежуточные составы [141].

3. Реакция превращения сульфата в карбонат для каждого катиона осуществляется при различных отношениях $a(CO_3)/a(SO_4)$ [383]. При этом по мере увеличения данного отношения замещение сульфатов карбонатами осуществляется в последовательности катионов Pb, Ca, Sr, Ba.

4. Расчеты для реакции $BaSO_4 + SrCO_3 = SrSO_4 + BaCO_3$ при низких температурах выявили резкое предпочтительное вхождение стронция в карбонатную фазу, а бария — в сульфатную (рис. 25). Подобные же соотношения были установлены и экспериментально [446]. Для пары Ca—Ba показано преимущественное вхождение первого в карбонатную фазу, а второго — в сульфатную [761].

Таким образом, бимодальное распределение химических составов в сечении стронцианит — витерит обусловлено целым рядом взаимодействующих факторов: бимодальным распределением в предшествующих сульфатах, прерывистым превращением сульфатов в карбонаты по мере увеличения отношения $a(CO_3)/a(SO_4)$, а также преимущественным вхождением стронция в карбонатную фазу, а бария — в сульфатную в процессе непосредственной реакции замещения. В связи с только что изложенным на рис. 24, *б* показаны реальные фазовые соотношения в четверной системе $CaCO_3$—$SrCO_3$—$PbCO_3$—$BaCO_3$ в природе, обусловленные механизмом образования стронцианита и витерита, тогда как на рис. 24, *в* показаны принципиально возможные фазовые соотношения в этой системе.

Физические свойства

Физические свойства ромбических карбонатов изучались довольно интенсивно, поскольку они хорошо иллюстрируют зависимость физических параметров от химических замещений в изоморфных сериях. Привлекали они также внимание и в связи со структурными различиями ромбических и тригональных безводных карбонатов.

Плотность. В табл. 1 приведены вычисленные плотности конечных членов серий ромбических карбонатов. Для щелочноземельных ромбических карбонатов устанавливаются почти линейные соотношения между плотностью и атомными массами катионов (рис. 26), тогда как другие металлические катионы, образующие ромбические карбонаты (Sm, Eu, Pb), дают фигуративные точки этой зависимости, располагающиеся значительно выше прямой обычных ромбических карбонатов. Самарий, европий и свинец, имеющие подходя-

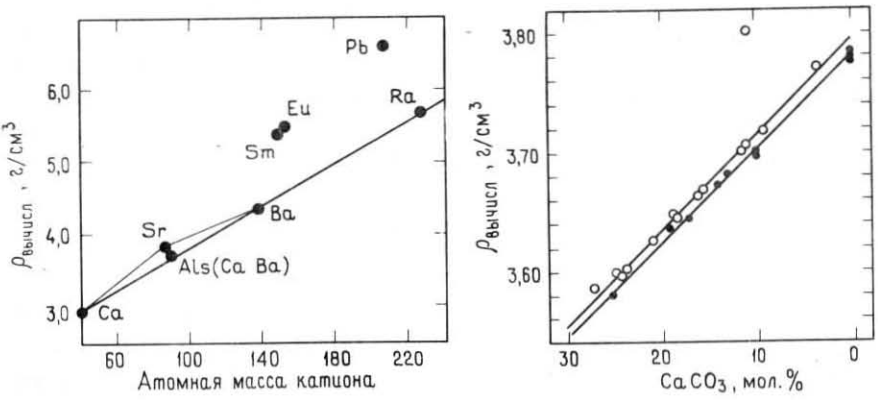


Рис. 26 (слева). Зависимость вычисленных величин плотности от атомной массы катионов в ромбических карбонатах (по данным табл. 1). Величины плотности твердых растворов витерит — стронцианит и стронцианит — арагонит располагаются на сечениях Ba — Sr и Sr — Ca.

Рис. 27 (справа). Зависимость вычисленных величин плотности синтетических (темные кружки) и природных (светлые кружки) стронцианитов и содержания $SrCO_3$ [829].

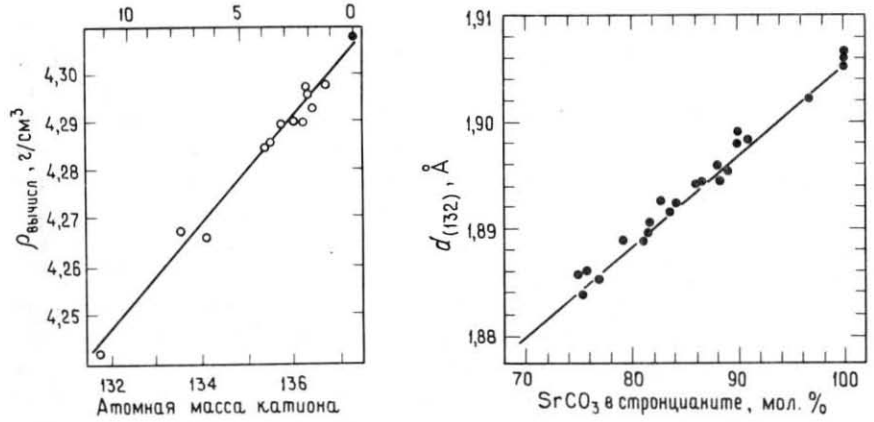


Рис. 28 (слева). Зависимость вычисленных величин плотности синтетического (темный кружок) и природных (светлые кружки) витеритов от средней атомной массы катионов. На верхней горизонтальной оси показана молярная концентрация эквивалента $SrCO_3$ (в %) в витерите, поскольку стронций в нем — главная изоморфная примесь [34].

Рис. 29 (справа). Зависимость вычисленных межплоскостных расстояний $d_{(132)}$ от содержания $SrCO_3$ в природных и синтетических стронцианитах [829].

щие ионные радиусы и валентности, однако, тяжелее щелочноземельных элементов. Наблюдающиеся плотности природных ромбических карбонатов определяются узкими пределами вариаций их химического состава. Для стронцианита установлена линейная зависимость плотности от химического состава (рис. 27) [829], которую можно представить уравнениями для природных и синтетических образцов:

$$\text{мол.\% } SrCO_3(\pm 0{,}3) = -367{,}47 + 123{,}18\ (\rho_{\text{природн}}),$$

$$\text{мол.\% } SrCO_3(\pm 0{,}5) = -381{,}35 + 127{,}33\ (\rho_{\text{синт}}).$$

Различие между природными и синтетическими стронцианитами можно объяснить присутствием других более тяжелых атомов. Линейная зависимость плотности витерита от средней величины атомных масс катионов (рис. 28) отвечает уравнению [34]

$$\text{средняя масса атомов} = 86{,}48(\rho) - 235{,}01,$$

которое может быть записано в виде

$$\text{мол.\% } SrCO_3(\pm 1) = -173{,}9(\rho) + 748{,}9,$$

поскольку Sr — главный элемент, замещающий Ba в витерите. Эти линейные зависимости между плотностью и химическим составом у кальциевых стронцианитов и стронциевых витеритов относятся к сечениям Sr—Ca и Ba—Sr (рис. 19).

Параметры кристаллической решетки. В табл. 1 приведены параметры кристаллической решетки ромбических карбонатов, которые увеличиваются с возрастанием ионного радиуса двухвалентных катионов (табл. 4). У ионов Eu^{2+} (1,30 Å) и Sr^{2+} (1,31 Å) эффективные ионные радиусы практически идентичны и соответственно очень близки параметры решетки. Зависимость параметров решетки от химического состава изучалась для синтетических фаз в сечениях $CaCO_3$—$SrCO_3$ [418, 294, 168], $CaCO_3$—$PbCO_3$ [170], $SrCO_3$—$BaCO_3$ [167], $SrCO_3$—$PbCO_3$ [170] и $BaCO_3$—$PbCO_3$ [170]. Как правило, в этих исследованиях устанавливалось, что зависимость между конечными величинами имеет примерно линейный характер. Однако для арагонит-стронцианитовых твердых растворов было установлено некоторое занижение параметра b и завышение параметра c ячейки по сравнению с линией, соединяющей эти величины у конечных членов серии [418]. Объемы элементарной ячейки этих твердых растворов также располагаются ниже линии, соединяющей величины этого параметра у конечных членов серии. Это позволяет предполагать, что незначительное уменьшение объема элементарных ячеек смеси свидетельствует о небольшой теплоте смешения в системе арагонит — стронцианит.

Ограниченные вариации параметров решетки ромбических карбонатов находятся в видимой связи с небольшими интервалами изменений составов в сечениях $CaCO_3$—$SrCO_3$ и $SrCO_3$—$BaCO_3$. У стронцианитов была изучена зависимость параметров решетки природных фаз от их химизма [829]. Аналогичные исследования были проведены и для витеритов [34]. В пределах изученного интервала составов зависимости имели линейный характер (рис. 29) и позволяли косвенно определить состав по параметрам решетки в соответствии с уравнениями

$$\text{мол.\% } SrCO_3 \text{ в стронцианите} = -2116{,}24 + 1162{,}84(d_{132}, \text{Å})$$

и

$$\text{мол.\% } SrCO_3 \text{ в витерите} = -1102{,}58(d_{220}, \text{ Å}) + 2515{,}74.$$

Значения объемов элементарных ячеек витеритов располагаются на диаграмме выше линии, соединяющей те же параметры конечных членов серии, что позволяет предполагать положительный знак смешения объемов в этом интервале составов [34].

Отмечено изменение параметров решетки $SrCO_3$ и $BaCO_3$ по мере увеличения температуры от 20 до 1000 °С [615]. При этом у $SrCO_3$ наиболее возрастал параметр c. Установлены изменения скорости увеличения параметра c при 200 °С и параметра a при 500 °С. Сходным образом реагировал на увеличение температуры (т. е. интенсивно возрастал) параметр c у $BaCO_3$. При этом между 400 и 500 °С менялась скорость увеличения всех трех параметров элементарной ячейки. Направление наибольшего расширения по мере увеличения температуры в обоих соединениях перпендикулярно чередованию слоев металлических и карбонатных ионов.

Оптические свойства. Большинство сводок по оптическим свойствам ромбических карбонатов относятся к данным, полученным еще в девятнадцатом столетии. Все эти данные приведены в табл. 6. В большинстве случаев определения относятся к природным минералам, однако, поскольку составы ромбических карбонатов близки к конечным членам серий, эти определения хорошо соответствуют и свойствам синтетических фаз. Исключение составляет лишь стронцианит. В справочнике Хинце [411] приводятся данные для стронцианита из Грубе-Хейнриха близ Вальштедде, Вестфалия, ФРГ, с содержанием 91 мол.% $SrCO_3$. Как и следовало ожидать, у этого и других кальциевых стронцианитов показатели преломления оказались выше, чем у чистого $SrCO_3$, и ложатся на прямую линию между значениями светопреломления для $SrCO_3$ и $CaCO_3$. Показатели преломления свинцовых арагонитов также вы-

Таблица 6. Оптические свойства природных и синтетических ромбических карбонатов

Свойства	Арагонит		Стронцианит	
	природный	синтетический	природный	синтетический
n_p	1,52998	1,529	1,5199	1,517
n_m	1,68098	1,680	1,6666	1,663
n_g	1,68541	—	1,6685	1,667
$2V$	18,17°	—	7,12°	—
Источник	Мулгеймс (1888 г.)	Свенсон и др. (1954 г.)	Бейкирч (1900 г.)	Свенсон и др. (1954 г.)

	Витерит		Церуссит природный	$SmCO_3$	$EuCO_3$
	природный	синтетический			
n_p	1,529	1,530	1,80368	1,64	1,610
n_m	1,676	1,679	2,0763	—	—
n_g	1,677	1,680	2,0780	1,715	1,738
$2V$	—	—	8,23°	—	—
	Малляр (1895 г.)	Свенсон и Фуйят (1954 г.)	Шрауф (1860 г.)	Эспри и др. [25]	Эспри и др. [25]

Примечание. Ссылки на работы прошлого века взяты из справочника Хинце [411].

ше, чем у чистого арагонита [649]. Определения оптических свойств ромбических карбонатов недостаточно надежны в связи с наличием в них полисинтетического двойникования, которое может быть субмикроскопическим. Поэтому данных, достоверно фиксирующих зависимость светопреломления этих минералов от химизма, относительно мало. В общем они могут приближенно отвечать прямолинейным зависимостям между величинами конечных членов серии.

Вариации показателей преломления ромбических карбонатов в зависимости от длины волны света также определялись еще в девятнадцатом столетии [411]. У арагонита и стронцианита установлена небольшая дисперсия, $r < v$, тогда как у витерита и церуссита дисперсия обратная, $r > v$. По мере увеличения температуры показатели преломления и $2V$ у арагонита уменьшаются. При длине

волны света 587,6 нм установлены следующие соотношения:

	n_p	n_m	n_g	2V
20 °C	1,5306	1,6807	1,6852	18,3°
320 °C	1,5263	1,6731	1,6768	16,8°

При подборе соответствующих температуры и длины волны света фиксируется одноосность церуссита [443]. В 1832 г. Хамильтон предсказал явление внутренней конической рефракции в ромбических карбонатах, которая в том же году была установлена Ллойдом в арагоните. При температуре 21 °C были измерены величины $2E_D$ (28,67°) для главной и (26,5°) для побочной оптической оси [226]. Позднее была определена интенсивность конической рефракции [787].

Сильное двупреломление ромбических карбонатов приписывается параллельной ориентировке плоских карбонатных групп. Скорость прохождения света в твердом веществе в некотором данном направлении зависит от ориентировки электрического поля. Брэгг [109] установил как для кальцита, так и для арагонита, что более высокие показатели преломления обусловлены тем, что вектор электрических колебаний параллелен плоским карбонатным группам, тогда как более низкие показатели преломления отвечают вибрации, перпендикулярной карбонатным группам. В ромбических карбонатах плоские группы CO_3 ориентированы перпендикулярно оси *c* (рис. 1). Таким образом, n_p параллельно оси *c*, а n_m и n_g, имеющие одинаковую величину, соответственно параллельны осям *a* и *b* (рис. 30). Эти соотношения, по мнению Брэгга [109], можно объяснить с точки зрения поведения ориентированных треугольников кислорода карбонатных групп в электрическом поле, в котором каждый атом кислорода становится точечным диполем. Поскольку длина волны света во много раз больше, чем атомные расстояния, все атомы кислорода этого треугольника должны иметь одинако-

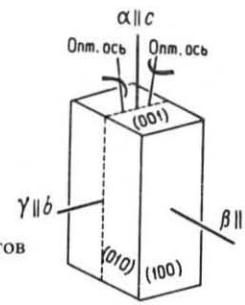


Рис. 30. Оптическая ориентировка ромбических карбонатов (установка морфологическая).

вый момент. Тогда при колебаниях в электрическом поле, перпендикулярных c, все точечные диполи (атомы кислорода) деполяризуют друг друга, обусловливая быстрое прохождение света. В случае же колебаний в плоскости карбонатной группы каждые два атома из трех усиливают друг друга, что приводит к более медленному прохождению света. На основании этой модели Брэгг вычислил показатели преломления арагонита (n_p = 1,538, n_m = 1,694, n_g = = 1,680), удовлетворительно соответствующие наблюдающимся величинам (табл. 6). Брэгг рассмотрел лишь влияние атомов кислорода на показатели преломления карбонатов и их дипольдипольное взаимодействие при условии неизменности измерений карбонатных групп. Ло [500] учел анизотропию входящих в эти группы атомов и установил, что в точечно-дипольной модели поляризационная способность полиатомных анионов, подобных карбонатным группам, определяется как входящими в них атомами, так и их взаимным расположением. Ишервуд и Джеймс [440] в дальнейшем показали, что двупреломление связано с электроотрицательностью катиона и, поскольку влияние диполя ослабевает обратно пропорционально кубу расстояния, оно должно уменьшаться с возрастанием длины связи C—O. У арагонита, стронцианита и витерита расстояние C—O составляет около 1,285 Å (табл. 2), а двупреломление — около 0,15 (табл. 6). Длина связи C—O в церуссите составляет 1,27 Å (табл. 2), а величина двупреломления — 0,27 (табл. 6), что подтверждает представление об уменьшении двупреломления по мере увеличения длины связи C—O. Эти соотношения фиксировались при неточно определенной структуре церуссита, причем Ишервуд и Джеймс [440] фактически приняли еще меньшее расстояние C—O (1,23 Å), полученное при уточнении структуры [189].

Средний показатель преломления удовлетворительно вычисляется по способу Гладстона — Дейла. В связи с резким двупреломлением карбонатов Пабст [662] определил две константы энергии преломления — k_e и k_0 — для оценки показателей преломления параллельно и перпендикулярно плоским карбонатным группам. В случае ромбических карбонатов $n_0 = n_p$ и $n_e = (n_m + n_g)/2$.

Люминесценция. Для всех ромбических карбонатов отмечалась люминесценция различного цвета. Стронцианит и церуссит могут также фосфоресцировать [328, 881]. Отсутствие люминесценции у синтетических конечных членов серии и изучение эмиссионных спектров и содержаний малых элементов-примесей в ромбических карбонатах [328] позволяют предполагать, что люминесценция и фосфоресценция активируются или стабилизируются элементами-

примесями. К числу таких элементов относятся Zn, Mn и редкоземельные элементы.

Магнитные свойства. На магнитное поле реагируют любые вещества, но большинство их, подобно ромбическим карбонатам, относятся к диамагнетикам, реагируют на поле слабо и выталкиваются из него. Магнитная восприимчивость арагонита характеризуется следующим образом (по данным Фойгта в справочнике Хинце [411]):

$$\chi \| a = -11{,}5 \cdot 10^{-7},$$
$$\chi \| b = -11{,}3 \cdot 10^{-7},$$
$$\chi \| c = -13{,}04 \cdot 10^{-7}.$$

Эти величины примечательны анизотропией при близости значений в плоскости карбонатных групп. Сходная диамагнитная анизотропия отмечается у витерита и стронцианита [508]. Поскольку металлические катионы имеют сферическую симметрию, наблюдающаяся анизотропия приписывается карбонатному иону. Полинг [672] показал, что диамагнитная анизотропия ромбических карбонатов в связи с ее плоскостным характером подпадает под теорию кольцевых токов. Приложенное поле наводит течение электронов в трехвершинном кольце кислородов карбонатных групп. Наведенная магнетизация пропорциональна площади карбонатных групп, вовлеченных в такое течение. Кольцевое течение проявляется лишь в плоскости a—b, увеличивая тем самым магнитную восприимчивость в этих направлениях.

Инфракрасные и рамановские спектры. Спектры поглощения в области 2000—650 $см^{-1}$, определяющиеся колебаниями атомов углерода и кислорода внутри групп CO_3^{2-}, называют *внутренними модами* [408, 4]. Поглощение в дальней инфракрасной области (500—30 $см^{-1}$) относят к колебаниям решетки (*решеточная мода*) [19]. К внутренним модам спектров поглощения карбонатных групп относятся: симметричная валентная (ν_1), внеплоскостного изгиба (ν_2), дважды вырожденная асимметричная валентная (ν_3) и дважды вырожденная плоскостного изгиба (ν_4). Вырожденные моды ν_3 и ν_4 отображают, видимо, лишь четыре из шести фундаментальных частот, допустимых для карбонатных групп. На рис. 31 сопоставлены инфракрасные и рамановские спектры свободного иона CO_3^{2-}, кальцита и ромбических карбонатов — арагонита, стронцианита, витерита и церуссита. Различия спектров свободного иона, кальцита и арагонита отвечают разнице в пространственной симметрии карбонатного аниона и позволяют отличать кальцит от арагонита

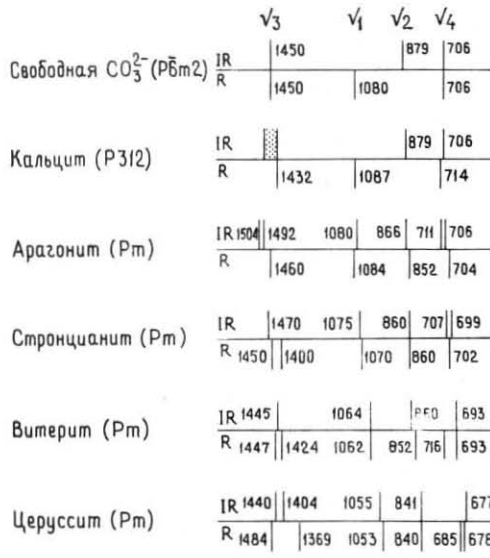


Рис. 31. Полосы поглощения инфракрасных и рамановских спектров, характеристичные для свободных карбонатных групп, кальцита и ромбических карбонатов [631, 976]. В скобках указана симметрия карбонатных групп.

с помощью инфракрасной спектроскопии. Различия внутренних мод двух этих карбонатов обусловлены изменениями кристаллической структуры с шестерной координацией атомов Ca в кальците и координационным их числом 9 в арагоните [5]. Вариации внутренних мод в спектрах ромбических карбонатов обусловлены влиянием на карбонатные группы различных катионов [423, 5, 326]. Подобный же эффект катионов был показан на примере изменений спектров синтетического арагонита в зависимости от характера и количества катионов-примесей [712]. Изменения решеточных мод инфракрасных спектров в зависимости от химизма предположительно рассматривались Анджино [19].

Задачи дальнейших исследований

Ромбические карбонаты образуют хорошие кристаллы — предмет интереса коллекционеров. Это вызывает некоторое предубеждение против их научного изучения, для которого, однако, имеются благоприятные возможности как с неорганическими, так и с биогенными ромбическими карбонатами. Дальнейшие их исследования должны включать как специально минералогические аспекты,

так и более широкий подход с целью получения информации по истории Земли. Можно предложить следующие темы для дальнейшего изучения ромбических карбонатов:

1. Уточнение структуры церуссита, что позволит лучше сопоставлять вариации структуры и физических свойств ромбических карбонатов в целом.

2. Определение кристаллической структуры альстонита с интерпретацией его суперъячейки и соотношений с другими полиморфными модификациями $CaBa(CO_3)_2$.

3. Определение соотношений полей стабильности полиморфных модификаций $CaBa(CO_3)_2$.

4. Выявление возможных аналогов известных редкоземельных карбонатов и уточнение вопроса о том, не сопровождается ли их появление в щелочных магматических породах и карбонатитах слишком окислительной обстановкой для фиксации двухвалентных редкоземельных элементов.

5. Определение пределов химического и изотопного состава ромбических карбонатов как в природных ассоциациях, так и в полученных экспериментально в условиях, сопоставимых с условиями их образования в природе. Эти данные позволяют лучше понять условия и механизмы формирования ромбических карбонатов.

6. Уяснение соотношений химического и изотопного состава биогенного арагонита с биологической таксономией, а также с физическими и химическими параметрами поровых вод. Дополнительная задача этого аспекта — изучение влияния диагенеза на возможности использования ромбических карбонатов в качестве палеоиндикаторов.

Глава 6

Полиморфизм $CaCO_3$ и превращение арагонит — кальцит

У. Д. Карлсон

Введение

$CaCO_3$ — наиболее распространенное в природе соединение с широко проявляющимся полиморфизмом. Это обстоятельство особенно существенно в связи с образованием метастабильного арагонита в современных и древних морских осадках и последующим его превращением в кальцит, тогда как сохранность арагонита, кристаллизовавшегося в поле его стабильности в условиях метаморфической фации голубых сланцев, рассматривается в последнее время как редкое явление. Для понимания различных природных обстановок проявления полиморфных модификаций $CaCO_3$ важно знать физико-химические и кинетические факторы, определяющие их образование и сохранность и, следовательно, приобретающие непосредственное геологическое значение. Сведения о полиморфизме $CaCO_3$ интересны также как пример этого явления в относительно простом химическом соединении, способствующий пониманию более сложных метаморфических и осадочных процессов.

Ниже после краткого обсуждения сведений о полиморфизме $CaCO_3$ в целом внимание будет сосредоточено на процессах превращения в природе двух главных модификаций, имеющих наибольшее геологическое значение, — кальцита и арагонита.

Полиморфные модификации карбоната кальция

Подобно многим другим простым химическим соединениям, $CaCO_3$ может кристаллизоваться в различных полиморфных модификациях. Однако в природе помимо кальцита по существу проявляется лишь еще одна модификация — арагонит. Третья модификация, фатерит (μ-$CaCO_3$), установлена в природе лишь в «залеченных тканях растрескавшихся раковин некоторых гастропод», в пе-

---

William D. Carlson. Dept. of Geological Sciences, University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712.

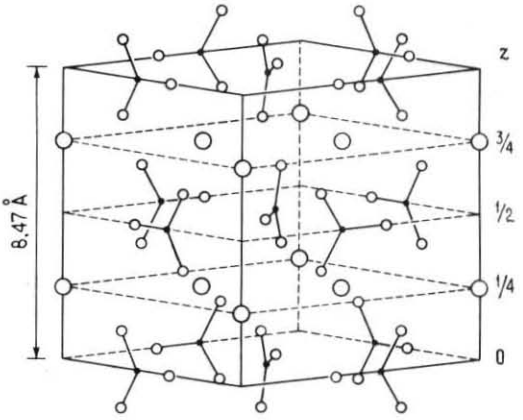


Рис. 1. Субъячейка ($c' = c/2 = 8{,}47$ Å) фатерита. Упрощенная структура высокотемпературной формы $YbBO_3$ по Брэдли и др. [105]. Справа — координаты атомов Ca, O (1/4 и 3/4) и групп CO_3 (1/2) [545].

щерных отложениях и в качестве «продукта изменения гидрогелевых псевдоморфоз по ларниту» [545]. В связи с низкой плотностью ($\rho = 2{,}65$ г/см^3) фатерит метастабилен по отношению к двум другим полиморфным модификациям в геологических обстановках. Тем не менее он часто получается в качестве искусственного осадка карбоната кальция при повышенных температурах в условиях, когда кристаллизация кальцита или арагонита ингибируется химическими факторами [78, 634]. Фатерит имеет гексагональную сингонию и рассматривается как структурный аналог высокотемпературной модификации $YbBO_3$. Предполагается, что атомы Ca и C занимают чередующиеся плоскости, параллельные (0001), в которых, однако, плоские группы CO_3 располагаются перпендикулярно (0001) (рис. 1).

Для минерала, выщелоченного из каверн в базальте и предположительно эквивалентного α-$CaCO_3$ = $CaCO_3$ (V) (см. ниже), Ферсман предложил название *элатолит* (цитируется по [253]). Несмотря на то что этот термин появился в литературе и позднее [687], он не утвердился, поскольку обозначенный им минерал был дискредитирован.

Пять полиморфных модификаций, неизвестных в природе, установлены экспериментально или предсказаны на основе фазовых превращений $CaCO_3$ при повышенных температурах и давлениях. Все они, несомненно, близки по структуре к кальциту и не поддаются закалке. На рис. 2 показаны предполагаемые области давле-

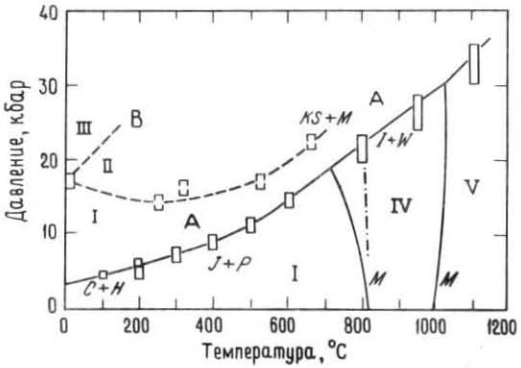


Рис. 2. Схематизированная фазовая диаграмма монокомпонентной системы $CaCO_3$ [156]. A — арагонит, I—V — полиморфные модификации кальцита. Пунктирные линии — метастабильное равновесие; штрихпунктир около 800 °С — переход, установленный при охлаждении; сплошные линии — переходы, установленные при нагревании. Источники сведений: *C* + *H* [200], *J* + *P* [454], *I* + *W* [434], *M* [601], *KS* + *M* [502], *B* [119].

ний и температур существования большинства фаз соединения $CaCO_3$. Их соотношения даны довольно схематически, с приближенными оценками возможных ошибок в положениях равновесных границ между отдельными полиморфными модификациями. Отметим, что установлена несомненная метастабильность $CaCO_3$(II) и $CaCO_3$(III) по отношению к арагониту. Появление их обусловлено кинетическими барьерами, задерживающими реконструктивную трансформацию в ромбическую фазу. Ниже кратко рассматриваются доказательства существования, оценки условий кристаллизации и структурная природа каждой из полиморфных модификаций.

Равновесие кальцит — арагонит. Многочисленные ранние попытки установления условий равновесия кальцит — арагонит подробно рассмотрены Боттчером и Уилли [90], поэтому здесь эти данные не обсуждаются. Относительное согласие по поводу рассматриваемого превращения было достигнуто лишь после того, как в трех исследованиях [90, 347, 454] выявилось его положение в интервале температур 400—700 °С при давлении ± 500 бар (величины давления, установленные в опытах на прессе типа поршень — цилиндр, вычислены таким образом, чтобы они соответствовали измеренным на газовом аппарате). Более поздними исследованиями выявлены лишь незначительные отклонения от этих данных при низких [200] и высоких [436] температурах. Полученные для чистого $CaCO_3$ параметры полиморфного превращения оказалось возмож-

ным использовать при изучении природных объектов, после того как были оценены эффекты вхождения в твердый раствор других компонентов — $MgCO_3$ [347] и $SrCO_3$ [294, 168, 156]. Влияние этих примесей в интервале условий метаморфизма, как выяснилось, невелико и выражается в смещении границы равновесия не более чем на первые сотни бар.

В трех упомянутых выше исследованиях превращения кальцит — арагонит было установлено приводящее в недоумение изменение наклона кривой равновесия между 350 и 500 °С. Первоначально это изменение объясняли фазовым переходом $CaCO_3$(I) — $CaCO_3$(II). Действительно, линия, соединяющая условия метастабильного превращения $CaCO_3$(I) — (II), установленного Бриджмэном [119], с точкой превращения при 970 °С и 1 атм, отмеченной Бёке [88], проходит через область изменения наклона кривой равновесия. Однако это простое совпадение. Позднее гипотеза Джеймисона [448] о том, что два перехода, взаимодействуя, обусловливают изменение наклона кривой равновесия, перегиб которой отвечает тройной точке $CaCO_3$(I) — $CaCO_3$(II) — арагонит, была признана ошибочной [502, 188, 601, 602, 603].

В поисках объяснения изменения наклона кривой равновесия кальцит — арагонит Карлсон [156] утверждал, что ее искривление связано с влиянием стронциевого крыла разрыва смесимости между ромбической и тригональной фазами в системе $CaCO_3$ — $SrCO_3$ (рис. 3). По его определениям, область перелома равновесия кальцит — арагонит можно увязать, с одной стороны, с плавными изменениями P—T-условий бинарного трехфазного равновесия двух тригональных и одного ромбического карбонатов, а с другой — с равновесием ромбической фазы с тригональными анионно-упорядоченной и анионно-неупорядоченной фазами при давлении 1 атм [167] (рис. 4). Это приводит к гипотезе, что изменение кривой наклона равновесия арагонит — кальцит при температуре 500 °С и давлении 10 кбар обусловлено превращением, установленным Чангом [167] по рентгеновским данным для бинарных Sr — Ca-карбонатов и заключающимся в разупорядочении в результате вращения анионов (см. ниже). Отсюда вытекает необходимость выделения на монокомпонентной фазовой диаграмме поля существования «неупорядоченного кальцита» с границей упорядоченное — неупорядоченное состояние, исходящей из тройной точки около 500 °С и 10 кбар и протягивающейся с неясным по величине отрицательным наклоном в область низких давлений и температур. Голдсмит и Ньютон [347] попытались несколькими методами определить превращение одной тригональной фазы в другую вблизи

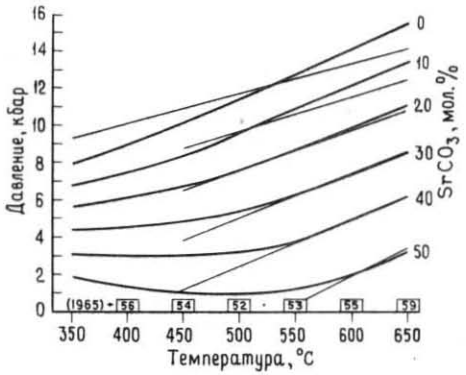


Рис. 3. Изоплеты обогащенных Sr составов, ограничивающих разрыв смесимости в системе $CaCO_3$ — $SrCO_3$. Все изолинии, включая нулевую для равновесия арагонит — кальцит в чистом $CaCO_3$, состоят из непрерывно искривляющейся части при низких Т и почти линейной — при высоких Т. Это обусловлено постепенным возрастанием энтропии по мере ориентационного разупорядочения, сменяющегося при более высоких температурах полностью неупорядоченной структурой. Жирные линии — данные Карлсона [156], тонкие — данные Фрёзе и Уинклера [294], цифры в прямоугольниках — составы по Чангу [167].

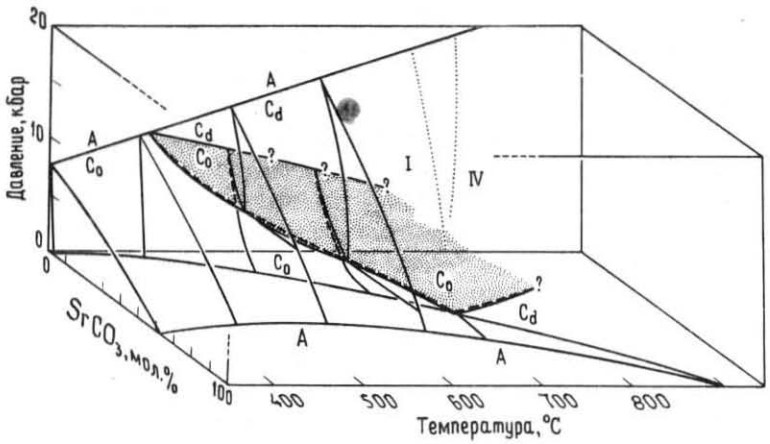


Рис. 4. Фазовая диаграмма Р — Т — Х-системы $CaCO_3$ — $SrCO_3$ [156]. Показаны непрерывные изменения условий трехфазового равновесия арагонитовых (А), упорядоченных кальцитовых (C_0) и неупорядоченных кальцитовых (C_d) твердых растворов. Это равновесие протягивается от тройной точки Чанга при 1 атм/700 °С в область излома кривой равновесия арагонит — кальцит около 10 кбар/500 °С. Заштрихованы поверхности, ограничивающие двухфазовую область упорядоченного (C_0) и неупорядоченного (C_d) кальцита. Данные для задней плоскости диаграммы взяты у Йоханнеса и Пахэна [454], Мирвалда [601] и Голдсмита и Ньютона [347], а для нижней ее плоскости — у Чанга [167]; криволинейные поверхности внутренней части диаграммы даны по Карлсону [156].

тройной точки, однако их результаты были сомнительными, т. е. они предполагали, но не подтверждали существования такого превращения.

Модификации $CaCO_3$(II) и $CaCO_3$(III). Бриджмэн [119] установил прерывистые изменения сжимаемости кальцита при температуре ниже 200 °С и давлениях около 15 и 22 кбар, определенных рядом исследователей [2, 212, 946]. Это привело его к предположению, что изученный им природный материал [кальцит = β-$CaCO_3$ = $CaCO_3$(I)] претерпел превращение в виде новых полиморфных модификаций $CaCO_3$(II) и $CaCO_3$(III). Поскольку монокристаллы исландского шпата после сжатия в поле $CaCO_3$(III) и последующего возвращения к атмосферному давлению оставались ненарушенными (пройдя в целом четыре превращения), Бриджмэн сделал вывод, что структуры всех этих модификаций очень сходны.

Джеймисон [448] указывал, что обе новые полиморфные модификации должны быть метастабильными по отношению к арагониту по крайней мере при низких температурах. Этот автор получил рентгеновскую порошкограмму $CaCO_3$ непосредственно под давлением и установил относительное уменьшение отражения $11\bar{2}3$ при давлениях 20—22 кбар. Присутствие рефлексов этого класса указывает на параллельную/антипараллельную ориентировку групп CO_3 в последовательности слоев тригональных карбонатов (более подробно об этом см. ниже). Исчезновение этих отражений при высоких давлениях, а также анализ термодинамических данных позволили Джеймисону предположить, что $CaCO_3$(II) представляет анионно-разупорядоченный аналог $CaCO_3$(I).

Дейвис [212] подтвердил уменьшение интенсивности отражения 1123 при высоких давлениях, использовав также дифрактограммы, снятые непосредственно при проведении опыта. Этот автор, однако, установил, что превращение $CaCO_3$(I) — (II) сопровождается уменьшением параметра ячейки c относительно a, тогда как предполагавшееся анионное разупорядочение должно было бы приводить к прямо противоположным соотношениям. Джеймисон уподобил в структурном отношении $CaCO_3$(II) соединению KNO_3 (III) и предположил позднее изоструктурность $CaCO_3$(III) с ромбическим KNO_3(IV).

В экспериментах ниже 200 °С [946] и высоких температурах [502] граница превращения $CaCO_3$(I)—(II) посредством измерения скорости прохождения ультразвука была прослежена до температур порядка 700 °С при давлении около 20 кбар. При этом около 300 °С выявилось изменение наклона dP/dT с отрицательного на положительный. Кинетические данные (например, [113]) позволяют

предполагать, что при температуре около 400 °С превращение кальцита в арагонит происходит очень быстро. Поэтому изменение наклона границы $CaCO_3$(I)—(II) почти параллельно кривой перехода арагонит — кальцит вызвало подозрения, что измерениями скорости ультразвука при очень высоких температурах фиксировались иные факторы, помимо превращения $CaCO_3$(I)—(II). Если установленное изменение наклона действительно имеет место, оно свидетельствует о заметном (даже резком) изменении разности либо энтропии, либо объемов этих двух фаз, что нуждается в должной структурной интерпретации.

Позднее Меррилл и Бассетт [589] определили структуру $CaCO_3$ при давлении около 18 кбар и комнатной температуре. Они показали, что $CaCO_3$(II) имеет моноклинную сингонию и связан с $CaCO_3$(I) трансформацией смещения без разупорядочения посредством вращения анионов (гл. 1).

Модификации $CaCO_3$(IV) и $CaCO_3$(V). Ранним указанием на вариации структуры кальцита было обнаружение Бёке [88] обратимого фазового изменения $CaCO_3$ при температуре приблизительно 970 ± ± 5 °С. Признаки новой фазы фиксировались изломами кривых нагревания и охлаждения, сопровождавшимися резкими изменениями в геометрических и оптических свойствах кристаллов. Обратимость изменения и тригональная форма кристаллов, выраставших из расплава $CaCO_3$ — CaO выше 970 °С, позволили Бёке предположить, что по структуре новая фаза, которую он назвал α-кальцитом, очень сходна с обычным кальцитом.

После неудачной попытки повторения [823] результатов Бёке существование этого превращения было подтверждено Эйтелем [252] при низком давлении, тогда как Коэн и Клемент [188] проследили его до 1000 °С и 5 кбар с помощью дифференциального термического анализа в гидростатической аппаратуре. Мирвалд [601] расширил термические исследования границы превращения до еще более высоких давлений, используя пресс типа поршень — цилиндр. Им была установлена тройная точка при 1030 °С и 31 кбар, обусловленная взаимным пересечением границы обсуждаемого перехода и кривой равновесия кальцит — арагонит. Стремясь привести свои данные в соответствие с номенклатурой Бриджмэна, Мирвалд переименовал высокотемпературную фазу в $CaCO_3$(V), подтвердив ее идентичность α-кальциту Бёке.

В процессе того же термического исследования Мирвалд установил также «очень слабые, но воспроизводимые» сигналы, позволяющие предполагать другое фазовое превращение [$CaCO_3$(I)—(IV)] вдоль пограничной линии, протягивающейся от тройной точки (с

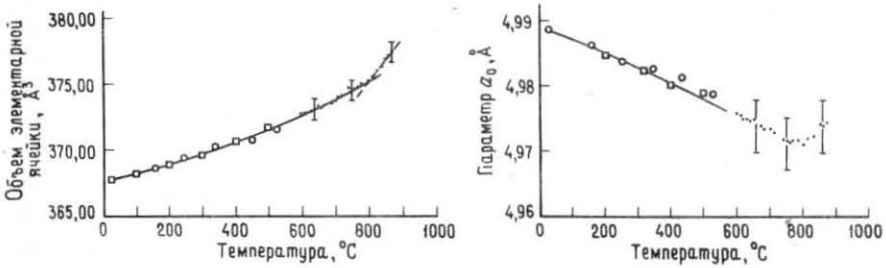


Рис. 5. Зависимость увеличения объема элементарной ячейки кальцита от температуры и изменение знака коэффициента термического расширения параметра *a* при 800 °C [602]. Использованы данные: кружки — [713], квадратики — [756], точки — [602]; показаны стандартные отклонения.

участием арагонита) около 720 °C при 18 кбар до 780 °C при 8 кбар. При экстраполяции к давлению в одну атмосферу температура этого превращения должна быть 810 °C. При давлениях ниже 8 кбар сигналы на дифференциальных кривых нагревания «размазывались» в интервале температур около 40 °C. Сигналы, получаемые при повышении температуры, не вполне воспроизводились при ее понижении. В последнем случае они были слабее и несколько смещались в сторону увеличения температуры.

Позднее тот же исследователь [602], используя дифференциальный термический анализ и рентгеновские порошкограммы, снятые непосредственно при высоких температурах и давлениях CO_2 1 и 2 кбар, установил тот же переход при 800 °C, сопровождавшийся изменением знака коэффициента термического расширения с отрицательного на положительный в направлении параметра *a* и небольшим увеличением параметра *c* (рис. 5). (Эти наблюдения, свидетельствующие о большем молярном объеме высокотемпературной формы, противоречат описанному выше отрицательному наклону dP/dT рассматриваемой границы, как это показано на рис. 2 в работе Мирвалда [601].) Кроме того, были подтверждены данные Чанга [167] об уменьшении относительной интенсивности отражения $11\bar{2}3$ выше 700 °C (рис. 6). Наконец, Мирвалд [603] произвел измерения электропроводности $CaCO_3$ при давлении CO_2 40 бар и установил по этим величинам изменения энергии активации при 500, 725, 800 и 985 °C (рис. 7). Интерпретируя эти данные, он связывает прерывность при 985 °C с превращением $CaCO_3$(IV)—(V), тогда как эффект при 725 °C свидетельствует о начале разупорядочения $CaCO_3$(I) посредством вращения анионов, которое резко

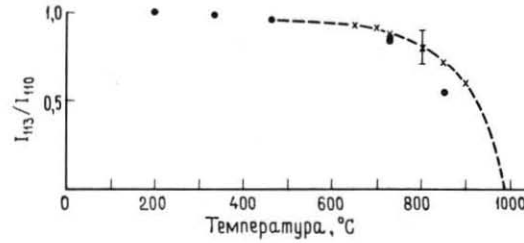


Рис. 6. Зависимость интенсивности отражения $11\bar{2}3$ кальцита от температуры [602]. Кружки — данные Чанга [167], крестики — Мирвалда [602]. Показаны оценки неопределенности.

ограничивается прерывностью при 800 °С, отвечающей образованию $CaCO_3$(IV).

По сведениям, существующим к настоящему моменту, уменьшение интенсивности отражения $11\bar{2}3$ позволяет предполагать, что фазовые превращения $CaCO_3$(I) — (IV) — (V), возможно, сопровождаются вращательным разупорядочением групп CO_3, однако прямых определений структур этих полиморфных модификаций пока не существует.

Роль вращательного разупорядочения групп CO_3. Явление вращательного анионного разупорядочения, по существу, совершенно не

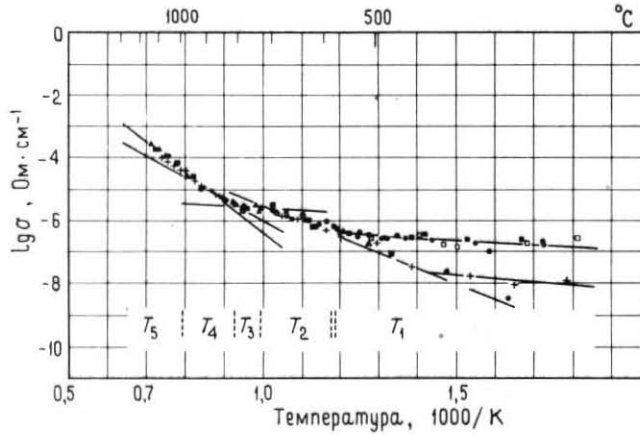


Рис. 7. Зависимость энергии активации кальцита (оцененной по электропроводности) от температуры при давлении CO_2 40 бар [603]. Видны прерывистые изменения параметра.

изучено, хотя оно и привлекалось в то или иное время для объяснения структуры всех, кроме одной, полиморфных модификаций $CaCO_3$. В случае $CaCO_3$(II) такое объяснение основывалось на ошибочной интерпретации рентгеновских данных. Тем не менее вполне вероятно, что такое разупорядочение играет важную роль в некоторых модификациях кальцитовой структуры при высоких температурах. В этом разделе после краткого обзора сведений, известных о вращательном анионном разупорядочении, обсуждаются возможные последствия его проявления, обусловливающие особенности монокомпонентной фазовой диаграммы $CaCO_3$.

Признаки разупорядочения. В упорядоченной структуре $CaCO_3$(I) группы CO_3 в последовательных плоскостях (0001) имеют противоположные ориентировки (см. рис. 4 и 6 в гл. 1 этого тома). Эти группы в некоторой данной плоскости повернуты вокруг оси третьего порядка на 60° (или на 180 °C, что эквивалентно) по отношению к таким же группам в плоскости, располагающейся выше или ниже. Любой механизм разупорядочения, приводящий к кажущейся одинаковой ориентировке в последовательности слоев, в частности к равной вероятности любой из двух противоположных ориентировок в любой точке структуры, обусловит уменьшение периодичности по c вдвое. Это будет приводить к погасанию соответствующих рентгеновских отражений, из которых наибольшую резкость имеют $11\bar{2}3$ [575]. Хотя такое погасание — непременное следствие вращательного анионного разупорядочения, оно не может служить достаточным доказательством этого типа разупорядочения. Так, несмотря на исчезновение рефлексов $11\bar{2}3$ [448, 212] в модификации $CaCO_3$(II), эта фаза сохраняет упорядоченное состояние. Такое погасание отражений не свидетельствует однозначно и о способе разупорядочения, поскольку оно может осуществляться различно.

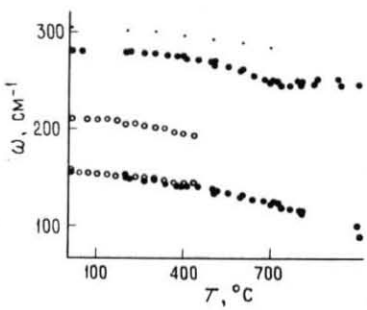


Рис. 8. Зависимость положения полос в рамановских и инфракрасных спектрах кальцита от температуры. При температуре ~800 °C полоса 287 $см^{-1}$ в некотором интервале не фиксируется [764]. Точки — инфракрасная спектроскопия [763], кружки — рамановская спектроскопия (темные — кальцит, светлые — арагонит [764]).

Проявления разупорядочения фиксируются в рамановских спектрах кальцита, снятых при высоких температурах. Были идентифицированы фононы вращательного и ионного характера, коррелирующиеся с ориентировкой и взаимодействием групп CO_3 в смежных слоях и активные лишь в анионно-упорядоченной структуре [764]. С увеличением температуры они ослаблялись и исчезали. Кроме того, был установлен разрыв в проявлении полосы 287 $см^{-1}$ около 800 °С (рис. 8). Однако и данные рамановской спектроскопии не могут однозначно свидетельствовать о механизме разупорядочения, поскольку один и тот же наблюдающийся эффект может быть обусловлен разными причинами.

Возможные схемы разупорядочения. Соответствующие упоминавшимся выше рентгеновским и рамановским данным представления о трехмерном свободном вращении (описывающем сферическую симметрию анионных групп) уже давно учитывались применительно к карбонатам на основании только простейшей геометрии [530]. С другой стороны, для интерпретации $CaCO_3$(IV) Мирвалд [603] воспользовался представлением о двумерном свободном вращении, описывающем цилиндрическую симметрию анионных групп. Эти представления, однако, отвергаются современными концепциями моделей связи и по другим соображениям.

В частности, Мего [584] указывала, что в большинстве исследований сходного явления сделан вывод, согласно которому началу полного вращения предшествует при относительно низких температурах разупорядочение, сопровождающееся сменой возможных альтернативных ориентировок ионных групп. Обсуждая соединение $NaNO_3$, которое при низких температурах и давлениях изоструктурно с кальцитом, Мего предложила две схемы возможной смены ориентировок, показанные на рис. 9.

1. Группы CO_3 сохраняют свои две возможные кальцитовые ориентировки, но последовательность в перемежаемости слоев становится случайной (в приводимых ниже ссылках на химическую литературу такая ориентировка называется «типа кальцита»).

2. Все группы CO_3 повернуты случайно по часовой стрелке или против нее на 30°, так что новая общая их ориентировка соответствует половине состояния между двумя ориентировками групп CO_3 в структуре кальцита (в приводимых ниже ссылках на химическую литературу такая ориентировка называется «типа арагонита», поскольку по углу поворота она сходна с арагонитовой, отличаясь, однако, от нее случайным поворотом групп в разные стороны).

Мего отметила, что при реализации схемы 1 должно происходить заметное термическое расширение в направлении как парамет-

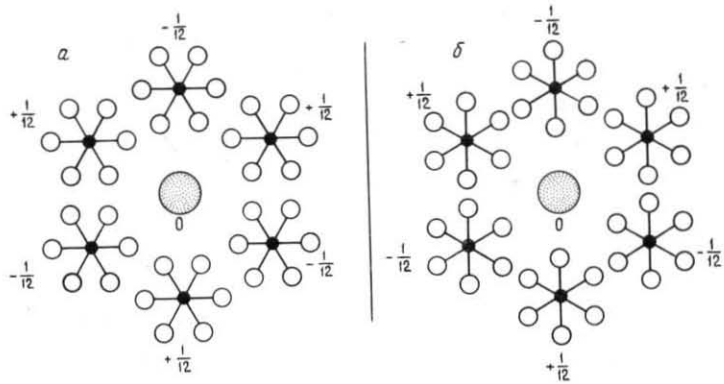


Рис. 9. Окружение атома Ca (заштриховано) при реализации схем разупорядочений 1 и 2 по Мего [584]. *а* — две возможные альтернативные ориентировки групп CO_3 в последовательности слоев в упорядоченной кальцитовой структуре; *б* — две возможности поворота на $\pm 30°$ от положения (*а*). Темные кружки — атомы C, светлые кружки — «половины кислорода» (положения, попеременно занимаемые атомами O, при случайном распределении групп CO_3 между двумя возможными ориентировками). Числа — координаты высоты упорядоченной элементарной ячейки.

ра *a*, так и параметра *c* ячейки, которое обеспечило бы взаимное приспособление атомов кислорода. Соответственно это должно приводить к шестерной координации атомов Ca. С другой стороны, реализация схемы 2 не требует сколько-нибудь заметного расширения по *a*, что приводит приблизительно к девятерной координации атомов Ca.

Конфигурационная энтропия тригональных $SrCO_3$ и $BaCO_3$, вычисленная на основе схем 1 и 2, меньше, чем требуется в соответствии с измерениями ее изменений для превращения ромбическая — тригональная фаза [841]. Отсюда вытекает вывод, что модель разупорядочения создает дополнительные степени свободы. На рис. 10, *а* и *б* соответственно показаны для рассматриваемого случая схемы Мего 1 и 2 и относительно высокоэнтропийные варианты Штромме [841], которые назовем схемами 3 (его «типа кальцита») и 4 (его «типа арагонита»). В двух последних схемах должно происходить относительно большое расширение по *c*.

Кроме приведенных четырех схем имеются и другие возможности разупорядочения.

Теоретическое обсуждение зависимости разупорядочения $CaCO_3$ от давления и температуры. Приведенные выше доказательства возможного существования по крайней мере трех не поддающихся закалке тригональных фаз, связанных разупорядочением со

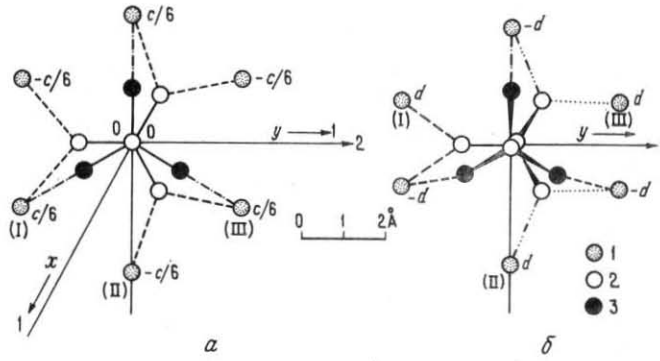


Рис. 10. Возможные схемы разупорядочения, рассчитанные для высокотемпературных полиморфных модификаций $BaCO_3$ и $SrCO_3$. *а* — аранжировка, отвечающая двум схемам разупорядочений Мего (см. рис. 9). Приведено расположение положительных ионов в тригональной фазе (вдоль гексагональной оси *с*). Показаны также по одной из двух стандартных ориентировок анионов арагонитового и кальцитового типов, которые использовались в предварительном вычислении энтропии. Оси третьего порядка молекул и решетки совмещены; *б* — более высокоэнтропийные варианты аранжировки, отвечающие схемам разупорядочения 3 и 4. Показаны те же положительные ионы, что и на рис. *а* — вид вдоль перпендикуляра к плоскости, в которой расположены ионы (I), (II) и (III). Гексагональная ось в плоскости симметрии образует угол 113,1° с нормалью к плоскости рисунка, тогда как в кубических кристаллах этот угол составляет 109°28′. Расстояние от начала координат до плоскости рисунка d = 2,07 Å, а величина $c/6$ = 1,7 Å. Показаны *альтернативные* «кальцито»- и «арагонитоподобные» положения анионов. В последнем случае плоскость симметрии отвечает пространственной группе $R\bar{3}m$, тогда как в кальцитоподобной ориентировке совпадают оси второго порядка той же пространственной группы. Показаны преобразования элементов симметрии этой пространственной группы, позволяющие получить по две ориентировки каждого вида. *1* — ионы Na; *2* — атомы N и O в позициях типа C; *3* — атомы O в позициях типа A. Схема заимствована из работы Штромме [841], где она названа «ориентационное разупорядочение в тригональных фазах». Использованы данные по кристаллам и молекулам $BaCO_3$ (II). Индексация в гексагональной системе.

структурой обычного кальцита, а именно α-кальцита Бёке (= $CaCO_3$(V)), фазы $CaCO_3$(IV) Мирвалда и «разупорядоченного кальцита» Карлсона, позволяют предполагать, что разупорядочение может проявляться по нескольким схемам. Хотя и несколько преждевременно (из-за отсутствия определений структур этих высокотемпературных полиморфных модификаций) пытаться соотнести конкретные схемы разупорядочения с конкретными фазами, тем не менее в эту проблему уже можно внести некоторые ограничения. Прежде всего, поскольку «разупорядоченный кальцит» Карлсона

обладает большей плотностью, чем обычный кальцит, и фракционирование Sr по отношению к нему более предпочтительно, для этой полиморфной модификации уместно предложить схему разупорядочения, обеспечивающую девятерную координацию катионов. Далее, если выполненные Мирвалдом определения термического расширения, осуществляющегося при переходе $CaCO_3$(I) — (IV), справедливы, для этого превращения следует предложить схему разупорядочения с шестерной координацией атомов Ca. Наконец, поскольку превращение $CaCO_3$(IV) — (V) легко фиксируется оптически, обусловливает резкие сигналы на дифференциальных кривых нагревания и заметно отклоняется при пересечении с кривой равновесия кальцит — арагонит, следует полагать, что структура $CaCO_3$(V) наиболее отличается от обычной кальцитовой. Вероятно, этот переход уже не относится к простому превращению порядок — беспорядок, но сопровождается более заметными структурными изменениями, отраженными, например, в схемах 3 и 4 Штромме.

Если допустить, что объемы элементарных ячеек «разупорядоченного кальцита» Карлсона и фазы $CaCO_3$(IV) Мирвалда соответственно меньше и больше, чем у обычного кальцита, то границы полей стабильности этих фаз, отделяющие их от кальцита, должны с неизбежностью пересекаться при повышенных температурах и давлениях. По оценкам Голдсмита и Ньютона [347], траектория взаимного превращения двух тригональных фаз образует с границей $CaCO_3$(I)—(IV) тройную точку в области давления около 5 кбар и температуре несколько выше 800 °C. Подобное пересечение пограничных линий позволяет удовлетворительно объяснить различия в интенсивности и характере сигналов на дифференциальных кривых нагревания, установленные Мирвалдом при низких и высоких давлениях. Резкие сигналы при низких давлениях фиксировали превращение порядок — беспорядок [$CaCO_3$(I)—(IV)], тогда как более слабые сигналы при высоком давлении были связаны переходом от одной схемы разупорядочения («разупорядоченный кальцит») к другой [$CaCO_3$(IV)].

Таким образом, очевидно, что разнообразие схем разупорядочения заслуживает рассмотрения при любых попытках систематизации кристаллографической реакции основной кальцитовой структуры на увеличение температуры и давления. В связи с незначительными различиями физических свойств между любыми двумя из этих близких друг к другу полиморфных модификаций определение их структур и пределов устойчивости приобретает характер сложной экспериментальной и аналитической задачи.

Превращения арагонит — кальцит в твердом состоянии

Превращение арагонита в кальцит относится к числу наиболее изученных реакций природных веществ, проявляющихся в твердом состоянии. Столь же значительное внимание было уделено и обратному превращению кальцита в арагонит. Интерес к этой трансформации обусловлен как ее важным геологическим значением, так и простотой, допускающей использование в качестве модели других более сложных реакций.

Ниже обсуждается превращение кальцита в арагонит, а затем более детально — обратная трансформация. При этом главное внимание уделяется механизмам и кинетике процессов в твердом состоянии.

Превращение кальцита в арагонит. Экспериментально установлено, что кальцит превращается, будучи в твердом состоянии, в форму высокого давления не только в поле стабильности арагонита, но и при комнатной температуре в условиях атмосферного давления, будучи подвергнут интенсивному истиранию. Каждый из этих процессов предоставляет свою информацию о механизмах и кинетике полиморфных трансформаций, но роль каждого из них в природе, по-видимому, ограничена.

Трансформация в условиях стабильности арагонита. После первых двух экспериментов, посвященных кинетике превращения кальцита в арагонит при давлении 15 кбар и температурах 375 и 405 °С [213], в недавнем прошлом было проведено более всестороннее исследование этого явления [113, 114]. В последнем случае проанализированы зависимости кинетики процесса от давления, температуры, размеров зерен и отклонения давления от принятого равновесного значения. Исследования проводились при давлениях 14—25 кбар и температурах 300—600 °С с использованием монокристаллов и поликристаллических агрегатов кальцита. Было установлено, что скорость образования центров кристаллизации соответствует аналогичной величине в ранее предложенных моделях [27, 28, 29] с учетом эффектов насыщения позиций в дефектах зерен и на границах их поверхностей [153]. Энергия активации при 17 кбар составила 67 кДж/моль. Для монокристаллов была установлена линейная зависимость скорости реакции от превышения величиной давления равновесных значений, тогда как для поликристаллических образцов — уменьшение скорости превращения пропорционально корню квадратному из величины зернистости. Последнее наблюдение противоречило теории, которая предсказывала на основе поверхностно-объемных соотношений уменьшение скоро-

сти реакции в условиях кинетической насыщенности вакансий пропорционально величине зерен, а не квадратному корню из нее. Это противоречие привело к интересному обсуждению кинетических эффектов напряжений скола и концентраций напряжений в поликристаллических образцах. Такой аспект не часто возникает при исследованиях кинетики процессов, и заинтересованные читатели отсылаются к оригинальным статьям. Открытым остается вопрос — насколько проведенные эксперименты соответствуют превращению кальцита в арагонит при метаморфизме высоких давлений, поскольку в природе арагонит часто встречается в виде крупнокристаллического жильного выполнения, позволяющего предполагать его образование не в результате превращения в твердом состоянии, а скорее в процессе растворения и переотложения.

Трансформация вне поля стабильности арагонита. Многочисленные эксперименты [142, 203, 449, 308, 195, 466, 307] показали, что арагонит, как и другие полиморфные модификации высокого давления, может возникать за счет формы низкого давления в результате интенсивного ее растирания в комнатных условиях, например в механической ступке. Этот эффект, возможно, связан со «стабильным» образованием в момент мимолетного приложения очень больших давлений, сопровождающихся, вероятно, и высокими температурами, обусловленными требованием, на точечных контактах зерен. Возможно, он связан также с накоплением энергии механических напряжений в кальците, которые приводили к его метастабильности как относительно ненапряженного кальцита, так и арагонита. В этом случае арагонит формировался как промежуточная метастабильная фаза в соответствии с правилом Оствальда.

Голдсмит и др. [347] установили, что рассматриваемый эффект может заметно снижать давление, необходимое для образования арагонита в интенсивно деформированных в природе мраморах. Эти авторы, изучая структуры и состав арагонитовых мраморов северо-западной части Вашингтона, показали, что арагонит избирательно замещал кальцит, в котором существовали сильные механические напряжения. Первоначально эти породы были отнесены к пренит-пумпеллиитовой фации [915], но открытие в них ассоциации лавсонит + кварц [332] позволило предположить, что арагонит в этом случае мог действительно образоваться в поле его стабильности.

Превращение арагонита в кальцит. До недавнего времени превращение арагонита в кальцит изучалось исключительно как процесс в целом в опытах, в которых одновременно контролировались обра-

Таблица 1. Условия и результаты экспериментального изучения кинетики арагонит — кальцит

Методика [источник]	Использованный материал	Зависимость от:		
		времени*	температуры, кДж/моль	давления
Изотермическая дилатометрия [171]	Природный арагонит	$dA/dT = kt$	336	
	Синтетический арагонит	$\ln (dA/dt) = kt$	255, 189	
Порошковые пробы, прогретые на воздухе при 1 бар и в бензоле при 1—3500 бар; проявление реакции фиксируется высотой пиков дифрактограмм [131]	Метаморфический арагонит	$dA/dT = k$	439	Превращение на 40% при 3000 бар на 20—30% продолжительнее, чем при 1 бар. Превращение на 70 ± 10% не зависит от давления в 1—3000 бар
Спрессованные пеллеты, прогретые на воздухе при давлении 1 бар—15 кбар; проявление реакции фиксируется высотой пиков дифрактограмм [213]	Осадочный арагонит	$dA/dt = k(A_0 - A_t)^p$	443	Превращение на 99% при 8000 бар в 10^8 раз продолжительнее, чем при 1 бар. Превращение на <50% при 8000 бар менее чем в 20 раз продолжительнее, чем при 1 бар
Порошковые пробы, прогретые на воздухе при 1 бар; проявление реакции фиксируется высотой пиков дифрактограмм [518]	Осадки биохимического арагонита	По Эврами: $1 - (A_t/A_0) = \exp(-kt^n)$ $0{,}6 < n < 4{,}0$	159—414	

Порошковые пробы, прогретые в вакууме при 1 бар; проявление реакции — по инфракрасной спектрофотометрии [213]	Осажденный синтетический арагонит высокой чистоты	По Эврами: $1 - (A_t/A_0) = \exp(-kt^n)$ $n \sim 4/3$	397
Неизометрическая дилатометрия [883]	Синтетический арагонит	По Эврами:	205
	Природный арагонит	$1 - (A_t/A_0) = \exp(-kt^n)$ $n \sim 1$	184
Дифференциальный термический анализ [211]	Осадок синтетического арагонита	По Эврами—Ерофееву: $d[1 - (A_t/A_0)]/dt = 4k/3 \cdot (A_t/A_0) \times [-\ln(A_t/A_0)]^{3/4}$	452

* Символы A_0 — исходное количество арагонита; A_t — количество арагонита через время t; t — время; k, n, p — эмпирические константы.

зование центров кристаллизации и рост зерен. Расхождения в этих исследованиях (табл. 1) препятствовали приложению полученных данных до тех пор, пока процесс роста не был изучен особо [159] и величины скорости роста не были затем соотнесены с существующими данными о суммарной кинетике процесса для анализа скорости образования центров кристаллизации [158].

Поскольку петрографические наблюдения природных объектов во многих случаях служат ключом для понимания механизмов рассматриваемого превращения, рассмотрим сначала эти петрографические данные, а затем обсудим в связи с ними результаты лабораторных исследований.

Петрографические наблюдения. Многочисленные наблюдения, относящиеся к превращению метаморфического арагонита (ссылки на литературу и микрофотографии см. в [131, 159]), можно свести к двум ключевым идеям:

1. Кристаллы кальцита диаметром обычно 10—100 мкм в больших количествах отмечаются в участках проявления гетерогенности любого рода в монокристаллах исходного арагонита. В типичных структурах такие кристаллы насыщают поверхности зерен и границы субзерен, поверхности спайности и трещинок. Реже они развиваются вдоль плоскостей срастания двойников и по краям включений в арагоните.

2. Кристаллы кальцита неизменно специфически ориентированы относительно кристаллической структуры арагонита. Наиболее часто проявляются ориентировки с высокой степенью связности двух структур [131] и с максимально возможным совпадением в них позиций атомов Ca (о дислокационном механизме топотаксических соотношений при этой трансформации см. в [159, 334]).

Эти наблюдения приводят к выводу, что образование центров кристаллизации кальцита в природных проявлениях рассматриваемого превращения отвечает тенденции уменьшения межповерхностных натяжений и сведéния энергии к минимуму, что в свою очередь понижает энергию активации и увеличивает скорость образования центров кристаллизации. В результате такой топотаксической гетерогенности образования центров кристаллизации и перемещения их надкритических форм граница между исходной и новообразованной фазами устанавливается поперек направления, в котором проявляются наименьшие различия структуры. Такой способ образования центров кристаллизации, при котором атомы или ионы могут переходить с одной стороны межфазовой границы на другую, хорошо изучен в металлургии ([182], см. также гл. 10, 11 в этом томе).

Присутствие в природных проявлениях рассматриваемого превращения столь многочисленных центров кристаллизации кальцита (что означает относительно большую скорость их образования) и столь небольших по размеру зерен (что указывает на относительно ограниченный их рост) свидетельствует о том, что общая скорость трансформации в конечном счете определяется не столько скоростью образования зародышей, сколько скоростью их роста.

Экспериментальные определения суммарной скорости трансформации. Первые данные о лабораторном изучении трансформации арагонит — кальцит в твердом состоянии относятся к 1805 г. [387]. Однако первая попытка количественной оценки кинетики этого процесса была предпринята лишь в 1954 г. [171]. В дальнейшем этой проблеме были посвящены не менее чем семь исследований, в которых использовались различные методики и исходные материалы. Данные этих работ сопоставляются в табл. 1. Сюда же следует включить статью Топора и др. [886], в которой подтверждаются выводы, изложенные в их ранней статье [883], включенной в табл. 1.

Все исследователи полагают, что рассматриваемая трансформация осуществляется в результате термически активированных процессов образования центров кристаллизации и роста зерен. Однако, за исключением согласованности в этом наиболее общем положении, в результатах работ резко различны не только оценки абсолютной скорости реакции, но также представления о ее зависимости от времени, температуры и давления.

Вследствие экспоненциальной зависимости абсолютной скорости реакции от температуры и энергии активации G^* кажущиеся небольшие различия последней величины в табл. 1 приводят к огромной разнице в оценках скорости превращения при экстраполяции данных лабораторных опытов, выполненных при температуре, скажем, 400 °С, в геологические обстановки с температурами, скажем, 200 °С. Так, даже если в двух исследованиях установлена одинаковая скорость реакции при 400 °С, разница в оценке энергии активации всего в 30 кДж/моль приводит к тому, что скорости, полученные в результате экстраполяции до 200 °С, различаются на порядок. Поскольку разница оценок энергии активации составляет почти 300 кДж/моль и к тому же абсолютные скорости реакции, определявшиеся при 400 °С, не идентичны, а изменяются более чем на два порядка, становится ясным, что использование этих экспериментальных данных применительно к природным проявлениям весьма проблематично.

Если исключить работу Дейвиса и Адамса [213][1], уравнения скорости реакции, выведенные в ряде исследований [457, 27, 28, 29], оказываются пригодными для описания зависимости трансформации от времени. Причины остальных вариаций зависимости превращения от времени (энергия активации) и вариаций в оценках абсолютной скорости были использованы Канцлером и Гуделлом [518], проводившими эксперименты в строго контролируемых условиях. Эти авторы установили, что оценки скорости и энергии активации реакции в целом определялись факторами, благоприятствовавшими гетерогенному образованию центров кристаллизации. Во всех случаях превращение наиболее быстро осуществлялось в образцах с максимальной плотностью мест, предпочтительных для образования центров кристаллизации. Влияние давления на скорость превращения охарактеризовано недостаточно, но, по-видимому, оно незначительно, за исключением условий, близких к равновесным.

Независимое определение скорости роста. Поскольку структуры природных образований позволяют предполагать, что скорость превращения метаморфического арагонита в целом контролируется кинетикой роста, и в связи с трудностями разделения влияния этого частного параметра в общих оценках превращения и влияния образования центров кристаллизации возникла необходимость независимого определения скорости роста.

Карлсон и Розенфельд [159] определили скорость роста кристаллов кальцита, топотаксически развивающихся по арагониту при атмосферном давлении. Наблюдения производились на нагревательном столике петрографического микроскопа при температурах 375—455 °С (рис. 11). Было установлено, что диаметр зерен находится в линейной зависимости от времени, а скорость роста изменяется примерно в два раза в зависимости от кристаллографического направления (рис. 12). При этом не выявилось задержек роста в местах скопления примесей или участках концентрации напряжений

---

[1] Работа Дейвиса и Адамса [213] резко отличается по стилю от других исследований. Эти авторы вывели функцию скорости реакции чисто эмпирически, поэтому использованные в ней параметры лишены прямого физического смысла. Однако это исследование привлекает особое внимание, поскольку в нем впервые были использованы давления свыше 3000 бар. Необычная особенность этой работы, обусловливающая отклонение полученных данных от определений по модели Эврами, заключается в том, что скорость превращения выравнивается и достигает нуля до полного завершения реакции. При экстраполяции наблюдаемых соотношений до 99%-ного проявления превращения возникают непомерно продолжительные оценки времени, необходимого на завершение реакции. Видимо, в опытах Дейвиса и Адамса значительная часть реагирующего материала была ингибирована.

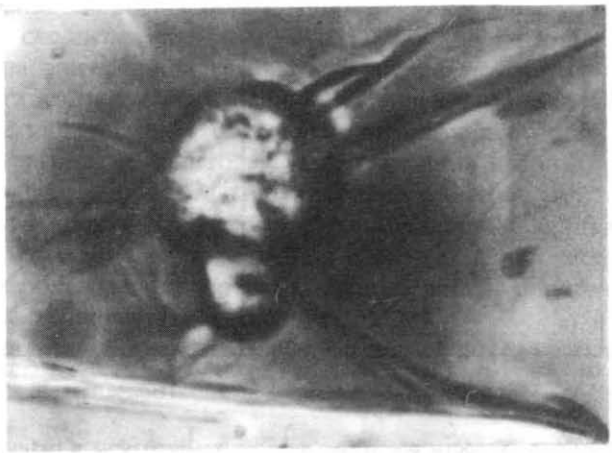


Рис. 11. Кристалл кальцита в пластинке монокристалла арагонита, параллельной (001). Получен искусственно на нагревательном столике петрографического микроскопа. Заметны пластинчатые двойники, обусловленные напряжениями, и зарождающиеся концентрические трещины (внизу слева). Максимальный диаметр кальцитового зерна (38 мкм) ориентирован параллельно [100] арагонита, а минимальный — параллельно [010].

или деформации. Зависимость скорости роста от температуры оказалась экспоненциальной, величина энергии активации при этом составила 163 ± 4 кДж/моль. Все эти данные находятся в прекрасном соответствии с кинетической теорией Тернбалла [901] о миграции границ зерен (рис. 13):

$$\dot{x} = \delta \cdot \nu \cdot \exp(-G^*/RT) \cdot [1 - \exp(-\Delta G/RT)],$$

где $\dot{x}$ — скорость миграции границы зерна; δ — межплоскостное расстояние в направлении, перпендикулярном межгранной поверхности; ν — характеристическая частота колебания атомов; G^* — молярная свободная энергия активации; ΔG — разность молярных свободных энергий арагонита и кальцита; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная.

Поскольку экспериментальные данные определений G^* и все остальные параметры независимо известны как функции P и T, приведенное выше уравнение было использовано для расчета скорости роста кальцита в течение подъема арагонитсодержащих ассоциаций, условия которого в свою очередь ограничены траекторией в пространстве давление — температура — время ([159]; гл. 3 в этом томе).

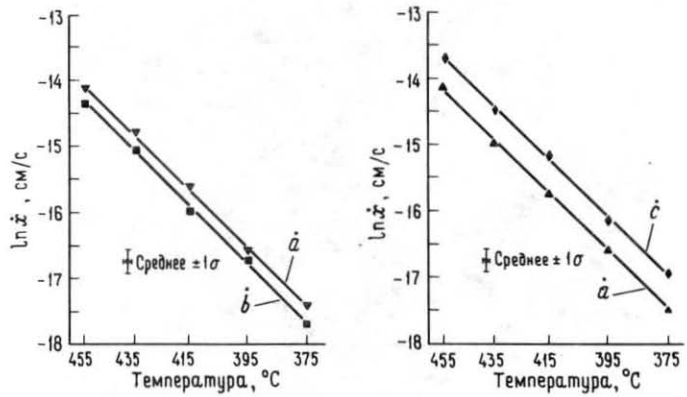


Рис. 12. Зависимость скорости роста кальцита от температуры в разных направлениях (*a, b, c*) кристаллической структуры вмещающего арагонита [159].

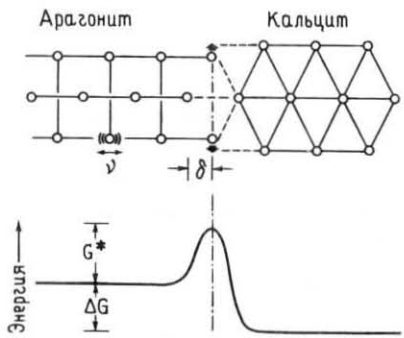


Рис. 13. Двумерная модель миграции границы двух непосредственно соприкасающихся твердых фаз [901]. Чистая скорость перемещения границы фаз определяется разностью скоростей перемещения атомов во взаимно противоположных направлениях через эту границу, умноженной на расстояние, на которое рассматриваемая граница смещается при каждом переносе. Следовательно, линейная скорость роста по этой модели представляет собой экспоненциальную функцию температуры, энергии активации G^* и изменения свободной энергии при трансформации ΔG. Она также пропорциональна межплоскостному расстоянию, перпендикулярному границе фаз δ, и характеристической частоте колебания атомов ν, аппроксимированной посредством kT/h (где k — постоянная Больцмана, а h — постоянная Планка); уравнение см. в тексте [159].

Вычитание скорости образования центров кристаллизации из суммарной скорости трансформации. Хотя кинетика инверсии природного арагонита при метаморфизме определяется скоростью роста кальцита, скорость образования центров кристаллизации последнего представляет самостоятельный интерес, особенно в связи с тем, что арагонит-кальцитовая трансформация начинает использоваться в качестве простой модели более сложных реакций. Имея это в виду, Карлсон [158] пересмотрел суммарные данные Канцлера и Гуделла [518] по превращению в рамках классической теории Эврами, использовав при этом скорости роста, определенные по охарактеризованному выше способу.

Функция трансформации Эврами в общей форме имеет вид [27, 28, 29, 182]

$$\ln \frac{1}{1 - V} = \int_0^t N(z)u(t, z)dz, \qquad (1)$$

где V — трансформированная доля объема; N(z) — число центров кристаллизации, возникающих в единице объема за интервал времени dz; u(t, z) — объем образующегося из каждого центра зерна за время t, определяющийся некоторым фактором формы и некоторой функцией линейной скорости роста; z — макет переменной интеграции по времени.

Если известны скорость роста и форма кристаллитов (или она принята), то, используя приведенное выражение, можно вычислить абсолютную скорость образования центров кристаллизации по данным суммарной кинетики реакции. Практически к наблюдаемым данным приходится подбирать функции в надежде выявить некоторый ряд вычисленных скоростей, наиболее тесно согласующихся с наблюдаемыми параметрами. Это и было сделано [158], и в табл. 2, по данным Канцлера и Гуделла [518], приведены модельные скорости образования центров кристаллизации и роста от них зерен.

К большинству данных о биогенных карбонатах хорошо подходит статистическая модель изотропного роста от зародышей на начальном этапе трансформации («мгновенное» образование центров кристаллизации). Это находится в соответствии с относительной быстротой образования центров кристаллизации в метаморфических породах и с данными о превращении кальцита в арагонит [114]. В последней работе исходные количества центров кристаллизации заметно различались в зависимости от использованного в опытах материала, подтверждая предположение, что разночтения в

Таблица 2. Модели бездиффузионного образования центров кристаллизации и роста по Эврами*

Модели роста		Модели образования центров кристаллизации			
		I	II	III	IV
		$N(z) = N_1$ при $z = 0$, $N(z) = 0$ при $z > 0$	$N(z) = N_2$ при любом z	$N(z) = N_1$ при $z = 0$, $N(z) = N_2$ при $z > 0$	**$N(z) = N_3 \nu \exp(-\nu z)$ при любом z
Сферическая 3-D	$u(t, z) = \frac{4\pi}{3} G^3 (t - z)^3$	$\frac{4\pi}{3} N_1 G^3 t^3$	$\frac{\pi}{3} N_2 G^3 t^4$	$\frac{4\pi}{3} N_1 G^3 t^3 + \frac{\pi}{3} N_2 G^3 t^4$	***$\frac{8\pi G^3 N_3}{\nu^3} \cdot \exp(-\nu t) - 1 + (\nu t) - \frac{(\nu t)^2}{2} + \frac{(\nu t)^3}{6}$
Плоскостная 2-D	$u(t, z) = d\pi G^2 (t - z)^2$ [d — толщина пластины]	$d\pi N_1 G^2 t^2$	$d\frac{\pi}{3} N_2 G^2 t^2$	$d\pi N_1 G^2 t^2 + d\frac{\pi}{3} N_2 G^2 t^3$	$\frac{d2\pi G^2 N_3}{\nu^2} \cdot \exp(-\nu t) - 1 + (\nu t) - \frac{(\nu t)^2}{2}$
Линейная 1-D	$u(t, z) = a2G(t - z)$ [a — площадь поперечного сечения]	$2aN_1 Gt$	$aN_2 Gt^2$	$2aN_1 Gt + aN_2 Gt^2$	$\frac{a2GN_3}{\nu} \cdot \exp(-\nu t) - 1 + (\nu t)$

* Модели представлены как различные выражения $V_{ex}(t) = \int_0^t N(z) u(t, z)\, dz$.

** Исследовано Манделькерном ([561]; уравнения (8)—(18)) без учета фактора ν в выражении скорости реакции.

*** Исследовано Канцлером и Гуделлом ([518]; уравнение (14)) без учета фактора $\pi/3$ в выражении $V_{ex}(t)$.

I. Мгновенное образование центров кристаллизации. II. Устойчивое состояние, постоянная скорость образования центров кристаллизации. III. Мгновенное образование центров кристаллизации с последующим устойчивым его состоянием. IV. Экспоненциально уменьшающаяся скорость образования центров кристаллизации.

суммарных данных о трансформации обусловлены трудностями контроля процессов зародышеобразования. Систематические остаточные расхождения между наблюдающимися и вычисленными суммарными скоростями трансформации приписаны эффекту предпочтительного образования зародышей на поверхности зерен. Это соотношение согласуется также с петрографическими наблюдениями. Установлено, что соответствие вычисленных и наблюдаемых параметров несколько возрастает (хотя статистически обычно незначимо) при учете поверхностного эффекта (вывод уравнения для этого случая см. в [158]).

Выводы. Основанное на петрографических наблюдениях предположение, что превращение арагонита в кальцит в твердом состоянии осуществляется посредством термически активированного роста новой фазы от гетерогенных топотаксических зародышей с постоянной (но контролирующейся кристаллографическими направлениями) линейной скоростью, обычно подтверждается данными о суммарной кинетике превращения, полученными экспериментально. Попытки воспроизвести естественные процессы роста новых фаз и их скорости представляются успешными, а установленные структурные доказательства доминирования скорости роста в суммарном превращении подтверждают целесообразность использования этих данных для определения ограничений траектории изменений арагонитсодержащих пород в пространстве давление — температура — время в процессе их подъема. Сходное приложение данных о суммарном превращении исключается сложностью факторов, определяющих скорость образования центров кристаллизации, которые несомненно обусловили расхождение лабораторных определений этих данных.

Превращение арагонит — кальцит в присутствии воды

Обращаясь к вопросам диагенеза карбонатов, мы сталкиваемся с большими сложностями при оценке превращения арагонита в кальцит. К числу влияющих на него факторов относятся бесчисленное множество реагирующих веществ, в том числе многих потенциальных катализаторов и ингибиторов, разнообразие структурно и химически различающихся продуктов реакции, многочисленные вариации среды, в которой осуществляется превращение. Ясно, однако, что во всех случаях при осуществлении рассматриваемого превращения в условиях диагенеза сильное каталитическое влияние оказывала вода. Вместо механизма разрыва и новообразования связей Ca—O в твердом состоянии при диагенезе реализуются механизмы

с небольшими энергиями активации с участием воды — растворение, перенос и осаждение вещества. Таким образом, даже после исключения скорости образования центров кристаллизации кинетика реакции превращения при диагенезе определяется скоростями адсорбции/десорбции, образования/разрушения комплексов, гидратации/дегидратации и диффузии сквозь водный раствор плюс перенос вещества в нем. Каждый из этих параметров чувствителен к ряду факторов, которые весьма изменчивы в природной обстановке, что особенно относится к химизму и гидродинамике поровых вод, размерам и морфологии частиц, в частности характеру их поверхности, степени кристалличности, окатанности и деформированности. Совершенно ясно, что у Природы — неограниченные возможности затруднить для нас понимание процесса в целом. Можем ли мы вообще определить, какие из перечисленных выше факторов доминировали в некоторой конкретной геологической ситуации?

Дополнительные сложности вызывают особенности функционирования упомянутых механизмов. В некоторых случаях петрографические наблюдения явно указывают на удаление арагонита в результате растворения с образованием открытых макроскопических пустот, в которых почти одновременно или несколько позднее осаждался кальцит. В других случаях совершенная сохранность микроархитектуры предшествовавших арагонитовых продуктов свидетельствует о замещении их кальцитом in situ с осуществлением реакций в тонких пленках межзернового раствора без образования сколько-нибудь крупных пустот. Следует ли рассматривать эти два процесса как специфические с точки зрения кинетики или их можно интерпретировать как конечные члены некоторого континуума, основанного на едином механизме?

В поисках ответа на эти вопросы мы пойдем тем же путем, что и при рассмотрении твердофазового превращения. Выясним на природных объектах ограничения, налагающиеся на интерпретацию экспериментальных попыток идентификации механизмов и количественных оценок скорости реакции.

Наблюдаемые признаки превращения с участием воды. Природные арагонитовые продукты представлены огромным разнообразием скелетов известьвыделяющих организмов, ооидами, пизолитами, игольчатыми илами и цементами. В них проявляются крайне изменчивые морфология зерен, текстура агрегатов, поверхностные свойства, качественные и количественные вариации содержания элементов-примесей и распределения органического вещества. При диагенезе и эпигенезе они подвергаются воздействию флюидов различного состава в режимах от морского и сверхсоленого до пресно-

водного вадозового и фреатического. Поэтому не представляет неожиданности появление конечных продуктов, резко различающихся по структуре и химизму, несмотря на их образование по одному и тому же механизму. Разнообразие соотношений арагонита и кальцита столь велико, что невозможно обсуждать его здесь сколько-нибудь детально. Подробное описание и дополнительные ссылки на литературу читатели могут найти в классической статье Каллиса [201] и работах Батерста [51, 52], Фридмана [287], Фолка [279, 280] и Додда [234].

Морские обстановки. «Твердые слои», обнаруженные в Персидском заливе, сложены арагонитовым цементом, содержащим пеллеты и органогенные скелетные остатки, которые частично превращены в мозаику зерен магнезиального кальцита, отделенную от арагонита резкой границей [868, 808]. В Средиземноморье и на морском дне вблизи острова Барбадос известны глубоководные известковые илы, в которых арагонитовые панцири также превращены в магнезиальный кальцит [393]. В самое последнее время эти соотношения объясняются не столько чисто химическими процессами, сколько воздействием на арагонитовые частицы сверлящих организмов с последующим заполнением возникших полостей магнезиальным кальцитом, осаждавшимся из воды. Следовательно, эти образования по существу не относятся к сфере рассматриваемого здесь процесса превращения.

Пресноводные обстановки. Более типично превращение арагонита в кальцит при диагенезе с участием пресных вод (ср. с [287, 375, 528, 573, 524, 870, 690]). Для краткости опустим многие явления, относящиеся к этой теме, и сосредоточим внимание на фактах и наблюдениях, имеющих важнейшее значение для понимания механизма превращения.

1. Трансформация начинается в момент перехода между стадиями III и IV схемы диагенеза Лэнда и др. [528] с растворения арагонита, сменяющегося почти одновременно осаждением кальцита. Разобщение во времени и пространстве между растворением и переотложением изменяется в зависимости от гидрологического режима среды.

а. Один конец спектра продуктов трансформации представлен кальцитовым выполнением пустот после дробления или обрушения пустотелых наружных отпечатков, сложенных микритовыми инкрустациями и ранним кальцитовым цементом, отложившимся на бывших арагонитовых скелетах [51]. Эти соотношения показывают, что до начала осаждения кальцита внутри раковин произошло практически полное растворение арагонита. В этом случае после

растворения ионы могли повторно осаждаться локально или переноситься потоком флюидов на значительные расстояния. Подмечено [689], что количество цемента первой генерации почти полностью компенсирует избыточный объем, возникающий в процессе трансформации, и это свидетельствует о местном перераспределении карбоната. Аналогичным образом Фридман [287] указал, что многие эоловые пески консолидируются кальцитовым цементом лишь в участках с большим количеством раковин моллюсков. Перенос в растворе доказывается обычным проявлением полых отпечатков, сохранившихся от ранее существовавших арагонитовых окаменелостей. Кроме того, Лэнд и др. [522] описали на Бермудских островах подстилающие красноземные почвы известняки, в которых все арагонитовые компоненты были растворены без каких-либо признаков переотложения. Это означает полное удаление вещества непосредственно ниже поверхности несогласия в зоне недосыщенности, где следует ожидать максимальный вынос вещества [419].

б. Более тесные соотношения между растворением и осаждением фиксируются структурами ([690], рис. 8), в которых продвигающемуся фронту кальцита предшествует мелоподобная зона, определяющаяся развитием в арагоните вторичной пористости. В порах при этом отсутствует как нетрансформировавшийся арагонит, так и новообразованный кальцит. При такой трансформации могут сохраниться лишь крупные особенности былой текстуры, тогда как тонкие детали микроархитектуры арагонитового субстрата утрачиваются. Такого рода соотношения обычны в продуктах эпигенеза зоны фреатических (насыщенных) вод [690].

в. Другой конец спектра продуктов трансформации представлен новообразованными агрегатами, полностью лишенными пустот и пористости в рамках разрешающей способности сканирующего электронного микроскопа ([948], рис. 2, 4, 5). В этом случае сохраняются чрезвычайно тонкие детали микроархитектуры ранее существовавшего арагонитового субстрата.

2. При осаждении кальцита в пустотах первичной или вторичной пористости центры кристаллизации возникают различным образом, часто в виде эпитаксически ориентированных нарастаний. При замещении in situ обычно образуются зерна кальцита, ориентировка и форма которых контролируется предшествующим арагонитом.

3. Арагонитовые окаменелости избирательно сохраняются в битуминозных известняках, глинах, глинистых сланцах и нефтеносных толщах, тогда как биоспаритовый арагонит редок [299].

4. Предрасположенность органогенного арагонита окаменелостей к превращению в кальцит в некоторой степени зависит от таксономии организмов. Арагонитовое вещество скелетов некоторых групп организмов претерпевает относительно быструю трансформацию в кальцит [50, 36].

Механизмы трансформации. Кроме приведенных выше петрографических структурных признаков реализация рассматриваемой трансформации посредством растворения и переотложения карбоната кальция подтверждается данными об обмене с флюидами стронцием, а также изотопом кислорода и углерода [375, 481, 690, 524, 10 и др.]. Для расчленения частных процессов, действующих на каждой стадии превращения, необходима дополнительная информация. Здесь можно попытаться лишь уяснить, какие природные факторы действуют на каждой стадии в надежде определить те из них, которые влияют на скорость превращения в некоторой данной обстановке.

В общем реакция растворения в водном растворе включает процессы, строго следующие друг за другом, проявляющиеся одновременно и часто спаренные друг с другом кинетически. (Подробнее об этом см. в гл. 7 этого тома и в [222].)

Растворение на поверхности исходного кристалла. В деталях этот процесс необычайно сложен и включает по крайней мере следующие стадии: гидролиз на поверхности, нейтрализующий ненасыщенные заряды или емкости связей; десорбцию, состоящую в отрыве компонента от кристалла и в переводе его в раствор; комплексообразование, заключающееся в притяжении дополнительных ионов и (или) молекул воды с образованием комплексов, достаточно устойчивых для переноса. Однако главная особенность процесса растворения в том, что ионы, жестко связанные в упорядоченной кристаллической структуре, становятся пространственно разобщенными и случайно распределенными в растворе. При прочих равных факторах такие генерирующие энтропию процессы протекают быстрее, чем обратные им.

Образование центров кристаллизации новообразованного кристалла. Даже после того, как в результате растворения флюид станет насыщенным относительно новообразованной фазы, осаждение может начаться лишь при наличии некоторой устойчивости поверхности новообразующейся фазы. В случае отсутствия ранее существовавшего устойчивого кристалла необходима некоторая степень пересыщения, которая должна быть тем больше, чем больше энергетические различия между новообразованным кристаллом и его окружением. Хотя в рассматриваемом случае такие различия,

вероятно, меньше, чем в твердой среде, структурные признаки свидетельствуют о преобладании в природной обстановке топотаксического и эпитаксического гетерогенного образования центров кристаллизации.

Перенос комплексов в растворе. Перемещение компонентов от поверхности растворения к поверхности осаждения может осуществляться путем диффузии в водном растворе в сторону уменьшения градиента химического потенциала или в гидравлически движимом потоке флюида, или посредством обоих этих способов. В пограничных слоях как растворяющейся, так и осаждающей поверхностей градиенты химического потенциала могут изменяться.

Осаждение на поверхности новообразованного кристалла. В большинстве аспектов при осаждении наблюдаются прямо противоположные по своему существу явления, чем при растворении: водные комплексы должны полностью или частично разрушиться, с тем чтобы могла осуществиться адсорбция вещества на поверхности кристалла, а для включения этого вещества в кристалл его поверхность должна дегидратироваться. Важное специфическое условие заключается в том, чтобы ионы, достигшие поверхности кристалла, располагались на ней в соответствующих положениях. Для достижения таких специфических позиций может потребоваться диффузия вдоль поверхности, а также дополнительная ступень переориентировки ионных групп до соответствия структуре. В результате необходимости локализации ионов в частных позициях до включения их в упорядоченную кристаллическую структуру появляется кинетический барьер, не всегда присущий противоположному процессу растворения.

Интерпретация природных соотношений с точки зрения механизмов реакции. Выполнены многочисленные лабораторные исследования для непосредственного выявления в природе условий, ускоряющих или замедляющих превращение арагонита в кальцит в результате увеличения или уменьшения скорости осуществления одной из рассматриваемых выше ступеней реакции. Некоторые из этих исследований обсуждаются здесь в связи с их значением для понимания описанных механизмов.

Причины чрезвычайно ограниченного проявления превращения арагонит — кальцит в морской воде. В серии кинетических экспериментов [303, 80, 79] убедительно показано, что любые химические вещества, способствующие осаждению арагонита, вместе с тем препятствуют его превращению в кальцит. В морской воде роль наиболее важного ингибитора играет магний, но имеют значение также фосфат, сульфат, растворенное органическое вещество и

тяжелые металлы. Ранние данные по этой проблеме были в дальнейшем подтверждены многими исследованиями, объяснившими механизмы процессов, которые детально обсуждаются Морзе в следующей главе. Важнейшими факторами, предотвращающими трансформацию, являются: 1) предотвращение растворения арагонита: 2) подавление образования центров кристаллизации кальцита[1]; 3) предотвращение роста кальцита вследствие возникновения более растворимых нарастаний магнезиального кальцита или адсорбция сильногидратированных ионов Mg^{2+} в местах активного роста.

Причины различий типов трансформации. Во многих ранних исследованиях структур кальцитизированных арагонитовых пород [51, 287, 279, 234] подчеркивались резкие различия между отмеченными выше их крайними типами: структуры с образованием и последующим выполнением пустот и структуры без каких-либо петрографически различимых признаков пустот. Однако резкое их разграничение может быть искусственным. В последующих исследованиях были выявлены гидрологические и кинетические факторы, взаимодействие которых приводило к проявлению этих характерных структурных типов при функционировании некоторой идентичной последовательности механизмов реакции.

Метьюс [573] количественно оценил применительно к рассматриваемой трансформации взаимодействие кинетических факторов (относительных скоростей растворения арагонита, образования центров кристаллизации и роста зерен кальцита, относительных количеств и подвижности воды) в крупных карбонатных водоносных горизонтах. Дополнительно был рассмотрен фактор равновесия воды с суммарным атмосферно-почвенным резервуаром CO_2 [574]. Такого рода рассуждения можно использовать и для объяснения относительно небольших различий в структурно-петрографических проявлениях растворения, переотложения и замещения in situ в процессе превращения арагонита в кальцит [444, 690].

За исключением, вероятно, случая с кораллами, в которых центры кристаллизации кальцита образуются лишь изредка, ступень за-

---

[1] Иные соотношения в этом аспекте установлены Бишофом и Файфом [78, 80], которые полагают, что из раствора непрерывно образуются стабильные зародыши кальцита, ощутимый рост которых, однако, не происходит вследствие включения ионов Mg^{2+}. Лишь после падения концентрации Mg^{2+} в растворе ниже некоторой критической величины, когда кинетика реакции начинает имитировать безмагнезиальную систему, может продолжаться рост кристаллов кальцита.

родышеобразования не следует рассматривать как лимитирующую общую скорость трансформации в связи с исходным наличием зерен кальцита и других осадочных частиц, которые могут служить субстратом для эпитаксического нарастания. Показано также [768] сравнительно быстрое растворение арагонита, особенно в виде агрегатов тонких (микронных размеров) частиц в скелетах, имеющих большую удельную поверхность. Следовательно, можно полагать, что скорость превращения должна в наибольшей мере контролироваться кинетикой роста кальцита. Это подтверждается и обычной перенасыщенностью относительно кальцита поровых вод в карбонатных породах. Таким образом, если вхождение Ca^{2+} и CO_3^{2-} в поровые воды при растворении арагонита и удаление из них этих ионов при осаждении кальцита рассматривать как независимые процессы, то первый будет опережать второй. В природе, однако, эти процессы взаимосвязаны, и, следовательно, важно рассмотреть судьбу ионов в период их пребывания в растворе.

Если поровые воды существенно изолированы от внешних вод иного состава, то в них быстро создается устойчивое состояние насыщения относительно арагонита. Тогда дальнейшее его растворение будет протекать лишь по мере удаления из раствора в результате осаждения кальцита. Эта ситуация, по существу, отвечает превращению in situ с участием межзерновой пленки раствора. Только по мере осаждения кальцита с одной стороны этой пленки может происходить растворение арагонита с другой ее стороны. В идеальном случае этот процесс происходит в устойчивом состоянии и толщина пленки не меняется[1]. Эта толщина может быть небольшой, если иметь в виду сохраняющиеся при замещении чрезвычайно тонкие структурные детали исходного арагонитового субстрата. Тем не менее пленка должна быть способна хотя бы к ограниченному химическому обмену с внешними растворами, поскольку почти во всех случаях таких метасоматических структур устанавливаются потеря Sr и изменения в соотношениях изотопов кислорода в процессе превращения.

В промежуточном случае, когда состав поровых вод изменяется в результате диффузии или механического смешения, вещество может выноситься с растворяемой поверхности, при этом растворение арагонита не обязательно должно сопровождаться осаждением кальцита. Этому случаю, вероятно, отвечает «мелоподобная зона» между арагонитовым субстратом и замещающим его кальци-

[1] Некоторые затруднения возникают в связи с увеличением объема на 8% вследствие деградации органического вещества [948] и (или) улучшения упаковки при замещении тонкозернистых агрегатов арагонита крупнокристаллическим кальцитом.

том [574, 690]. Поровые воды здесь недосыщены относительно арагонита, но пересыщены относительно кальцита. Растворение первого происходит быстрее, чем осаждение второго. Поэтому зона вторичной пористости в арагонитовом субстрате расширяется по мере миграции фронта растворения, опережающего фронт осаждения. Если гидрологические параметры остаются постоянными, ширина зоны вторичной пористости будет устойчиво увеличиваться во времени.

В другом крайнем случае гидрологические факторы допускают еще большее смешение вод, которые могут резко отклоняться от состояния насыщенности арагонитом и приближаться к состоянию насыщенности кальцитом. (Для этой обычной ситуации отмечается отсутствие признаков растворения кальцита [51], что ограничивает проявление состояния недосыщенности вод относительно кальцита.) Здесь приобретают важное значение соотношения скоростей роста кальцита и гидравлического течения. При высоких значениях последнего, что имеет место непосредственно ниже почвенного слоя, растворенные ионы могут полностью удаляться из системы до начала заметного осаждения кальцита. При меньшей скорости течения может происходить осаждение кальцита в нескольких сантиметрах или миллиметрах от фронта растворения, т. е. проявляется локальный процесс образования и выполнения пустот.

В общем в едином процессе с широкими вариациями соотношений кинетических и гидравлических факторов могут возникать различные метасоматические структуры замещения.

Причины ориентированного нарастания и топотаксического замещения. Резко проявляющаяся тенденция кристаллизации кальцита в тесных кристаллографических соотношениях с ранее существовавшими кристаллами объясняется уменьшением энергии активации при гетерогенном характере зародышеобразования и уменьшением энергетических барьеров при ориентированном нарастании. Для нарастания чаще используется кальцитовая подложка, хотя известны и случаи использования арагонитового субстрата [52]. Вероятно, энергетические различия в этих двух случаях невелики или даже незначительны.

Образование центров кристаллизации кальцита преимущественно на органических веществах и присутствие водорослей во многих ооидах позволяют предполагать, что между некоторыми органическими соединениями и кальцитом (и другими карбонатами) существуют лишь небольшие энергетические барьеры, так что органика играет роль катализатора при образовании центров кристаллизации. В частности, это подтверждается наблюдениями за осаждени-

ем карбонатов во многих организмах белками, обогащенными аминокислотами ([607, 52], гл. 7 в этом томе).

Причины избирательного превращения в органогенном скелетном материале. Большие величины отношения поверхности арагонитовых скелетных частиц к их объему, обусловленные необычной иззубренной формой последних, должны увеличивать скорость их растворения [944].

В тонкозернистых смешанных осадках обычно в изобилии присутствуют зародыши кальцита, и, следовательно, ступень образования центров кристаллизации редко в таких случаях контролирует превращение. Иная ситуация возникает при трансформации относительно крупных скелетных обломков, в которых ступень образования центров кристаллизации приобретает аномально важное значение. Так, Метьюс [573] привел петрографические доказательства предотвращения зародышеобразования в скелетах *Montastrea annularis*, вероятно обусловленного ингибиторной ролью включающего их органического матрикса. По-видимому, такая же ингибиция органикой проявляется в аномальной кинетике трансформации в твердом состоянии, установленной для кораллов Канцлером и Гуделлом [518]. В целом, однако, эти отклонения невелики. В экспериментах Лэнда [522], показавших, что повышенные температуры играют роль важной движущей силы в преодолении барьеров зародышеобразования, установлено отсутствие сколько-нибудь значительных различий в кинетике превращения арагонитового материала скелетов различных организмов в кальцит.

Причины продолжительного сохранения арагонита в древних известняках. Сохранность арагонита в древних осадках, вероятно, объясняется изоляцией их от воды, играющей каталитическую роль в его перерождении в кальцит. Иногда доступ воды ограничен слабой проницаемостью пород, как это, например, можно предполагать при сопоставлении биоспаритов, полностью переродившихся в кальцит, и обломков скелетов в глинистых сланцах, в которых сохранился арагонит. Вряд ли, однако, только малая проницаемость обеспечивала сохранность арагонита в палеозойских осадках. В большинстве случаев очень древние арагонитовые образования тесно ассоциируются с органическим веществом различного рода. Ингибирующий эффект кислых аминокислот, подтвержденный экспериментально Джексоном и Бишофом [442], связывается с образованием на поверхности зерен органокарбонатных монослоев [845, 846], которые эффективно изолируют кристаллы от растворов (см. дискуссию в гл. 7). Несомненно, реакционные барьеры этого типа играют важную роль в сохранении арагонита в древних осадках, обогащенных органическим веществом.

Экспериментальные количественные оценки кинетики реакции. В связи с разнообразием факторов, влияющих на кинетику рассматриваемой реакции, не удивительно, что экспериментальные исследования превращения арагонита в кальцит пока не позволяют реалистически предсказывать скорость этого превращения в природных системах даже при наличии необходимых данных о химизме вод. Лабораторными исследованиями установлена экспоненциальная зависимость общей скорости превращения от температуры [Taft, 1967; 592, 79], более сложные соотношения наблюдаются с другими факторами.

Роль процессов переноса. Скорости процессов растворения и осаждения изучались обособленно для водных растворов различного состава (гл. 7), однако общая скорость трансформации зависит от того, каким образом связываются проявления этих двух процессов; в частности, они могут взаимодействовать с механизмами массопереноса по крайней мере двумя способами. Сложности, обусловленные гидродинамическими параметрами системы, уже обсуждались нами; в дополнение к этому следует рассмотреть скорость диффузии в водных растворах. (О всестороннем теоретическом обсуждении взаимодействия процессов переноса и растворения/осаждения см. в работе Dibble and Tiller, 1981.) Маловероятно, чтобы процессы переноса играли лимитирующую роль в превращении арагонита в кальцит в обычной обстановке диа- и эпигенеза, т. е. при низких значениях P_{CO_2}, почти нейтральных pH и слабой пересыщенности растворов. Основания для такого заключения следующие: а) судя по близким концентрациям растворенного вещества в общей массе раствора и у поверхности кристаллов [697], пограничный слой, в котором должна проявляться диффузия, может быть лишь небольшим; б) энергия активации роста кристаллов кальцита больше, чем в обычных процессах, контролирующихся диффузией ионов в водном растворе [635]; в) отсутствие какой-либо зависимости скорости роста кальцита от взбалтывания и перемешивания раствора [635]; г) в формах травления кальцита кристаллографический контроль проявляется лишь при очень низких значениях pH [70, 69]. Однако и поверхностно-реакционные явления, и перенос вещества могут иметь важное контролирующее значение, если в качестве дополнительного фактора в процессе растворения выступают ингибиторы [697].

Зависимость процесса превращения от времени. Во взаимодействии процессов растворения и осаждения определенную роль может иногда играть и степень образования центров кристаллизации, хотя контроль кинетики этим фактором, как свидетельствуют

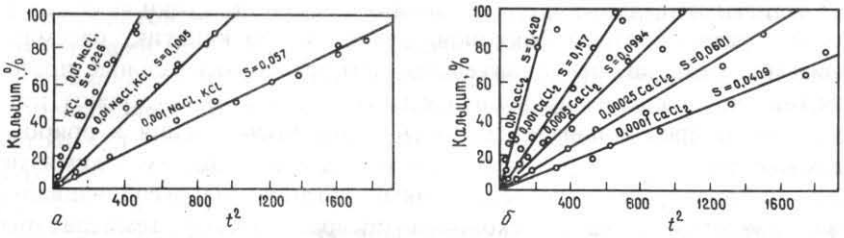


Рис. 14. Квадратичная зависимость скорости превращения арагонита в кальцит от времени в водных растворах с различными моляльными концентрациями KCl и NaCl (*а*) и $CaCl_2$ (*б*). *S* — принятые оптимальные величины наклона линейных зависимостей [80].

петрографические наблюдения, редко проявляется в природе. Однако это было установлено во многих экспериментах, результаты которых, как оказалось, нелегко экстраполировать на природные соотношения. Если учесть воспроизводимость опытов по раздельному определению скоростей растворения и роста, то при оценке несопоставимых результатов экспериментов по определению скорости трансформации становится ясным недоучет наименее управляемого процесса образования центров кристаллизации. В опытах Бишоффа [79], Taft, 1967, Мецгера и Барнарда [592] установлены почти одинаковые величины энергии активации, вероятно отражающие кинетику роста кальцита. Вместе с тем в них резко различаются абсолютные скорости превращения, и это, видимо, определяется использованием неодинаковых исходных веществ, скорость образования центров кристаллизации в которых была различной. В экспериментах с одинаково подготовленными исходными веществами [303, 80, 78, 79] оказалось возможным выявить в суммарных кинетических параметрах вклады скорости роста и процесса образования центров кристаллизации, о чем уже упоминалось при обсуждении превращения в твердом состоянии.

Вероятно, наиболее интересный результат, полученный Бишоффом и Файфом [80], а также Бишоффом [79], — это выявление линейной зависимости объемного процента новообразованного кальцита V(t) от времени реакции в квадрате t^2. Эта зависимость выражается уравнением $V(t) = St^2$ (где *S* — наклон), прекрасно отвечающим экспериментальным данным (рис. 14). Однако попытки согласовать эту зависимость с уравнениями, предложенными для оценки скорости осаждения кальцита, не имели успеха (гл. 7). Общая особенность таких уравнений — пропорциональная зависимость объемной скорости роста от площади поверхности растущих частиц,

что в свою очередь определяет линейное увеличение всех радиальных измерений во времени. В остальной части раздела предпринимается попытка снять эти противоречия.

Несовместимость квадратичной зависимости объема от времени с другими наблюдениями. Попытка интерпретации механизмов реакции на основе лишь степенно́го характера ее зависимости от времени, безусловно, сомнительна [158]. Тем не менее Бишофф и Файф были вправе отметить, что выявленную ими квадратичную зависимость от времени трудно увязать с любым механизмом роста изометричных кристаллов (например, ромбоэдров кальцита), у которых радиальные размеры линейно увеличиваются во времени.

В упрощенном анализе Бишоффа и Файфа [80] объемная доля кальцита, кристаллизовавшегося за некоторое время t, определяется уравнением, которое формально идентично используемому для случая приращения (а не реальной величины) объемной доли материала, испытавшего трансформацию в твердом состоянии. Тогда, применяя ту же систему обозначений, что и в уравнении (1), получаем

$$V(t) = \int_0^t N(z)u(t, z)dz. \qquad (2)$$

Поскольку объем изометричной частицы возрастает пропорционально радиальному ее измерению в кубе, линейное увеличение радиального размера во времени (как это свойственно в случае твердого состояния и требуется существующими уравнениями скорости роста) должно обусловливать выражение параметра u и через некоторую кубическую функцию от z. Это приводит к зависимости V(t) от t либо в кубе (в случае мгновенного образования центров кристаллизации), либо в четвертой степени (в случае устойчивого состояния образования центров кристаллизации). Ни одна из этих двух возможностей не отвечает выявившейся квадратичной зависимости от времени.

Поскольку Бишофф и Файф [80] отмечали близость размеров новообразованных ромбоэдрических кристаллов кальцита, интересно обратиться к моделям с почти мгновенным возникновением центров кристаллизации, после чего при любой функции роста будет сохраняться однородное распределение зерен по размерам. К сожалению, для соответствия такой модели квадратичной зависимости от времени необходимо, чтобы u(t, z) зависело от z также в квадрате. Это несовместимо ни с одним из предложенных механизмов превращения и реально наблюдающимися особенностями проявления процессов зародышеобразования.

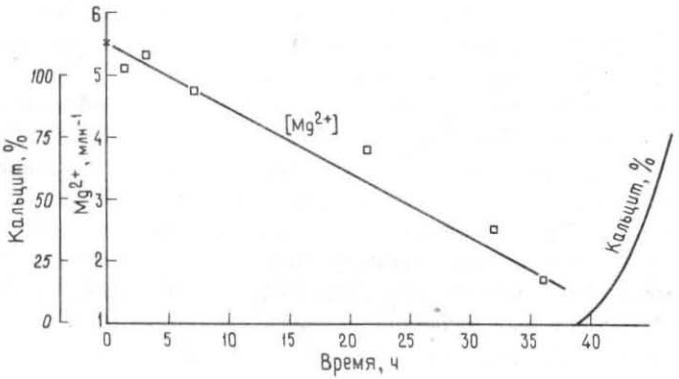


Рис. 15. Зависимость скорости образования центров кристаллизации кальцита от времени при перерождении арагонита в присутствии воды. Линейное уменьшение Mg^{2+} в растворе объясняется его вхождением в зародыши кальцита, которые затем не растут [78].

Бишофф [78] показал, что в растворах с Mg^{2+} превращение арагонита в кальцит задерживается на период, определяющийся ионной силой раствора и количеством в нем Mg^{2+}. В течение этого периода концентрация Mg^{2+} линейно уменьшается до 2 млн$^{-1}$, после чего трансформация осуществляется с такой же скоростью, как и в системах, свободных от Mg^{2+} (рис. 15). Эти соотношения можно объяснить образованием стабильных (надкритических) зародышей, захватывающих некоторые изначальные количества Mg^{2+}, но впоследствие не заимствующих дополнительно Mg^{2+} из раствора при ощутимом росте. В таком случае скорость уменьшения Mg^{2+} в растворе (постоянная во времени) свидетельствует о том, что процесс образования центров кристаллизации кальцита имеет характер устойчивого состояния и, следовательно, N(z) постоянно. Для объяснения квадратичной зависимости от времени в свете этих соотношений приходится признать, что и u(t, z) линейно зависит от z, т. е. равные приращения *объема* происходят во всех зародышах в равные приращения времени и du/dt постоянно независимо от радиуса частиц.

Этот вывод явно противоречит положению о том, что рост кристаллов кальцита контролируется поверхностью осаждающейся фазы, а не диффузией, поскольку лишь в последнем случае возможно постоянство величин du/dt. Вместе с тем при контроле роста поверхностью частиц их радиусы должны линейно возрастать во времени (а следовательно, объем — пропорционально времени в ку-

бе); тогда лишь du/dt будет пропорционально площади (ср. с [504]).

Таким образом, из простого анализа соотношений, подразумеваемых уравнением (2), следует, что квадратичная зависимость объемной доли новообразующегося кальцита от времени несовместима с постулатами о постоянной скорости образования центров кристаллизации и о контроле роста поверхностью новообразованной фазы, при которой объем должен увеличиваться пропорционально площади ее поверхности. Заметим также, что при справедливости этих постулатов в конце экспериментов частицы новообразованной фазы должны быть представлены всем рядом — от крупнейших, центры кристаллизации которых возникли в самом начале опыта, до мельчайших надкритических кристаллов, зародившихся непосредственно перед окончанием опыта. Это явно противоречит наблюдавшейся хорошо выраженной равномернозернистости продуктов опыта.

Возможное объяснение квадратичной зависимости объема от времени. Выход из охарактеризованного выше тупика заключается, по-видимому, в еретическом для нас представлении, что чистая скорость увеличения объема новообразующейся фазы в условиях, близких к равновесным (т. е. при слабом пересыщении, установленном в опытах Бишоффа и Файфа и в природе), не пропорциональна площади ее поверхности. Если допустить, что зародышеобразование происходит с постоянной скоростью, то равномернозернистый характер продукта опыта требует проявления некоторого процесса, обеспечивающего более быстрый рост мелких частиц по сравнению с крупными. Каким образом это может происходить?

Карлсон (в печати) рассматривает состояние, *близкое к равновесному,* когда скорости осаждения и растворения кальцита почти сбалансированы на поверхностях кристаллов, участвующих в этих процессах. В таких условиях зависимость скорости растворения от площади поверхности должна быть больше, чем аналогичное соотношение при осаждении. Эта гипотеза основана на следующих положениях:

а) В соответствии с теорией кристаллизации Бертона — Кабреры — Фрэнка [148] серия ступеней роста более устойчива к мелким пертурбациям скорости роста по сравнению с аналогичными соотношениями в процессе растворения.

б) Редди и др. [724] показали, что при состоянии, близком к равновесному, наблюдающаяся скорость роста кальцита отклоняется от модельной, и это может означать (наряду с другими возможностями) изменение механизма реакции с увеличением зависи-

мости скорости роста от дефектов образующихся кристаллов и с уменьшением зависимости от площади их поверхности.

в) С другой стороны, Кейт и Гилмен [472] показали, что растворение кальцита в очень слабых кислотах не локализуется около дефектов кристалла, а равномерно проявляется по всей его поверхности.

г) Выдвинутая гипотеза вполне корректна для объяснения тенденции к образованию равномернозернистых агрегатов кальцита в природе и экспериментах.

д) Эта гипотеза объясняет также результаты опытов по выращиванию кальцита на затравках [635, 634, 467], в которых установлено, что объемная скорость осаждения на равномернозернистых затравках остается линейно пропорциональной числу введенных затравок и не зависит от изменений площади поверхности в процессе осаждения.

Непосредственное следствие из этой гипотезы заключается в том, что достижение в растворе устойчивого состояния стабильности возможно лишь при условии присутствия в осадке кристаллов одного специфического размера (т. е. при вполне конкретном отношении их поверхности к объему), чем достигается сбалансированность с варьирующей скоростью растворения, в сильной мере зависящей от поверхности растворяющейся фазы. Кристаллы, размеры которых больше соответствующих устойчивому состоянию, растворяются быстрее, чем растут, и, наоборот, относительно мелкие зерна быстрее растут, чем растворяются. Таким образом, популяция новообразующихся зерен приводится к однородному равномернозернистому состоянию.

В предельном случае растворения, строго пропорционального площади осаждения и независимого от нее, радиус частиц новообразованной фазы должен увеличиваться вдоль кривой, представленной на рис. 16. Этот радиус, изменяющийся в сложной экспоненциальной зависимости, асимптотически приближается к величине, отвечающей устойчивому состоянию. Равномернозернистость продуктов экспериментов свидетельствует о том, что переходный период быстрого роста непродолжителен по сравнению с общим временем превращения, т. е. даже кристаллы, зародившиеся незадолго до окончания опыта, достигают размеров, близко отвечающих их величине при устойчивом состоянии. В пределах продолжительного периода роста частиц чистая скорость увеличения объема новообразующейся фазы в первом приближении будет постоянной во времени (рис. 17), что совместно с постоянством величины скорости образования центров кристаллизации на единицу объема $N(z)$

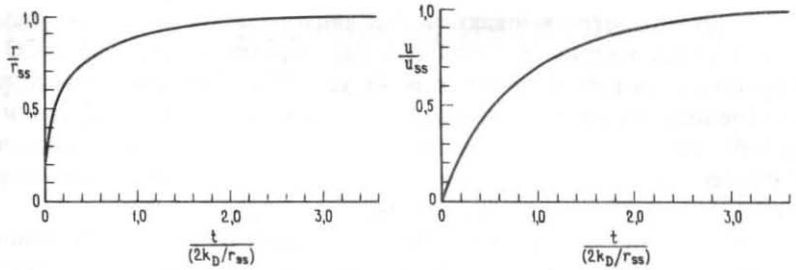


Рис. 16 (слева). Изменение радиуса сферической частицы во времени в случае предельной сбалансированности между скоростью растворения, пропорциональной площади растворяющейся фазы, и осаждением новообразующейся фазы независимо от ее площади: $du/dt = k_P - 4\pi r^2 k_D$. Радиус нормализован по его величине в устойчивом состоянии реакции r_{ss} (постоянной и равной $k_P/(4\pi k_D)^{1/2}$), а время нормализовано к единицам $2k_D/r_{ss}$. Показанная на диаграмме простая кривая применима к любым условиям независимо от абсолютных величин k_P и k_D, которые играют роль только факторов, растягивающих или сокращающих масштаб осей относительно кривой в абсолютных единицах. Вначале происходит быстрое увеличение радиуса, однако по мере приближения к устойчивому состоянию системы скорость роста частиц становится почти постоянной.

Рис. 17 (справа). Изменение объема сферической частицы во времени в той же ситуации, что и на рис. 16. Объем нормализован по его величине в устойчивом состоянии u_{ss} (постоянной и равной $4\pi/3r_{ss}^3$), время выражено в тех же единицах, что и на рис. 16. Как и в случае рис. 16, эта простая кривая применима независимо от абсолютных величин k_P и k_D. Отметим, что после переходного периода быстрого роста кривая становится почти линейной, и du/dt в этой области в первом приближении — постоянная величина.

приводит к выражению уравнения (2) в приближенной форме $V(t) = St^2$.

Вероятно, при дальнейших экспериментах будет найдено лучшее объяснение выявившимся противоречиям, чем изложенное выше. А до тех пор комбинация постоянной скорости образования центров кристаллизации, равномерной зернистости осадка в опытах и квадратичной зависимости его объема от времени будет оставаться загадочно несовместимой с моделями чистой скорости осаждения, пропорциональной площади поверхности новообразующейся фазы.

Выводы и предпосылки будущих исследований

В дальнейшем возможен лишь ограниченный прогресс в понимании фазовых соотношений $CaCO_3$, пока не будут определены структуры высокотемпературных полиморфных модификаций этого соединения. Учитывая трудности таких определений при высоких температурах и давлениях CO_2, необходимых для чистого

$CaCO_3$, можно воспользоваться стабилизированными структурными аналогами, например твердыми растворами с участием $SrCO_3$, образующимися в более достижимых условиях. Во всех случаях такие исследования следует сопровождать изучением структурных изменений, предшествующих данному превращению, с целью выяснения процессов разупорядочения. Особенно полезна для таких исследований рамановская спектроскопия.

Возможности количественного приложения данных о превращении арагонит — кальцит в твердом состоянии пока несколько ограниченны из-за отсутствия ясности в оценках зависимости кинетики роста от высоких давлений. Хотя показано, что до 3000 бар этот эффект невелик и имеются теоретические основания полагать, что он остается небольшим и при более высоких давлениях, необходимо тем не менее это подтвердить прямыми определениями скорости роста при давлениях, близких к границе равновесия арагонит — кальцит.

Для понимания превращения арагонита в кальцит с участием воды будут полезны попытки выяснения особенностей процессов одновременного растворения арагонита и роста кальцита, в частности роли смешения вод и скорости их перемещения в формировании различных структурных соотношений двух фаз. Поскольку это превращение в природе часто осуществляется при небольших пересыщениях относительно кальцита, следует уделить особое внимание предположению, что в условиях, близких к равновесным [724], механизмы роста новообразующейся фазы могут радикально изменяться.

Благодарности

Я благодарю д-ров Р. Дж. Ридера, Л. С. Лэнда, Дж. Р. Голдсмита и Дж. А. Спира за многочисленные полезные советы, данные мне при ознакомлении с рукописью этой статьи. Они, конечно, не несут ответственности за возможные ошибки, особенно в рассуждениях автора в заключительных частях каждого раздела. Весьма ценны были также дискуссии с д-рами Г. К. Кокуреком и М. П. Клоосом. Исследования автора в период подготовки рукописи к печати финансировались фондом NSF EAR-8205867.

Глава 7

Кинетика растворения и осаждения карбоната кальция

Дж. У. Морзе

Введение

Среди широко распространенных минералов карбонаты являются наиболее реактивными в условиях земной поверхности. Реакции растворения и осаждения — важные факторы, определяющие их состав и распределение. *Кинетику* этих реакций в большинстве условий можно считать умеренной. Они осуществляются, например, быстрее, чем у глинистых минералов, но медленнее, чем у типичных эвапоритов при сходной степени неравновесности. Наиболее важные особенности карбонатов, например сохранность в метастабильных формах и накопление в глубоководных морских осадках, определяются уникальной кинетикой их растворения и осаждения. Кинетика реакций карбонатов — удобный объект специальных лабораторных исследований. Не удивительно поэтому, что реакции растворения и осаждения карбонатов были объектом интенсивных исследований.

Хотя изучалась кинетика реакций ряда карбонатных минералов, в большинстве работ усилия были сосредоточены на кальците и арагоните. Эти два карбоната различной степени чистоты наиболее распространены в современных осадках и почвах. На них и будет сфокусировано внимание в этой главе. Доломит, обычный карбонат древних осадочных пород, как выяснилось, менее реактивен. Попытки изучения кинетики его реакций, как правило, не имели успеха и здесь не рассматриваются.

В 1979 г. были опубликованы две статьи, посвященные кинетике растворения кальцита и арагонита. В статье Пламмера и др. [699] приводится преимущественно интерпретация кинетики реакции в относительно простых растворах в связи с механизмами процесса. В статье Морзе и Бернера [619] внимание сосредоточено на реакциях растворения кальцита и арагонита в морской воде и на приложении этих данных к морским осадкам. В обеих статьях по затрону-

John W. Morse. Dept. of Oceanography, Texas A and M University College Station, Texas 77843.

тым вопросам суммирована бóльшая часть информации, имевшейся к концу 1970-х годов. Кинетика растворения кальцита и арагонита в связи с интерпретацией механизмов реакции и применительно к морским условиям рассмотрена в этих статьях более детально, чем это возможно сделать в настоящей публикации.

Основные принципы

Перед обсуждением фактических данных и моделей реакций растворения и осаждения $CaCO_3$ в водных растворах рассмотрим важнейшие принципы кинетики реакций на примере $CaCO_3$.

В химической кинетике фундаментальную роль играет равновесие. С кинетической точки зрения равновесие между твердой фазой и водным раствором выражается в равной скорости прямой (r_d, растворение) и обратной (r_p, осаждение) реакций, так что в конечном счете никаких изменений не происходит:

$$CaCO_3 \underset{r_p}{\overset{r_d}{\rightleftarrows}} Ca^{2+} + CO_3^{2-}. \qquad (1)$$

Важно отметить, что в таком определении равновесия заключена идея одинакового характера стехиометрии двух реакций. Приложение этого положения к карбонатам затруднительно, поскольку в природных водах с ними обычно соосаждаются различные компоненты. При равновесии

$$K = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{CaCO_3}}, \qquad (2)$$

где a_i — активность i-го компонента, а K — константа равновесия. Обычно для твердой фазы при условии ее чистоты величину активности принимают равной единице. Тогда произведение растворимости K_{sp} равняется произведению активностей ионов при равновесии (IAP):

$$K_{sp} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}. \qquad (3)$$

В прошлом применительно к морской воде обычно использовали стехиометрическое произведение растворимости K'_{sp}, равное произведению концентраций ионов при равновесии (ICP).

Определяя произведение активностей ионов в растворе и сравнивая его с равновесной величиной, можно оценить состояние насыщенности Ω

$$\Omega = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}}. \qquad (4)$$

В случае если $\Omega > 1$, раствор пересыщен, и реакция осаждения доминирует над реакцией растворения. Если $\Omega < 1$, раствор недосыщен, и конечный результат проявляется в растворении. «Расстояние» до равновесия обычно определяется разностью между Ω и 1.

Степень неравновесности — один из важнейших факторов, контролирующих скорость реакции. Обычно наблюдается увеличение скорости растворения или осаждения с возрастанием неравновесности. Если бы скорость реакции была просто пропорциональна степени неравновесности, ее можно было бы выразить следующим образом:

$$R = k_d(1 - \Omega) \quad \text{или} \quad k_p(\Omega - 1), \tag{5}$$

где R — скорость реакции, а k_d и k_p — соответственно константы скорости растворения и осаждения. Такие соотношения называют реакцией первого порядка, и для геохимии карбонатов они представляются излишне упрощенными. К сожалению, многие авторы пытаются моделировать геохимические системы с таким подходом к кинетике реакций карбонатных минералов. В дальнейшем будет показано, что фактически все существующие данные о кинетике растворения и осаждения кальцита и арагонита свидетельствуют о некорректности столь упрощенного подхода.

Невозможность использования простой кинетики реакции первого порядка обусловлена прежде всего тем, что реакции растворения и осаждения карбонатов в действительности весьма сложные. В реакциях между твердой фазой и раствором обычно можно идентифицировать несколько различных механизмов. При этом типична следующая последовательность: диффузия реактанта в неподвижном пограничном слое к поверхности твердой фазы, адсорбция вещества на этой поверхности, диффузия по поверхности к местам реакции или точкам с высокой энергией, например к дислокациям, десорбция вещества и диффузия его в общую массу раствора. Основная идея изучения кинетики реакции при наличии этой серии механизмов заключается в том, что один из них должен быть медленнее остальных. Тогда говорят о *механизме, контролирующем скорость реакции*. При разной степени неравновесности кинетика реакции определяется различными механизмами.

Среди механизмов, контролирующих скорость растворения и осаждения, важно различать *реакции на поверхности* и *перенос вещества* (часто называемый диффузионным). Среди первых следует отметить дислокации и множественность центров кристаллизации. Переходы от одного вида контроля к другому часто нерезкие, и важную роль могут играть одновременно несколько механизмов.

Обычно поверхностные факторы приобретают наиболее важное значение вблизи равновесия, тогда как с усилением неравновесности скорость реакции начинает контролироваться факторами миграции вещества.

Скорость реакции может резко снижаться компонентами, адсорбированными на поверхности твердой фазы. Степень ингибиции этого рода обычно возрастает по мере приближения к равновесию. Установлено, что на карбонатные минералы оказывают сильное влияние такие обычные растворенные ионы, как магний и фосфат. При адсорбции этих ионов осадком в результате блокирования роста зародышей субкритического размера может даже контролироваться осаждение фаз. Так, из растворов с высоким отношением Mg^{2+}/Ca^{2+}, например из морской воды, осаждается арагонит, а не более термодинамически стабильный кальцит.

В интерпретации данных о скорости растворения и осаждения $CaCO_3$ существует два общих подхода. В одном из них, наиболее распространенном в последние годы, реакция рассматривается в эмпирическом аспекте, без попыток обоснования модели механизмов процесса. Установлено, что данным для близравновесных условий наиболее отвечают следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \text{растворение } R_d &= k_d(1 - \Omega)^n d, \\ \text{осаждение } R_p &= k_p(\Omega - 1)^n p, \end{aligned} \tag{7}$$

где n — эмпирический порядок реакции (1-й в уравнении (5)), а индексы d и p означают соответственно растворение и осаждение; как n, так и k зависят от состава раствора. В логарифмической форме эти уравнения упрощаются и приобретают линейный характер:

$$\begin{aligned} \log R_d &= n_d \log (1 - \Omega) + \log k_d, \\ \log R_p &= n_p \log (\Omega - 1) + \log k_p. \end{aligned} \tag{8}$$

Эти линейные уравнения можно просто подбирать к существующим данным и определять по их наклону порядок реакции, а по отсечениям — константу ее скорости [618, 942, 943, 468].

При втором подходе наблюдающиеся соотношения между скоростью реакции и состоянием насыщенности можно интерпретировать с точки зрения механизмов реакции. В принципе такой подход информативнее эмпирического, однако выбранная модель не обязательно оказывается единственно возможной или корректной. В дальнейшем будет показана возможность интерпретации одних и тех же или сходных фактических данных в рамках разных механизмов реакции.

Последний вопрос, который необходимо обсудить перед изложением сути данного исследования, — это методы экспериментального определения соотношений между состоянием насыщенности и скоростью реакции. И в этом случае существует два подхода. Первый из них — метод «свободного дрейфа», в котором твердая карбонатная фаза вводится в раствор и допускается ее взаимодействие с ним в направлении установления равновесия. Состав раствора при этом изменяется во времени. Кинетика реакции определяется при сравнении скорости изменения состава с вычисленной степенью неравновесности. Чаще всего наблюдаемая переменная в карбонатных растворах — это pH. Такой подход вначале особенно популяризовался Уэйлом [972] в его «сатурометрических» исследованиях. При использовании этого метода для определения кинетики реакции твердая фаза — раствор имеется несколько ограничений и неясностей. При высокой недосыщенности или пересыщенности скорость реакции может превышать способность системы сохранять динамическое равновесие и могут быть получены ложные результаты. С другой стороны, при очень близких к равновесию условиях скорость изменений системы может быть настолько мала, что точные их значения трудно определить. Возникают также трудности в оценке влияния ингибиторов и таких факторов, как зависимость скорости реакции от масштабов ее проявления. Главные же достоинства метода заключаются в его простоте и возможности быстрого получения данных в широком интервале состояний насыщенности.

Наибольшую популярность в исследовании кинетики реакций карбонатов получил метод, основанный на сохранении состава раствора, близкого к постоянному. Для поддержания постоянной концентрации растворенных компонентов уже продолжительное время используются *хемостаты*. В изучении кинетики реакций карбонатов эта методика была применена Морзе [616, 617]. Хемостатическая система основывается на поддержании постоянной величины P_{CO_2} посредством пропускания через раствор газа постоянного состава и постоянного pH введением кислот или оснований с помощью автоматического pH-стата. Скорости реакций можно определить по добавкам, введение которых необходимо для поддержания постоянного pH. В последнее десятилетие варианты метода поддержания состава раствора разрабатывались разными исследователями [468; Tompson and Nancollas, 1978], при этом, как правило, получались сопоставимые результаты. На рис. 1 показана типичная хемостатическая система. Доказано, что подход с постоянством раствора особенно полезен при изучении проблем, в кото-

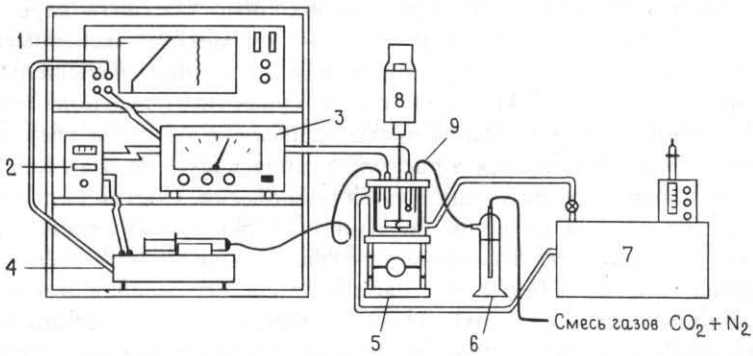


Рис. 1. Схема системы pH-статирования [621]. *1* — двойной самопишущий регистратор; *2* — пропорциональный регулятор частоты; *3* — pH-метр; *4* — двойной насос; *5* — лабораторная стойка; *6* — газоочиститель; *7* — рециркуляционная ванна с постоянной температурой; *8* — приставной электромотор; *9* — шланг для подачи газа.

рых необходимы интенсивные реакции, например при оценке влияния ингибиторов на скорость реакции и соосаждения, а также в тех случаях, когда кроме состояния насыщенности изучаются иные факторы.

Кинетика реакций в простых растворах

Растворение. *Общие наблюдения.* Основное внимание при исследовании кинетики реакций карбоната кальция в простых растворах (т. е. с небольшой ионной силой и без некарбонатных компонентов) уделялось растворению кальцита. При этом главная цель заключалась в определении относительного влияния на скорость реакции факторов переноса и контроля поверхностью твердой фазы. Первая общая модель в этом аспекте применительно к данной системе была предложена Бернером и Морзе [70] по результатам опытов с использованием морской воды и сходных растворов. Впоследствии появилось несколько статей, в которых уточнялись данные опытов с простыми растворами и предполагались альтернативные их интерпретации. Эти модели основаны на относительно сложной комбинации химизма, гидродинамики и математики. Детальное сопоставление таких моделей выходит за рамки настоящей книги, особенно в связи с тем, что Пламмер и др. [699] уже опубликовали на эту тему превосходный обзор. Ограничимся поэтому лишь кратким обсуждением главных концепций и различий моделей.

Существует общее согласие исследователей в том, что в сильно недосыщенных растворах скорость растворения кальцита контро-

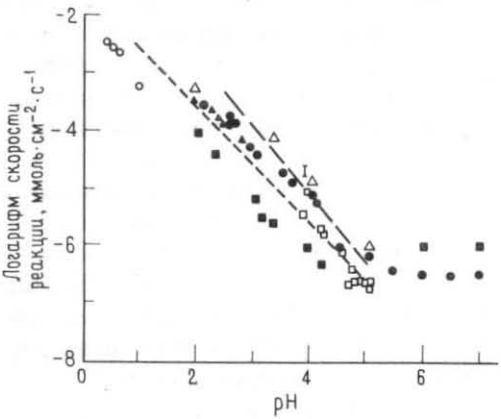


Рис. 2. Зависимость скорости растворения кальцита от pH в кислой среде при 25 °C. Неравновесные условия, без учета $P^*_{CO_2}$. Наклон зависимости равен 0,95, и в пределах ошибки все данные отвечают соотношению первого порядка [699]. Источники данных: светлые кружки — [884]; темные кружки — [698]; темные квадратики — [816]; светлые треугольники — [970]; светлые квадратики — [70]; темные треугольники — [478]; вертикальная балочка — [971].

лируется процессами переноса вещества между поверхностью минерала и общей массой раствора [70, 697, 698, 699, 737] (рис. 2). Эти соотношения часто называют растворением, контролируемым диффузией, поскольку скорость процесса лимитируется переносом вещества в неподвижном пограничном слое у поверхности минерала. При перемешивании раствора контролирующую роль начинает играть турбулентное смешение на расстоянии от поверхности, равном толщине неподвижного пограничного слоя. Следует отметить, что в действительности эта граница не вполне резкая.

Основная идея во всех моделях растворения, контролируемого диффузией, заключается в том, что скорость реакции остается высокой и достаточной для сохранения равновесия между раствором в непосредственной близости от поверхности твердой фазы и самой фазой. Таким образом, скорость растворения определяется различием между равновесием вблизи поверхностного слоя и валовой концентрацией растворенного компонента в растворе, толщиной неподвижного пограничного слоя и коэффициентом диффузии в нем компонента. В соответствии с первым законом Фика имеем

$$J_i = \frac{D_i}{l} (\bar{C}_i - C_i), \qquad (9)$$

где J_i — поток на единицу площади поверхности твердой фазы, D_i — коэффициент диффузии, $\bar{C}_i$ — равновесная концентрация, C_i — валовая концентрация i-го компонента в растворе, l — толщина застойного пограничного слоя. Поскольку движущая сила диффузии — разность химических потенциалов, приведенное выше уравнение следует рассматривать как приближение, в котором ко-

эффициенты активности приняты постоянными, а эффекты температуры и электронейтральности малы.

Уравнение (9), будучи относительно простым, вместе с тем заключает некоторые противоречия. Скорость растворения зависит от площади поверхности, так как поток отнесен к единице площади. Для гладких сферических и непористых частиц это соотношение выглядит просто, но для биогенных карбонатов, сложенных пористыми иззубренными частицами неправильной формы, оно может быть очень сложным [944]. Коэффициенты диффузии компонентов, участвующих в реакции, различны (например, D_{H^+} в несколько раз больше $D_{Ca^{2+}}$ [745]). Толщина неподвижного пограничного слоя существенно зависит от гидродинамических условий. Может она зависеть и от размеров частиц.

Используемое обычно для описания растворения кристаллов общее уравнение, сходное с уравнением (9), имеет вид

$$R = \frac{D_i A}{r} (\bar{C}_i - C_i), \qquad (10)$$

где R — скорость растворения, A — общая площадь поверхности растворяющейся твердой фазы, r — радиус частицы [872, 645, 66, 70]. Это уравнение требует, по существу, бесконечно большой толщины неподвижного пограничного слоя. Установлено, что такое уравнение удовлетворительно используется применительно к частицам размером < 10 мкм, для которых оправдано допущение о бесконечной толщине неподвижного слоя в умеренно перемешиваемых растворах. Для более крупных частиц r надлежит заменить на l — толщину застойного слоя вокруг частицы. Таким образом, скорость растворения мелких частиц в значительной мере независима от турбуленции раствора, тогда как более крупные частицы весьма чувствительны к гидродинамическим условиям. Пламмер и Уигли [697] исследовали влияние размера частиц, использовав различные гранулометрические фракции дробленого исландского шпата в экспериментах со «свободным дрейфом».

Для оценки влияния процесса переноса на кинетику растворения кальцита был использован метод вращения диска [817]. Суть его в следующем: кальцит размещается на диске, который может вращаться в растворе с различной скоростью. Толщина неподвижного слоя зависит от скорости вращения диска. Если при вариациях последней изменяется и скорость растворения кальцита, то это означает, что она контролируется процессами переноса.

Модели и механизмы. Интерпретация результатов опытов по растворению кальцита при сильной недосыщенности раствора в

наибольшей степени осложняется в тех случаях, когда не ясно, какой из растворяющихся компонентов контролирует скорость реакции, и когда необходимы оценки их концентраций на поверхности твердой фазы. Эти трудности обусловлены сложностью углекислых систем. Например, реакцию растворения можно записать различными способами:

$$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}, \tag{11}$$

$$H^{1+} + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^{1-}, \tag{12}$$

$$2H^{1+} + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + H_2CO_3, \tag{13}$$

$$H_2CO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{1-}, \tag{14}$$

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{1-}. \tag{15}$$

Кроме того, можно различным образом определять и равновесное состояние на поверхности, задаваясь разными условиями и допуская либо постоянство некоторых компонентов или связанных с концентрациями параметров, например pH, либо условия установления равновесия в «закрытой системе». Пламмер и др. [698] тщательно изучили эту проблему и предложили для описания результатов своей работы сложное уравнение скорости:

$$R = k_1 a_{H^{1+}} + k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 a_{H_2O} - k_4 a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^{1-}}, \tag{16}$$

где $k_1 - k_3$ — константы скорости первого порядка в зависимости от температуры, k_4 — функция как температуры, так и P_{CO_2} и $H_2CO_3^* = CO_{2(aq)} + H_2CO_3$. Член уравнения k_4 описывает обратную (осаждение) реакцию. На рис. 3 отражено выявленное ими сложное поведение этих параметров.

При pH > 7 и $P_{CO_2} < 0{,}03$ атм уравнение (16) приобретает вид

$$R = k_3 a_{H_2O} - k_4 a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^{1-}}. \tag{17}$$

Если его записать для насыщенного раствора, в котором $a_{H_2O} \simeq 1$, оно приобретает вид

$$R = k_3 \left(1 - \frac{a_{bH^{1+}}}{a_{sH^{1+}}} \Omega\right), \tag{18}$$

где $a_{bH^{1+}}$ и $a_{sH^{1+}}$ — активности H^{1+} соответственно в общем объеме раствора и на поверхности твердой фазы (Plummer et al., 1973).

Недавно Бузенберг и Пламмер [149] усовершенствовали эту модель. Они установили, что при $\Omega < 0{,}6$ обратную реакцию можно описать в рамках концепции Ленгмюра об адсорбции распределяющихся ионов. В этом случае скорость обратной реакции отвечает

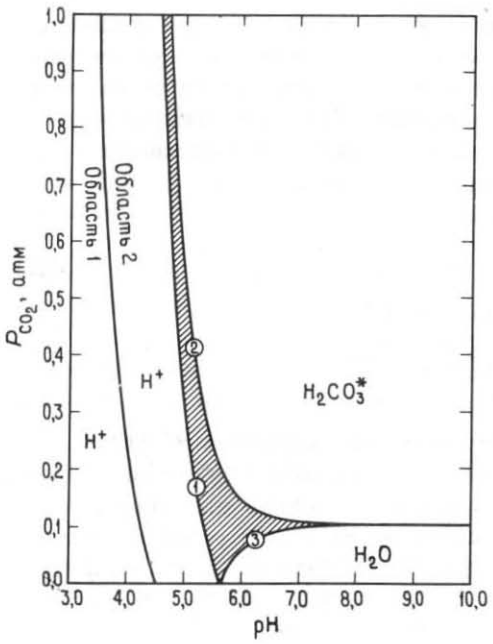


Рис. 3. Зависимость суммарной скорости прогрессивной реакции от pH и P_{CO_2} при 25 °С. Схематически показан вклад различных механизмов реакции. В реакции с кальцитом во всех условиях насыщенности участвуют H^+, $H_2CO_3^*$ и H_2O, однако каждый из этих компонентов играет главную роль в обособленном поле. В заштрихованном поле одновременно проявляется роль нескольких компонентов, а по кривым *1—3* осуществляется переход к преимущественному контролю одним из них. Граница между областями 1 и 2 параллельна кривой, ограничивающей поле преобладающей роли H^{1+}, но отвечает примерно десятикратному возрастанию роли H^{1+} по сравнению с $H_2CO_3^*$ и (или) H_2O [698]. Кривые, обозначаемые цифрами в кружках, соответствуют равной роли компонентов:
1 — $k_1 a_{H^{1+}} = k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 a_{H_2O}$,
2 — $k_2 a_{H_2CO_3^*} = k_1 a_{H^{1+}} + k_3 a_{H_2O}$,
3 — $k_3 a_{H_2O} = k_1 a_{H^{1+}} + k_2 a_{H_2CO_3^*}$.

выражению

$$R_{b(i)} = R_0 \, a_i/(A_i + B_i \, a_i), \qquad (19)$$

где $R_{b(i)}$ — вклад в обратную реакцию i-го компонента, A и B — константы скорости, a_i — активность i-го компонента. Ближе к состоянию равновесия кинетика растворения отвечает уравнению (7). Бузенберг и Пламмер [149] указывают, что приведенное ими соотношение сходно с изотермой адсорбции Фройндлиха. В соответствии с ним скорость растворения арагонита в растворе того же состава будет несколько выше.

Уравнение (18) похоже на выведенное Сьёбергом [815] для кальцита в растворе чистого KCl, которое в значениях Ω имеет вид

$$R = kA(1 - \Omega^{1/2}). \qquad (20)$$

В вопросе о контроле скорости растворения процессами переноса в условиях, далеких от равновесия, исследователи в целом единодушны, однако их представления о лимитирующем значении поверхностных реакций вблизи равновесия весьма противоречивы. Риккард и Сьёберг [737] изучили недавно широкую переходную зону, в которой скорость растворения кальцита контролировалась процессами обоих типов. Их данные свидетельствуют о важной ро-

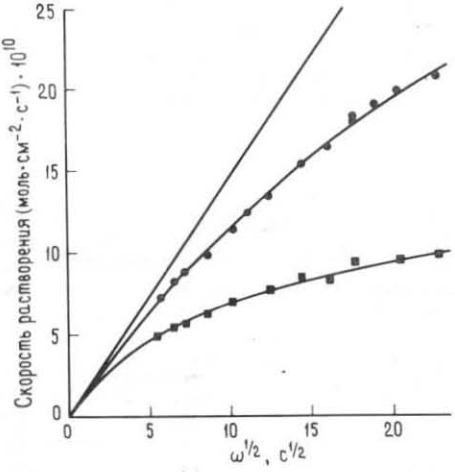


Рис. 4. Зависимость скорости растворения $CaCO_3$ от скорости вращения диска ($\omega^{1/2}$) в растворах с концентрацией KCl 0,7 моль/л при pH 8,4 и температуре 25 °C [737]. Прямая линия — идеальная реакция, контролирующаяся только переносом вещества; кружки — каррарский мрамор; квадратики — исландский шпат.

ли как поверхностных процессов, так и процессов переноса. Общее уравнение кинетики растворения при смешанной роли этих факторов имеет вид

$$R = \left(\frac{k_T\, k_c}{k_T + k_c} \right) A(\bar{C}_i - C_i), \qquad (21)$$

где k_T и k_c — соответственно константы контроля скорости реакции, обусловленного переносом и химизмом. Это выражение сходно с формулировкой смешанной кинетики для реакций первого порядка на поверхности [77]. Если $k_T \gg k_c$, то наблюдающаяся скорость реакции контролируется химизмом, а при $k_T \ll k_c$ — факторами переноса. На рис. 4 показаны типичные соотношения по Риккарду и Сьёбергу. На этой диаграмме зависимость, ожидаемая при контроле растворения одним переносом, сопоставляется с результатами опытов с вращением диска. По мере увеличения скорости вращения диска застойный поверхностный слой становится тоньше, величина k_T возрастает и отклонение наблюдающихся значений от предсказываемых для случая контроля одним переносом увеличивается.

Исследовались также другие факторы, влияющие на растворение кальцита в относительно простых системах. Сьёберг и Риккард [818] изучали влияние температуры на растворение кальцита в широком диапазоне значений pH. Их выводы представлены на рис. 5. Сьёберг [816] исследовал эффекты присутствия в растворе кальция и карбонатных ионов, а также влияние P_{CO_2}. Он установил, что

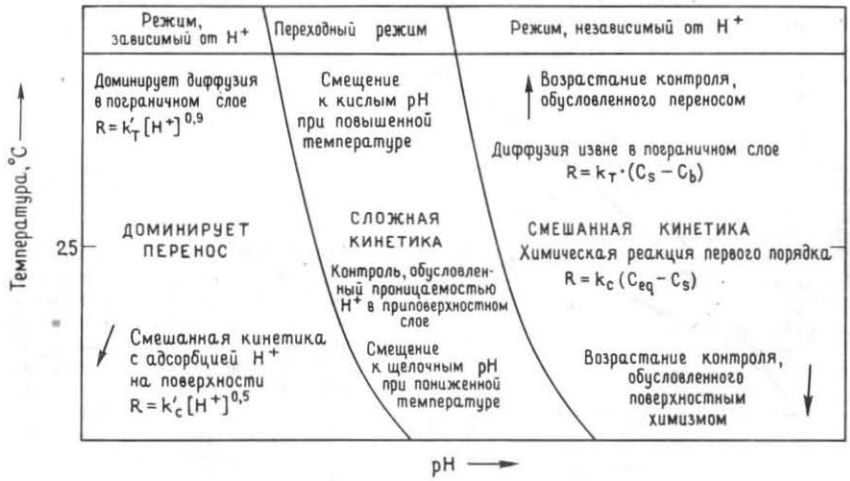


Рис. 5. Схема зависимости кинетики растворения кальцита от pH раствора и температуры [818].

влияние кальция и карбонатных ионов на скорость растворения можно описать уравнением адсорбции Ленгмюра (рис. 6). Эти соотношения интерпретированы им как проявление контроля поверхностными явлениями при важной роли обратной реакции. Пламмер и др. [699] показали, что скорость реакции не зависит от P_{CO_2}, если оно $< 10^{-1,5}$ атм. Общий механизм растворения кальцита в чистых системах трактуется Сьёбергом [816] в виде следующей схемы:

$$\begin{array}{l} Ca^{2+}_{aq} + HCO^{1-}_{3\,aq} \\ \uparrow R_T \\ H^{1+} \\ + \\ \text{кальцит} + n\,H_2O \xrightarrow{R_f} Ca^{2+}_{aq} + CO^{2-}_{3\,aq} \\ \uparrow R_b \\ Ca^{2+}_{aq} + CO^{2-}_{3\,aq}, \end{array} \qquad (22)$$

где R_T — реакция растворения, контролируемая переносом, R_f — прямая реакция, преобладающая при pH > 4, и R_b — обратная реакция.

Риккард и Сьёберг [737] указывали на затруднения, связанные с различными математическими формулировками данных о скорости растворения. Они отметили, что для состояний, близких к равнове-

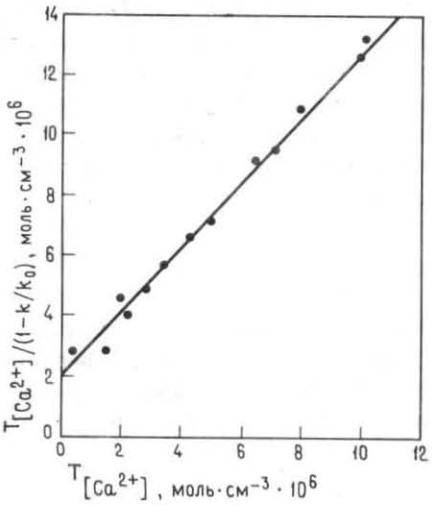


Рис. 6. Зависимость скорости растворения порошка кальцита от концентрации в растворе кальция при pH 8,3. Величина $1 - k/k_0$ пропорциональна доле поверхности твердой фазы, занятой Ca^{2+} (k — установленная константа скорости реакции, k_0 — то же для чистой ионной среды). Тяготение точек к прямой линии свидетельствует о том, что эффект присутствия в растворе Ca^{2+} в опытах растворения порошков кальцита может быть описан изотермой адсорбции Ленгмюра [816].

сию и наиболее важных для природных систем, применимо следующее уравнение:

$$(1 - \Omega^{1/2}) \simeq -\log \Omega \ (0{,}4 < \Omega < 1). \qquad (23)$$

Тогда для близравновесных условий уравнение (20) можно записать как

$$R = -k\,A \log \Omega. \qquad (24)$$

Осаждение. *Общие наблюдения и модели.* Кинетика осаждения карбоната кальция в простых растворах привлекала меньше внимания, чем реакции растворения. Вероятно, это объясняется тем, что большинство карбонатов в осадочной обстановке изначально образуются биогенно, в связи с чем интересы исследователей были направлены преимущественно на изучение ингибиторов реакции осаждения и процессов соосаждения. Лишь немного данных имеется по кинетике осаждения арагонита в простых растворах [149]. Существенное осложнение, препятствующее изучению этого вопроса, — метастабильность арагонита по отношению к кальциту в условиях земной поверхности. Однако арагонит можно осадить при повышенной температуре (~ 70 °C) из резко пересыщенных растворов [465].

Впервые систематическое изучение кинетики осаждения кальцита было предпринято в 1971 г. [721, 633]. При этом использовался метод «свободного дрейфа» с кальцитовыми затравками с последу-

ющим контролем изменений содержания Ca либо с помощью ^{45}Ca, либо атомно-адсорбционным спектроскопическим методом. Скорость осаждения, как оказалось, не зависит от скорости перемещения раствора, и результаты опытов интерпретировались как проявление процесса с квадратичной зависимостью от контролирующих поверхностных явлений, которую можно представить следующим образом:

$$\frac{dT_{Ca^{2+}}}{dt} = -ks\left[(C_{Ca^{2+}} + C_{CO_3^{2-}}) - \frac{K_{sp}}{f_2^2}\right], \qquad (25)$$

где $T_{Ca^{2+}}$ — общая концентрация Ca^{2+}, t — время, k — константа скорости, s — площадь поверхности твердой фазы, f_2 — коэффициент активности двухвалентных ионов. Реакция может быть записана иначе с использованием Ω и выражением площади поверхности через A:

$$R = k\,A\,(\Omega - 1). \qquad (26)$$

Вычисленное значение энергии активации реакции составило 11,0 ккал·моль$^{-1}$ [633], что находится в хорошем соответствии с более поздними ее определениями (10,3 ± 0,9 ккал·моль$^{-1}$ [977] и 9,4 ± 0,9 ккал·моль$^{-1}$ [467]. Все исследователи интерпретировали величину энергии активации как свидетельство контроля процесса осаждения кальцита поверхностными явлениями. Скорость реакции в широком интервале ионной силы раствора (0,007—0,20 моль·дм$^{-3}$) при использовании соответствующих активностей оценивается как пропорциональная $\Omega^{1/2}$ [467].

Пламмер и др. [699] отметили сходство уравнения (25) с данными, полученными для растворения при низких величинах P_{CO_2} [633]. Главное различие заключается в присутствии во втором случае перед членом Ω отношения $a_{bH^{1+}}/a_{sH^{1+}}$. Последняя величина при низких давлениях CO_2 близка к единице (0,93—0,97). Это означает, что модель Пламмера и др. [698] справедлива как для растворения, так и для осаждения. Такой вывод был тщательно рассмотрен в двух недавних статьях с использованием как теоретических положений, так и результатов экспериментальных работ.

На рис. 7 показаны сложные соотношения между скоростью осаждения и степенью пересыщенности, установленные Редди и др. [724]. Выявившаяся нелинейная логарифмическая зависимость между скоростью реакции и Ω означает, что для этих условий нельзя использовать стандартные эмпирические уравнения. В соответствии с моделью Пламмера и др. [698] скорость реакции обычно предсказывалась в пределах ее изменения на несколько порядков с факто-

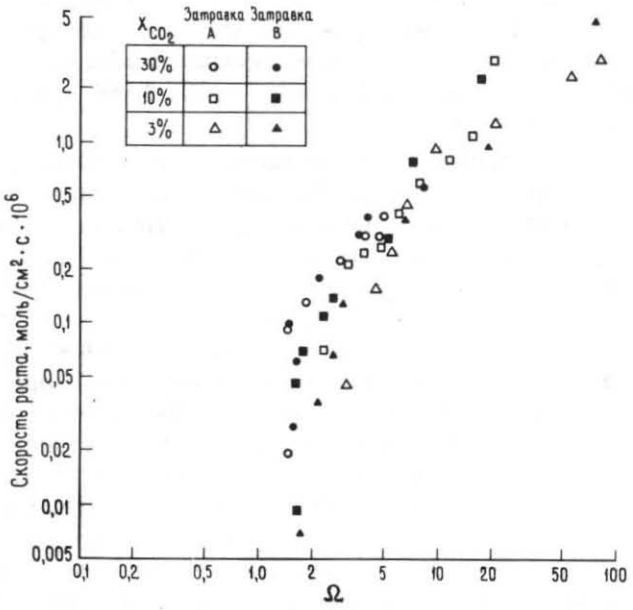


Рис. 7. Логарифмическая зависимость скорости роста кальцита от степени пересыщенности Ω. При величине Ω от 2 до 10 наблюдается зависимость скорости роста при постоянной Ω от P_{CO_2}. Отсутствие линейности в рассматриваемой зависимости свидетельствует о том, что скорость роста не может описываться посредством экспериментально устанавливаемого экспоненциального соотношения с Ω [724].

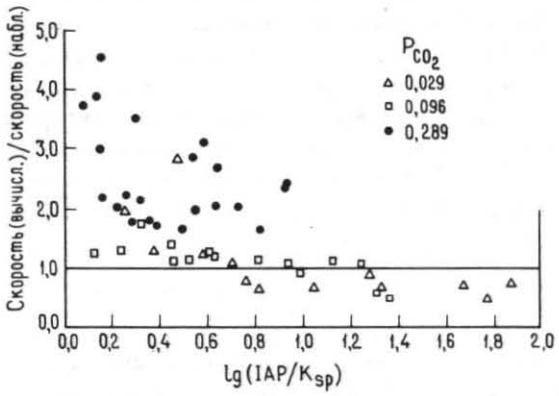


Рис. 8. Зависимость отношения вычисленной скорости роста кальцита к наблюдаемой от насыщенности раствора [724].

ром отклонений не более 3. При этом соответствие, как правило, было хуже вблизи равновесия (рис. 8), что интерпретировалось как свидетельство изменения механизма реакции в этих условиях. Оказалось также, что модель Пламмера с соавт. более действенна при небольших величинах P_{CO_2}.

Бузенберг и Пламмер [149] исследовали вариации скорости роста кальцита и арагонита в широком интервале состояний насыщенности и парциального давления CO_2. Их опыты подтвердили положение об изменении механизма реакции при $\Omega \simeq 1{,}5$. Было установлено, что в растворах, пересыщенных бикарбонатом кальция, арагонит растет значительно медленнее кальцита.

Различные модели осаждения кальцита экспериментально изучались Хаусом [421], применившим метод замедления скорости роста [918]. Такой подход допускает количественные оценки различных моделей и наборов экспериментальных данных. Установлено, что уравнения, предложенные рядом исследователей [210, 633], и модель спирального роста не адекватны данным, полученным методом замедленного роста, однако хорошо описываемым моделями Пламмера и др. [698]. Какие-либо эксперименты методом вращения диска, использованным при изучении растворения кальцита [737], применительно к его осаждению не производились. Такого рода эксперименты могли бы быть весьма полезными для дальнейшего усовершенствования моделей роста.

Вторичное образование центров кристаллизации. Интересный аспект экспериментов по осаждению кальцита — наблюдения, позволяющие предполагать образование вторичных центров кристаллизации. Нанколлас и Редди [633] наблюдали это явление как резкое увеличение скорости реакции непосредственно после введения в раствор затравок. Они интерпретировали этот эффект как одновременное возникновение неровностей на поверхности затравок и образование новых центров кристаллизации. Впоследствии де Бойер [215] установил, что скорость вторичного образования центров кристаллизации пропорциональна площади поверхности твердой фазы. Им было предложено уравнение, описывающее это явление для порошков:

$$V = \frac{2C_v k_0}{S^3} \exp(v\,St), \qquad (27)$$

где V — объем всех частиц; C_v — константа, зависящая от формы кристаллов; k_0 — количество центров кристаллизации в начале реакции; S — удельная поверхность твердой фазы; v — линейная скорость роста; t — время. Установлено, что в случае отсутствия в

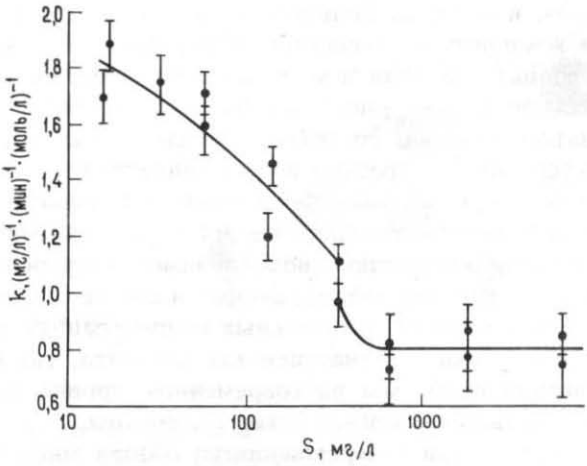


Рис. 9. Зависимость константы скорости кристаллизации кальцита k от концентрации затравок [722].

растворе Mg^{2+} кальцит осаждался даже на арагонитовых затравках. Выяснилось также, что введение одного крупного кристалла кальцита в пересыщенный раствор может вызывать бурное «размножение» зародышей [215, 216].

Редди и Гейллард [722] детально исследовали влияние отношения твердой фазы к раствору на скорость осаждения кальцита. В отсутствие вторичного образования центров кристаллизации произведение константы скорости реакции k и концентрации затравок должно быть независимым от последней. Из рис. 9 можно видеть, что это не так. При небольших величинах отношения твердой фазы к раствору произведение k_s возрастает. Изучение материала под сканирующим электронным микроскопом подтверждает проявление в этом случае вторичного образования центров кристаллизации.

Реакции растворения и осаждения небиогенных карбонатов в сложных растворах

Общие положения. *Главные факторы.* Кинетика реакций кальцита и арагонита в растворах с участием иных компонентов помимо системы из угольной кислоты, кальция и хлорида натрия или калия всегда привлекала внимание исследователей как в теоретическом, так и в прикладном аспекте. К числу многих важных

процессов, в которых большую роль могут играть другие растворенные компоненты, относятся: образование центров кристаллизации карбоната кальция в морской воде, превращение арагонита в кальцит при диа- и эпигенезе, соосаждение различных веществ с карбонатом кальция, состояние пересыщенности при охлаждении вод, буферирование пресных вод, накопление карбонатов в глубоководных морских осадках, образование и разрушение карбонатных цементов. Наибольшее внимание привлекал ион Mg^{2+}, присутствующий обычно в природных водах и заметно влияющий на кальцит. Неизменно вызывали интерес фосфат и другие соединения фосфора, которые даже при незначительных концентрациях могли быть ингибиторами реакций с участием как кальцита, так и арагонита. В исследования проблемы на современном уровне включены также тяжелые металлы и органические соединения.

Любая попытка исчерпывающего обзора многочисленных статей по рассматриваемой проблеме приводит к заметному превышению объема настоящей главы. Многие работы имеют преимущественно феноменолистический характер и рассматривают весьма специфические растворы или ситуации. Главная цель нашей публикации — принципы и кинетика реакции в некоторых важных системах, представляющих общий интерес. Особенно подчеркиваются реакции в морской воде, главной интенсивно изучаемой «постоянной ионной среде».

Перед обсуждением конкретных систем целесообразно остановиться на некоторых общих аспектах влияния «чужеродных» ионов на кинетику реакции. Влияние это может быть двояким. С одной стороны, оно осуществляется в растворе, в котором чужеродные ионы могут образовывать комплексы с ионами, участвующими в реакции. Это может приводить к изменению коэффициентов активности, а следовательно, и состояния насыщенности раствора, а также к изменению скорости реакций. С другой стороны, чужеродные ионы могут адсорбироваться на поверхности реагирующего твердого вещества. Такая адсорбция может влиять на скорость реакции также двояко. Если адсорбируются катионы, то создается дополнительное увеличение концентрации на поверхности осадка карбонатного аниона [872], в случае же адсорбции анионов увеличивается приповерхностная концентрация кальция. В новейших моделях трактуются гетерогенности поверхностей и предпочтительная адсорбция в точках с повышенной энергией. Эти участки благоприятны также для растворения и роста кристаллов.

Модели поверхностей и ингибиторы. Весьма упрощенный, но пока еще приемлемый метод изображения поверхностей твердого

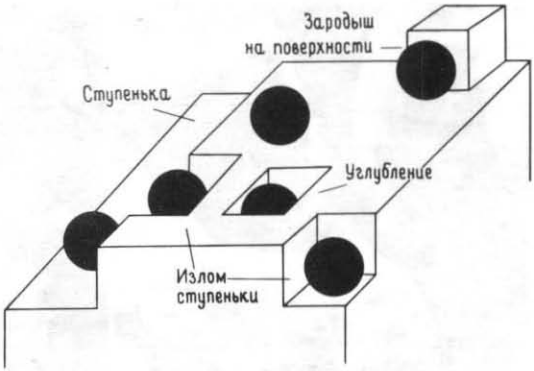


Рис. 10. Адсорбция ионов (черное) на поверхности кристалла по модели BCF.

вещества был предложен Бертоном, Кабрерой и Франком [147, 148]. В этой модели (обозначаемой BCF) твердое вещество трактуется как сложенное из «блоков». Участки с наименьшей энергией должны находиться во внутренних частях кристалла, лишенных дефектов. Все шесть граней блока обычно связаны с соседними. Блок, выходящий на совершенную бесконечную поверхность, представлен одной гранью, а остальные пять связаны с соседними блоками. У блоков, расположенных вдоль ребра, экспонируются обычно две грани, а у блоков в вершинах — три грани. Модель BCF несет в себе идею о ступеньках на поверхности твердого вещества и изломах внутри их (рис. 10). Поскольку такие места более обнажены, они благоприятны для проявления реакций присоединения и отделения частиц или для адсорбции чужеродных ионов. В процессе роста или растворения твердой фазы эти участки мигрируют, отступая при растворении или продвигаясь при росте твердой фазы. Такие соотношения, как и многие другие кристаллографические явления молекулярного уровня, находят также выражение в микро- и макромасштабах.

Бернер и Морзе [70] отмечали, что один из возможных методов разграничения процессов растворения кальцита в морской воде, обусловленных диффузией и поверхностными явлениями, заключается в наблюдении микроскопических изменений структуры поверхности кристаллов. Если растворение контролируется диффузией, то происходит сглаживание поверхности, поскольку ее выступы и шероховатости наиболее уязвимы при растворении в условиях недосыщенности раствора. Если же реакция контролируется поверхностными явлениями, рельеф поверхности становится резче, что обусловлено образованием на ней ступенек. Эти явления показаны на рис. 11 для процесса растворения кальцита в морской воде.

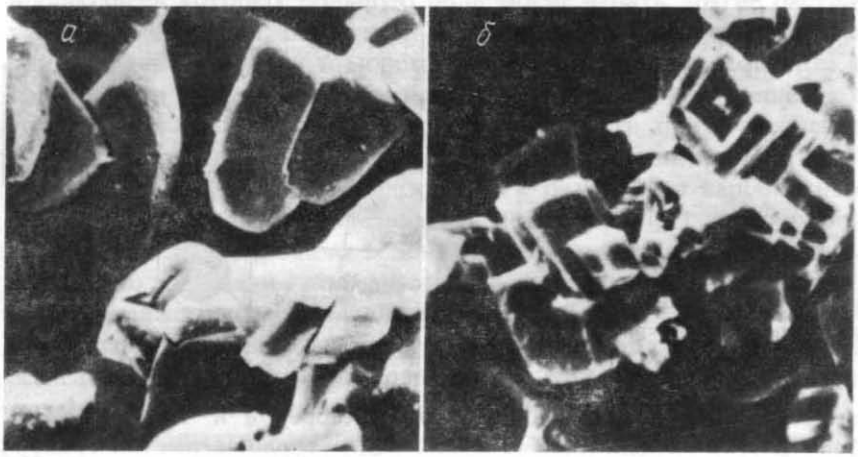


Рис. 11. Частично растворенный в морской воде кальцит (химически чистый, реагентного качества). Электронно-микроскопические снимки (×5000) [70, 68, 69]. *а* — растворение на 80%, контролирующееся диффузией (pH 3,9; $P_{CO_2} = 10^{-2,5}$); *б* — растворение на 60%, контролирующееся поверхностными явлениями (pH 6,0; $P_{CO_2} = 10^{-2,5}$).

Использование модели BCF при изучении растворения кальцита в морской воде и роль при этом ингибиторов (фосфатов) детально обсуждались Бернером и Морзе [70]. Позднее этот механизм рассматривался редко, однако он заслуживает большего внимания. Особенно перспективны усовершенствования новейших теоретических моделей гетерогенности поверхности. Ниже приводится краткое изложение обзора Бернера и Морзе [70].

Если изломы ступенек представляются особенно благоприятными для проявления реакции, то их наличие прежде всего определяется существованием самих ступенек. Образованию новых ступенек благоприятствуют вершины, ранее существовавшие ступеньки, винтовые дислокации, точечные дефекты и грани кристаллов с большими индексами. Плотность изломов на ступеньках обусловливается преимущественно двумя процессами. Наиболее существенны статические флуктуации, стимулированные термическими факторами [148]. Меньшее значение имеет степень недосыщенности [645, 441]. Скорость поступления ионов к местам излома или удаления их от этих мест бесконечна и определяется рядом сложных «локальных» факторов.

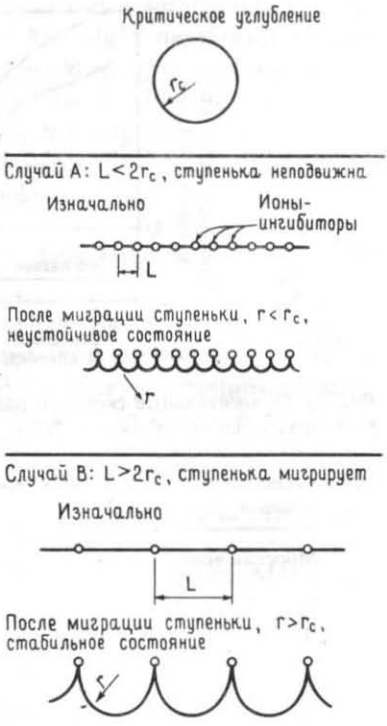


Рис. 12. Задержка миграции ступеньки на поверхности кристалла адсорбирующимися ионами-ингибиторами (вид на ступеньку сверху) в зависимости от соотношения интервала между ионами-ингибиторами L и диаметром критического углубления $2r_c$ [70].

Айвс [441] указывал, что поскольку изломы представляют собой участки с избыточной свободной энергией, они благоприятны для хемосорбции ингибиторов. Если ингибирующие ионы достаточно сильно связаны, они могут ослабить активность на изломе и уменьшить скорость реакции. Поскольку количество изломов невелико, даже небольшая концентрация ингибиторов на поверхности может оказать сильное влияние на скорость реакции [640]. Бернер и Морзе [70] пришли к выводу, что нахождение ингибиторов в изломах ступенек или их удаление может обусловить такую степень неравновесности, при которой станет возможным приложение к реакции классической теории образования центров кристаллизации. Главная идея в этом положении заключается в попытке приложения концепции трехмерного критического зародышеобразования к двумерной поверхности. Применительно к растворению «дыры» можно трактовать как «отрицательные центры кристаллизации» (рис. 12).

Роль отдельных компонентов морской воды. *Магний.* Первую серьезную попытку оценить влияние магния на кинетику реакции карбоната кальция предпринял Уэйл [972]. Он изучал скорость из-

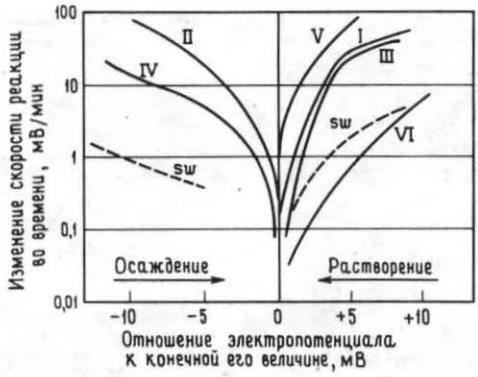


Рис. 13. Относительные скорости растворения или осаждения исландского шпата в растворах различного состава [972].

Раствор, ммоль/л	NaCl	$NHCO_3$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	NO_2—SO_4
Морская вода	400	2,3	10	52	28
I	—	2,3	—	—	—
II	—	2,3	1	—	—
III	400	2,3	1	—	—
IV	—	2,3	10	—	—
V	—	2,3	1	—	28
VI	—	2,3	1	50	—

менения химизма различных растворов над плотными образцами карбоната кальция, прибегая иногда к сатурометрии [971]. Была изучена кинетика растворения и осаждения кальцита, арагонита (оолитов) и доломита. На рис. 13 представлены типичные данные этой работы. Они имеют количественный характер и явно свидетельствуют об ингибиторной природе магния. Уэйл одним из первых подчеркнул важное значение особенностей поверхности твердой фазы для реактивности и растворимости карбонатных минералов. В связанном с работой Уэйла исследовании Бернер [64] изучил особенности растворения различных чистых карбонатов и природных существенно карбонатных осадков в растворах с разными концентрациями магния. Главной задачей этих опытов было определение узких пределов величин pH устойчивого состояния для различных систем твердых растворов. Полученные данные не удалось увязать с современными кинетическими моделями для оценки скорости реакции, однако они ясно продемонстрировали важную роль магния.

Детальное исследование влияния магния на растворение кальцита провел Сьёберг [816]. Он установил, что Mg^{2+} оказывает на скорость реакции такое же, но различающееся по силе влияние, как и Ca^{2+}. Ингибиция ионом Mg^{2+} может быть описана изотермой адсорбции Ленгмюра. Для кристаллов, подвешенных на проволоке в растворе с pH 8,3 и концентрацией Mg^{2+} $5 \cdot 10^{-6}$ — 10^{-5} моль·см$^{-3}$, было выведено уравнение

$$1 - \frac{R}{R_0} = (1{,}38 \cdot 10^5)[Mg^{2+}]/(1 + 1{,}68 \cdot 10^5)[Mg^{2+}], \qquad (28)$$

где R_0 — скорость реакции при отсутствии Mg^{2+}.

Сьёберг [816] пришел к выводу, что полученные им данные о комбинированном влиянии Ca^{2+} и Mg^{2+} с конкурирующим вхождением в позиции структуры твердой фазы можно интерпретировать как обменное равновесие ионов. Ингибирующая роль Mg^{2+} в опытах с порошками кальцита возрастала по мере увеличения его концентрации и с приближением к равновесию. Результаты этих опытов оказались несовместимыми с уравнением (28), и для описания кинетики растворения порошков кальцита в присутствии Mg^{2+} было предложено уравнение

$$\left(1 - \frac{5{,}2 \cdot 10^5\ {}^{T}[Ca^{2+}]}{1 + 5{,}7 \cdot 10^5\ {}^{T}[Ca^{2+}]}\right) \cdot K'^{\,1/2}_{sp}\,(1 - \Omega^{1/2})^{1+0{,}43\ {}^{T}[Mg^{2+}]/\ {}^{T}[Ca^{2+}]^{1/2}},$$

графически изображенное на рис. 14.

Сульфат. Бóльшая часть исследований кинетики реакции карбоната кальция производилась с использованием морской воды, с ко-

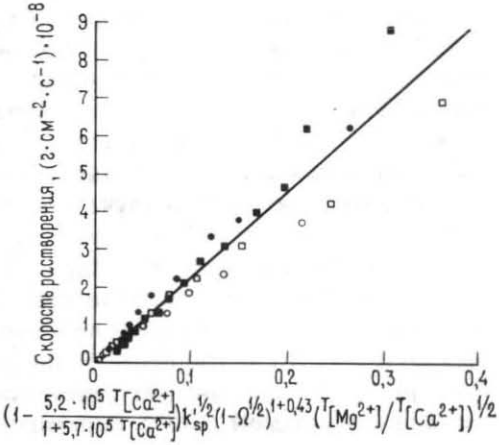


Рис. 14. Соответствие наблюдаемых скоростей растворения кальцита и вычисленных по уравнению Сьёберга [816] при высоких значениях отношения ${}^{T}[Mg^{2+}]/{}^{T}[Ca^{2+}]$. Все опыты проводились с исходными бескальциевыми растворами. Прямая линия отвечает вычисленным значениям без Mg^{2+} в растворе и с $k_{0_5} = 0{,}9$. Содержание Mg^{2+} (10^{-5} моль·см$^{-3}$) в растворах, использованных в опытах: темные квадратики — 0,2; темные кружки — 1; светлые квадратики — 3; светлые кружки — 5.

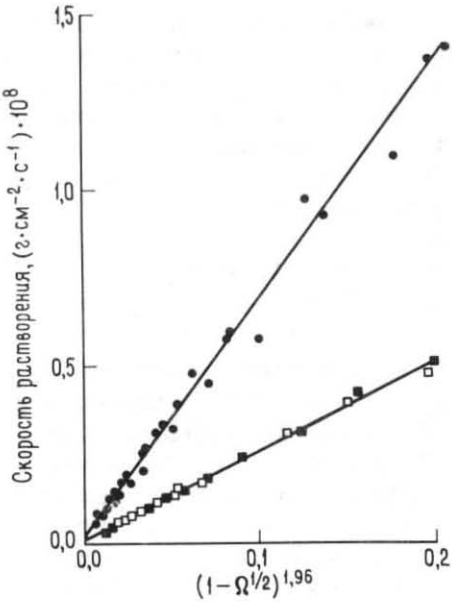


Рис. 15. Зависимость скорости растворения (на единицу площади поверхности твердой фазы) порошков кальцита от величины $(1 - \Omega^{1/2})^{1,96}$ при pH 8,3 в присутствии сульфата и без него. Диаграмма иллюстрирует существенную ингибиторную роль сульфата в морской воде [816]. Состав растворов: кружки — ${}^{T}[Ca^{2+}] = 10^{-5}$, ${}^{T}[Mg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ моль·см$^{-3}$, KCl — ионная среда; светлые квадратики — K-PSW; темные квадратики — Na-PSW со $[Sr^{2+}] = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ и $[F^{1-}] = 7 \cdot 10^{-8}$ моль·см$^{-3}$.

торой связаны многие геохимические проблемы карбонатов. Помимо Mg^{2+} в морской воде присутствует ион SO_4^{2-}, для которого также была установлена важная ингибирующая роль в растворении кальцита [816] (рис. 15). Ингибирующее влияние других главных и второстепенных компонентов (Sr^{2+}, H_3BO_3, F^{1-}) не поддавалось измерению. Далее в этой главе показано, что позднее было оценено влияние таких второстепенных компонентов морской воды, как фосфат, тяжелые металлы и органика. Рассмотрим вначале результаты экспериментов с морской водой, относящиеся к главным, а затем — к второстепенным компонентам. Данные о биогенных карбонатах обсуждаются в самостоятельном разделе.

Кинетика реакции в морской воде и близких к ней растворах. *Растворение.* Скорость растворения небиогенного карбоната кальция в морской воде интенсивно изучалась. Предварительная модель BCF растворения кальцита, основанная на опытах с морской водой, была представлена Бернером и Морзе [70]. Позднее эти авторы [619] обобщили работы по кинетике растворения карбоната в морской воде и использование полученных данных применительно к океанической карбонатной системе. В последней статье [619] и работе Сьёберга [816] показано, что для описания кинетики растворения кальцита в морской воде в близравновесных условиях применимо

уравнение (7). Для морской воды, лишенной фосфатного иона, значение n составляет ~2,5. Кинетика в этом случае может быть описана также выражением

$$R = kA(1 - \Omega^{1/2})^n, \quad (20)$$

где величина n в бесфосфатной морской воде составляет 2. К сходному выводу пришли Морзе и др. [620] в отношении растворения арагонита в морской воде. Важно еще раз подчеркнуть, что во всех этих работах установлена не простая пропорциональность скорости растворения кальцита и арагонита степени насыщенности, а экспоненциальная зависимость от неравновесности.

Осаждение. Ни в одном аспекте кинетики реакций карбонатов не существует столько противоречивых суждений, как по поводу осаждения кальцита из растворов, содержащих магний. Такое положение объясняется тем, что осаждение кальцита из подобных растворов представляет собой сложный процесс, поскольку в твердую фазу входит соосаждающий избыточный $MgCO_3$ (до 20 мол.%), обусловливая значительные изменения свойств кальцита. Эта реакция играет главную роль во многих важных осадочных и океанических процессах, в том числе в задержке пересыщения морской воды, в образовании карбонатных цементов, в контроле осаждения карбонатной фазы и ингибиции превращения арагонита в кальцит. Возможность соосаждения с кальцитом больших количеств магния означает, что мы по существу уже не можем оперировать с кальцитом как с минералом постоянной растворимости и одинаковых поверхностных свойств. Растворимость магнезиального кальцита служит предметом разногласий в течение почти 20 лет (гл. 4), что затрудняет интерпретацию результатов опытов по изучению кинетики его реакций. По существу кинетика растворения магнезиального кальцита занимает центральное место во многих противоречиях, касающихся оценки его растворимости [945].

После опубликования работы Уэйла [972] с первыми количественными данными об ингибиции осаждения кальцита магнием интересы исследователей заметно сместились к проблеме образования центров кристаллизации в связи с такой ингибицией. При этом преимущественно рассматривалась либо устойчивость состояния пересыщенности морской воды [704, 705], либо превращение арагонита в кальцит [78, 80, 464, 545]. Центральная идея упомянутых работ заключалась в адсорбции магния на поверхности зародышей кальцита, что предотвращало их рост свыше критических размеров в результате увеличения свободной энергии поверхности или в связи с существенно большей растворимостью магнезиального кальцита.

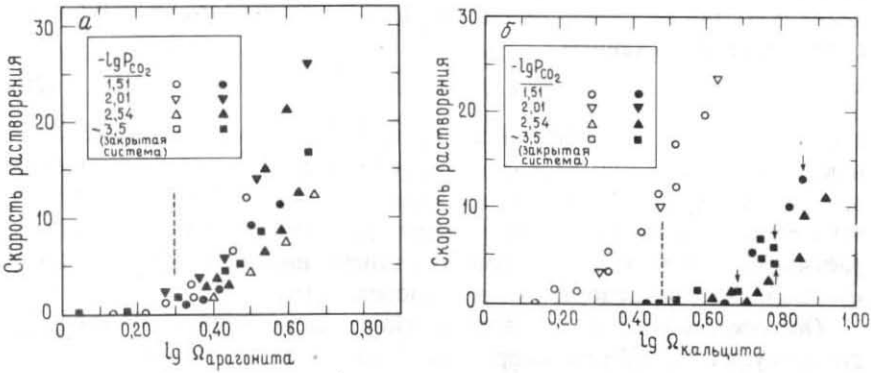


Рис. 16. Зависимость скорости осаждения арагонита (*а*) и кальцита (*б*) на затравках от степени пересыщения Ω. Использована искусственная морская вода с соленостью 34—35‰ при T = 25 °C. Все скорости начальные, в условных единицах (на рис. *б* стрелками указаны опыты, в которых был идентифицирован осадок кальцита). Пунктирная линия — насыщенность океанической воды. В опытах с кальцитом в качестве затравок использован реагентный $CaCO_3$ фирмы Фишера [66, 67]. Темные значки — искусственная морская вода, светлые значки — то же, но без магния.

Первое детальное исследование ингибиции осаждения кальцита и арагонита магнием было выполнено Бернером [67]. Он использовал модифицированный метод pH-статирования и растворы морской воды с различными концентрациями Mg^{2+}. На рис. 16 приведены результаты его опытов по осаждению арагонита и кальцита. Не наблюдалось никакого влияния Mg^{2+} на кинетику осаждения арагонита. И наоборот, в растворах, содержащих Mg^{2+}, обнаружилась резкая задержка осаждения кальцита. Бернер [67] установил, что при небольших концентрациях магния задержки роста кальцита не происходит. В связи с этим был сделан вывод, что Mg^{2+} не «портит» (не блокирует) существенно реактивные позиции на поверхности. Большая продолжительность опытов по осаждению позволила получить количества осажденной фазы, достаточные для анализа. Выяснилось, что в кальците, выращенном из морской воды, содержание $MgCO_3$ составляло 7—10 мол.%. По расчетам Бернера, растворимость Mg-кальцита значительно больше растворимости чистого кальцита, так что изученные им твердые фазы осаждались соответственно из менее пересыщенных растворов. Это и было главной причиной уменьшения скорости осаждения карбоната из растворов, содержащих Mg^{2+}. Однако новейшие прямые определения растворимости кальцита в морской воде с установлением обратимого равновесия показали, что такое изменение растворимости

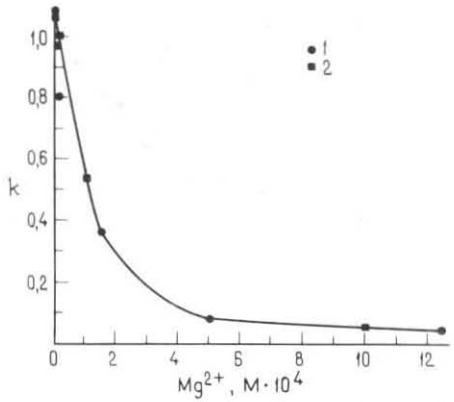


Рис. 17. Зависимость константы скорости кристаллизации кальцита на затравках от концентрации магния в растворе [723]. *1* — затравка А; *2* — затравка В.

при соотношении Mg^{2+}/Ca^{2+}, отвечающем его значению в морской воде, составляет менее 10% [622].

Результаты более поздних исследований позволяют скорее предполагать ингибирующую роль Mg^{2+} в связи с трудностями быстрой дегидратации этого иона [520, 623] или вследствие «порчи» поверхности кристаллов адсорбцией Mg^{2+} в реактивных позициях [723]. На рис. 17 и 18 показано сильное влияние Mg^{2+} на константы скорости роста, установленное соответственно Редди и Уонгом [723] и Макки и Морзе [623]. Последними авторами показано, что

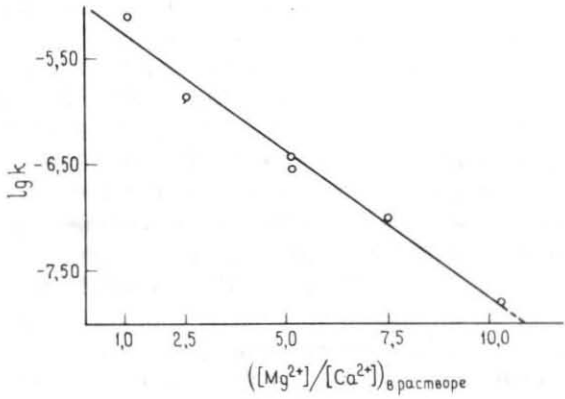


Рис. 18. Зависимость константы скорости осаждения кальцита различной магнезиальности от величины отношения концентраций Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворе при 25 °С. Концентрация Ca^{2+} в растворе во всех опытах — $10{,}28 \cdot 10^{-3}$ моль·кг$^{-1}$ [623].

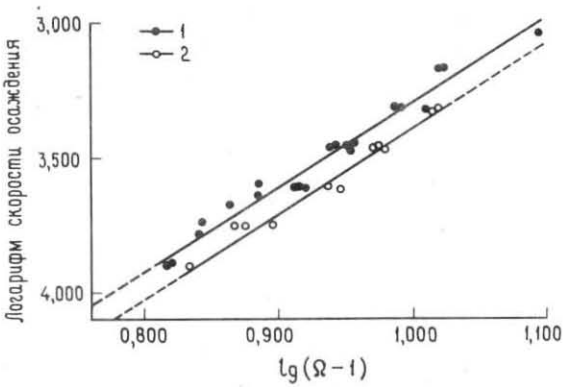


Рис. 19. Кинетика осаждения магнезиального кальцита из природной и искусственной морской воды с значением Mg^{2+}/Ca^{2+} = 5,13 при 25 °С [623]. *1* — морская вода Гольфстрима; *2* — искусственная морская вода.

логарифм константы скорости находится в линейной зависимости от величины отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} и что установленный эмпирически порядок реакции возрастает от 3,07 до 3,70 по мере увеличения значения Mg^{2+}/Ca^{2+} от 1 до 10,3. На рис. 19 приведены превосходные примеры соответствия данных опытов линейной зависимости логарифма скорости от логарифма ($\Omega - 1$) в широком интервале условий пересыщенности.

Другие специфические факторы. *Фосфаты.* Установлено, что фосфат чрезвычайно резко ингибирует кинетику реакции карбоната даже в микромолярных концентрациях. Это представляет большой интерес в связи с изменчивостью содержаний фосфата в морской воде. Влияние этого иона на кинетику растворения кальцита было изучено Морзе [617] и Бернером и Морзе [70]. Установлено, что фосфат изменяет величину критической недосыщенности, при которой начинается быстрое растворение. Позднее Морзе и Бернер [619] иначе интерпретировали результаты этих опытов как следствие изменения порядка реакции. Оказалось, что эмпирически устанавливаемый порядок реакции изменяется примерно в шесть раз с увеличением содержания ортофосфата от 0 до 10 мкМ. В меньшей мере фосфат влияет на логарифм константы скорости реакции (рис. 20). Морзе и др. [620] полагали, что они обнаружили странное каталитическое воздействие фосфата на растворение арагонита. Позднее этот факт объяснялся тем, что арагонит был искусственно осажденным, тогда как обычно фосфат ингибирует растворение арагонита [941]. Последнее подтвердилось при изучении Бернером и др.

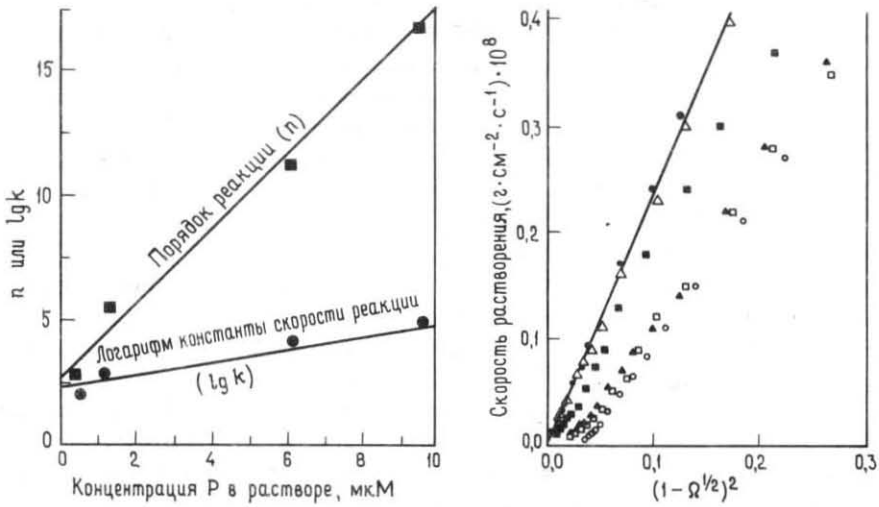


Рис. 20 (слева). Зависимость порядка реакции растворения кальцита и логарифма константы скорости этой реакции от концентрации фосфата в морской воде [619].

Рис. 21 (справа). Зависимость скорости растворения кальцита на единицу площади поверхности твердой фазы от величины недосыщенности $(1 - \Omega^{1/2})^2$ искусственной морской воды с различной концентрацией фосфата при pH 8,3. Влияние фосфатного иона уменьшается в присутствии сульфата. С увеличением концентрации скорость растворения кальцита уменьшается и происходит приближение к состоянию кажущегося равновесия. Концентрации фосфата в растворах (10^{-9} моль·см$^{-3}$): темные кружки — без фосфата; светлые треугольники — 0,5; темные квадратики — 1; темные треугольники — 2; светлые квадратики — 3; светлые кружки — 5.

[71] роли фосфата в искусственной морской воде и в поровых водах морских вод (табл. 1).

Сьёберг [816] провел обширное исследование ингибиторской роли фосфата в растворении кальцита при pH 8,3 как в присутствии ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, так и без них. Ингибирующий эффект фосфата возрастал с увеличением концентрации Ca^{2+}. Результаты опытов с магниевыми растворами были менее воспроизводимыми, хотя и свидетельствовали о соотношениях, в которых, однако, хуже проявлялся ингибирующий эффект. Сьёберг [816] установил уменьшение кажущегося равновесия с увеличением содержания фосфата, подобное изменению «критической недосыщенности», отмеченной Бернером и Морзе [70]. Близкие результаты были получены в опытах с искусственной морской водой, однако влияние фосфата здесь оказалось слабее, вероятно в связи с конкурентной ролью сульфата

Таблица 1. Зависимость скорости осаждения арагонита на затравках из искусственной морской воды от растворенного ортофосфата [71]

Вещество	Концентрация, мкмоль	R/R_0
Кислый фосфат калия (реагент)	1,7	0,6
То же	2,5	0,2
" "	3,3	0,16
" "	4,0	$<0,10$
" "	6,7	0,04
Фосфат в поровой воде	0,3	0,8
ила с удаленными гуму-	0,5	0,7
совыми и фульвокисло-	1,3	0,5
тами	2,6	0,3
	5,2	0,06

(рис. 21). Ингибиция кальцита фосфатом в морской воде была установлена также Уолтером [941], хотя и менее интенсивная, чем в других исследованиях.

Редди [720] изучил влияние фосфата и глицерофосфата на рост кальцита на затравках. Константы скорости кристаллизации уменьшились вдвое по сравнению с их значением в чистых растворах при концентрациях $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль/л глицерофосфата или $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л ортофосфата. Эти соотношения согласуются с концепцией Ленгмюра об адсорбции ионов и блокирования ими позиций образования центров кристаллизации.

Блокирование растворения на поверхности твердой фазы в результате адсорбции фосфата в высокоэнергетических позициях соответствует данным де Кейнела и Морзе [225]. Эти авторы провели исследование взаимодействия фосфата с поверхностью кальцита, арагонита и биогенного Mg-кальцита. Установлено, что при небольших концентрациях фосфата скорость его адсорбции на поверхностях минералов можно описать уравнением Еловича. Эта модель основана на представлении о вхождении фосфата в позиции, энергия активации хемосорбции в которых возрастает по мере увеличения размеров поверхности, участвующей в процессе.

Тяжелые металлы. Влияние тяжелых металлов на скорости реакций карбоната кальция изучено слабо. Исследовался, в частности, ингибирующий эффект меди на растворение кальцита в опытах «со свободным дрейфом» [260]. Специфический ингибирующий эффект проявлялся уже при низких концентрациях Cu (до

$2 \cdot 10^{-6}$ моль/л). При концентрациях меди 10^{-5} моль/л кажущаяся растворимость кальцита уменьшается на 20—30%. Против ожиданий не обнаружилось признаков адсорбции Cu.

Сходные опыты были посвящены изучению ингибирующей роли других металлов, преимущественно Cu^{2+} и Sc^{2+} [872]. В порядке уменьшения эффективности ионы располагаются в следующей последовательности: Pb^{2+}, La^{3+}, Y^{3+}, Sc^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Au^{3+}, Zn^{2+}, Ge^{4+}, Mn^{2+}; примерно равное влияние оказывали Ni^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}. Этот ряд отвечает растворимости карбонатов соответствующих металлов, за исключением Zn^{2+} и последней группы металлов «примерно равного влияния», растворимость карбонатов которых больше, чем кальцита. Наблюдающиеся соотношения, по мнению авторов [872], объясняются тем, что испытанные ионы ингибировали растворение кальцита путем увеличения скорости обратной реакции (осаждения), нежели непосредственно препятствовали его растворению. Предполагается, что этому способствовала дополнительная адсорбция на поверхности твердой фазы карбонатных ионов CO_3^{2-}. В дальнейшем, однако, Нестас и Терьесен [640] предположили, что ингибирующее влияние Sc^{3+} на растворение кальцита обусловлено скорее блокированием позиций активного роста (изломов) [640].

Китано и др. [488] изучили влияние ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} на превращение арагонита в кальцит. Они установили, что оба иона почти полностью адсорбировались арагонитом. Однако Zn^{2+} резко ингибировал реакцию превращения, тогда как Cu^{2+} фактически не оказывал на нее никакого влияния. Какого-либо объяснения этим соотношениям дано не было.

Органические вещества. К органическому веществу как фактору, контролирующему кинетику реакций карбонатов, обычно обращаются, когда исчерпываются все остальные аргументы в попытках интерпретации их поведения [606]. Велико желание приписать органическим соединениям важную контролирующую роль в кинетике реакций карбонатов, поскольку органика ассоциируется с большинством как биогенных, так и хемогенных карбонатных осадков [174, 804, 178]. При этом экспериментально доказано, что органические соединения определенных классов, например жирные кислоты и аминокислоты, обнаруживают высокую степень сродства к поверхности карбонатных минералов [844]. Один из аспектов оценки роли органики в кинетике реакций, проявляющихся в природных образованиях, заключается в положении, что органическое вещество не реагирует химически с карбонатами, а лишь присутствует в виде физических пленок бактериальной и водорослевой слизи или

адсорбированного мертвого материала. Наблюдения Морзе [617] и Сьёберга [816] свидетельствуют о том, что различные органические соединения не влияют на растворение кальцита. Морзе [617], в частности, установил, что даже после пропитывания кальцита обогащенными органическим веществом поровыми водами не проявляется никакой ингибиции его растворения. Это подкрепляет представление, что ингибиция растворения карбонатов в природе в большинстве случаев обусловлена скорее физическими пленками органического вещества, чем его химической адсорбцией.

Значительная работа была выполнена по изучению влияния органического вещества на осаждение карбонатов. Результаты одного из первых детальных исследований в этом направлении опубликованы Китано и Худом [484]. Эти авторы изучили влияние органического вещества на кристаллизацию полиморфных модификаций карбоната кальция с использованием процедуры «гомогенного» осаждения. Наблюдавшиеся при этом соотношения позволили заключить, что влияние органического вещества было грубо пропорционально константе ассоциации органических соединений с Ca^{2+}. Выявлены три класса органических ингибиторов: сильные (соли лимонной, яблочной и пировиноградной кислот, глицилглицерин, гликоген), умеренные (аргинин, глутамат, глицин, гликопротеин, соли янтарной кислоты, таурин, сульфат хондроитина) и слабые (галактоза, декстроза, аланин и соли уксусной кислоты). Замедление реакции и, следовательно, присутствие более сильных ингибиторов способствуют осаждению кальцита. Китано и Канамори [485] также установили, что цитрат и малат натрия благоприятствуют образованию Mg-кальцита. Механизм этих соотношений также связывается с образованием комплексов, в которых участвует Ca^{2+}, и с уменьшением скорости реакции.

Джексон и Бишофф [442] изучили влияние аминокислот на перекристаллизацию арагонита в кальцит. Основные и нейтральные аминокислоты ускоряли, а кислые задерживали эту реакцию. Такие соотношения свидетельствуют о важной роли карбоксильных групп, хемосорбционно замещающих CO_3^{2-} и обусловливающих ингибирование реакции. Редди [719] использовал глицерофосфат натрия в качестве модели органических фосфатов, присутствующих в природных водах. Выявившееся значительное ингибирование было объяснено адсорбцией глицерофосфата в активных позициях роста.

Наиболее полное исследование ингибирования осаждения карбоната кальция органическим веществом выполнено Бернером и др. [71]. Главное внимание этих исследователей привлекало отсутствие осаждения карбоната из пересыщенной морской воды. Для изуче-

Таблица 2. Влияние растворенных органических веществ на скорость осаждения арагонита на затравках из искусственной морской воды* [71]

Вещество	Концентрация, MgC/л	R/R_0**
А. Ингибирование незначительное или отсутствует ($R/R_0 \geqslant 0{,}9$)		
Аминокислоты/белки		
Аспарагиновая кислота	0,1	1,0
" "	0,6	1,0
" "	0,9	1,0
" "	4,2	1,0
Глутаминовая кислота	3,0	1,0
Глицин	2,4	0,9
Аргинин	4,8	1,0
Жирные кислоты		
Стеарат натрия	0,6	1,0
" "	6,0	1,0
Алифатические поликарбоксильные кислоты		
Щавелево-кислый натрий (2COOH)	0,6	1,0
Малоновая кислота (2COOH)	0,9	1,1
Янтарная кислота (2COOH)	0,15	1,0
" "	1,2	1,0
" "	1,7	0,9
Двунатриевый EDTA (4COOH)	2,4	1,0
Ароматические кислоты		
Кислый фталат калия (2COOH)	0,3	1,0
Тримезиновая кислота (3COOH)	2,2	0,9
Пиромеллитовая кислота	0,4	0,9
" "	1,2	0,9
" "	1,8	1,1
Б. Слабое ингибирование ($0{,}9 > R/R_0 \geqslant 0{,}3$)		
Аминокислоты/белки		
Яичный альбумин	0,3	0,7
" "	2,5	0,5
" "	18	0,3
Жирные кислоты		
Стеарат натрия***	108	0,7
Алифатические поликарбоксильные кислоты		
Двукалиевая соль винной кислоты (2COOH)	0,15	0,8
То же	1,3	0,6
Кислая калиевая соль винной кислоты (2COOH)	0,5	0,8
Лимоннокислый натрий (3COOH)	0,2	0,6
То же	1,6	0,3
" "	2,0	0,3
Трикарбаллиловая кислота (3COOH)	0,7	0,8

Продолжение табл. 2

Вещество	Концентрация, MgC/л	R/R_0**
Ароматические кислоты		
Кислый фталат калия (2COOH)	2,7	0,8
Галлиевая кислота (1COOH + 3OH)	0,3	0,6
Гумусовые вещества		
Гумусовая кислота из морского ила	0,8	0,5
«Фульвокислота» из поровых вод ила	0,2	0,8
То же	0,7	0,7
» »	1,4	0,5
В. Сильное ингибирование ($R/R_0 \leqslant 0,2$)		
Аминокислоты/белки, жирные кислоты, алифатические поликарбоксильные кислоты	Нет данных	
Ароматические кислоты		
Галлиевая кислота (1COOH + 3OH)	0,8	<0,2
Меллитовая кислота (6COOH)	0,4	<0,2
То же	1,4	<0,1
» »	1,7	<0,1
Дубильная кислота (mCOOH + nOH)	9,1	<0,2
Гумусовые вещества		
Гумусовая кислота из морского ила	1,6	0,2
То же	3,1	0,05
» »	6,3	0,02
«Фульвокислота» из поровых вод ила	2,7	0,18

* Концентрация затравок арагонита равна 1,2 – 1,5 г/л, T = 25 °C, S = 34,5‰, P = 1 атм. Все результаты получены при постоянном уровне пересыщения $\Omega = 2,8$.

** R_0 — скорость осаждения в отсутствие добавок органических соединений, R — скорость осаждения с добавками органики.

*** Перед введением в морскую воду арагонит в этом опыте был смочен в 1 н. растворе стеарата натрия.

ния кинетики реакции в условиях устойчивого состояния была использована методика pH-статирования. Определение ингибирования осаждения кальцита производилось в растворах с присадками синтетических органических соединений и в обогащенных органическим веществом поровых водах из пролива Лонг-Айленд-Саунд. В табл. 2 приведены результаты этих опытов с использованием синтетических органических соединений, гумусовых и фульвокислот. Сильнейшими ингибиторами оказались природные морские гумусовые вещества и некоторые ароматические кислоты. Сильно ингибировалась скорость осаждения также поровыми водами.

Некоторые специальные вопросы

Кинетика растворения биогенных карбонатов. *Общие положения.* Кинетика растворения биогенных карбонатов избрана для специального рассмотрения в связи с тем, что эти материалы — главный источник современных карбонатных осадков, а метастабильность и сложная ультраструктура обусловливают их уникальное поведение. Будучи биогенными по своей природе, эти карбонаты образуются при метаболических процессах, осаждение при которых резко отличается от хемогенной садки из окружающих вод. Подвергаясь воздействию этих вод, биогенные карбонаты обычно оказываются метастабильными (арагонит) или неустойчивыми (высокомагнезиальный кальцит). Факторы, определяющие их сохранность в осадках и превращение при диа- и эпигенезе, представляют большой интерес и главную сферу приложения исследований кинетики реакций с участием карбонатов.

В течение предшествующего десятилетия внимание исследователей было обращено на поведение карбонатов в глубоководных осадках [Morse and Berner, 1972; 3, 618, 468]. Карбонат в таких

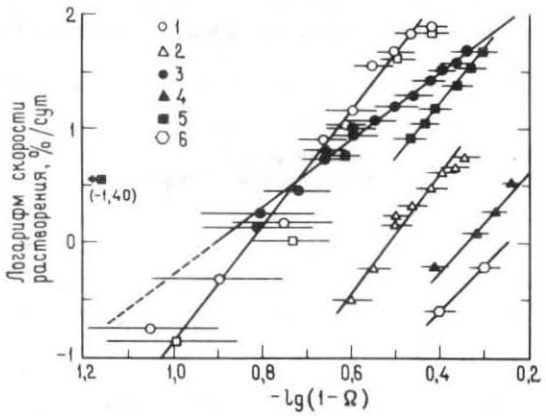


Рис. 22. Логарифмическая зависимость скорости растворения кальцита (проценты в день) от недосыщенности раствора ($1 - \Omega$). Показаны отклонения от среднего значения при точности определения pH $\pm 0{,}01$ [618]. *1* — осадок Индийского океана в целом, растворенный в глубинной воде Атлантического океана и в поровой воде глубоководного осадка; *2* — то же, фракция >62 мкм; *3* — осадок Тихого океана в целом, растворенный в глубинных водах Атлантического океана; *4* — то же, фракция размером 125—500 мкм; *5* — осадок Атлантического океана в целом, растворенный в воде пролива Лонг-Айленд-Саунд [944]; *6* — фораминиферы размером 150—500 мкм, растворенные в колонке воды Тихого океана.

осадках представлен преимущественно низкомагнезиальным кальцитом (обычно <1 мол.% $MgCO_3$), образовавшимся по фораминиферам и кокколитам. Вследствие минералогической гомогенности этого карбонатного материала при изучении факторов, контролирующих кинетику его растворения, главное внимание уделялось «эффективной» площади поверхности и ингибиторам. На рис. 22 представлены данные о кинетике растворения разных гранулометрических фракций глубоководных карбонатных осадков из различных океанических бассейнов. Кир [468] установил, что скорость растворения кальцитовых раковин отдельных видов кокколитов и фораминифер различных гранулометрических фракций и крупных раковин птеропод может быть описана уравнением (7). Эмпирически выявился порядок реакции кальцитовых (4, 5) и арагонитовых (4, 2) образцов. Константа скорости растворения отдельных образцов широко изменялась и обычно находилась в обратной зависимости с размерами частиц. Морзе [618] определил, что отклонения фактической скорости растворения от предсказанной по величине площади поверхности во фракции >62 мкм составляли лишь около 10%, а во фракции <62 мкм эти скорости различались в 2,5 раза.

Влияние размеров частиц. В последнее время Уолтер и Морзе [944] детально изучили влияние размеров частиц и ультраструктуры на реактивность биогенного карбоната. В табл. 3 сопоставля-

Таблица 3. Зависимость удельной поверхности от степени зернистости [944]

Материал	Средний размер зерен, мкм	Удельная поверхность, $м^2 \cdot г^{-1}$	Отношение измеренной площади поверхности (BET) к предсказанной
Ромбоэдрические спайные обломки кальцита	5	0,45 ± 005	1,13
	81	0,03	1,20
Скелет *Halimeda* (арагонит)	81	2,04	82,62
	215	2,10	225,75
	513	2,11	541,22
Кораллы (арагонит)	51	0,23	5,87
	81	0,22	8,91
	275	0,17	23,38
	513	0,12	30,78
Иглокожие (Mg-кальцит)	81	0,14	5,67
	275	0,09	12,38
	513	0,08	20,52

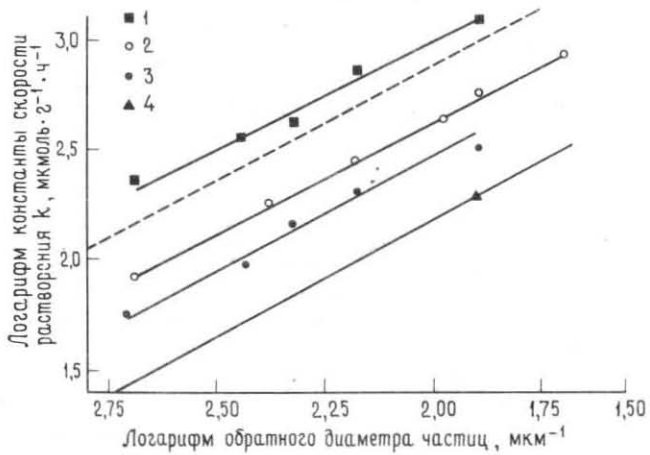


Рис. 23. Логарифмическая зависимость константы скорости растворения различных биогенных карбонатов k от диаметра частиц (мкм$^{-1}$) [944]. *1* — *Halimeda*; *2* — кораллы; *3* — иглокожие; *4* — ромбоэдрические спайные частицы кристаллов кальцита; пунктирная линия — глубоководные карбонаты в целом [468]; нижняя сплошная линия — геометрическая идеальная зависимость.

ются измеренная площадь поверхности и ее значение, вычисленное для гладких частиц данного размера. Как видно, цифры для ромбоэдрических частиц кальцита находятся в хорошем соответствии, а для биогенных карбонатных осадков могут различаться более чем в 500 раз. При этом и фактический тренд зависимости площади поверхности от размеров частиц не соответствует предсказанному геометрической моделью. Для решения вопроса о том, какая часть площади поверхности биогенных карбонатных осадков участвовала в реакции, были произведены определения скорости растворения частиц разных размеров в органогенных образцах различного происхождения [944]. Результаты этих определений показаны на рис. 23. Кинетика реакции растворения отдельных видов биогенных карбонатов определялась одним порядком для частиц всех размеров, но константы скорости находились в обратной зависимости от радиуса частиц. Площадь поверхности, определенная методом BET, лишь слабо уменьшалась при относительно крупных размерах частиц, так что константу скорости растворения нельзя моделировать непосредственно как функцию от удельной поверхности. Обратная зависимость скорости растворения частиц каждого вида дополнительно определяется свойственной этому материалу константой иззубренности частиц. Значение последней составило единицу

Таблица 4. Соотношения фактора шероховатости поверхности и относительной удельной поверхности у биогенных карбонатов [944]

Материал	Фактор шероховатости поверхности	Относительная шероховатость поверхности	Относительная удельная поверхность, мкм	
			80	500
Иглокожие	1,74	1	1	1
Кораллы	2,90	1,6	1,6	1,5
Halimeda	6,90	4,0	14,3	25,0
Глубоководные карбонаты (среднее) [468]	5,20	3,0	—	—

для ромбоэдрических частиц кальцита и достигала максимального значения (7) у частиц формы *Halimeda*, структура поверхности которых была наиболее сложной. Константы иззубренности частиц глубоководных и мелководных карбонатов оказались сходными [468] (табл. 4).

Предсказание растворимости по кинетическим данным. Другая сфера приложения кинетики реакций биогенного кальцита — предсказание растворимости Mg-кальцита (см. гл. 4 в этом томе). Для этого определяется зависимость таких переменных раствора, как pH, от времени в процессе растворения и строится график выявленной зависимости (рис. 24). Экстраполяция такой зависимости в бе-

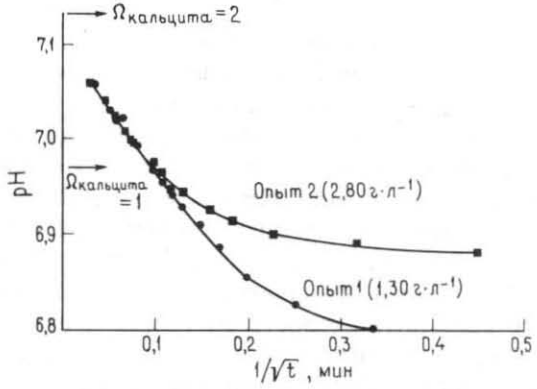


Рис. 24. Зависимость pH от времени в процессе растворения раковины *Clypeaster* (12 мол.% $MgCO_3$) в растворе $CaCl_2$ + $MgCl_2$ с величиной отношения Mg:Ca = 0,2 [945].

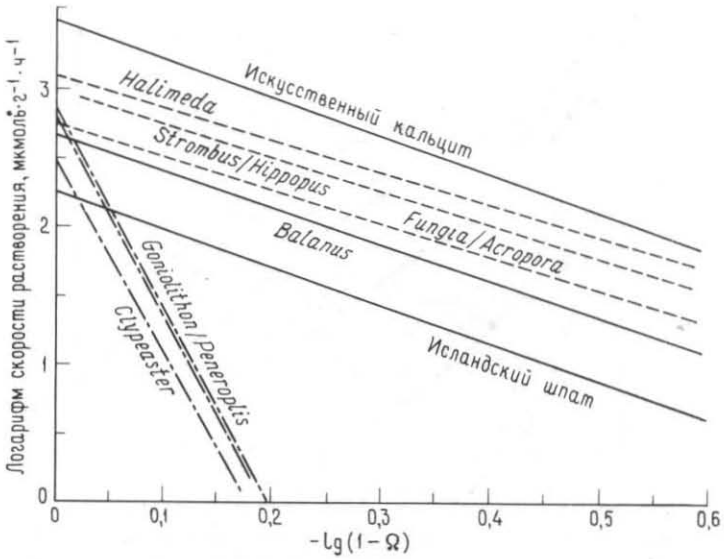


Рис. 25. Кинетика растворения низкомагнезиального кальцита, арагонита и биогенных магнезиальных кальцитов в морской воде [941].

сконечное время ($1/\sqrt{t} = 0$) дает значение исследуемой переменной при равновесии, по которому можно вычислить растворимость. Пламмер и Макензи [696] использовали этот метод для определения растворимости Mg-кальцита в зависимости от содержания в нем $MgCO_3$.

Уолтер [941] провел изучение кинетики растворения биогенных карбонатов и установил, что, если значения растворимости, приведенные Пламмером и Макензи [696], использовать для вычисления состояний насыщенности, эмпирический порядок реакции будет аномально высоким (>10) (рис. 25). Это стимулировало дальнейшее изучение кинетики растворимости биогенных Mg-кальцитов, причем были установлены резкие различия данных в зависимости от процедуры подготовки проб к опытам (рис. 26). При должных мерах предосторожности при промывке проб и их прогревании для снятия натяжений, обусловленных растиранием, были получены хорошо воспроизводимые результаты, в соответствии с которыми вычислялись значения растворимости, составляющие приблизительно одну треть от значений этого параметра, установленных для аналогичных Mg-кальцитов Пламмером и Макензи [696]. На рис. 27 данные о растворимости Mg-кальцитов разных авторов

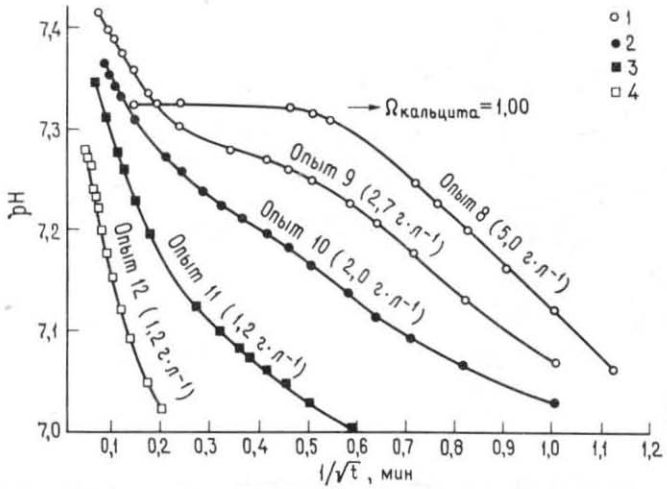


Рис. 26. Зависимость pH от времени в процессе растворения раковины *Tripneustes* (12 мол.% $MgCO_3$) в растворе $CaCl_2$ + $MgCl_2$ с величиной отношения Mg:Ca = 5,0. Эта зависимость резко различна при разных способах подготовки проб к опыту [945]. Способы предварительной обработки проб: *1* — промывка водой; *2* — промывка слабым раствором HCl; *3* — очистка ультразвуком; *4* — очистка ультразвуком и отжиг.

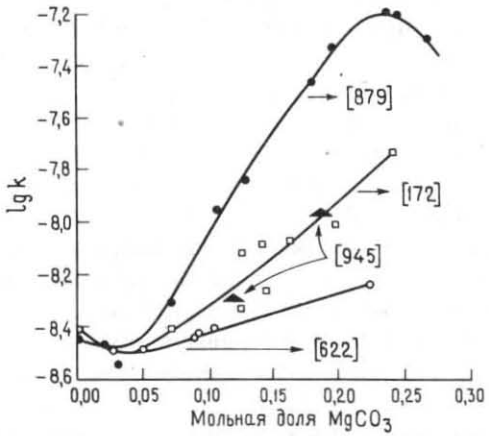


Рис. 27. Зависимость произведения растворимости Mg-кальцита от содержания в нем $MgCO_3$ по данным различных авторов [622]. Цифры в квадратных скобках — источники данных.

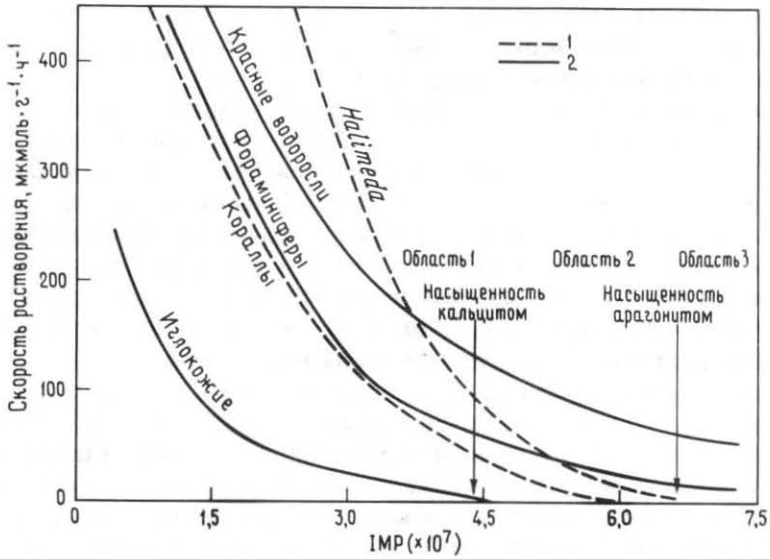


Рис. 28. Главные области различного поведения карбонатов кальция при растворении (зависимость скорости растворения от моляльного произведения ионов (IMP) [941]. *1* — арагонит; *2* — магнезиальный кальцит.

[174, 696, 945] сопоставлены с определениями этого параметра Макки и Морзе [622] с установлением обратимого равновесия в растворах с различной величиной отношения Mg^{2+}/Ca^{2+}. При использовании значений растворимости, установленных Уолтером и Морзе [945], для вычисления состояний насыщения в опытах с растворением Mg-кальцита эмпирический порядок реакции оказался сходным с определенным для синтетических кальцита и арагонита.

Уолтер [941] также установил относительное значение ультраструктуры и минерального состава при растворении биогенных карбонатов. Доминирующая роль минерального состава при растворении проявляется в тех случаях, когда раствор недосыщен относительно одного карбоната и пересыщен в отношении другого. Однако в случае недосыщенности раствора всеми присутствующими карбонатами относительная скорость их растворения определяется преимущественно не степенью неравновесности, а ультраструктурой карбонатов. На рис. 28 эта концепция схематически изображена для частиц биогенных карбонатов одинакового размера. Диаграмма иллюстрирует также трудности предсказания реактивности биогенных карбонатов по каким-либо иным данным, кроме прямых измерений. Установленная гетерогенность некоторых

Mg-кальцитов [987] вносит дополнительные осложнения в интерпретацию процессов растворения и кинетических данных о растворимости биогенных карбонатов.

Влияние кинетики на реакции соосаждения. *Методики экспериментов.* Значительный интерес вызывали реакции соосаждения с карбонатом кальция чужеродных ионов, особенно замещающих кальций в кристаллической структуре. Главное внимание привлекал, естественно, магний. Широкие исследования были проведены по изучению соосаждения стронция как в кальците, так и в арагоните. В последнее время с этой целью изучались также тяжелые металлы. Главная цель всех этих работ заключалась в стремлении оценить условия среды формирования карбонатов.

В исследованиях реакций соосаждения проявилось несколько экспериментальных подходов. До недавнего времени в работах рассматриваемого направления не обращали внимания на такие фундаментальные факторы, как коэффициенты активности ионов в растворе, влияние гетерогенности твердой фазы или кинетика реакций. Ниже упоминаются главные экспериментальные методы в изучении проблемы соосаждения и исследователи, использовавшие их.

1) Наиболее часто использовалось спонтанное осаждение из пересыщенных растворов, содержащих наряду с кальцием инородные ионы (Китано [483]; Китано и Оомори [487]). В таких опытах сильно изменялись величина pH, состояние насыщенности и скорость осаждения, при этом осаждавшиеся твердые фазы были гетерогенными. Контроль получаемой фазы карбоната кальция, как правило, был невозможен.

2) Широко также проводились опыты с добавками чужеродных ионов в растворы при изучении превращения арагонита в кальцит (Кац и др. [465], Кац [464]). Преимущество такого подхода — относительно постоянное состояние насыщенности, что же касается недостатков его, то они более многочисленны. Главные из них заключаются в возможности изучения соосаждения лишь с кальцитом, в гетерогенности осаждаемой твердой фазы, в необходимости повышенной температуры для проведения опытов и отсутствии прямого контроля скорости реакции, которая изменяется по мере осуществления превращения.

3) Исследование процессов соосаждения производилось также методом pH-статирования при постоянных контролируемых степени пересыщенности и скорости реакции. Эта методика допускает, с одной стороны, существенное изменение степени гетерогенности осаждаемой фазы (Лоренс [552]), а с другой — слабые ее вариации (Бернер [67]) или даже полное их отсутствие (Макки и Морзе [623]).

Последнее наблюдается при поддержании условий устойчивого состояния. Достоинство этого метода — возможность достоверной оценки влияния скорости осаждения на реакции соосаждения. Кроме того, в этом случае можно получить на затравках такое количество новообразованной фазы, которое будет достаточным для прямого химического анализа (Бернер [67], Макки и Морзе [623]).

4) Для изучения нарастаний на затравках в условиях, близких к равновесным, мелкие ромбоэдрические кристаллы или облатки помещались в большие количества раствора, сохранявшего практически постоянный состав (Морзе и др. [620], Макки и др., в печати). Состав нарастаний определялся сканирующей оже-спектроскопией с отделением последовательных слоев излучением ионов аргона. Эта методика позволяет непосредственно оценивать скорость роста по толщине нарастаний. Главные недостатки ее — необходимость в дорогом и сложном оборудовании, а также невозможность определения элементов-примесей.

Соосаждение катионов с кальцитом. Лоренс [552] установил сильную зависимость соосаждения тяжелых металлов и стронция от скорости реакции. Охара и Рейд [652] детально обсудили модели соосаждения ионов-примесей при росте кристаллов из раствора. Эти модели свидетельствуют о возможности механизма типа обратной связи между скоростью роста кристалла и включением в него чужеродных примесей. Однако Охара и Рейд отмечали спекулятивный характер обсуждавшихся ими моделей. Совершенно очевидно, что необходимы дополнительные исследования, прежде чем станут ясными механизмы и достоверные модели процессов соосаждения.

Наибольшие разногласия по проблеме реакций соосаждения карбонатов связаны с вхождением магния в кальцит. Бернер [69] обобщил имеющиеся данные по этому вопросу и отметил трудности получения воспроизводимых результатов (табл. 5). Тем не менее с кинетической точки зрения выявились некоторые закономерности, уточненные в дальнейшем представлением о кинетическом контроле распределения Mg^{2+} между раствором и кальцитом [521].

Макки и Морзе [623] отметили, что фактически не было предпринято систематических измерений соосаждения магния с кальцитом при строго контролируемых условиях, в которых эта единственная переменная была бы оценена в широком интервале состояний насыщенности. Эти исследователи установили, что в интервале состояний насыщенности со значением Ω от 3 до 17 в морской воде скорость реакции не влияла на содержание магния в кальците, которое составляло 8 (± 1 стандартное отклонение) мол.% $MgCO_3$.

Таблица 5. Экспериментальное осаждение магнезиального кальцита из морской воды [69]

Особенности методики	Зародыши, подложка кристаллизация	Время осаждения*	Ω_c	$MgCO_3$, мол.%	Источник
pH-Статирование при постоянном Ω (4 опыта)	Реагентный кальцит	10—50 ч	5—7	7—10	[66, 67]
Добавки HCO_3^-, CO_3^{2-} (3 опыта)	Стеклянная пыль	~10 мин	120—180	17—18	[69]
Добавки HCO_3^-, CO_3^{2-}; водно-растворенный экстракт морской травы (2 опыта)	То же	12 ч	170	16—17	[69]
Выпаривание до S = 70‰; добавки HCO_3^-, CO_3^{2-}	" "	~10 мин	~150	22	[68, 69]
Добавки HCO_3^- и CO_3^{2-} — по каплям (0 °C) (9 опытов)	" "	Дни	~50	0—1	[482]
Добавки HCO_3^- и CO_3^{2-} — по каплям (15—17 °C) (8 опытов)	" "	"	~50	8—10	[482]
Добавки HCO_3^- и CO_3^{2-} (0 °C)	" "	Минуты	>200	14	[333]
Добавки CO_2 и осадка из Флоридского залива; затем продувка воздухом (2 опыта) (0 °C)	Низкомагнезиальный кальцит, арагонит, кварц, органическое вещество	~1 сут	?	8	[982]
Добавки CO_2 и осадка из Флоридского залива; затем дегазация диффузией (3 опыта)	То же	3 сут	?	8—10	[69]
Добавки: кальцит, CO_2; затем дегазация диффузией (2 опыта)	Реагентный кальцит	~3 сут	?	9—10	[69]

* За исключением опытов с pH-статированием, «время осаждения» означает не всю продолжительность опыта, а лишь время до первоначального появления белого кальцитового осадка. Почти во всех опытах совместно с Mg-кальцитом осаждались арагонит, гидрокальцит или фатерит. За исключением случаев, указанных в левой колонке, опыты проводились при комнатной температуре.

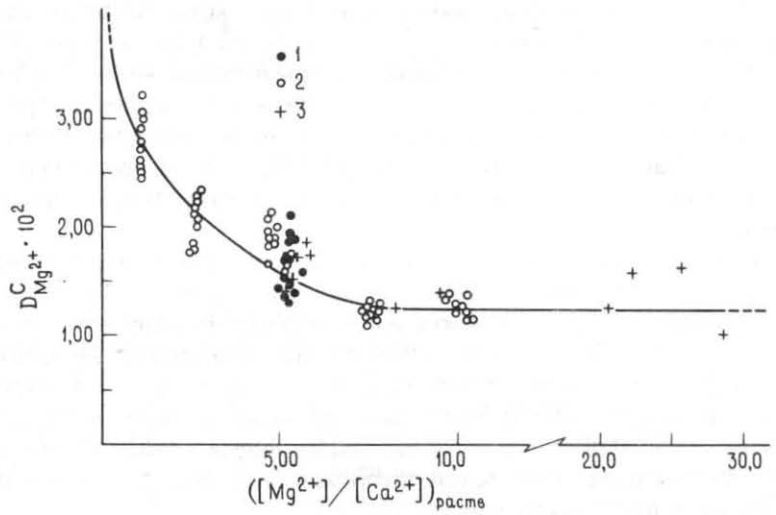


Рис. 29. Зависимость коэффициента распределения магния ($D^C_{Mg^{2+}}$) в кальцитовых нарастаниях из растворов с варьирующим отношением Mg/Ca [623]. Растворы: *1*, *2* — с концентрацией $[Ca^{2+}] = 10{,}28 \cdot 10^{-3}$ моль·кг$^{-1}$ (*1* — природная морская вода, *2* — искусственная); *3* — искусственная морская вода с концентрацией $[Ca^{2+}] = 5{,}14 \cdot 10^{-3}$ моль·кг$^{-1}$.

Последнее значение прекрасно согласуется с более ранними данными Бернера [67], который по сходной методике определил, что из морской воды осаждается кальцит с содержанием 7—10 мол.% $MgCO_3$. Макки и др. (в печати) позднее использовали экспериментальный метод 4 и вырастили из слегка пересыщенной ($\Omega = 1{,}2$) морской воды на затравках Mg-кальциты такого же свойства, какие были получены Макки и Морзе [625]. Таким образом, представляется, что при наиболее интересных с точки зрения природных условий состояниях пересыщенности морской воды скорость роста не влияет на соосаждение магния с кальцитом.

Макки и Морзе [623] установили, что при вариациях отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворе не обнаруживается постоянного коэффициента распределения (рис. 29). Они объяснили это изменениями отношения Mg/Ca на поверхности твердой фазы, которые не были прямо пропорциональны соотношениям этих ионов в растворе, но определялись изотермой адсорбции. Эти соотношения осложнялись обратной реакцией, в результате которой повышенное отношение Mg^{2+}/Ca^{2+} на поверхности кристаллов обусловливало увеличение содержания Mg в кальците. В дальнейшем эта концепция была под-

тверждена также Макки (личное сообщение), который посредством оже-спектроскопии установил, что в морской воде на кристаллах $MgCO_3$ (магнезита) не адсорбируется определимых количеств Ca^{2+}, тогда как на поверхности $CaCO_3$ (кальцита) отношение адсорбированных ионов Mg^{2+}/Ca^{2+} составляло около 1,3. Исходя из позиций $MgCO_3$ и $CaCO_3$ в доломите оказалось возможным предсказать соотношения адсорбированных на поверхности этого минерала ионов.

В заключение отметим, что соосаждение чужеродных ионов с карбонатом кальция в одних случаях явно зависит от скорости осаждения, а в других — такое влияние даже не улавливается. Для уточнения этих соотношений необходимы дальнейшие эксперименты. Вероятно, удастся установить более достоверно и контролирующую коэффициенты распределения важную роль поверхностных явлений. Известные же в настоящее время коэффициенты распределения следует с большой осторожностью использовать применительно к природным карбонатам.

Благодарности

Автор благодарен д-рам Р. А. Бернеру, Л. Н. Пламмеру и Д. Т. Риккарду за замечания по рукописи данной работы. Финансирование исследования осуществлялось Национальным научным фондом по программе химизма морей, ссуда OCE-8241947.

Глава 8

Элементы-примеси и изотопы в осадочных карбонатах

Ян Фейцер

Введение

Карбонатные породы составляют примерно одну шестую глобальной массы осадков [955, 319], а среди них резко преобладают известняки и доломиты. Сидериты, анкериты, родохрозиты, магнезиты и другие более редкие карбонатные минералы и породы в осадочной обстановке проявляются обычно ограниченно, и химический и изотопный состав их изучен недостаточно. Поэтому в настоящем сообщении главное внимание сконцентрировано на химизме и изотопном составе известняков и доломитов, включая их метастабильных предшественников. Таким образом, в дальнейшем обсуждаются преимущественно ромбический арагонит (A) и тригональные доломит (D) и кальцит. Последний по составу обычно подразделяют на низкомагнезиальный (LMC) с содержанием $MgCO_3$ менее 4 мол.% и высокомагнезиальный (HMC) с содержанием $MgCO_3$ 4—30 мол.% при сохранении кальцитовой структуры [173]. Предложены дополнительные градации [594] промежуточных Mg-кальцитов (4—12 мол.% $MgCO_3$) (iHMC) и собственно высокомагнезиальных (12—28 мол.% $MgCO_3$) (hHMC). Карбонатные осадки в основном, хотя и не исключительно, имеют морское происхождение. Поскольку молекулярное отношение Mg/Ca в морской воде составляет 5:1, хемогенный морской осадок $CaCO_3$ должен быть фазой HMC с содержанием ~1,6—7,5% Mg (ср. с [66]; гл. 4 в этом томе) или арагонитом; кристаллизация последнего объясняется так называемым «эффектом порчи магнием», задерживающим осаждение кальцита (ср. с гл. 5 этого тома). Действительно, LMC в морской среде известны преимущественно в скелетах, осажденных внутриклеточно, поскольку некоторые организмы (например, пелагические фораминиферы) задерживают диффузию Mg^{2+} в клетчатке в процессе образования раковин. Вследствие этого мелководные морские карбонатные осадки сложены преимущественно различными смесями

Jan Veizer. Dept. of Geology, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5.

HMC и арагонита, тогда как глубоководные илы представлены LMC. Минеральная природа $CaCO_3$ — главный фактор, определяющий концентрацию элементов-примесей или изотопов, входящих в структуру известковых фаз.

Химический и изотопный состав карбонатных осадков и пород, однако, не просто суммирует химизм слагающих карбонатных минералов. Некарбонатные составные части, например алюмосиликаты, количество которых может достигать 50%, содержат обычно больше элементов-примесей, чем карбонатные минералы. В табл. 1 показано, что только Mg, Ca, Mn, Br, Sr и Y предпочтительно концентрируются в карбонатах, а в глинистых сланцах с наименьшим фактором ($\geqslant 1/2$) концентрируются P, S, Cl и J. За исключением

Таблица 1. Среднее содержание химических элементов в карбонатных и глинистых породах (в млн$^{-1}$) [900]

Элемент	Карбонатные породы		Глинистые породы	
	в целом	глубоководные	Глинистые сланцы	Глубоководные глины
Li	5	5	66	57
Be	0, n	0, n	3	2,6
B	20	55	100	230
F	330	540	740	1 300
Na	400	2 000	9 600	40 000
Mg	47 000	4 000	15 000	21 000
Al	4 200	20 000	80 000	84 000
Si	24 000	32 000	73 000	250 000
P	400	350	700	1 500
S	1 200	1 300	2 400	1 300
Cl	150	21 000	180	21 000
K	2 700	2 900	26 600	25 000
Ca	302 300	312 400	22 100	29 000
Sc	1	2	13	19
Ti	400	770	4 600	4 600
V	20	20	130	120
Cr	11	11	90	90
Mn	1 100	1 000	850	6 700
Fe	3 800	9 000	47 200	65 000
Co	0,1	7	19	74
Ni	20	30	68	225
Cu	4	30	45	250
Zn	20	35	95	165
Ga	4	13	19	20
Ge	0,2	0,2	1,6	2
As	1	1	13	13
Se	0,08	0,17	0,6	0,17

Продолжение табл. 1

Элемент	Карбонатные породы		Глинистые породы	
	в целом	глубоководные	Глинистые сланцы	Глубоководные глины
Br	6,2	70	4	70
Rb	3	10	140	110
Sr	610	2 000	300	180
Y	30	42	26	90
Zr	19	20	160	150
Nb	0,3	4,6	11	14
Mo	0,4	3	2,6	27
Ag	0,0n	0,0n	0,07	0,11
Cd	0,035	0,0n	0,3	0,42
In	0,0n	0,0n	0,1	0,08
Sn	0,n	0,n	6	1,5
Sb	0,2	0,15	1,5	1,0
I	1,2	0,05	2,2	0,05
Cs	0,n	0,4	5	6
Ba	10	190	580	2 300
La	n	10	92	115
Ce	11,5	35	59	345
Pr	1,1	3,3	5,6	33
Nd	4,7	14	24	140
Sm	1,3	3,8	6,4	38
Eu	0,2	0,6	1	6
Gd	1,3	3,8	6,4	38
Tb	0,2	0,6	1	6
Dy	0,9	2,7	4,6	27
Ho	0,3	0,8	1,2	7,5
Er	0,5	1,5	2,5	15
Tm	0,04	0,1	0,2	1,2
Yb	0,5	1,5	2,6	15
Lu	0,2	0,5	0,7	4,5
Hf	0,3	0,41	2,8	4,1
Ta	0,0n	0,0n	0,8	0,n
W	0,6	0,n	0,8	n
Au	0,00n	0,00n	0,00n	0,00n
Hg	0,04	0,0n	0,4	0,n
Tl	0,0n	0,16	1,4	0,8
Pb	9	9	20	30
Th	1,7	n	12	7
U	2,2	0,n	3,7	1,3

Примечание. Дополнительную информацию см. в работе Графа [361].

немногих указанных элементов, валовой химизм осадочных карбонатов контролируется количеством и природой некарбонатных составных частей. Последнее в значительной мере определяется источником вещества и затруднительно для количественных оценок. Поэтому в дальнейшем изложении внимание будет сосредоточено на химизме и изотопном составе карбонатной фракции.

Вхождение элементов-примесей в карбонатные минералы

Второстепенные карбонатные элементы (Mg, Sr) и малые элементы-примеси могут входить в состав карбонатов различным образом [579, 1003]:

1) При замещении иона Ca^{2+} в структуре $CaCO_3$;

2) как изоморфная интерстиционная примесь, располагающаяся между плоскостями структуры;

3) в результате размещения в вакантных позициях решетки, обусловленных дефектами кристаллической структуры;

4) в результате адсорбции, обусловленной остаточными зарядами ионов.

В настоящее время относительно ясен фактор 1, и мы можем количественно оценивать распределение в решетке второстепенных и малых элементов. Остальные три фактора представляются случайными, не поддающимися количественному учету, однако значение их по сравнению с первым невелико.

Вхождение двухвалентных элементов-примесей (Me^{2+}) в кальцит (Cc) может быть выражено реакцией [579]

$$CaCO_{3(Cc)} + Me^{2+}_{(aq)} = MeCO_{3(Cc)} + Ca^{2+}_{(aq)}. \qquad (1)$$

Константа равновесия этой реакции K определяется выражением

$$K = \left[\left(\frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{Me^{2+}}}\right)_{aq}\right] \cdot \left[\left(\frac{a_{MeCO_3}}{a_{CaCO_3}}\right)_{Cc}\right], \qquad (2)$$

где a_i — активность i-го вещества или компонента. Коэффициент распределения D тогда примет вид:

$$D = \left[\left(\frac{X_{MeCO_3}}{X_{CaCO_3}}\right)_{Cc}\right] \div \left[\left(\frac{m_{Me^{2+}}}{m_{Ca^{2+}}}\right)_{aq}\right], \qquad (3)$$

где X_i — мольная доля соответствующих компонентов в кальците, а m_i — *общая* моляльность растворенных веществ. D связан с кон-

стантой равновесия K выражением

$$D = K \cdot \left[\left(\frac{\gamma_{CaCO_3}}{\gamma_{MeCO_3}}\right)_{Cc}\right] \cdot \left[\left(\frac{\bar{\gamma}_{Me^{2+}}}{\bar{\gamma}_{Ca^{2+}}}\right)_{aq}\right], \quad (4)$$

где γ_i — коэффициент активности соответствующего компонента, а $\bar{\gamma}_i$ — *общий* коэффициент активности, учитывающий комплексообразование водных группировок. Уравнение (4) свидетельствует о том, что коэффициент распределения функционально зависит не только от температуры и давления, но также от состава твердой и водной фаз. Уравнение (4) часто записывают в более общей форме:

$$[M_{Me}/M_{Ca}]_s = D[M_{Me}/M_{Ca})_{aq}, \quad (5)$$

где M — мольные концентрации, а индексы s и aq — соответственно твердая (в данном случае кальцит) и водная фазы. Это соотношение справедливо лишь при полном равновесии системы при постоянных температуре и давлении, когда в воде и твердой фазе не проявляется градиентов концентрации Me в процессе осаждения (закон *гомогенного распределения* [357]).

На рис. 1 представлены современные данные об эмпирически установленных коэффициентах распределения. Отметим, что при $D > 1$ концентрация Me в осаждающейся твердой фазе больше, чем в находящемся в равновесии с ней растворе (имеется в виду отношение Me к Ca или Ca + Mg). Противоположные соотношения проявляются при $D < 1$, и в этом случае обеднение твердой фазы элементами-примесями пропорционально отклонению D от единицы. Крупная элементарная ячейка ромбического арагонита благоприятствует вхождению в этот минерал катионов с бóльшими размерами, чем у Ca (Sr, Na, Ba, U), тогда как в относительно небольшую ромбоэдрическую элементарную ячейку кальцита предпочтительно входят относительно мелкие катионы (Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd) (см. гл. 1 и 5 в этом томе).

Для равновесных систем характерно незначительное количество осажденной твердой фазы по сравнению с объемом воды. При отсутствии равновесия состав воды изменяется в процессе осаждения, что фиксируется градиентами концентрации элемента-примеси внутри твердой фазы. Для этого случая приложим закон *гетерогенного распределения* Дурнера — Хоскинса (см. гл. 9 в [357]):

$$\log (M_{Me_o}/M_{Me_f}) = \lambda \log (M_{Ca_o}/M_{Ca_f}), \quad (6)$$

где o и f — индексы начальной и конечной концентраций элемента-примеси и Ca в растворе, а λ — коэффициент распределения.

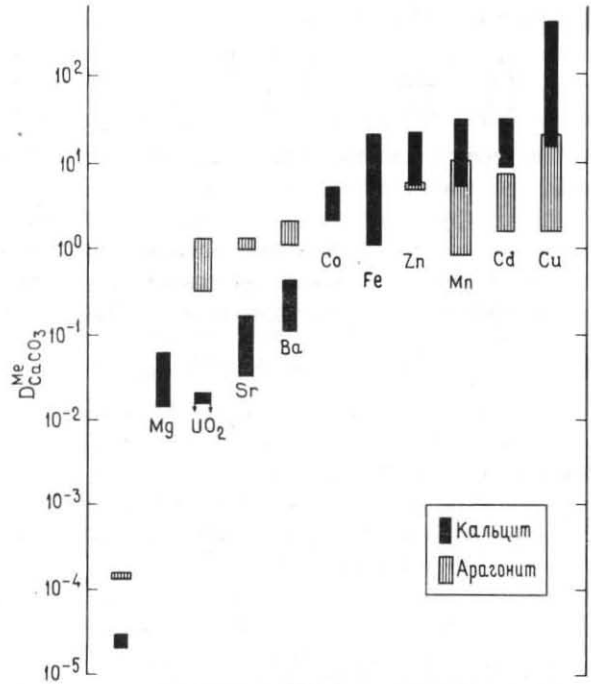


Рис. 1. Коэффициенты распределения D элементов-примесей для кальцита и арагонита [924]. Опубликована также экспериментальная работа [924, табл. 3-1] по содержанию F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{2-}, B и Si в системах $CaCO_3$. Однако по этим данным трудно получить величины D. В общем в арагоните больше, чем в кальците, присутствует Cl, SiO_2, BO_4 и F, тогда как SO_4 более обилен в кальците. Фтор чаще концентрируется в доломите, а не в кальците. Исходя из соображения, что элементы, ионный радиус которых больше, чем у Ca^{2+}, должны соответственно входить в доломит в позиции Ca^{2+}, а элементы с ионным радиусом меньшим, чем у Ca^{2+}, — в позиции Mg^{2+}, Крец [506] предположил следующие отношения равновесных молярных концентраций элементов-примесей в доломите и кальците ($M_{Me(доломит)}/M_{Me(кальцит)}$): Sr 0,43—0,50; Mg 2,32—3,57; Fe 1,18; Mn 1,18—1,27; Zn 4,76; Co 4,76; Cd 0,61; Cu 14,29; Ba 0,50—0,56; Hg 0,50 и Pb 0,50. Исходя из таких соображений равновесные концентрации Na в доломите должны составлять $\leqslant 0{,}50$ от свойственных кальциту.

Показанные на рис. 1 эмпирические коэффициенты распределения относительно неопределенны [20, 521], и точные их значения зависят от таких физико-химических факторов, как температура (например, $D^{Sr}_{кальцита}$ [481]), и от участия катиона в комплексах в водной фазе [854]. Теоретические термодинамические выкладки [854] позволяют полагать, что в общем случае распределение двух элементов-примесей между твердой фазой типа кальцита и водным

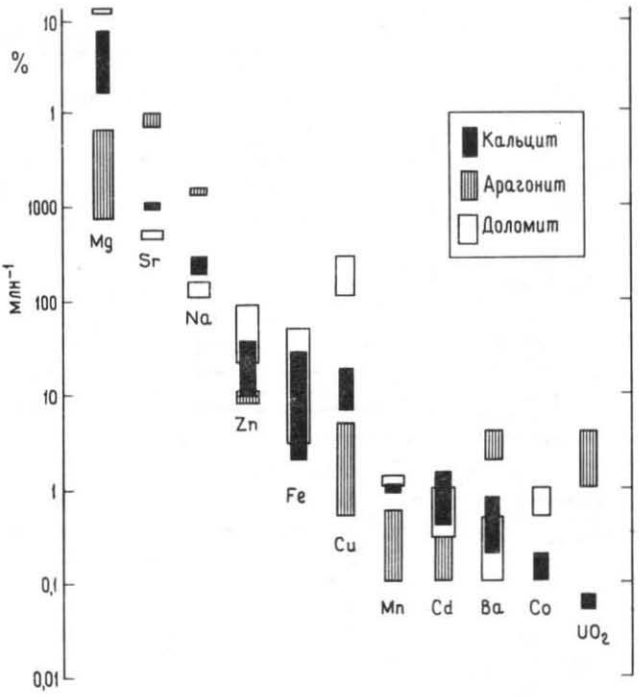


Рис. 2. «Равновесные» концентрации элементов-примесей в морских кальците, арагоните и доломите [924]. Соответственные отношения M_{Me}/M_{Ca} для «средней» морской воды взяты из работы Вейцера [898]. Скорость смешения в верхних 100 м водной толщи океана составляет $\sim 10^1$ лет [121]. Гомогенность распределения элементов-примесей в морской воде определяется соотношением времени пребывания элемента в ней (Fe — 10^2 лет, другие элементы — преимущественно 10^4 — 10^7 лет; [417], гл. 5) со скоростью смешения. При значительном превышении времени пребывания над скоростью смешения распределение гомогенно. Однако для большинства элементов-примесей существуют неопределенности в значениях «равновесных» концентраций, обусловленные в большей мере вариациями коэффициентов распределения, биологическим фракционированием и др., а не изменениями химизма морской воды.

раствором при 25 °С и 1 бар пропорционально разности свободных энергий соответствующих двух ионов в растворе. Важное значение могут иметь также кинетические факторы (см. гл. 7 в этом томе). В частности, увеличение скорости осаждения, видимо, должно смещать кажущуюся величину D к единице [552, 623], а следовательно, к менее заметному фракционированию элемента-примеси. Кроме того, новейшие электронно-микроскопические исследования [726, 382] высокой разрешающей способности показали, что даже кажу-

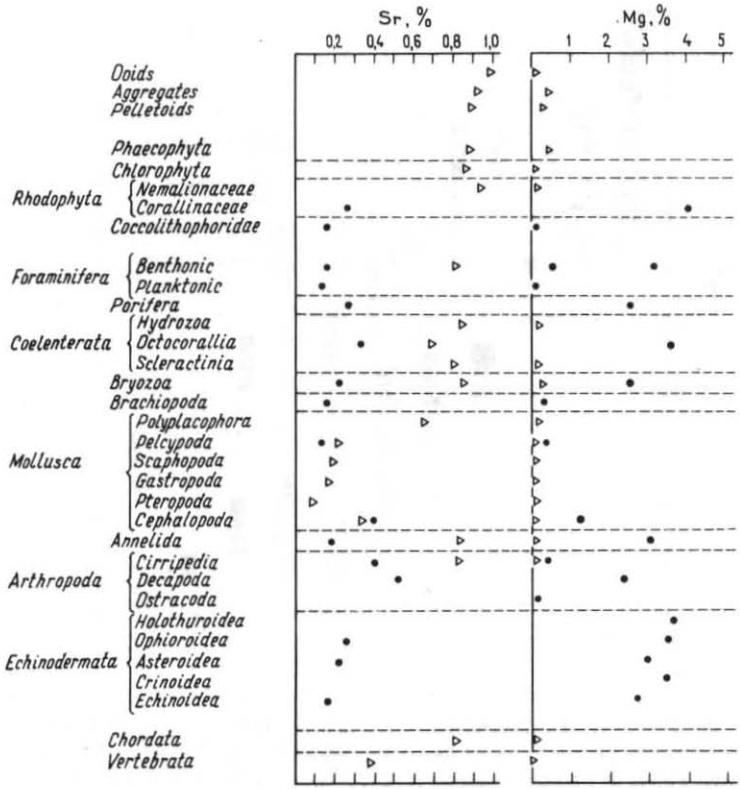


Рис. 3. Средние содержания Sr и Mg в различных составных частях морских карбонатных осадков. Треугольники — арагонит, кружки — кальцит и магнезиальный кальцит. Характерно весьма низкое содержание Sr в арагонитовых моллюсках и Mg — в кальцитовых кокколитофоридах, фораминиферах, брахиоподах и артроподах. «Равновесные» концентрации — см. рис. 2.

щиеся гомогенными карбонатные минералы в действительности представлены сложными сростками дискретных структурных (и химических?) доменов (см. гл. 9 в этом томе). Тем не менее применительно к петрографии карбонатных пород агрегаты таких доменов можно, вероятно, рассматривать как статистически гомогенные объекты.

На рис. 2 изображены «равновесные» концентрации элементов-примесей в морских кальцитах, арагонитах и доломитах, вычисленные с использованием эмпирических коэффициентов распределения, показанных на рис. 1. В отличие от морских пресноводные кальци-

ты вследствие иного состава метеорных (т. е. поверхностных и грунтовых) вод обычно обеднены Mg, Sr, Na, Ba, U и обогащены Zn, Mn, Fe, Co и Cu (подробнее об этом см. в [924]).

Современная садка карбонатов в целом происходит при участии биогенных факторов, действующих как непосредственно (скелетный материал), так и косвенно (изменение условий среды, например pH). Некоторые организмы, особенно примитивные, формируют скелеты в условиях, близких к неорганическому равновесию с окружающей морской водой. При формировании скелетов других организмов соотношения сложнее. Такие процессы *биогенного фракционирования* могут приводить в одних случаях к уменьшению, а в других — к увеличению концентрации элементов-примесей в $CaCO_3$. Так, отмеченное уже внутриклеточное предотвращение диффузии Mg приводит к образованию раковинок фораминифер, сложенных LMC, тогда как нормальной «равновесной» фазой в морской обстановке должен быть HMC. Обеднение стронцием в результате биогенного фракционирования ярко проявляется у моллюсков. Данные о биогенном фракционировании [235, 594] в обобщенном виде представлены на рис. 3.

Вхождение в карбонатные минералы стабильных изотопов кислорода и углерода

В среднем для Земли характерна следующая относительная распространенность изотопов кислорода и углерода [414]: $^{16}O:^{17}O:^{18}O = 99{,}763:0{,}0375:0{,}1905$ и $^{12}C:^{13}C = 98{,}89:1{,}11$. Однако в природных соединениях обычно наблюдаются отклонения от этих средних значений до 0,11%.

По аналогии с распределением элементов-примесей вхождение изотопов кислорода и углерода в карбонатные минералы определяется так называемым *коэффициентом фракционирования* α:

$$R_S = \alpha_{S-W} R_W, \tag{7}$$

где R — величина отношения распространенности изучаемых изотопов ($^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$ и т. д.), S — твердая карбонатная фаза, W — вода (и водные растворы, например углеродных групп). Значения α обычно близки к единице и различаются преимущественно третьим знаком после запятой ($\alpha = 1{,}00X$). Следовательно, различия в изотопных отношениях α_{S-W} лучше выражать в целых единицах промилле (‰):

$$\Delta_{S-W} = [(R_S/R_W) - 1] \cdot 10^3 = (\alpha_{S-W} - 1) \cdot 10^3. \tag{8}$$

Методически, однако, удобнее сравнивать R изучаемого химического компонента со стандартом, для которого R известна, и выражать измеренную разность в виде δ:

$$\delta_S = [(R_S/R_{станд}) - 1] \cdot 10^3. \quad (9)$$

Аналогично δ_W означает разность содержаний изотопа (в ‰) между водой в изучаемом случае и тем же стандартом. Для получения α непосредственно по измеренным значениям δ_S можно пользоваться следующей формулой [414]:

$$\varepsilon_{S-W} \simeq \delta_S - \delta_W \simeq \Delta_{S-W} \simeq 10^3 \ln \alpha_{S-W}. \quad (10)$$

Стандарт изотопного состава кислорода и углерода, используемый при изучении карбонатных пород, — так называемый PDB (*Belemnitella americana* из формации Пиди мелового возраста в Южной Каролине [578]). Изотопный состав воды, а нередко и карбонатов выражают по отношению к SMOW (Standart Mean Ocean Water — Стандарт средней океанической воды [196]). Для перехода от V-SMOW (Венский SMOW) к PDB можно использовать уравнения, предложенные Копленом и др. [192]:

$$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW} = 1{,}03091\ \delta^{18}O_{PDB} + 30{,}91 \quad (11)$$

и

$$\delta^{18}O_{PDB} = 0{,}97002\ \delta^{18}O_{V\text{-}SMOW} - 29{,}98. \quad (12)$$

Теоретически предсказываемый состав карбонатных минералов. Коэффициент равновесного фракционирования изотопов в интервале температур выше свойственных дневной поверхности пропорционален T^{-2} (в К), а при низких температурах — T^{-1} [74]. Зависимость от температуры величин α кислорода в карбонатных минералах можно выразить соотношениями (см. обзор Friedman and O'Neil, 1977):

$$10^3 \ln \alpha_{кальцит-H_2O} = 2{,}78\ (10^6\ T^{-2}) - 2{,}89, \quad (13)$$

$$10^3 \ln \alpha_{SrCO_3-H_2O} = 2{,}69\ (10^6\ T^{-2}) - 3{,}24, \quad (14)$$

$$10^3 \ln \alpha_{BaCO_3-H_2O} = 2{,}57\ (10^6\ T^{-2}) - 4{,}23, \quad (15)$$

$$10^3 \ln \alpha_{доломит-H_2O} = 3{,}20\ (10^6\ T^{-2}) - 1{,}50. \quad (16)$$

Подразумеваемые этими уравнениями соотношения не вполне однозначны, поскольку они выведены путем экстраполяции данных экспериментов при высоких температурах с учетом вариаций химического состава минеральных фаз и ряда других факторов. Это замечание особенно существенно для доломита. На рис. 4 показаны вычисленные значения $\delta^{18}O$ (PDB) кальцита и доломита для интер-

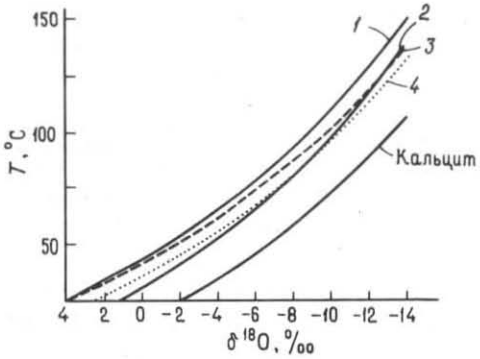


Рис. 4. Зависимость $\delta^{18}O$ (в ‰ PDB) доломита и кальцита от температуры при условии, что $\delta^{18}O$ воды = 0 ‰ (SMOW) [525]. При построении кривых (*1*—*4*) использованы следующие значения $10^3 \ln \alpha_{\text{доломит—}H_2O}$: *1* — $3{,}20(10^6 T^{-2}) - 1{,}50$ [647]; *2* — $2{,}62(10^6 T^{-2}) + 2{,}20$ ([291]; вычислено Гарликом [316]); *3* — $3{,}34(10^6 T^{-2}) - 2{,}94$ [654]; значения $10^3 \ln \alpha_{\text{доломит—кальцит}}$ и $10^3 \ln \alpha_{\text{кальцит—}H_2O}$ равны соответственно *4* — $0{,}45(10^6 T^{-2}) - 0{,}40$ [805] и $2{,}78(10^6 T^{-2}) - 2{,}89$ [655].

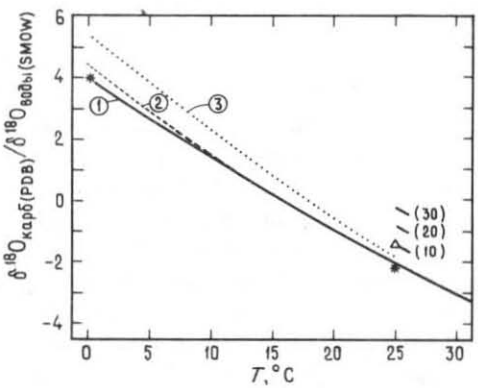


Рис. 5. Фракционирование изотопов кислорода между $CaCO_3$ и водой при температурах седиментации [18]. Фракционирование выражено в виде отношения $\delta^{18}O_{CaCO_3(PDB)}/\delta^{18}O_{воды(SMOW)}$. Отметим, что одинаковые значения в шкалах PDB и SMOW отстоят друг от друга примерно на 30‰. Значение $10^3 \ln \alpha_{\text{кальцит—вода}}$ (сплошная линия) то же, что на рис. 4. Кривые (цифры в кружках): *1* — кальцит—вода при α CO_2—H_2O = 1,0412 [288]; *2* — биогенный кальцит—вода [258]; *3* — арагонит—вода [376]. Звездочки — теоретические значения фракционирования в системе кальцит—вода [100]; треугольник — арагонит, неорганически осажденный при 25 °С [866]; косые черточки — магнезиальный кальцит—вода (цифры в круглых скобках — содержание $MgCO_3$, мол.%).

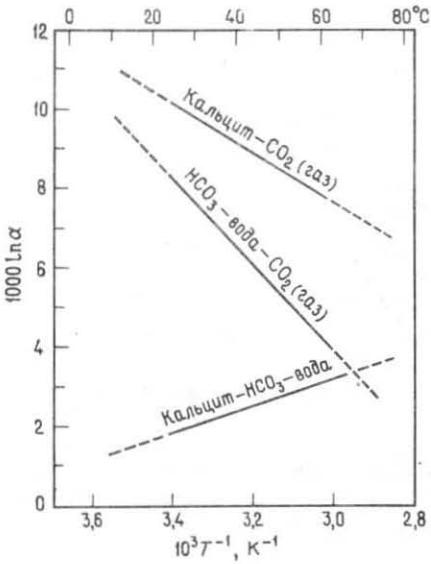


Рис. 6. Температурная зависимость фракционирования изотопов углерода в системе CO_2(газ) — HCO_3(вода) — $CaCO_3$ в присутствии морской воды [614]. Коэффициенты фракционирования [224]:

$10^3 \ln \alpha_1 = 0{,}0063(10^6 T^{-2}) - 0{,}91,$

$10^3 \ln \alpha_2 = 1{,}099(10^6 T^{-2}) - 4{,}54,$

$10^3 \ln \alpha_3 = 0{,}87(10^6 T^{-2}) - 3{,}4,$

$10^3 \ln \alpha_4 = 1{,}194(10^6 T^{-2}) - 3{,}63,$

где $\alpha_1 - \alpha_4$ — коэффициенты фракционирования соответственно между $CO_{2(раств.)}$, HCO_3^-, CO_3^{2-}, кальцитом, с одной стороны, и газом CO_2 [267] — с другой.

вала температур 25—150 °С при условии, что $\delta^{18}O$ (SMOW) равно 0‰. Очевидно, что при комнатной температуре доломит должен быть на 3—6‰ тяжелее сосуществующего с ним кальцита. Однако точное теоретическое значение $\Delta_{доломит-кальцит}$ для каждой отдельной кривой несколько варьирует. В лучше охарактеризованной системе $CaCO_3$—H_2O фракционирование изотопов кислорода определяется минеральной формой $CaCO_3$ и содержанием в ней Mg. По сравнению с кальцитами арагониты и Mg-кальциты предпочтительнее концентрируют более тяжелый изотоп ^{18}O (рис. 5).

В отличие от кислорода равновесное фракционирование изотопов *углерода* менее чувствительно к температуре. На рис. 6 приведены экспериментально установленные температурные зависимости коэффициентов фракционирования изотопов углерода в кальците [224, 256, 614]. Поскольку бикарбонатный ион доминирует в природных водах, $CaCO_3$ должен быть обогащен изотопом ^{13}C на 1—3‰ по сравнению с суммарной растворенной CO_2. Вычисленное значение $10^3 \ln \alpha_{арагонит-кальцит}$ при 25 °С составляет +0,9‰, а экспериментально определенное — +1,8 ± 0,2‰ [758].

Экспериментально установленное при высоких температурах значение $10^3 \ln \alpha_{доломит-кальцит}$ равно 0,18 (10^6 T^{-2}) + 0,17 [805]. Экстраполяция этого соотношения в область низких температур [288] дает для осадочных доломитов значения δ примерно на 2‰

больше, чем у когенетичного кальцита. Голышев и др. [354] для 11 карбонатных минералов привели взаимоисключающие теоретические коэффициенты фракционирования изотопов кислорода и углерода.

Как и в случае элементов-примесей, фракционирование изотопов в природных системах часто не отвечает теоретическому равновесному из-за кинетических явлений. Тернер (1982) установил уменьшение $\Delta^{13}C_{кальцит-HCO_3}$ по мере увеличения скорости осаждения. Вследствие этих и, возможно, иных причин (например, в связи с включением в $CaCO_3$ метаболической CO_2) значения $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$ органогенных карбонатов часто отклоняются от предсказанных в равновесных условиях. Такое *биогенное фракционирование* (или эффект жизнедеятельности) пока не поддается теоретическому рассмотрению и выявляется лишь эмпирическими наблюдениями, представленными схематически на рис. 7.

Вариации изотопного состава в природных водах. В отличие от малых элементов (см. рис. 2) установленные соотношения между температурой и изотопным составом *морской воды* отражены в изотопном составе морских карбонатов. На рис. 8 приведены сводные данные об изотопном составе кислорода морской воды. Вариации $\delta^{18}O$ в водах открытого океана достигают 1,5‰, и следует ожидать больших колебаний этой величины в обстановке замкнутых бассейнов (и в поровых водах). Изменения изотопного состава должны фиксироваться в морских карбонатах. Однако в низкоширотной области, где преимущественно происходит осаждение карбонатов, вариации $\delta^{18}O$ обычно менее значительны, чем на высоких широтах, и положительно коррелируются с балансом испарение/осаждение в данной географической области. В глубинных (и поверхностных субарктических) водах значение $\delta^{18}O$ смещается от $-0{,}5$ к -1‰ (рис. 8) вследствие притока талых ледниковых вод с $\delta^{18}O < -25$‰ (см. ниже, а также [199]). В этих холодных водах не происходит массового карбонатообразования. Следует отметить, однако, что глобальное таяние ледяного покрова должно было бы уменьшить современное значение $\delta^{18}O$ океана в среднем на $-0{,}8$ или даже на $-1{,}3$‰ [773]. Оледенения геологического прошлого могли, следовательно, приводить к вековым изменениям изотопного состава кислорода в древнем океане.

Величина $\delta^{18}O$ *метеорных вод* контролируется преимущественно процессами испарения — конденсации (дистилляция Рэлея), которые в свою очередь связаны с географической широтой и долготой. Эти соотношения детально рассмотрены Крейгом [197] и кратко обсуждаются Гарликом [315] и Хёфсом [414]. На рис. 9 показана

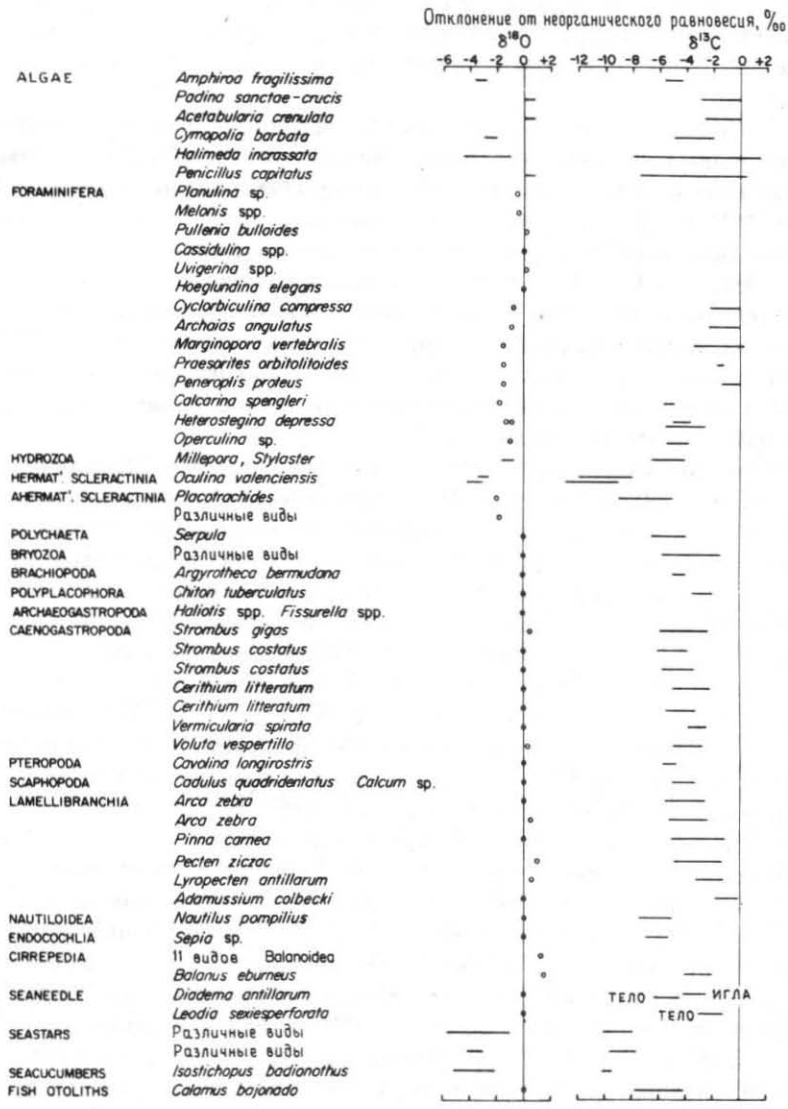


Рис. 7. Отклонения $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$ от равновесных значений, обусловленные жизнедеятельностью организмов ([956], с изменениями; см. также [856]).

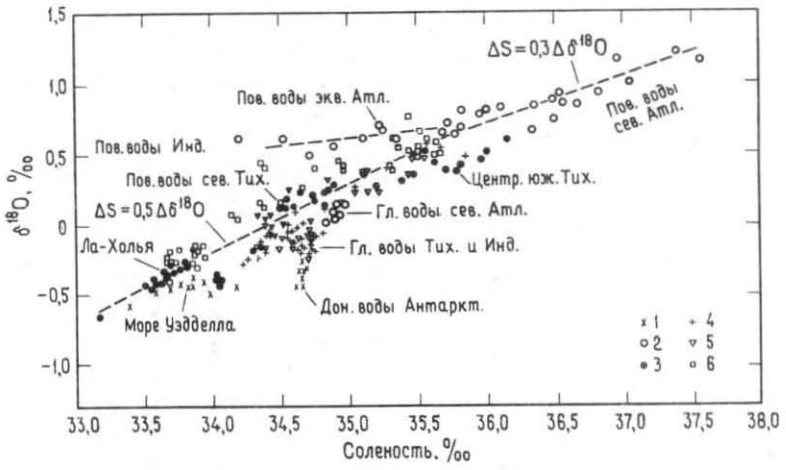


Рис. 8. Зависимость $\delta^{18}O$ океанических вод от их солености ([62], с использованием данных из работ [199, 244]). *1, 2* — Атлантический океан; *3* — Тихий океан; *4* — южная часть Тихого океана; *5, 6* — Индийский океан (*6* — данные Дюплесси). Принятые сокращения: Атл. — Атлантический океан; воды: гл. — глубинные, дон. — донные, пов. — поверхностные; Инд. — Индийский океан; Тих. — Тихий океан.

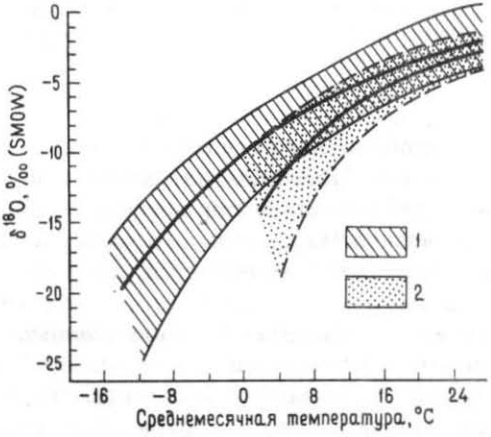


Рис. 9. Зависимость $\delta^{18}O$ в среде седиментации от среднемесячной температуры и, следовательно, от географического положения [18]. Приближенные соотношения между $\delta^{18}O$ и температурой описываются уравнением

$$\delta^{18}O = (0{,}521 \pm 0{,}014)T^{0}C - (49{,}96 \pm 0{,}21)\ [997].$$

1 — морские и островные станции; *2* — континентальные станции.

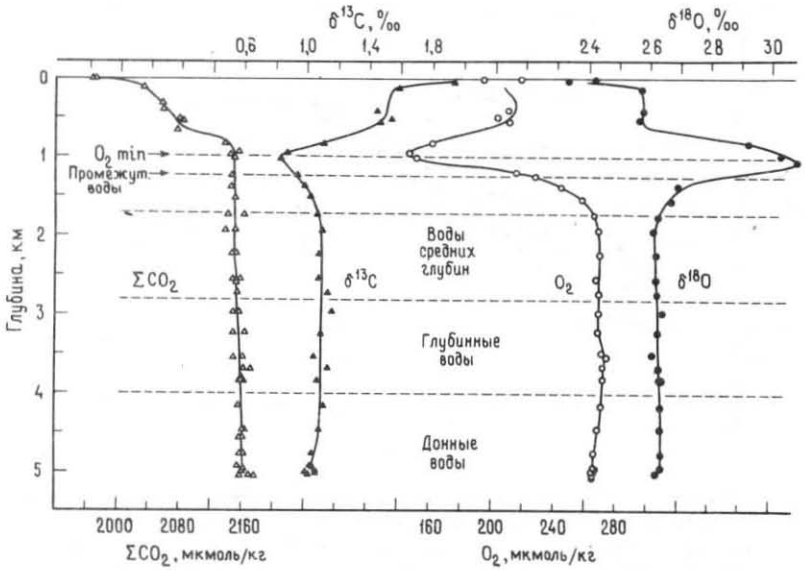


Рис. 10. Зависимость $\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ и $\delta^{18}O$ растворенного кислорода от глубины в северной части Атлантического океана [516]. Отметим совпадение на небольшой глубине минимумов $\delta^{13}C$ и содержания кислорода в целом. Значительное обогащение зоны минимального содержания кислорода изотопом ^{18}O обусловлено предпочтительным поглощением бактериями ^{16}O [514]. Значения $\delta^{18}O$ даны по шкале SMOW, $\delta^{13}C$ — по шкале PDB.

зависимость $\delta^{18}O$ карбонатного осадка от среднемесячной температуры (в среднем за год). Поскольку не только отложение, но и стабилизация карбонатных осадков при диагенезе происходят в теплых областях, значение $\delta^{18}O_{PDB}$ кальцита, находящегося в равновесии с метеорными водами этих областей, должно составлять примерно $-4 \pm 2‰$ [18].

Современное среднее значение $\delta^{13}C$ *суммарного растворенного углерода* в Мировом океане составляет примерно $1 \pm 0{,}5‰$ (PDB), при этом оно несколько завышено в поверхностных и занижено в глубинных водах [513] (рис. 10). Это отрицательное смещение $\delta^{13}C$ связывается с охлаждением и опусканием обогащенных кислородом поверхностных вод высоких широт, образовавших толщу глубинных вод. По мере старения этих вод происходит увеличение концентрации суммарного растворенного углерода и PO_4^{2-} и уменьшение в ней растворенного кислорода. Эти соотношения позволяют предполагать, что общее увеличение суммарного растворенного

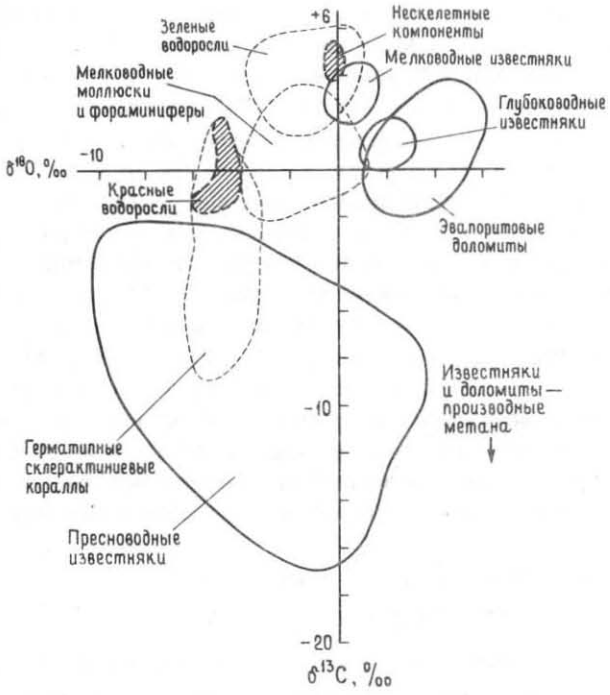


Рис. 11. Распределение величин $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$ в различных типах четвертичных карбонатов [594].

углерода и отрицательное смещение $\delta^{13}C$ в глубинных водах [220, 223] обусловлены окислением не опускающегося в нижние горизонты органического вещества планктонных организмов ($\delta^{13}C = -20 \pm 10‰$; Дегенс [220], Дейнес [223]). Аналогичным образом в вертикальном разрезе приповерхностных карбонатотлагающих вод низких и средних широт проявляются некоторые вариации $\delta^{13}C$. Обычно эта величина колеблется около значения $+2{,}0 \pm 0{,}5‰$, при этом более низкие уровни $\delta^{13}C$ характерны для регионов апвеллинга (например, для районов дивергенции экваториальных течений), а более высокие — для средних широт. Такое распределение отражает баланс между органической продуктивностью, скоростью подъема или опускания вод, привносом или выносом CO_2 и температурой [515].

Величина $\delta^{13}C$ суммарного растворенного углерода в *метеорных водах* определяется взаимодействием следующих факторов

[18]: 1) количеством CO_2, обусловленным деградацией $C_{орг}$ ($\delta^{13}C$ примерно $-25‰$); 2) суммарным количеством CO_2, поступившим в результате растворения карбонатов (приблизительно $+2‰$); 3) долей атмосферной CO_2 (от -6 до $-7‰$), вступающей в равновесие с водой, в связи с чем значение $\delta^{13}C$ суммарного растворенного при этом углерода колеблется от $+1$ до $+2‰$ (рис. 6); 4) масштабом извлечения ^{12}C и превращением его в $C_{орг}$ при фотосинтезе, что приводит к более высокому значению $\delta^{13}C$ в остаточном суммарном растворенном углероде вод резервуара. Комбинацией этих факторов могут быть обусловлены широкие вариации значений $\delta^{13}C$ в метеорных водах — от положительных в водных массах, буферированных карбонатом, до резко отрицательных [832, 133, 580].

Изотопный состав природных карбонатов. В результате взаимодействия рассмотренных факторов — фракционирования, состава и температуры вод, а также биогенного влияния — значения $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$ в карбонатных минералах и породах весьма изменчивы. На рис. 11 показаны характерные пределы этих изменений в природе.

Вхождение радиогенных изотопов в карбонатные минералы

В геологических исследованиях широко применяются следующие радиогенные изотопы: ^{14}C, неравновесные ядра урановой серии и изотопы Sr. Теоретически могут быть использованы также изотопы других элементов, присутствующих в структуре карбонатов (свинца, редкоземельных элементов и т. д.). Однако вследствие ничтожного содержания их в карбонатах (табл. 1) закономерности их распределения находятся пока за пределами разрешающей способности различных методик.

Радиоуглерод. Радиоуглерод, или ^{14}C, непрерывно генерируется под воздействием космического излучения медленных нейтронов по следующей реакции:

$$^{14}N + \text{нейтрон} \rightarrow {}^{14}C + {}^{1}H. \qquad (17)$$

Генерированный ^{14}C распадается, испуская частицу β^- и антинейтрино $\bar{\nu}$:

$$^{14}C \rightarrow {}^{14}N + \beta^- + \bar{\nu} + 156\ \text{МэВ} \qquad (18)$$

(см., например, [542, 710, 711, 267]). Период полураспада составляет 5730 ± 40 лет [334]. Это приводит к стационарному состоянию активности ^{14}C в атмосфере. После растворения атмосферной CO_2 в поверхностных водах радиоуглерод может входить в кальцито-

вые и арагонитовые раковины. С этого момента его содержание в системе обусловлено только радиоактивным распадом и может быть использовано для определения возраста раковины по уравнению

$$t \text{ (годы)} = 19{,}035 \cdot 10^3 \log (A_0/A), \qquad (19)$$

где A_0 и A — соответственно начальная (стационарное состояние) и измеренная активность.

Наиболее достоверная оценка A_0 в растительных или животных тканях, равновесных с атмосферной (гидросферной) $^{14}CO_2$, — это 13,56 ± 0,07 дезинтеграций в минуту на грамм радиоуглерода [462]. Предполагалось также, что величина A_0 в карбонатных образцах должна быть выше атмосферной с фактором 1,05 вследствие фракционирования ^{14}C при осаждении $CaCO_3$. Однако практически величина A_0 в метеорных водах (озера, реки) зависит от соотношения бикарбонатных ионов, образовавшихся за счет атмосферной CO_2 и при растворении древних карбонатов. В последнем случае в связи с большим возрастом этих пород отмечаются только стабильные изотопы углерода («мертвый» С). Следовательно, в водах карбонатных толщ величина A_0 может составлять иногда лишь 50% от атмосферной, и соответственно вычисленный возраст будет аномально завышен [469]. Аналогичным образом занижение A_0 может происходить в море в результате апвеллинга древних глубинных вод с пониженной концентрацией ^{14}C, что соответственно отразится и на изотопном составе карбоната, осаждающегося в раковинах. Поскольку возраст глубинных вод может достигать 10^3 лет, радиоуглеродное датирование современных морских раковин может дать кажущийся возраст в пределах 100 лет [869]. Возраст пелагических карбонатов из самых верхних частей колонок глубоководных осадков обычно оказывается завышенным ($\sim 10^3$ лет) в связи с перемешиванием осадка с более глубокими слоями при биотурбациях [676]. Завышение возраста в этом случае может быть обусловлено также утратой самой верхней части колонки при опробовании. Дополнительные осложнения в радиоуглеродное датирование вносит необходимость введения поправок на природные и антропогенные (ископаемое топливо, ядерные взрывы) вековые вариации активности ^{14}C в атмосфере (рис. 12). Для устранения неопределенностей в оценках A_0 можно использовать раковины известного возраста и, установив по ним эталонное значение A_0 (уравнение (19)), применять его затем при изучении сходных образцов в такой же обстановке. Наконец, дополнительные сложности возникают из-за необходимости введения поправок на фракционирование изотопов в

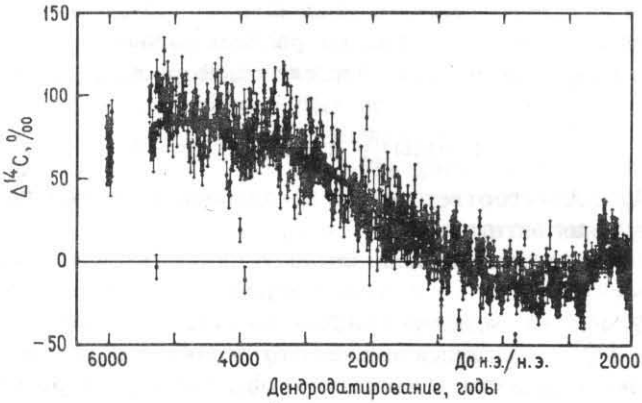


Рис. 12. Зависимость $\Delta^{14}C$ от абсолютного возраста по дендрохронологическим определениям по различным объектам [206]. Кривая тренда длинной периодичности получена посредством полиномной регрессивной зависимости шестого порядка для соотношений логарифмов дендрохронологических определений и логарифмов обычного радиоуглеродного возраста. Часть тренда доиндустриального периода, вероятно, обусловлена исключительно изменениями интенсивности диполя Земли. Понижение тренда в XX столетии связано с сжиганием ископаемого топлива. Сравнительно небольшие периодические вариации относительно главного тренда обусловлены модуляциями гелиомагнетизма.

связи с возможностью перекристаллизации раковин и осаждением вторичного кальцита в пустотах скелетов. Эта методика дает удовлетворительные результаты для некоторых кальцитовых раковин [63, 562, 241, 843], а при благоприятных обстоятельствах — вероятно, и для известковых туфов, лёссов и других карбонатных осадков (подробнее об этом см. в [842]). Современные пределы радиоуглеродного датирования — около 50 000 лет, однако разрабатываемая сейчас методика, по-видимому, позволит увеличить эти пределы на 3—4 периода полураспада [842].

Неравновесные ядра урановой серии. В серии распада ^{238}U—^{206}Pb с промежуточным ^{234}U некоторые радиоактивные изотопы можно использовать для датирования плейстоценовых карбонатов. Этот частный ряд распада следующий:

$$\begin{aligned} &^{238}U \xrightarrow[4{,}5\cdot 10^9\ \text{лет}]{\alpha} {}^{234}Th \xrightarrow[24\ \text{сут}]{\beta^-} {}^{234}Pa \xrightarrow[1{,}2\ \text{мин}]{\beta^-} \\ &^{234}U \xrightarrow[2{,}48\cdot 10^5\ \text{лет}]{\alpha} {}^{230}Th \xrightarrow[7{,}52\cdot 10^4\ \text{лет}]{\alpha} {}^{226}Ra, \end{aligned} \qquad (20)$$

где α и β^- — выделяющиеся при распаде частицы, а цифры под стрелками — периоды полураспада.

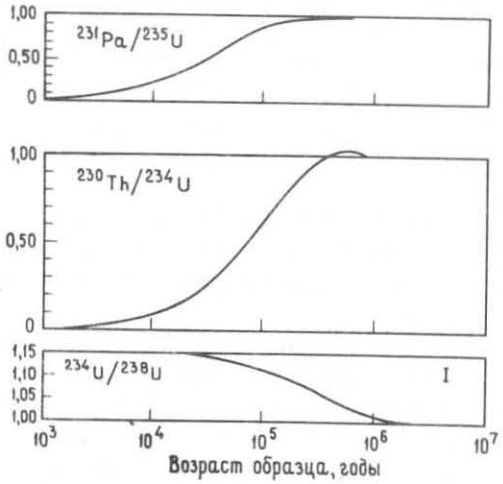


Рис. 13. Временна́я зависимость величин отношений изотопов $^{231}Ra/^{235}U$, $^{230}Th/^{234}U$ и $^{234}U/^{238}U$ в закрытой системе при исходном отношении $^{234}U/^{238}U = 1{,}15$. На нижнем графике справа показана ошибка определения величины отношения $^{234}U/^{238}U$ [899].

Вековое равновесие в некоторой серии радиоактивного распада (без утраты или привноса промежуточных ядер) определяется скоростью наиболее долгоживущего изотопа, в данном случае ^{238}U. Следовательно, по прошествии определенного времени активности ^{234}U и ^{238}U должны уравняться ($^{234}U_A = {}^{238}U_A$) [517, 267, 899]. Однако из-за предпочтительного перехода ^{234}U в поверхностные воды в последних возникает избыток $^{234}U_A$ относительно $^{238}U_A$ [179]. В метеорных водах величина этого отношения изменчива, но весьма постоянна ($^{234}U_A/^{238}U_A = 1{,}14 \pm 0{,}03$) в морской воде [336]. В структуре карбонатных минералов, особенно арагонита, урана содержится несколько частей на миллион (рис. 2 в [857]), включая разные его изотопы. В отличие от углерода и кислорода изотопы урана при этом не фракционируются. Избыточный $^{234}U_A$, поступивший из буферирующей водной массы в карбонаты, распадается с достижением в конечном счете векового равновесия ($^{234}U_A/^{238}U_A = 1$) (рис. 13). Оставшийся в данный момент избыток $^{234}U_A$ фиксирует возраст карбонатного минерала в соответствии с уравнением

$$(^{234}U_A/^{238}U_A)_{совр} = 1 + [(^{234}U_A/^{238}U_A)_{исх} - 1] \times \times \exp[-2{,}794 \cdot 10^{-6} t]. \quad (21)$$

Исходная активность в образцах морского происхождения принимается равной 1,15. Для пресноводных образцов нужны иные предположения, например по аналогии с современными водами в той же геологической ситуации. Эта методика с успехом применялась при радиологическом датировании арагонита [921] и некоторых пещерных карбонатов [875, 396] в пределах временно́го интервала 10^4—10^5 лет, однако в целом она затруднительна для использования в связи с неясностью величины исходного отношения $^{234}U/^{238}U$ из-за возможного перераспределения $CaCO_3$ после отложения и включения урана, источником которого был обломочный матрикс осадков [517].

Существует также методика [120, 517], основанная на распаде всего ^{234}U (включая вековой равновесный и избыточный) в ^{230}Th (уравнение (20)). В морской воде присутствует около 3 млрд$^{-1}$ относительно однородно распределенного U и практически отсутствует нерастворимый Th. Следовательно, в свежеосажденном $CaCO_3$ практически нет дочернего продукта распада ^{230}Th. Накопление ^{230}Th, таким образом, обусловлено распадом его материнского изотопа ^{234}U, за исключением количества ^{230}Th, распавшегося с образованием ^{226}Ra (уравнение (20)) (рис. 13). Соотношения изотопов, наблюдающиеся в данный момент, связаны с возрастом (t) следующим образом:

$$\begin{aligned}(^{230}Th_A/^{238}U_A)_{совр} &= \{1 - \exp[-9{,}217\cdot10^{-6}t]\} + \\ &+ 1{,}435\cdot\{(^{234}U_{A\,исх}/^{238}U_{A\,совр}) - 1\}\times \\ &\times\{\exp[-2{,}794\cdot10^{-6}t] - \exp[-9{,}217\cdot10^{-6}t]\}.\end{aligned} \qquad (22)$$

Эффективность этой методики ограничена $<350\,000$ лет. Хорошие результаты и в этом случае были получены по плейстоценовым кораллам и некоторым оолитам [126, 590, 517, 57], а также по пещерным отложениям [398, 26, 548]. Для других окаменелостей, например моллюсков, методика дает ошибочные данные в связи с возможностью захвата U и Th после отложения и загрязнения торием, присутствующим в обломочных частицах [858].

Сходная методика основана на распаде ^{235}U через короткоживущие промежуточные изотопы до ^{231}Ra (рис. 13) [517]:

$$^{235}U \xrightarrow[7{,}1\cdot10^8\text{ лет}]{\alpha} {}^{231}Th \xrightarrow[25{,}6\text{ ч}]{\beta^-} {}^{231}Ra. \qquad (23)$$

Как и в методике с использованием ^{230}Th, осадившийся $CaCO_3$ теоретически не содержит Th и Ra (оба элемента нерастворимы в

воде), и поэтому соотношение со временем приобретает вид

$$(^{231}Ra_A/^{235}U_A)_{совр} = (^{231}Ra_A/0{,}046\ ^{238}U_A)_{совр} = \\ = 1 - \exp\,[-2{,}134\cdot 10^{-5}t]. \quad (24)$$

Этот способ по сравнению с методикой ^{230}Th имеет еще большие ограничения: с его помощью можно определить возраст менее чем 150 000 лет.

В общем определения, полученные одним каким-либо способом, недостаточно надежно интерпретируются. Однако, опираясь на отклонения от равновесий в серии распада урана, установленные несколькими методами, и при соответствии этих определений стратиграфии мы можем получить удовлетворительные данные [398]. В частности, такая комбинированная методика применялась при радиологическом датировании травертинов и известковых туфов [797].

Изотопы стронция. Изотопы Sr входят как в хемо-, так и в биогенные карбонатные минералы без какого-либо фракционирования. Соответственно в современных морских карбонатах фиксируется относительно однородное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в морской воде (0,709) [268]. Напротив, в метеорных водах и отложившихся из них карбонатах величина отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ колеблется в пределах 0,706—0,714 и в среднем составляет 0,711 [115, 937]. Относительно высокая радиогенность метеорных вод объясняется тем, что на континенте для выветривания доступны большие объемы некарбонатных пород с повышенным содержанием Pb, за счет которого образуются заметные количества ^{87}Sr, после β-распада превращающегося в ^{87}Rb [268].

Переосаждение элементов-примесей при диагенезе

Карбонаты первичной морской ассоциации — арагонит и кальцит (низко- и высокомагнезиальный), образующие каркас скелетов и цемент в новообразованных осадках, превращаются в процессе диа- и эпигенеза в стабильный низкомагнезиальный кальцит (dLMC) или доломит с участием растворения и переосаждения в водных растворах (см. гл. 6, 8, 9 в [52] и [68]). Этот процесс может осуществляться при участии вод как метеорного, так и морского происхождения. Первые характерны для толщ мелководных морских осадков, а вторые — для глубоководных морских карбонатов и, вероятно, для шельфовых осадков в непрерывно проседающих бассейнах. На ступени растворения — переосаждения все главные и малые элементы, а также изотопы, входящие в состав арагонита и

высокомагнезиального кальцита (HMC) (в меньшей мере LMC), смешиваются с элементами, присутствующими в поровых водах. Следовательно, в новообразованном диагенетическом dLMC элементы-примеси находятся в перераспределенном состоянии. Исчерпывающее обсуждение процессов трансформации, обосновывающие факты и прикладное их значение приводятся в работах Фейцера [924] и Лэнда [525], к которым читатель и отсылается. В общем степень перераспределения зависит от следующих факторов:

а) от различия химического (особенно M_{Me}/M_{Ca}) или изотопного ($^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$, $^{87}Sr/^{86}Sr$) состава морской воды и поровых вод в процессе диа- и эпигенеза;

б) от отклонения коэффициента распределения D или фракционирования от единицы;

в) от соотношения растворов (элементов, изотопов), возникших при растворении твердых фаз и поступивших извне в поровые воды. Этот фактор обычно называют отношением вода/порода. Фейцер [924] по соображениям, приведенным ниже, ограничивает использование этого термина изотопными соотношениями кислорода и вводит понятие *индекс растворения* SI для элементов-примесей и углерода. Значение этого индекса, равное 100, указывает на поступление конкретного катиона (или углерода) полностью из воды, а в случае SI = 0 катион поступил целиком из растворившейся твердой фазы. (Это определение в работе Фейцера [924, с. 3—31] было обратным, что обусловлено опечаткой.) Таким образом, высокие SI отвечают высоким значениям отношений вода/порода или открытой диагенетической системе (ср. с [481]), и наоборот.

При прочих равных условиях перераспределение элементов-примесей в новообразованных фазах, dLMC и доломите, определяется главным образом наибольшими значениями различий в составе вод, отклонений D или α от единицы, а также SI. К счастью, все эти факторы ведут к смещению содержания элементов-примесей в одном направлении, и общее смещение — результат их комбинированного проявления. На рис. 14 показаны направления и величины таких смещений.

В природе стабилизация минералов осуществляется обычно в дискретной микрообстановке. Химический состав воды в таких условиях буферируется растворяющейся фазой и поэтому отличается от валового состава воды (SI < 100). Вследствие резкой локализации явлений растворения—переосаждения в диагенетически стабилизированных карбонатных породах повсеместно сохраняются первичные структуры и химические градиенты как между отдельными составными частями (окаменелостями, цементами и т. д.), так и

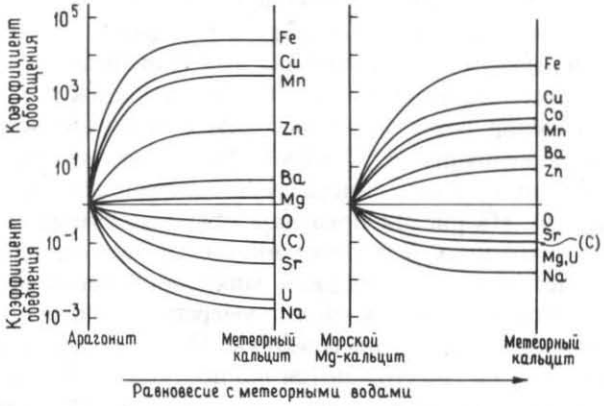


Рис. 14. Перераспределение при диагенезе элементов-примесей, а также изотопов кислорода и углерода между морским арагонитом, HMC и сменяющим их стабильным dLMC. На правой диаграмме эти соотношения приближенно показаны для открытых систем (SI = 100) с участием «средней» метеорной (речной) воды [898, 569]. Отрицательное смещение изотопов O и C (последнее не обязательно отрицательное) составляет около $-4 \pm 2\%$ (подробнее об этом см. в [924]). Отметим, что общее уменьшение элементов-примесей в dLMC обусловлено как $D < 1$, так и низкой величиной M_{Me}/M_{Ca} в метеорных водах. У элементов, обогащающих dLMC, проявляются противоположные соотношения с этими показателями.

внутри их. Следует, однако, отдавать себе отчет в том, что такие же соотношения микрообстановок могут быть обусловлены разной степенью их открытости (SI) для каждого элемента-примеси [691]. Рассмотрим, например, случай, когда метеорная вода насыщена относительно кальцита. Отношение растворенных его компонентов по отношению к H_2O в этой системе составляет $\sim 1{:}10^4$, и, следовательно, в общем количестве кислорода доминируют атомы, входящие в воду. По этой причине отношение изотопов кислорода в фазе-предшественнике может отчасти зафиксироваться в конечной фазе лишь при быстром растворении—переосаждении (в течение минут — нескольких часов). В такие краткие периоды «породный» кислород в диссоциированной HCO_3^{1-} может не успеть полностью вступить в обменную реакцию с кислородом воды до переосаждения dLMC [924]. Катионы Ca, Mg, C и малые элементы обычно поступают из растворяющейся твердой фазы. Соответственно величина отношения M_{Me}/M_{Ca} в воде не может резко отличаться от существовавшей в твердой фазе. При осаждении dLMC (или доломита) эти диагенетические фазы будут включать малые элементы в соответствии с теорией распределения, обсуждавшейся в начале этой

главы. Элементы-примеси с величиной D или α, близкой к единице (например, $^{13}C/^{12}C$, $^{87}Sr/^{86}Sr$), могут практически без изменений переходить из фазы-предшественника в конечную фазу, обусловливая не очень высокое значение SI. В противоположном конце этого спектра значений даже при невысоком отношении вода/порода (и SI) системы величины $\delta^{18}O$ dLMC будут преимущественно отражать зависимость α от температуры и изотопный состав $^{18}O/^{16}O$ в воде (рис. 15). На рис. 14 показаны обычные смещения элементов-примесей, у которых D в большинстве случаев не равно единице. Тем не менее вследствие наличия микрообстановок при диагенезе, обусловливающих невысокие или умеренные значения SI, общие смещения преимущественно невелики. Поэтому первичные химические градиенты не уничтожаются полностью, хотя суммарные концентрации элементов-примесей уменьшаются или увеличиваются (рис. 16). Соответственно по вариациям химического и изотопного составов обычно распознаются специфические фации и составные части карбонатных пород (рис. 17).

После того как метастабильная ассоциация превращается в dLMC (или доломит) и остаточное поровое пространство становится замкнутым, порода ведет себя преимущественно как закрытая система. В отличие от расхожих представлений концепция непрерывной перекристаллизации карбонатов во времени несовместима с сохранностью тонких внутренних структур и особенностей изотопного состава в пределах фанерозоя и более длительного периода времени. Открытые системы и многократная перекристаллизация карбонатов действительно иногда реализуются, но они представляют скорее исключение, а не правило.

Отражение эволюции Земли в составе древних карбонатов

Знание факторов, контролирующих вхождение элементов-примесей в карбонатные минералы и породы, а также законов их переосаждения при диа- и эпигенезе позволяет использовать древние карбонаты для реконструкции эволюции внешних сфер Земли. Такой подход в свою очередь способствует лучшему пониманию наблюдающихся вариаций химического и изотопного составов карбонатов в геологическом аспекте.

Палеотермометрия по изотопам кислорода. Начало приложения геохимии стабильных изотопов к геологическим проблемам было положено предложением [910] определять палеотемпературы меловых океанов по изотопному составу кислорода в LMC белемнитов

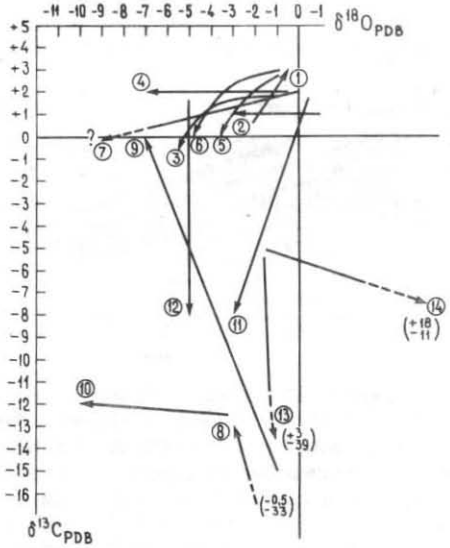


Рис. 15. Схема изменений изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных осадках при различных процессах диа- и эпигенеза ([424], в которой приведены также ссылки на первичные источники). Вероятно, все процессы осуществляются во времени, но не обязательно с одинаковой скоростью. Цифрами при трендах обозначены следующие объекты и процессы:

1 — увеличение содержания тяжелых изотопов углерода и кислорода в морском голоценовом цементе по сравнению с осадком в целом.

Тренды, отражающие смещение величин $\delta^{13}C$, присущих морским осадкам, в сторону величин, свойственных древним известнякам:

2 — увеличение глубины погребения нанопланктонных известковых илов; *3* — усиление диагенетических изменений в мелах эпиконтинентальных осадков мелового возраста; 4 — увеличение доли спаритового кальцитового цемента в известняках толщи триасовых кровельных сланцев; 5 — то же, но в другом районе; 6 — последовательность возрастных генераций цемента в известняках толщи кровельных сланцев; 7 — неоморфическое преобразование морского литифицированного микрита карбонового возраста в микроспарит.

Тренды в конкрециях:

8 — вариации от центра к периферии в типичной конкреции мелового возраста с характеристичным легким изотопом углерода; 9 — вариации в юрских септариях от ранней стадии образования конкреции до выполнения полостей, возникших при ее уплотнении; 10 — вариации от центра к периферии в меловой конкреции при постоянстве величины $\delta^{13}C$.

Тренды, связанные со смещением $\delta^{13}C$ в сторону более низких значений:

11 — плейстоценовые известняки и вторичные кальциты на Бермудских островах; 12 — спаритизация пеллетовых известняков.

Тренды в карбонатных цементах, ассоциирующихся с углеводородами, выполняющими трещины:

13 — с включениями в цементы окисленного органического углерода (Цемент-Филд, Оклахома); 14 — с резким испарением грунтовых вод, обусловливающим обогащение ^{18}O (Лайонс, Колорадо).

Отметим, что «нормальные» тренды диагенетических изменений при участии фреатических вод (т. е. залегающих ниже зеркала грунтовых вод) характеризуются небольшими смещениями $\delta^{13}C$ и заметными отрицательными смещениями $\delta^{18}O$. Диагенез при участии вадозовых вод (т. е. залегающих выше зеркала грунтовых вод) обычно приводит к значительному отрицательному смещению $\delta^{13}C$ [10].

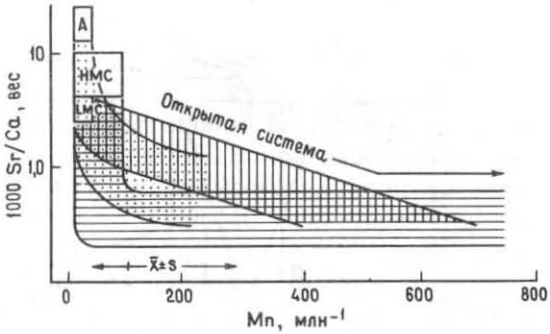


Рис. 16. Схематические тренды вариаций малых элементов при диагенетических изменениях арагонита, HMC и LMC с образованием более стабильных фаз при участии метеорных вод [111]. Использованы величины $\bar{X} \pm S$ (геометрические средние и стандартные отклонения), полученные по литературным данным для приблизительно 2100 образцов карбонатов разного возраста из различных фаций и районов. В поле «открытая система» не наблюдается различий между химическим составом окаменелостей, с одной стороны, и связующей массой (матриксом) и цементом выполнения (SI = 100) — с другой. Отметим отрицательную корреляцию Sr и Mn по мере усиления диагенетических изменений (ср. с рис. 14) и частичную сохранность различий содержания Sr при малых и умеренных величинах SI (левый угол диаграммы).

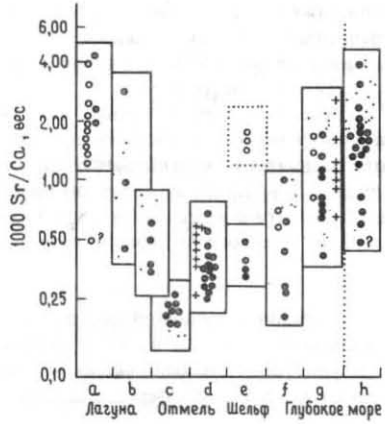


Рис. 17. Распределение стронция (1000 Sr/Ca при n ≈ 800) по карбонатным фациям ([926], дополнительные данные см. в работе [922]): *a* — известняки из толщ с тенденцией к засолонению; *b* — раннедиагенетические доломиты; *c* — позднедиагенетические доломиты; *d* — рифовые, рифово-обломочные и близкие к ним известняки; *e* — внерифовые органогенно-обломочные известняки в серии фаций от литоральной до неретической; *f* — известняки в серии фаций от мелководных до умеренно батиальных; *g* — известняки в серии фаций от умеренно до резко батиальных (абиссальных?); *h* — темноцветные известняки (отчасти с эвксиническими тенденциями) безотносительно к обстановке седиментации. Темные кружки — средние значения отдельных выборок данного типа, светлые кружки — отдельные выборки колонки (*h*), но с уточнением обстановки отложения карбонатов, крестики — данные для Восточных Альп [278]. 1000 Sr/Ca = 1 соответствует содержанию Sr в кальците, равному 400 млн$^{-1}$.

[578, 258]. Как уже отмечалось (см. рис. 4), зависимость $\alpha_{\text{кальцит}-H_2O}$ от температуры может быть выражена соотношением $10^3 \ln \alpha = 2{,}78(10^6 T^{-2}) - 2{,}89$, а температура окружающей воды вычисляется по следующим уравнениям [198, 258, 376]:

$$t(°C)_{\text{кальцита}} = 16{,}9 - 4{,}2(\delta_c - \delta_w) + 0{,}13(\delta_c - \delta_w)^2 \qquad (25)$$

и

$$t(°C)_{\text{арагонита}} = 19{,}00 - 3{,}52(\delta_c - \delta_w) + 0{,}03(\delta_c - \delta_w)^2 \qquad (26)$$

где δ_c — величина $\delta^{18}O$ компонента CO_2, генерированного из карбоната в результате реакции с H_3PO_4 при 25 °С (PDB), а δ_w — величина ^{18}O двуокиси углерода, равновесной с водой при 25 °С (SMOW). Достоверные расчеты палеотемпературы по изотопам кислорода возможны при соблюдении следующих условий: 1) должна быть известна величина $\delta^{18}O$ воды; 2) в изучаемой фазе $CaCO_3$ не должно проявляться фракционирования изотопов, обусловленного жизнедеятельностью биоса; 3) величина $\delta^{18}O$ $CaCO_3$ не должна видоизменяться после отложения. В первом приближении обычно допускается, что величина $\delta^{18}O$ океанов в прошлом была такой же, как в настоящее время (или в течение современного неледникового периода), и, следовательно, измеренная величина $\delta^{18}O$ представляет функцию только от температуры. Как будет показано далее, это допущение не вполне корректно, и существуют трудности в количественных оценках. Таким образом, палеотемпературные интерпретации не столь легко достижимы, как предполагалось вначале.

Послетриасовая палеоокеанография. Послетриасовые осадочные отложения, особенно морские, представлены последовательностью осадков с детально изученными временными соотношениями при обилии сложенных низкомагнезиальным кальцитом (LMC) скелетов, например фораминифер и кокколитов. Поскольку LMC таких скелетов сравнительно устойчив по отношению к диагенетическим изменениям, в нем могут сохраняться первичные элементы-примеси и изотопный состав, непосредственно отражающие условия окружающей среды.

Наиболее известное применение этой методики — выявление вариаций $\delta^{18}O$ в четвертичных планктонных фораминиферах [254, 255, 800, 981]. Зарегистрированное распределение данного параметра во времени (рис. 18) отражает ледниковые и межледниковые периоды и может быть использовано, например, при стратиграфических корреляциях. Однако использование этих данных непосредственно для определения температуры поверхностных вод океанов в прошлом осложняется тем, что в межледниковые периоды проис-

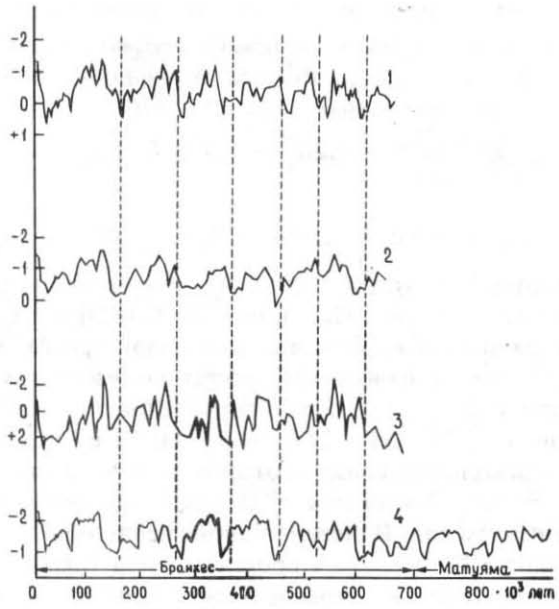


Рис. 18. Вариации во времени изотопного состава кислорода в панцирях фораминифер в колонках донных морских осадков разных регионов [650]: *1* — Карибское море (колонка P 6304-9, по Эмилиани); *2* — Индийский океан (колонка MD 73-04, по Би и Дюплесси); *3* — Средиземное море (колонка KS-09, по Ците и др.); *4* — Тихий океан (колонка V 28-238, по Шеклтону и Опдайку).

ходило также таяние континентальных ледников, вода которых имела $\delta^{18}O$ менее $-25‰$ [207, 456]. Сдвиг $\delta^{18}O$ воды в сторону более низких значений, следовательно, обусловливался одновременно как повышением температуры, так и поступлением в океаны талых вод, обедненных ^{18}O. В настоящее время оценка относительного значения этих двух факторов весьма противоречива, однако большинство исследователей считают более важным вклад второго из них.

Циркуляция океанических вод в четвертичное время определяется опусканием на глубину холодных плотных вод на относительно высоких широтах и перетеканием их к низким широтам (см. рис. 10). В предледниковые периоды воды высоких широт (и соответственно глубинные воды) должны быть теплее. Действительно, в работе Савина [772] показано, что как планктонные, так и бентосные фораминиферы (отвечающие соответственно приповерхностным и глубинным водам) фиксируют на средних широтах

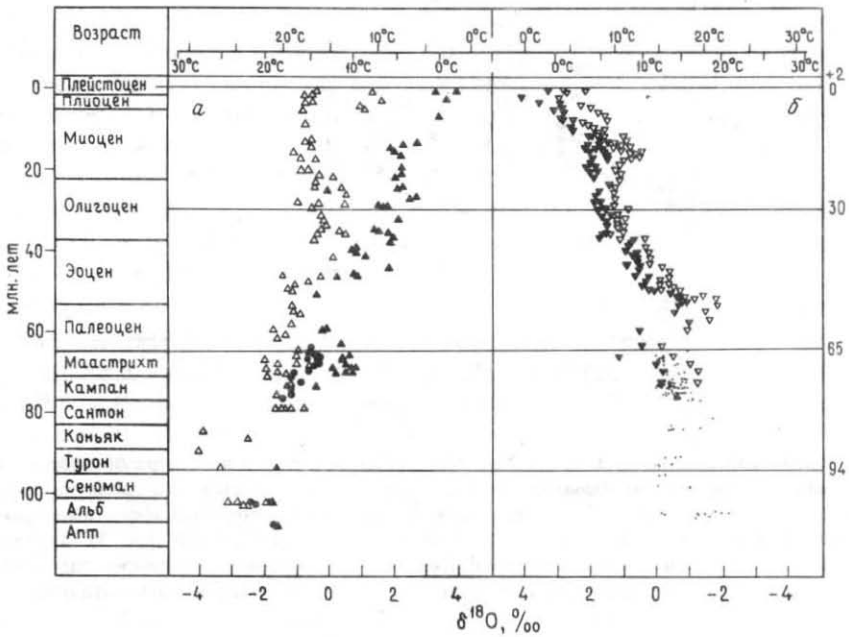


Рис. 19. Вариации изотопного состава планктонных и бентосных фораминифер в геологическом времени и предполагаемые по изотопному составу палеотемпературы [18]. Данные для низкоширотной части Тихого океана заимствованы у Дугласа, Савина и Стегли, для субарктической его части — у Шеклтона и Кеннета [773], для белемнитов — у Лоуэнстама и Эпстейна [555]. *а* — данные для центральной части Тихого океана, станции дражного опробования 44, 47, 49, 50, 56, 167, 171, 306, 308, 310; *б* — данные по умеренным широтам этапа исследований 29 в южной части Тихого океана и этапа 3 в южной части Атлантики. Белемниты (показаны точками) — из отложений северо-западной части Европы. Отметим зависимость $\delta^{18}O$ от объема ледников и наличие двух шкал температур — современной (верхняя) и доледниковой (нижняя), охватывающей период от предмиоценового до верхнемиоценового времени. По мнению Киллингли [476], приведенные соотношения могут отчасти отражать увеличение с возрастом степени перекристаллизации. Треугольники — фораминиферы (светлые — планктонные, темные — бентосные), кружки (на рис. *а*) — нанопланктон.

охлаждение от мезозоя к четвертичному времени (рис. 19). При этом на низких широтах такое охлаждение проявляется лишь для глубинных вод, тогда как поверхностные температуры оставались относительно стабильными [62].

Отмеченные выше особенности циркуляции вод океана приводили и к более отрицательным величинам $\delta^{13}C$ суммарной CO_2 в глубинных водах по сравнению с поверхностными (см. рис. 10). Это

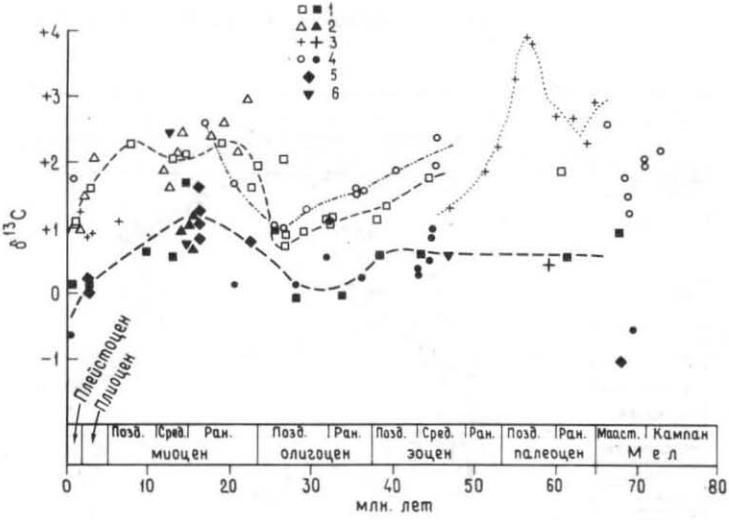


Рис. 20. Вариации $\delta^{13}C$ в третичных планктонных и бентосных фораминиферах по данным дражного опробования донных осадков [773]. Заметим, что различия величин $\delta^{13}C$ планктонных и бентосных форм отчасти контролируются эффектами фракционирования, обусловленными жизнедеятельностью организмов (рис. 3). Темные значки — бентосные фораминиферы, светлые — планктонные. Станции опробования: *1* — 167; *2* — 55; *3* — 47; *4* — 44 и 171; *5* — 15, 20—22; *6* — по Элтанину.

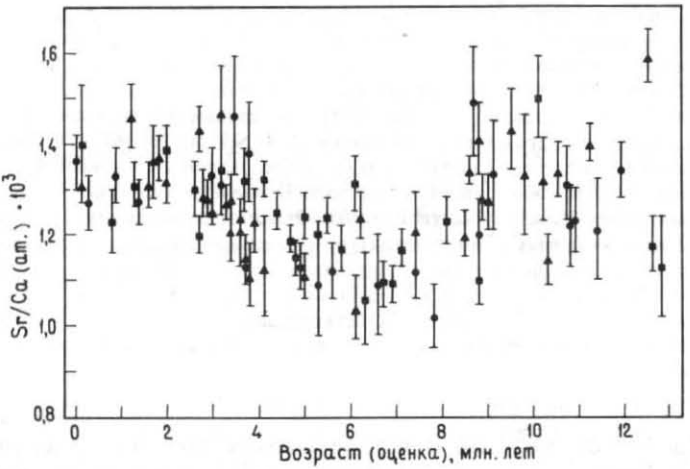


Рис. 21. Распределение во времени (оценка) величины отношения Sr/Ca в отдельных видах планктонных фораминифер после среднего миоцена до настоящего времени [367]. Показаны средние значения и пределы статистических ошибок. Использованы данные по образцам, в которых ошибки не превышали ± 10%. Кружки — *Orbulina* (станция дражного опробования 208), треугольники — *Orbulina* (310), квадратики — *G. sacculifer* (158).

фиксируется обычно более низким содержанием ^{13}C в бентосных фораминиферах по сравнению с планктонными в большей части отложений третичного периода (рис. 20). Эти данные позволяют также предполагать проявление вековых вариаций $\delta^{13}C$ суммарной океанической CO_2 одновременно и в поверхностных, и в глубинных водах, что обсуждается в следующих разделах.

В составе LMC планктонных фораминифер найдена, по-видимому, первая информация о вариациях содержания элементов-примесей в морской воде в кайнозое с колебаниями отношения Sr/Ca в пределах ~15—25% (рис. 21).

Изотопы углерода в древних океанах и эволюция жизни. Современные вариации $\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ в Мировом океане заключены преимущественно в пределах $+1 \pm 2‰$ (PDB). Морские карбонаты должны фиксировать сходный разброс величин этого параметра, но из-за фракционирования в них наблюдаются его колебания от +1 до +3‰. Однако углерод также представляет собой основной строительный материал живого вещества, резко обедненного ^{13}C ($\delta^{13}C_{орг}$ приблизительно $-25 \pm 10‰$ [223]). Оба источника — $C_{орг}$ и $C_{неорг}$ (= карбонаты + океаническая CO_2) — общего экзогенного фонда углерода, вероятно, эволюционировали в геологическом времени. Исходный изотопный состав углерода глобального фонда имел величину $\delta^{13}C$ приблизительно $-6 \pm 1‰$ («мантийный» углерод [414, 227]), и изменения этой величины в общих массах $C_{орг}$ и $C_{неорг}$ были прямым следствием возникновения и развития жизни, а также фотосинтеза. Предпочтительное поступление ^{12}C в органическую составляющую должно было приводить к дополнительному истощению этим изотопом неорганического углерода. Морская вода и морские карбонаты должны, следовательно, фиксировать положительное смещение $\delta^{13}C$ (~6‰), начавшееся при зарождении жизни и завершившееся в наше время, когда суммарный $C_{орг}$ достиг современной массы (рис. 22). При этом сдвиг значений $\delta^{13}C$ органического вещества до современной величины (приблизительно $-25‰$) должен сопровождаться параллельным положительным трендом $\delta^{13}C_{неорг}$ [122]. Однако величины $\delta^{13}C$ в карбонатах (рис. 23) и $C_{орг}$ в фанерозойских и более древних породах удивительно сходны [782, 927, 402]. Это означает, что соотношения масс $C_{неорг}$ и $C_{орг}$ были примерно одинаковыми в фанерозое и по крайней мере 3,5 и, вероятно, 3,8(?) млрд. лет назад [781]. Вычисления изотопного баланса позволяют полагать, что в настоящее время отношение $C_{неорг}/C_{орг}$ составляет примерно 4:1 [320], тогда как прямые оценки дают величину 8:1. Поскольку трудно представить, каким образом абсолютная масса $C_{неорг}$ могла быть меньше, чем в насто-

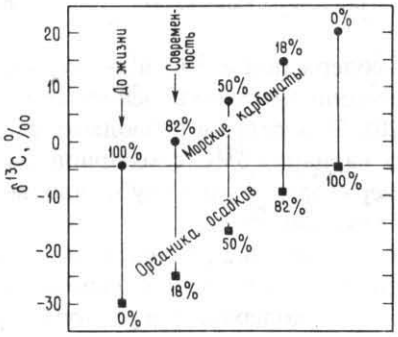


Рис. 22. Вариации величин отношения $^{13}C/^{12}C$ в карбонатах и органическом веществе, захороненных в осадках, при условии, что органический углерод неизменно обеднен изотопом ^{13}C ($\delta^{13}C = -25‰$) по сравнению с карбонатным углеродом и средний изотопный состав углерода в земной коре (горизонтальная линия) составляет $-4{,}5‰$ (PDB) [122].

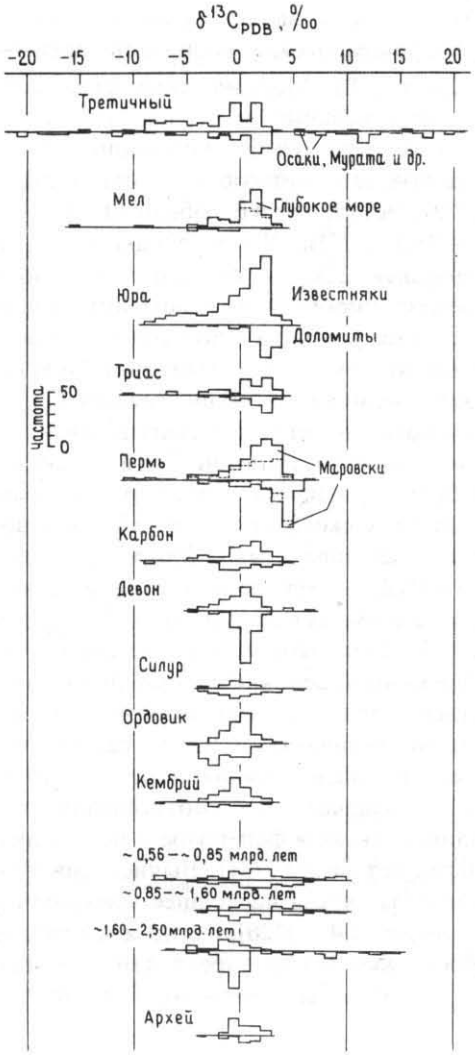


Рис. 23. Вариации $\delta^{13}C$ в осадочных карбонатах в геологическом времени ([927], в которой приведены источники первичных данных). Для каждого уровня верхняя гистограмма представляет известняки, а нижняя — доломиты.

ящее время, эти данные также указывают на то, что в глубоком докембрии масса $C_{орг}$ была такой же, как сейчас. Иными словами, жизнь и фотосинтез, вероятно, существовали задолго до образования древнейших земных пород, и общая древнейшая биомасса была весьма существенной (подробнее об этом см. в книге Шопфа [794]). Такой вывод не столь уж неожиданный, как может показаться на первый взгляд. Примитивная жизнь, возникнув, вероятно, стремительно развивалась до пределов, ограниченных запасами питательных веществ. Таким ограничивающим биомассу питательным веществом мог быть, например, фосфор [417]. Его количество в экзогенной системе, возможно, определялось, как и в фанерозое, общим балансом тектонически контролируемых экзогенных циклов.

Однако если единого векового тренда в соотношениях изотопов углерода не обнаружилось, то выявились колебания $\delta^{13}C$ в карбонатах (и океанах) около некоторого значения, фиксирующего устойчивое состояние. Такие колебания $\delta^{13}C$ во времени с амплитудой до 4‰ установлены для циклов продолжительностью 10^5—10^8 лет [799, 61, 792, 929, 766] (рис. 24). Предполагается, что главная при-

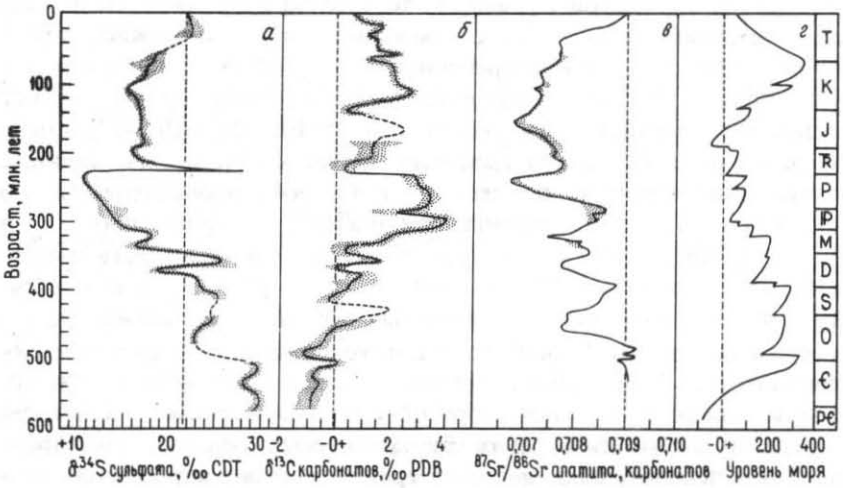


Рис. 24. Вариации в геологическом времени изотопов серы в эвапоритовых сульфатах (*а*), углерода в карбонатах (*б*), стронция в карбонатах и апатите окаменелостей (*в*) и колебания уровня моря (*г*) [420]. Затенение у кривых — пределы неопределенностей, пунктир — интерполяции при отсутствии данных. Источники данных для отдельных кривых: *а* и *б* — все опубликованные данные сгруппированы по интервалам в 10 млн. лет [766], а для девона [185] и триаса — по более узким интервалам; *в* — данные в интервале от кембрия до перми получены по конодонтам и ихтиолитам [503], а в интервале от перми до настоящего времени — преимущественно по известнякам [140]; *г* — циклы второго порядка по работе [912].

чина этой цикличности — все-таки относительное изменение общих масс $C_{неорг}$ и $C_{орг}$. В периоды повышенной скорости захоронения $C_{орг}$ с вхождением в него преимущественно ^{12}C комплементарная масса $\sum CO_2$ океана и, следовательно, карбонаты должны были относительно обогащаться ^{13}C, и наоборот. Эти соотношения, по-видимому, имеют глобальное значение и в некоторых разрезах могут быть использованы даже в целях стратиграфической корреляции. Мы не будем здесь за недостатком места развивать эту тему, но в дальнейшем коснемся ее в связи с другими вековыми трендами. Данные по изотопии углерода имеют также прямое отношение к широко дискутируемой проблеме парникового эффекта, обусловленного антропогенной CO_2.

Изотопы стронция и буферирование состава океанических вод. Морская вода — среда, объединяющая и усиливающая глобальные потоки вещества и их реакцию на различного рода возмущения. В настоящее время состав морской воды контролируется следующими потоками и процессами: а) речным стоком с континентов F_C; б) взаимодействием между морской водой и океаническими базальтами, в основном в срединно-океанических хребтах («мантийный» поток, F_M); в) утратой морской воды в связи с погребением в осадках и взаимодействием ее с последними, F_S; возможно, также г) удалением осадков и погребенной в них морской воды в зонах субдукции, F_D. С точки зрения перемещения воды поток F_C может полностью заменить воды океана за $4—5 \cdot 10^4$ лет [319, 417], тогда как для потока F_M на это требуется 10^7 лет [246]. Количественные оценки односторонних потоков F_S и F_D пока неопределенны, но они, вероятно, имеют подчиненное значение по сравнению с F_C и F_M. Если учесть, что концентрация растворенных веществ в морской воде примерно в 10^3 раз больше, чем в речной, то окажется, что поток F_M в отношении некоторых элементов потенциально соизмерим по относительной роли с потоком F_C. Усиление и ослабление потоков F_C/F_M обусловливают вековые колебания химического и изотопного составов морской воды. Эти колебания в свою очередь фиксируются в таких (био)химических осадках, как карбонатные. Следовательно, вековые тренды состава карбонатов должны отражать пертурбации прошлого. При оценках состава карбонатов в таком аспекте особенно интересны индикаторы, четко различающиеся в двух потоках, F_C и F_M. Например, современный изотопный состав стронция в потоке F_C характеризуется отношением $^{87}Sr/^{86}Sr$ 0,711, тогда как в потоке F_M оно составляет 0,703 (ср. с [268]). Следовательно, величина $^{87}Sr/^{86}Sr$ морской воды 0,709 означает, что поток F_C доминирует над потоком F_M в соотношении 4:1.

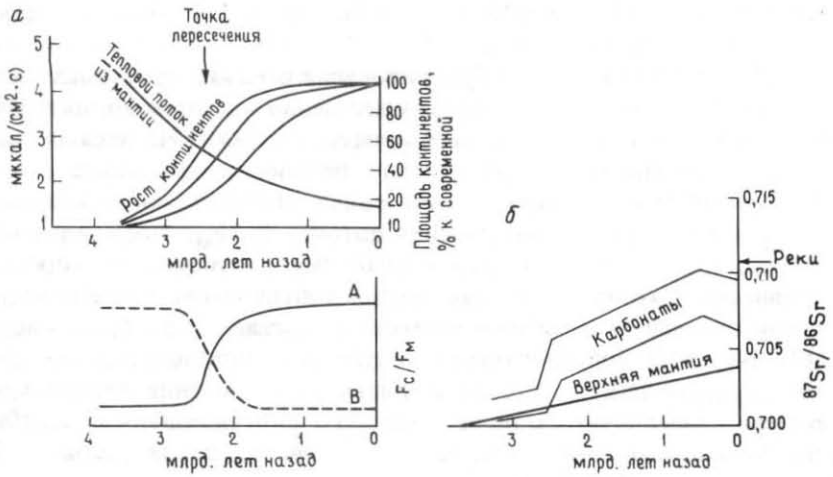


Рис. 25. Соотношение мантийного теплового потока и роста континентов в геологическом времени (*а*) и связанные с этим соотношением вариации отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в морской воде (*б*) [930, 924, 925]. Кривые роста континентов получены с использованием средних констант рециклинности (снизу вверх): 2, 4 и $5 \cdot 10^{-10}$ лет$^{-1}$. Подтверждением справедливости предполагаемого соотношения теплового потока и роста континентов может быть оценка вариаций во времени F_C/F_M (см. текст) по содержанию их индикаторов в морской воде. В том случае, если происходило показанное на верхнем графике пересечение кривых, должно наблюдаться увеличение во времени $^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{18}O/^{16}O$ и содержания Na (?) по типу кривой А на нижнем графике или уменьшение содержаний Fe, Mn, Ba, Sr (?) по типу кривой В. Заметим, что такая оригинальная форма кривых распределения индикаторов должна проявляться независимо от деталей взаимодействия двух экспоненциальных (или иного типа) кривых с противоположными наклонами. Для радиогенных изотопов (например, Sr) уплощенные части кривых в действительности имеют несколько иной вид вследствие радиоактивного распада. Для генерализованных данных о вариациях во времени $^{87}Sr/^{86}Sr$ (*б*) отметим отклонение кривой «морской воды» от мантийных величин примерно около 2,5 млрд. лет назад.

В геологическом прошлом эти два потока, вероятно, были соответственно пропорциональны, хотя и не обязательно линейно, размерам континентов и соотношению генерации и рассеяния тепла в мантии. Таким образом, в буферирующей общий химизм системе океана на ранних этапах эволюции Земли при сильной генерации тепла мантией и небольших размерах континентов, по-видимому, нашла отражение доминирующая роль F_M. И наоборот, в более молодые периоды, характеризующиеся большими континентами и относительно слабой генерацией тепла мантией, преобладающая роль принадлежала, вероятно, речному стоку F_C. Конечные соотношения изотопов стронция должны, следовательно, отвечать приблизительно кривой А на рис. 25, *а*. Действительно, вековой тренд

отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ первого порядка, наблюдающийся в карбонатах [925], приблизительно отвечает такому предположению (рис. 25, *б*) с переходом от буферирования океаном преимущественно «мантийного» потока к преимущественно «речному» в интервале от позднего архея до раннего протерозоя [930]. На этот общий тренд накладываются относительно небольшие колебания около стационарного состояния, обусловленные тектоническими явлениями, модулирующими соотношения потоков F_C/F_M. Последние, например, могут быть вызваны вариациями в отношении скорости раздвигания океана и скорости эрозии континентов. Такие относительно небольшие колебания изотопного состава Sr в морской воде [681, 140, 930] коррелируются с трендами, установленными для $\delta^{13}C_{карбонатов}$ и $\delta^{34}S_{сульфатов}$, а все кривые распределения изотопов во времени коррелируются, по крайней мере по периодичности колебаний порядка 10^7—10^8 лет, с изменениями уровня моря [912] (рис. 24; см. также [931]).

Все сказанное выше свидетельствует о том, что карбонаты несколько замедленно, но чутко фиксируют в геологическом времени взаимодействие между неорганическим и живым веществом. И хотя детали этого взаимодействия пока неясны, имеющиеся данные о соотношениях изотопов свидетельствуют об огромной емкости буферирования во внешней части Земли, обусловленной различными взаимосвязанными экзогенными циклами [534]. Очевидно, колебания уровня моря и величин отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в морской воде обусловлены тектоническими движениями. Последние, видимо, контролируют также цикл органического углерода (вероятно, путем поставки P(?) [123]), а углерод в свою очередь вследствие его важной роли в бюджете кислорода определяет восстановительные условия в цикле серы [320, 318]. При уточнении этих наблюдений можно надеяться на выявление четких рамок для развития количественной теории эволюции Земли.

Состав изотопов кислорода в осадочных карбонатах. Предыдущими исследованиями [470, 242, 782, 927] однозначно установлено, что в составе кислорода карбонатов (и других хемогенных осадков) по мере увеличения их геологического возраста происходит обеднение тяжелым изотопом ^{18}O (рис. 26). Этот тренд, наиболее очевидный для образцов из отложений миссисипия и более древних осадков, получил следующие объяснения:

а) среди более древних пород чаще встречаются разности, перекристаллизованные при участии метеорных вод, обедненных ^{18}O [186, 221];

б) палеозойские и особенно докембрийские океаны были примерно на 70 °С теплее современных [495, 496];

в) величина $\delta^{18}O$ вод допенсильванского океана была меньше [678].

Стабилизация минерального состава при диа- и эпигенезе действительно приводит к уменьшению содержания ^{18}O в dLMC, однако такое смещение $\delta^{18}O$ преимущественно составляет $-2 \pm 2‰$.

Выше уже отмечалось, что карбонаты, однажды стабилизированные, в дальнейшем обычно не подвергаются постоянному растворению — переосаждению при участии вод. Кроме того, обсуждаемый тренд установлен лишь по относительно неперекристаллизованным исходным LMC окаменелостей, например брахиопод [112, 924]. Таким образом, в противовес представлению п. «а» о послеседиментационном изменении следует заметить, что оно не может быть причиной наблюдающегося отрицательного смещения $\delta^{18}O$ на 10—15‰ (рис. 26). Предположению п. «б» противоречат необходимость нереалистично высоких температур в докембрии [930] и их различия до 26 °С в фанерозое в мелководной морской обстановке низких широт с организмами, аналогичными современным [112, 924]. Предположения о таких вариациях температур неприемлемы с экологической точки зрения.

Вероятно, $\delta^{18}O$ океанической воды буферировалось относительной интенсивностью потоков, обсуждавшихся выше на примере изотопов Sr. В общем базальты действуют как источник ^{18}O в процессе взаимодействия с морской водой при температурах $\gtrsim 350 \pm \pm 50$ °С и как среда, уменьшающая содержание ^{18}O при более низких температурах [625, 329]. Интенсивное взаимодействие базальтов и вообще силикатного вещества с водой, сопровождающееся обменом изотопами при низких температурах, как это постулируется для «мантийно буферированного» океана (см. выше), приводило, по-видимому, к истощению вод древних океанов изотопом ^{18}O [679, 930]. Возможно, также сугубо предварительное предположение, что прогрессивное увеличение концентрации ^{18}O в океанах более молодого возраста обусловлено понижением скорости рассматриваемого низкотемпературного обмена изотопами. Однако при оценке этого предположения с количественной точки зрения (например, с учетом скорости раздвигания морского дна) смещение $\delta^{18}O$ примерно на 5‰ в фанерозое в результате изменения скорости обмена изотопов в системе силикаты — вода представляется нереалистичным. Совершенно очевидно, что для лучшего понимания этой проблемы необходимо количественное моделирование, а пока истинные причины вековых вариаций $\delta^{18}O$ еще далеко не ясны.

Вековые вариации химического состава карбонатов. Положение о большом распространении доломитов и, следовательно, большей

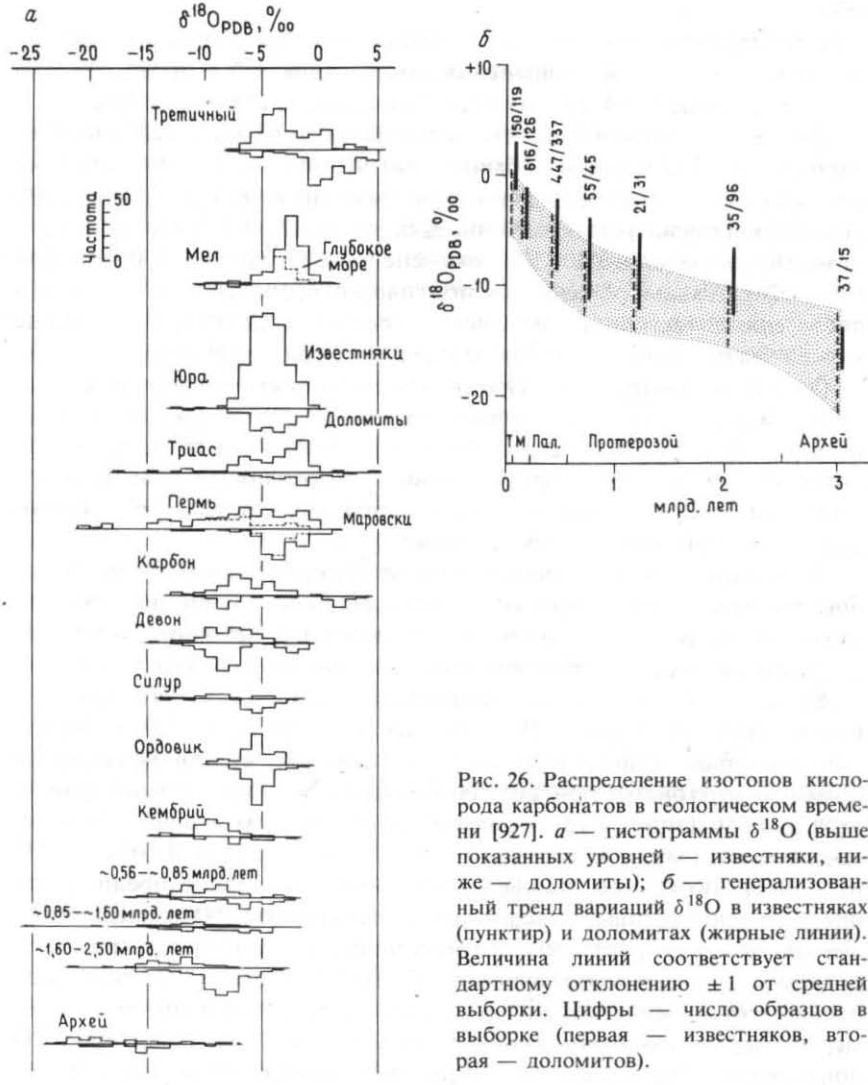


Рис. 26. Распределение изотопов кислорода карбонатов в геологическом времени [927]. *а* — гистограммы $\delta^{18}O$ (выше показанных уровней — известняки, ниже — доломиты); *б* — генерализованный тренд вариаций $\delta^{18}O$ в известняках (пунктир) и доломитах (жирные линии). Величина линий соответствует стандартному отклонению ± 1 от средней выборки. Цифры — число образцов в выборке (первая — известняков, вторая — доломитов).

величине отношения Mg/Ca в палеозойских и докембрийских карбонатных толщах по сравнению с мезозойско-кайнозойскими было высказано еще в 1909 г. Дэли [205], а затем подтверждено Виноградовым и его соавт. [933], а также другими исследователями. Причины этих соотношений неясны, но, по всей вероятности, они обус-

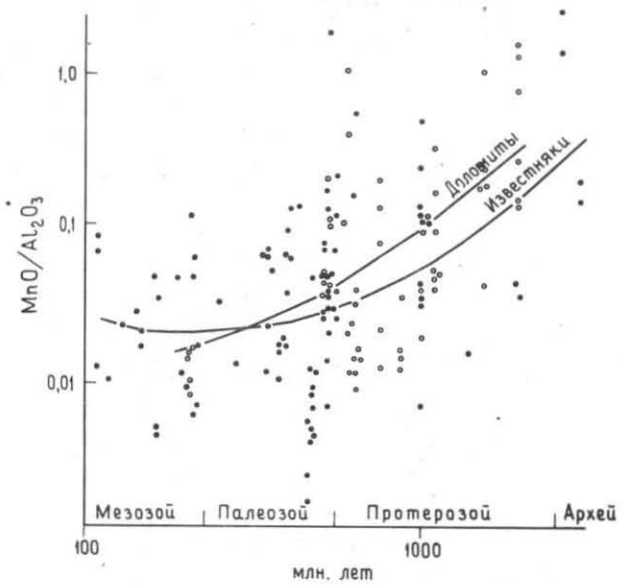


Рис. 27. Вариации содержания Mn в карбонатах в геологическом времени [923]. С целью нормализации по некарбонатному марганцу использовано отношение Mn/Al. Светлые кружки — доломиты, темные кружки — известняки, кривые — линии регрессионных уравнений для этих двух пород.

ловлены не одним каким-либо фактором. В их числе можно назвать предполагавшиеся разными авторами (Виноградов и др. [933], Страхов [840], Холлэнд [416], Фейцер [923]) изменения тектонического режима и обстановок седиментации, например преобладание в протерозое замкнутых бассейнов, частично повышенной солености в кратонной обстановке; особенности диагенетического перерождения карбонатов, обусловленные, например, высокой проницаемостью палеозойских рифовых отложений; вариации химизма, например большее содержание CO_2 в древней атмосфере.

Как в известняках, так и в доломитах с увеличением возраста повышаются содержания связанных в карбонатах Fe^{2+} и Mn^{2+} (рис. 27) [933, 923]. И в этом случае причины таких соотношений остаются неясными. Возможно, однако, что они обусловлены меньшим P_{CO_2} в древней системе атмосфера — гидросфера, менее окислительной обстановкой диагенеза или обоими этими факторами (ср. с [923, 930]).

Заключительные замечания

Главное преимущество карбонатных минералов и пород как индикаторов геологических процессов и явлений — относительно простой (моно- и биминеральный) фазовый состав и способность к аккумуляции характерных малых элементов и изотопов. Эти атомы-индикаторы реагируют по-разному, нередко прямо противоположно обычным случаям, и разумное приложение комплексных приемов их определения представляет большие возможности строгого выбора альтернативных теоретических интерпретаций. За недостатком места мы лишь бегло упомянули эти методики, их потенциальные возможности и ограничения. Некоторые из них, например касающиеся использования элементов-примесей, в настоящее время можно применять для выявления статистических вероятностных трендов при изучении диагенеза [см. 924]. Другие — основанные на стабильных изотопах — имеют твердую количественную теоретическую основу, но их использование ограничивается «несовершенствами» природы (см. [414, 24]). Наконец, такие методики, как основанная на отклонениях от равновесия в серии радиоактивного распада урана, можно использовать только в особых случаях, несмотря на строгое теоретическое их обоснование (ср. с [267]). Понимание основ методик и их возможностей — обязательное предварительное условие для успешного их использования в решении проблем, выдвигающихся в связи с крупными геологическими явлениями. Однако даже при полном понимании обсуждаемых методик необходимы еще склонность к изучению петрографии карбонатов, процессов седиментации и диагенеза, понимание палеоэкологии [52, 594]. Для исследователя, обладающего всеми этими качествами, карбонатные породы и минералы представляют один из наиболее перспективных объектов при изучении геологического прошлого, особенно внешних геосфер.

Благодарности

Автор благодарен Национальному совету научных и инженерных исследований Канады за финансовую поддержку; Т. Ф. Андерсону, М. А. Артуру, М. Л. Коулмену, П. Фрицу, Р. С. Хармону, Дж. Хёфсу, Л. С. Лэнду, Р. Дж. Ридеру, Д. Рие и Д. А. Сверинскому — за просмотр рукописи; Шерил Шевертон и Валери Левентал — за перепечатку рукописи; И. Хирну — за изготовление графики; факультету геологических наук Северо-Западного университета — за техническую помощь. Статья представляет публикацию 10-83 Оттавско-Карлетонского центра исследований в области геологических наук.

Глава 9

Микроструктуры карбонатных минералов

Х.-Р. Венк, Д. Дж. Барбер, Р. Дж. Ридер

Введение

В предыщущих главах карбонатные минералы рассматривались в структурном аспекте преимущественно как идеальные и классифицировались как относящиеся к одному из трех главных структурных типов — кальциту, доломиту и арагониту (гл. 1 и 5). Такой подход удовлетворителен для большинства метаморфических карбонатов. Однако осадочные кальциты и доломиты обычно нестехиометричны, и неидеальность их состава, вероятно, должна сопровождаться многочисленными дефектами кристаллической структуры. Кроме того, кальцит претерпевает фазовые превращения при различных температурах и давлениях (гл. 6), а в доломите с увеличением температуры происходит катионное разупорядочение. Фазовые превращения также могут создавать структурные дефекты. Наличие дефектов оказывает локальное влияние на структуру и, следовательно, стабильность кристалла или некоторой его части. Дефекты могут, таким образом, изменять «реактивность» фаз, что особенно существенно для взаимодействия пород с флюидами. Механические свойства карбонатных минералов можно понять, лишь рассматривая типы дислокаций и другие дефекты, видоизменяющие совершенные решетки. Деформация приводит к возникновению разнообразных дефектов. При этом каждой фазе присущи свои дефекты, которые чувствительны к условиям окружающей среды. В настоящей главе рассматриваются структурные несовершенства, проявляющиеся в масштабе от одной до нескольких тысяч ангстрем и часто называемые *микроструктурами*. Это относительно новый аспект изучения карбонатов, в котором проблемы пока еще только ставятся, чем решаются. Тем не менее в последние годы стало ясно, что кристаллохимию карбонатов, особенно осадочных, нельзя

Hans-Rudolf Wenk. Dept. of Geology & Geophysics, University of California, Berkeley, California 94720. *David J. Barber*. Dept. of Physics, University of Essex, Colchester, England CO4 3SQ. *Richard J. Reeder*. Dept. of Earth & Space Sciences, State University of New York, Stony Brook, New York 11794.

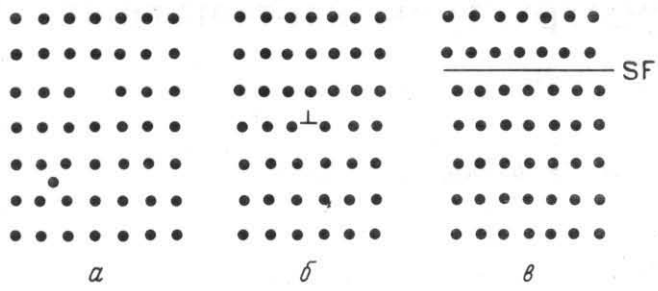


Рис. 1. Основные типы дефектов кристаллической решетки: *а* — интерстициальный атом и вакансия; *б* — краевая дислокация; *в* — ошибка наложения (SF).

понять, не принимая во внимание их микроструктуру. Мы приведем здесь краткий обзор уже существующих ограниченных наблюдений микроструктур карбонатов и отметим некоторые главные направления дальнейших исследований. В обзор включены уже известные данные, а также оригинальные, впервые публикуемые сведения, полученные авторами.

Микроструктурные дефекты и их соотношения с последовательностью явлений деформации наиболее изучены для металлов, хотя существует и значительная информация этого плана для окислов и силикатных минералов. Полезно, следовательно, перед тем как обратиться к менее изученным в этом аспекте карбонатам, рассмотреть общую терминологию и процедуры, охарактеризовать некоторые обычные микроструктуры и привести примеры интерпретации для хорошо изученных систем. Эта информация адресована преимущественно петрографам, изучающим осадочные породы и составляющим, вероятно, наиболее активную группу исследователей карбонатов. Именно петрографам предназначено обсуждение во введении некоторых основных принципов, хорошо знакомых минералогам-кристаллографам.

Дефекты решетки обычно классифицируются по их геометрическим особенностям. *Точечными дефектами* называют единичные «ошибки» правильного расположения атомов в позициях решетки. Они проявляются в вакансиях, не занятых атомами, в вхождении в отдельные позиции чужеродных атомов, в расположении атомов в интерстициях между нормальными позициями решетки (рис. 1, *а*). Отдельные точечные дефекты наблюдать трудно, однако, если их много, они влияют на некоторые макроскопические свойства, например электросопротивление. *Линейные дефекты*, или *дислокации* (рис. 1, *б*), разрывают совершенную решетку и смещают ее по неко-

торой линии. Они возникают в результате деформации или роста кристалла. Могут встречаться и *плоскостные дефекты*, характеризующиеся смещением по целой плоскости атомов (рис. 1, *в*). К их числу относятся границы двойников, ошибки наложения, границы антифаз, межфазовые границы тонких сростков.

Если минералы и кристаллы не возникали в специфических условиях (низкие скорости роста, медленное охлаждение, отсутствие напряжений), они обнаруживают присутствие многочисленных дефектов, создающих общую микроструктуру. Для геологов, вероятно, наиболее полезной будет классификация микроструктур, основанная на процессах их образования, особенно с выделением типов, обусловленных деформацией, фазовыми превращениями и ростом кристаллов. Эти процессы отражены в микроструктурах, поэтому последние можно использовать при интерпретации геологической истории горных пород.

Происхождение микроструктур

Деформационные микроструктуры. Для облегчения понимания формирования простых микроструктур в процессе деформации рассмотрим вкратце основные принципы теории дислокаций (более детально об этом см. в обзорах [38, 183, 426]).

В монокристаллах (индивидуальных зернах), подвергающихся напряжениям скалывания, проявляется пластическая деформация, осуществляющаяся путем скольжения по одной или более кристаллографическим плоскостям (*hkl*), в каждой из которых скольжение происходит в определенном направлении [uvw]. Значительное расхождение между наблюдающейся прочностью кристаллов и ее теоретической величиной, вычисляемой при допущении, что смещение проявляется мгновенно и перпендикулярно плоскости скольжения, привели Ороуэна [658] и Тейлора [867] к концепции *дислокаций*. На рис. 2 показана плоскость, по которой проявилось скольжение. Часть кристалла, расположенная выше этой плоскости, смещена относительно нижней его части на расстояние в одну элементарную ячейку в направлении вектора $\vec{b}$, так что в области скольжения совершенство решетки восстанавливается, за исключением зоны вблизи линии дислокации AB, ограничивающей пределы площади скольжения. Направление $\vec{b}$ называется *вектором Бюргера* дислокации. На участке A, где линия дислокации перпендикулярна $\vec{b}$, решетка эффективно искажена с возникновением выше плоскости скольжения дополнительной вертикальной плоскости выжатых атомов. Дислокация представляет нижнюю кромку этой дополнитель-

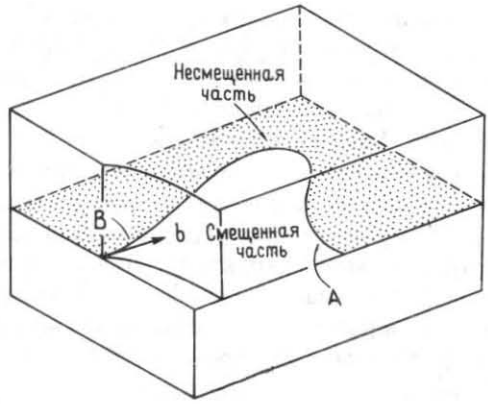


Рис. 2. Распространение скольжения в плоскости (*hkl*). Показан путь дислокации в кристалле. В части кристалла, расположенной над плоскостью скольжения, каждая элементарная ячейка решетки сместилась относительно нижней части кристалла в направлении вектора Бюргера $\vec{b}$, создав тем самым дислокацию. Показаны краевая (А) и винтовая (В) части дислокации.

ной плоскости, в связи с чем А называют *краевой* дислокацией. На участке В, где дислокация проявляется параллельно $\vec{b}$, плоскости решетки, перпендикулярные этому направлению, искажены с образованием непрерывной спирали, в связи с чем дислокация здесь называется *винтовой*. Из обсуждения очевидно, что характер дислокации и поля деформации вокруг нее изменяются в зависимости от ориентировки линии дислокации по отношению к $\vec{b}$. В общем случае дислокация должна иметь краевую и винтовую компоненты. Смещение верхней части кристалла относительно нижней на рис. 2 проявляется в результате проскальзывания дислокации поперек плоскости смещения. В конечном счете все связи атомов, поперечные этой плоскости, разрывались, но этот процесс реализуется в каждый данный момент лишь в окрестности дислокации (рис. 3, *а*), так что для осуществления скольжения требуются относительно небольшие напряжения и оно сопровождается незначительными изменениями формы кристаллов.

В общем векторы Бюргера соответствуют векторам решетки, но иногда (особенно часто в кристаллах с суперструктурами и псевдосимметрией) их величина составляет лишь долю последних. Такие дислокации называются частичными, и по мере развития они оставляют позади себя *ошибки наложения* (рис. 3, *б* и 4, *а*) или *границы антифаз* (рис. 3, *в*), плоскостные дефекты, поперек которых непрерывная решетка оказывается разорванной и смещенной.

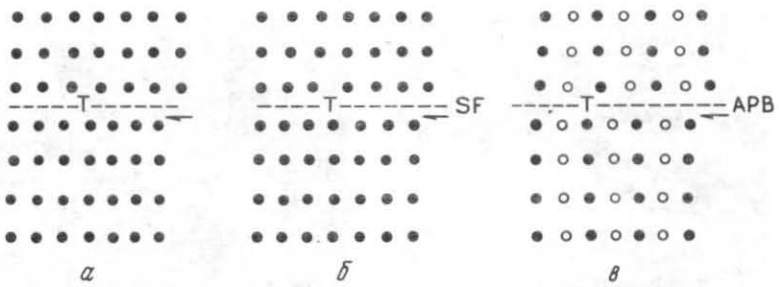


Рис. 3. Распространение дислокаций краевого типа под воздействием напряжения скалывания: *а* — единичная дислокация; *б* — частичная дислокация с ошибкой наложения (SF); *в* — частичная дислокация с антифазовой границей (APB).

Скольжение частичной дислокации второго типа сопровождается ликвидацией ошибки наложения, в связи с чем восстанавливается совершенство решетки (рис. 4, *а*).

При низких температурах движение дислокаций в кристаллическом веществе ограничивается отдельными плоскостями, и дислокации часто концентрируются в полосках скольжения или деформации (рис. 4, *б*). Если возможна не одна система скольжения, то могут проявляться перекрестные движения дислокаций и возникать плотные их сплетения. Создающиеся при этом концентрации деформации могут уменьшаться, если дислокации имеют возможность выхода из своих плоскостей скольжения. Это реализуется при относительно высоких температурах путем диффузии вакансий к дислокациям (рис. 5, *а*), что приводит к *климбу* — переползанию дислокаций. Такая дополнительная степень свободы позволяет дислокациям противоположного знака сближаться друг с другом и взаимно уничтожаться при комбинировании (рис. 5, *б*). Дислокации одного знака располагаются в порядки (рис. 5, *в*) и сетки (рис. 4, *в*), что уменьшает общую энергию и сообщает, следовательно, большую устойчивость по отношению к отжигу. Если полоски скольжения типичны для деформации при низкой температуре, то сетки, петли и диполи связаны с термической активацией и диффузией.

Микроструктуры фазовых превращений. Кристаллы часто подразделяются на домены, отделенные друг от друга плоскими гранями. Такие домены возникают, как правило, вследствие фазовых превращений, сопровождающихся переходом от структурно и химически неупорядоченного состояния к упорядоченному. Особенно обычны они в твердых растворах. Перераспределение атомов из неупорядоченного в упорядоченное состояние часто сопровождается понижe-

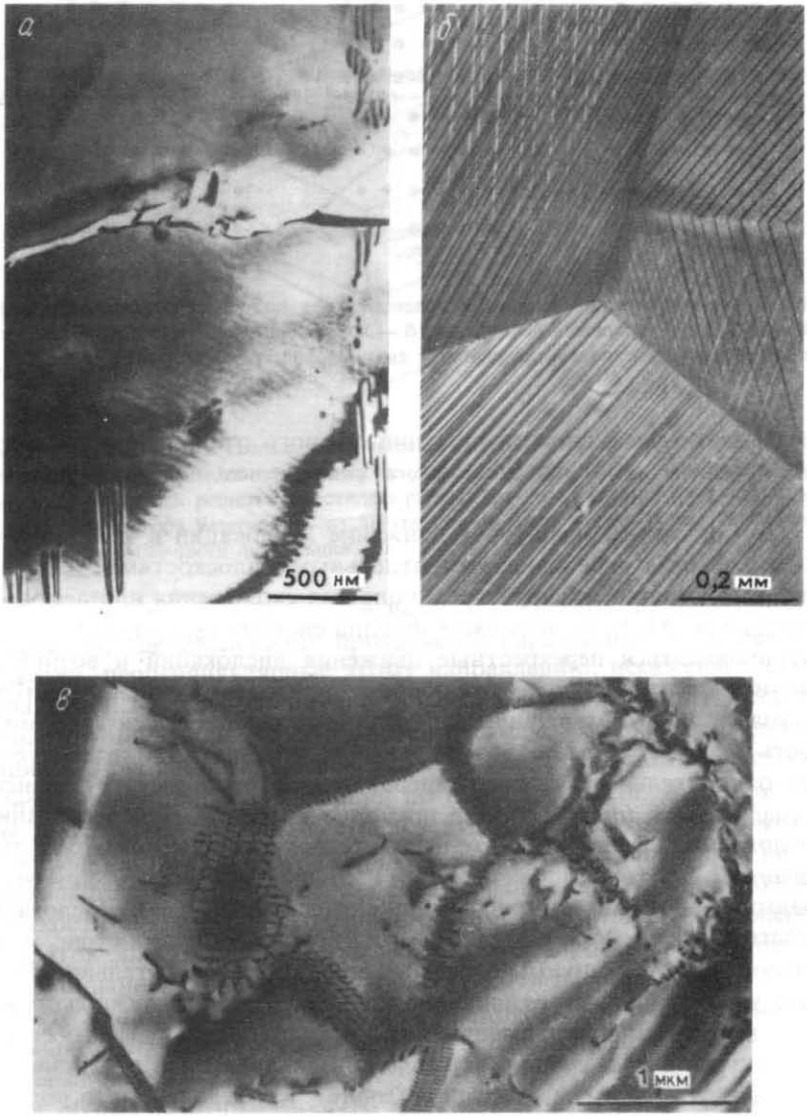


Рис. 4. Примеры дислокаций и скольжения: *а* — частичные дислокации и ошибки наложения в кианите (изображение получено на ТЕМ [963]); *б* — следы скольжения на поверхности поликристаллического агрегата α-латуни (снимок Ф.Д. Хамфри); *в* — сеть дислокаций в кварце из милонита, свидетельствующая о термически активированной деформации.

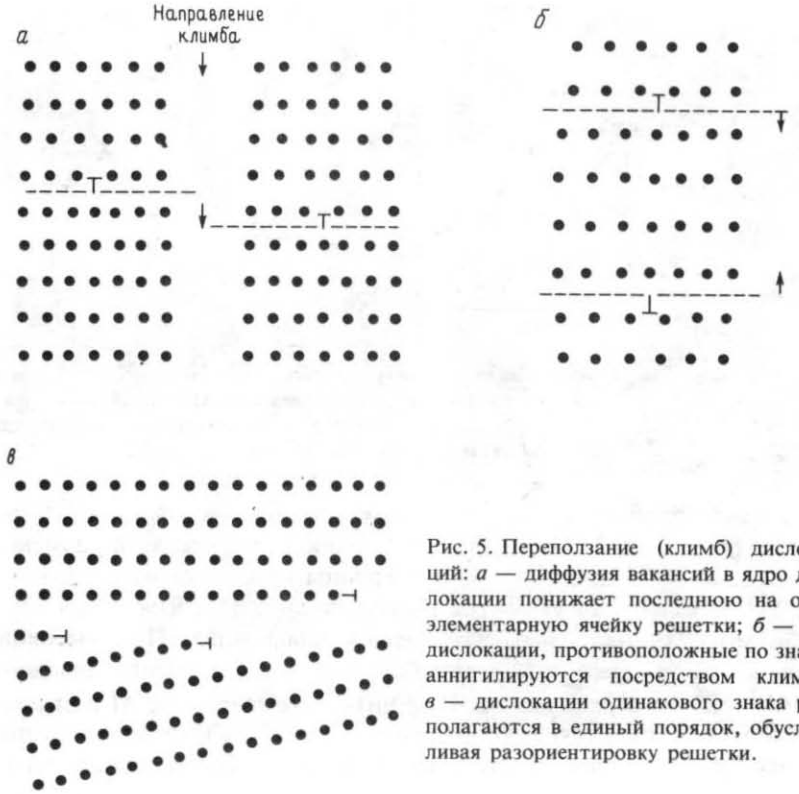


Рис. 5. Переползание (климб) дислокаций: *а* — диффузия вакансий в ядро дислокации понижает последнюю на одну элементарную ячейку решетки; *б* — две дислокации, противоположные по знаку, аннигилируются посредством климба; *в* — дислокации одинакового знака располагаются в единый порядок, обусловливая разориентировку решетки.

нием симметрии, что может быть обусловлено либо упорядочением состава (например, Mg — Ca в доломите), либо позиционным упорядочением (например, ориентировкой групп CO_3 в кальците и доломите). Раз начавшись в ряде обособленных мест неупорядоченного кристалла (рис. 6, *а*), упорядочение распространяется с разрастанием упорядоченных доменов вплоть до их встречи друг с другом. При этом домены либо сливаются друг с другом, если последовательности атомов в них при встрече вполне соответствуют, либо между ними возникает некоторая граница. В принципе весь кристалл может состоять из одного домена.

Случаи, когда два домена разделены границей, по которой их решетки могут быть совмещены путем *трансляции*, называют *антифазовыми границами* (или АРВ) (рис. 6, *б* и 7, *а*). Если такое совмещение возможно посредством симметрической операции *инверсии*, то границы так и называются *инверсионными* (рис. 7, *б*). Наконец, в случае *вращения решетки* — элемента симметрии, свойст-

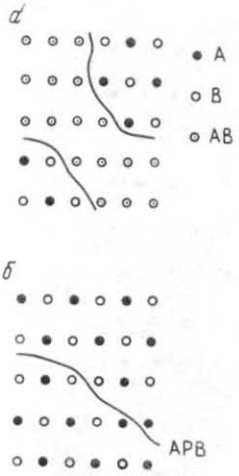


Рис. 6. Дефекты и упорядочение: *а* — начало упорядочения в двух участках ранее неупорядоченного кристалла; *б* — слияние упорядоченных доменов с образованием антифазовой границы (APB).

венного неупорядоченным кристаллам, границы называют *двойниковыми* (рис. 7,*в*). Тот или иной тип границы определяется изменением симметрии пространственной группы при фазовом превращении, что детально обсуждается рядом авторов [14, 919].

Рассмотрим, например, кальциевый плагиоклаз. При высокой температуре он имеет альбитовую структуру $C\bar{1}$, и распределение в нем Al — Si неупорядоченное. При низкой температуре Al и Si располагаются в структуре упорядоченно, пространственная группа становится $I\bar{1}$ с элементарной ячейкой вдвое большего размера.

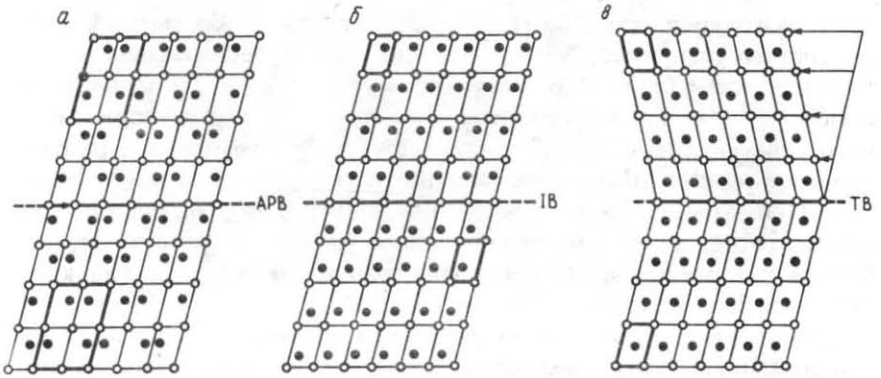


Рис. 7. Упорядочение, обусловленное различными дефектами: *а* — антифазовыми границами (APB) (в данном случае трансформацией смещения); *б* — инверсионными границами (IB); *в* — двойниковыми границами (TB). Заметим, что вектор сдвига возрастает с увеличением расстояния от плоскости срастания двойников.

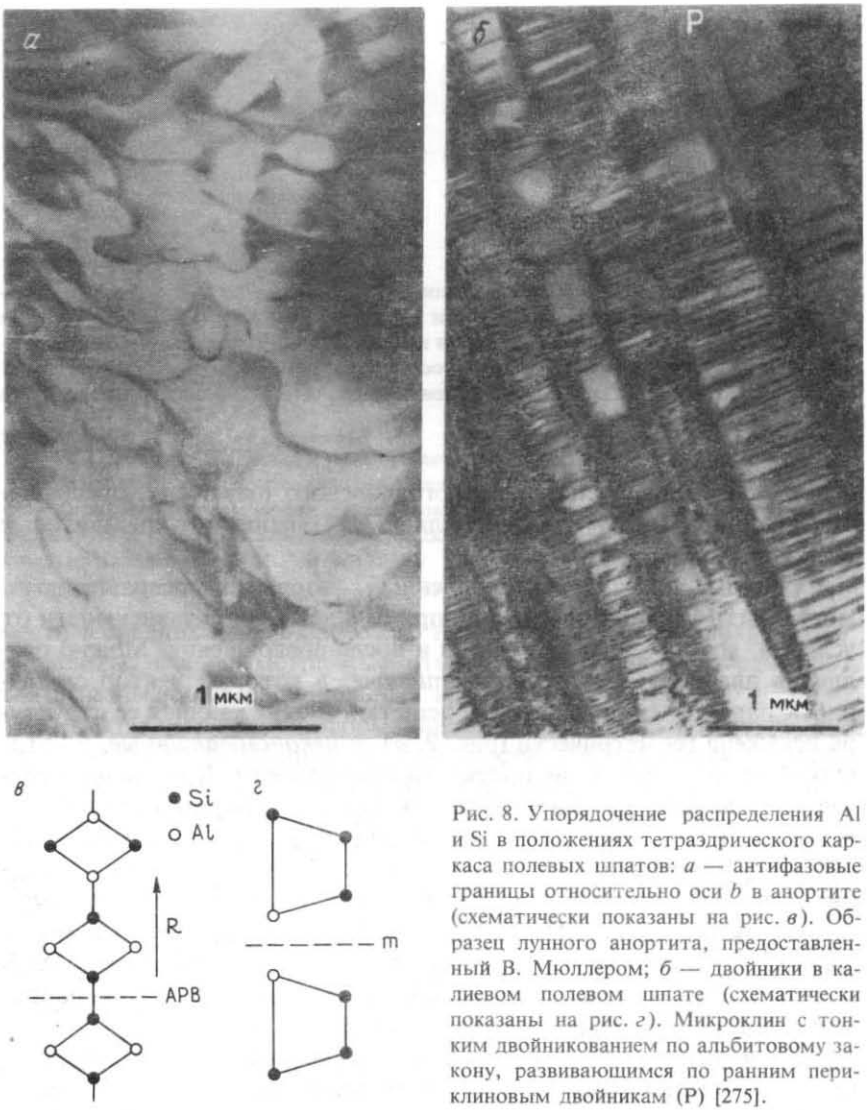


Рис. 8. Упорядочение распределения Al и Si в положениях тетраэдрического каркаса полевых шпатов: *а* — антифазовые границы относительно оси *b* в анортите (схематически показаны на рис. *в*). Образец лунного анортита, предоставленный В. Мюллером; *б* — двойники в калиевом полевом шпате (схематически показаны на рис. *г*). Микроклин с тонким двойникованием по альбитовому закону, развивающимся по ранним периклиновым двойникам (P) [275].

При охлаждении разные позиции в неупорядоченной структуре предпочтительно занимаются либо Si, либо Al, и вокруг этих центров кристаллизации с перемежающимися атомами Si — Al растут упорядоченные регионы и образуются упорядоченные домены. В кальциевом плагиоклазе в результате превращения $C\bar{1} \rightarrow I\bar{1}$ образуются антифазовые границы доменов (APB) (рис. 8, *а, в*), тогда как

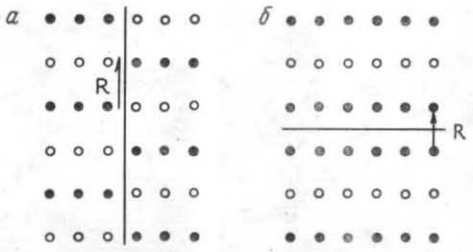


Рис. 9. Разновидности антифазовых границ (АРВ), обусловленные взаимной ориентировкой вектора смещения и плоскости нарушения решетки: *а* — консервативная АРВ, вектор смещения $\bar{R}$ располагается в плоскости нарушения; *б* — *неконсервативная* АРВ, вектор смещения лежит вне плоскости нарушения. В этом случае видимый эффект выражается в кажущемся появлении дополнительного слоя решетки или в его исключении.

в процессе упорядочения калиевого полевого шпата при превращении санидина ($C2/m$) в микроклин ($C\bar{1}$) возникают двойниковые границы (8, *б,г*).

Границы доменов, обусловленных фазовыми превращениями, могут быть искривленными или прямолинейными в зависимости от условий, которые были во время и после превращения. Можно различать два типа АРВ: *консервативные*, в которых вектор смещения $\bar{R}$ параллелен прерывности решетки, а окружающая ее структура искажена геометрически (рис. 9, *а*), и *неконсервативные*, в которых $\bar{R}$ располагается вне плоскости прерывности. В последнем случае АРВ можно рассматривать как поверхность, по которой или вставлен, или удален слой атомов (рис. 9, *б*), что приводит к локальному изменению состава. Последнее приобретает особое значение, если АРВ проявляются периодически и могут отражать валовую нестехиометрию. Периодические плоскостные дефекты могут возникать как в результате фазовых превращений (например, АРВ в средних плагиоклазах, рис. 10, *а*), так и в процессе роста (например, ошибки наложения в волластоните, рис. 10, *б*).

При наличии периодических плоскостных дефектов на дифрактограммах обычно присутствуют дополнительные отражения. Если ошибки наложения проявляются в рациональных направлениях решетки и повторяются кратно по отношению к измерениям элементарной ячейки (например, по (100) в параволластоните, в котором они присутствуют с периодичностью, отвечающей удвоенному параметру *а*), то суперрефлексы располагаются в рациональных положениях и могут быть индексированы (рис. 10, *б*). Если же эти модуляции несоизмеримы с параметрами решетки, как это имеет

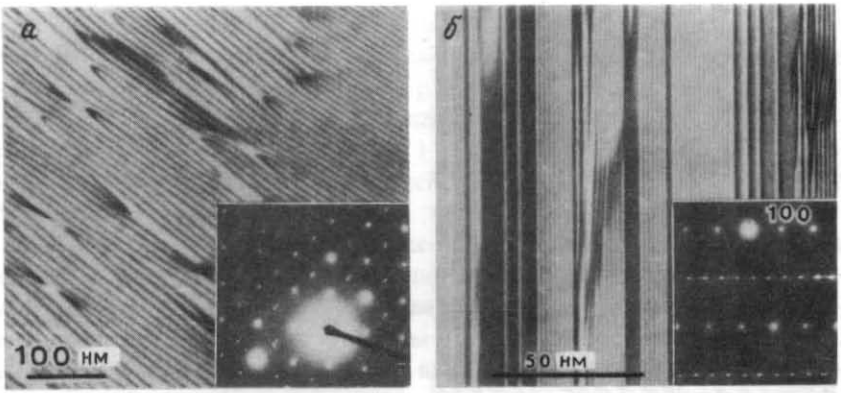


Рис. 10. Периодические плоскостные дефекты: *а* — несоразмерная сверхструктура. Антифазовые границы в промежуточных плагиоклазах из Бергельских Альп. На дифрактограмме (врезка) видны сателлитовые отражения [962]; *б* — соразмерная сверхструктура. Ошибки наложения плоскостей (100) в параволластоните из Долины Смерти, Калифорния [961].

место в средних плагиоклазах, то на дифрактограммах появляются сателлиты, как симметричные относительно главных отражений, так и не имеющие рациональных индексов (рис. 10, *а*).

Дефекты вызывают деформации кристаллической структуры и в отдельности не устойчивы. В особенности это относится к периодическим плоскостным дефектам, вызывающим деформацию значительного объема кристалла. Если допустима диффузия, то у таких дефектов проявляется тенденция к перемещению, понижающему накопившуюся энергию деформации посредством аннигиляции пар дефектов (например, при комбинации двух АРВ образуется область совершенного кристалла). В анизотропных кристаллах плоскостные дефекты ориентированы обычно таким образом, что энергия деформации имеет наименьшую величину.

До сих пор мы обсуждали прерывности между доменами со сходными структурой и составом, образующиеся обычно в результате упорядочения. Другой тип доменов возникает в процессе распада твердой гомогенной фазы. Классические примеры таких распадов — пертиты и сростки энстатита и авгита, образующиеся при распаде пижонита. Параметры решетки двух фаз таких сростков распада несколько различаются, поэтому последние не строго сцеплены друг с другом по поверхностям *межфазовой прерывности*, по которым наблюдаются дислокации, увязывающие несоответствия решеток.

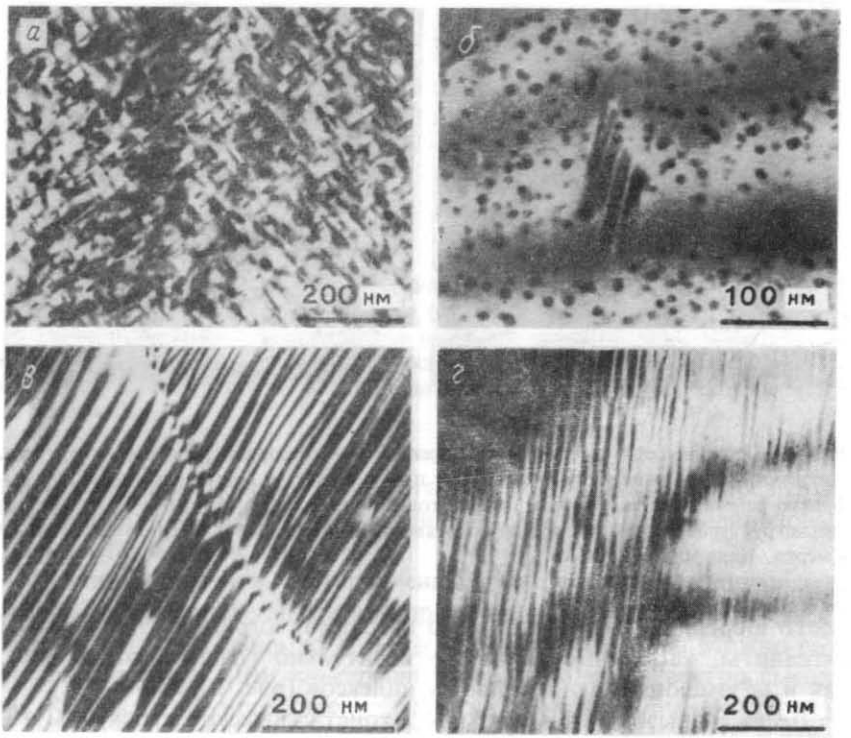


Рис. 11. Дефекты в сплавах и силикатах: *а* — зоны Гуиниера — Престона (G—P) в алюминии с примесью 4% Cu после выдерживания при 145 °С в течение 5 ч; *б* — зоны G—P в алюминии с примесью 15% серебра после выдерживания при 400 °С в течение 6 мин; *в* — пластинчатые сростки распада твердого раствора, параллельные (001) пижонита в лунном пироксене [166]; *г* — спиноидальное разложение в лунном пижоните [166].

Известны и другого типа вростки, отличающиеся по составу от вмещающей фазы, но структурно согласованные с последней. Они часто имеют форму пластинок (рис. 11, *а* и *б*) и известны под названием G—P-зон. Свое наименование они получили по фамилиям исследователей (Гуиниер [380] и Престон [701]), открывших их в металлах. В последнее время выяснилось, что сходные дефекты, возможно, играют важную роль в карбонатах. Более обычно, особенно в некубических кристаллах, переслаивание пластинчатых выделений двух фаз, проявляющееся в различном масштабе. Границы фаз, как правило, параллельны поверхности, в которой решетка наименее искажена [93, 980]. При относительно крупных размерах та-

ких пластинчатых сростков (1—10 мкм) их часто интерпретируют как результат гетерогенного образования центров кристаллизации и роста этих фаз во взаимном равновесии (рис. 11, *в*). С другой стороны, очень тонкие пластинчатые сростки с диффузными поверхностями прерывности (рис. 11, *г*) связывают со спиноидальным разложением ниже равновесного сольвуса при относительно большом переохлаждении.

Микроструктуры роста. В процессе роста кристаллов из раствора в их структуре возникают различные дефекты решетки: дислокации, ошибки наложения, последовательное разупорядочение в наложении слоев, двойники и точечные дефекты (например, вакансии). Дефекты роста присутствуют во всех природных кристаллах и, пока последние не видоизменены другими процессами, эти дефекты фиксируют только кристаллизацию. В некоторых случаях такие микроструктуры предоставляют информацию о направлениях роста.

Дислокации. Особенно важное значение имеют дислокации с винтовой компонентой, поскольку они облегчают рост кристаллов [285, 932]. При выходе винтовой дислокации на поверхность кристалла возникает ступенька с высотой, равной перпендикулярной компоненте вектора Бюргера. Известны ступеньки с высотой, соответствующей как «элементарной частице», так и больше (ср. с [630]). Предпочтительная кристаллизация вдоль такой ступеньки приводит к хорошо известным спиральным формам роста (рис. 12, *а*). Установлено, что такой механизм роста играет важную роль при кристаллизации из водных растворов ([847], см. также дискуссию в гл. 7 настоящего тома). Дислокации в большинстве случаев, очевидно, возникают при столкновении фронта роста со случайными инородными ионами или частицами, не соответствующими растущему слою, и при аналогичных явлениях на поверхностях прерывности кристаллов-затравок [489]. Зарождение дислокации может быть также обусловлено конденсацией вакансий [630]. Раз возникнув, активная винтовая дислокация увековечивается спиральным ростом кристалла. Такие дислокации изучались в природных карбонатах [1000, 1001] и в синтетическом кальците [538] с использованием рентгенотопографических методов. Пока дислокации роста систематически не изучались в карбонатах методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), однако они обычно наблюдаются в образцах осадочных карбонатов (рис. 12, *б*) и могут предоставлять полезную информацию о направлениях роста. Иногда, впрочем, не удается отличать ростовые дислокации от возникших в результате деформации.

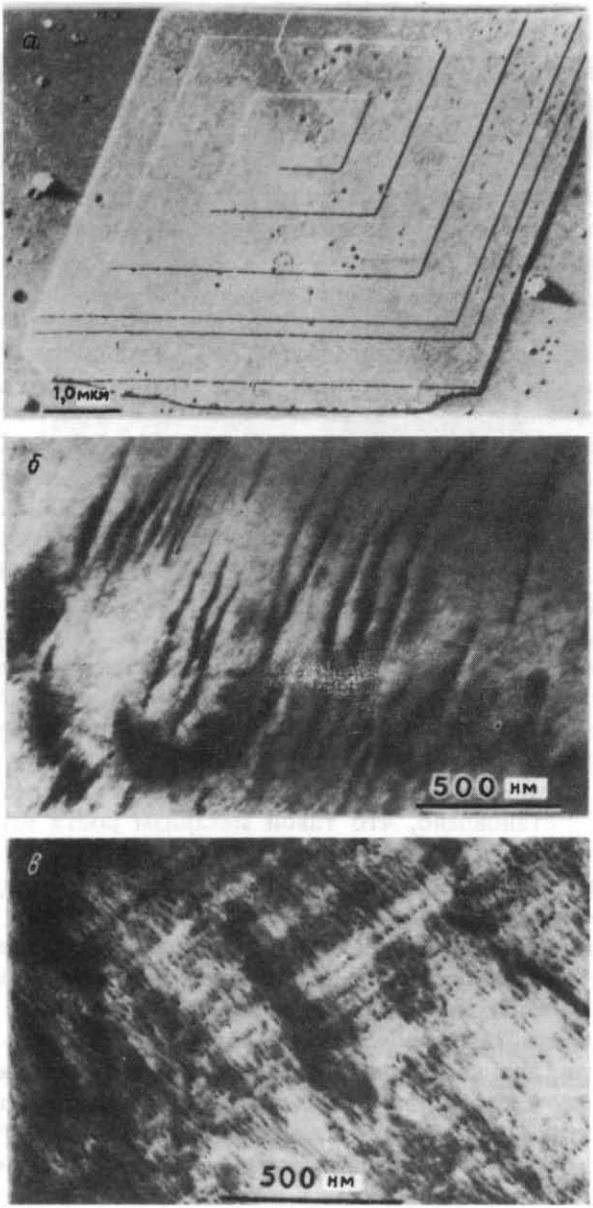


Рис. 12. Дефекты роста кристаллов: *а* — спиральный рост кристалла *n*-нонатриаконтана, обусловленный винтовой дислокацией [17]; *б* — дислокации роста в осадочном кальциевом доломите (изображение получено на ТЕМ); *в* — полосчатость роста в доломите из Хасмарка (в направлении СВ—ЮЗ); изображение получено на ТЕМ (1 МэВ).

Полоски роста. Эти образования, отражая локальные вариации состава и содержания примесей, фиксируют бывшие позиции поверхностей растущего кристалла и входят в набор микроструктур роста. Они хорошо известны в металлических системах, в которых кристаллизация из загрязненных примесями расплавов сопровождается переохлаждением с последующими периодическими флуктуациями скорости роста и концентрацией примесей (ср. с [128]). Проявляются полоски роста и в водных системах. Иногда размеры полосчатости этого рода слишком велики, чтобы ее можно было отнести к типу микроструктур, однако при изучении многих осадочных образцов с помощью просвечивающего электронного микроскопа выявляется также полосчатость масштаба немногих сотен ангстрем (рис. 12, *в*).

Ошибки наложения. Когда эти дефекты образуются в процессе роста кристалла, они часто связаны с *границами секторов роста*, разделяющими области со специфическими режимами кристаллизации [489]. Ошибки наложения могут быть обусловлены незначительными различиями состава (а следовательно, и межплоскостных расстояний) или ориентировки решетки в смежных секторах кристалла. Они наблюдались в кальците [538] и детально изучены в кварце [665, 666]. В седловидных кристаллах доломита установлен сложный порядок плоскостных дефектов, напоминающих ошибки наложения (см. ниже).

Разупорядочение наложения. Этот тип дефектов отражает неидеальную повторяемость в кристалле некоторой (обычно плоскостной) структурной единицы. В качестве примеров неупорядоченного наложения слоев можно упомянуть смешанослойные глинистые минералы, слои сдвоенных и строенных цепочек в силикатах, а также ряд бастнезита — синхизита. Разупорядочение наложения может возникать в процессе роста, преимущественно когда направление последнего параллельно направлению наложения.

Двойники. Эти микроструктуры образуются во многих карбонатных минералах не только в процессе роста, но также в результате деформации и структурных превращений (см. ниже). Известно несколько законов двойникования кальцита (в том числе $\{01\bar{1}8\}$, $\{0006\}$, $\{10\bar{1}4\}$ и $\{01\bar{1}2\}$) и доломита (в том числе $\{01\bar{1}2\}$, $\{\bar{0}006\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{30\bar{3}0\}$ и $\{10\bar{1}4\}$). За исключением полисинтетического двойникования по $\{01\bar{1}8\}$ в кальците и $\{01\bar{1}2\}$ в доломите, эти типы двойников возникают в процессе роста, и по большей части они были распознаны при ранних исследованиях в штуфах и петрографических шлифах. В арагоните неизменно проявляется двойникование по $\{110\}$, хотя отмечались и другие его законы.

При наблюдениях в TEM обычно наблюдается субмикроскопическое двойникование по отмеченным выше законам. Как и в случае дислокаций, не всегда удается разграничить ростовые и деформационные двойники, особенности которых обсуждаются в следующих разделах.

Необходимо отметить, что двойники роста проявляются также в биогенном арагоните (см. рис. 18).

Методы исследования

Методики, основанные на использовании видимого света (длина волны ~5000 Å), из-за малой разрешающей способности обычно не позволяют удовлетворительно изучать описанные выше микроструктуры. Можно прибегать к вспомогательным химическим методам травления с целью выявления выхода дислокаций на поверхности граней. Однако они эффективны лишь при небольшой плотности дислокаций ($< 10^6$ см$^{-2}$). При различном их погасании можно наблюдать двойники в поляризованном свете, а двупреломление, обусловленное натяжениями, позволяет выявлять в натровом свете линии скольжения, двойники и т. д. С использованием методов декорирования посредством оптической микроскопии можно производить трехмерные наблюдения дислокаций, однако сами эти методы имеют весьма ограниченное применение. Для изучения дефектов, особенно в металлах, использовалась рентгеновская топография с применением как отраженного, так и проходящего излучения. Однако эффективность этих методов ограничивается случаями малой плотности дефектов (ср. с [865]). Другими словами, электронная микроскопия — это наиболее многогранный и эффективный метод изучения дефектов кристаллов. Электроны взаимодействуют с веществом различным образом. В зависимости от характера желаемой информации используется проходящая (трансмиссионная), трансмиссионно-сканирующая и в меньшей мере сканирующая электронная микроскопия.

Сканирующая электронная микроскопия (SEM). Методика SEM широко используется палеонтологами и петрологами-осадочниками для изучения морфологии поверхности при большом увеличении [648; 352; Реймер и Пфефферкорн, 1972]. Поверхность образца сканируется пучком ускоренных электронов (~30 кВ), сконденсированным до диаметра 50—200 Å; сканирование управляется изменением напряжения, воздействующего на пучок электронов, в двух сериях катушек. Усиленный сигнал от образца используется для модули-

рования яркости электронного пучка передающей изображение катодной трубки, сканирующейся синхронно с пучком, воздействующим на образец. Изображение, следовательно, представляет собой «картину» сканируемой площади. Обратнорассеянные электроны обеспечивают этой картине высокое разрешение топографических особенностей поверхности, но без теневых эффектов обычного оптического отображения трехмерных объектов. Теневые эффекты обусловлены физическими барьерами на пути луча к детектору. Обратнорассеянные электроны испускаются в образце на различной глубине и, следовательно, в различной мере теряют энергию. Те из них, энергия которых близка к энергии первичных электронов падающего пучка, дают наилучшее разрешение. Вблизи поверхности образца под воздействием как первичных, так и обратнорассеянных электронов генерируются также вторичные электроны. Возникшие таким образом электроны с малой энергией удаляются энергетическим селектором у приемника, а оставшиеся дают изображение высокого разрешения, хотя и без теневых эффектов и не прямо соответствующее структуре поверхности.

Неупругое взаимодействие первичных электронов с атомами обусловливает в последних переход электронов с одного энергетического уровня на другой. При этом высвобождается энергия в виде рентгеновских фотонов. Энергетические спектры таких фотонов дают «отпечаток» состава образца, облученного первичным пучком электронов. Этот метод *энергодисперсионной спектрометрии* (EDS, energy dispersive spectrometry) широко применяется совместно с SEM. Другой метод, интенсивно используемый как в электронной, так и в модифицированной световой микроскопии, — *катодолюминесценция* (CL). Эта методика основывается на изображении или анализировании фотонов с оптической длиной волны, возникающих в результате повторного взаимодействия электронов со структурными полостями у поверхности образца. Более детальная информация об этом имеется в работе Голдстейна [353].

Трансмиссионная электронная микроскопия (TEM). По сравнению с сильными оптическими микроскопами глубина фокусирования в SEM гораздо больше в связи с получением изображения без линз. TEM в этом отношении, напротив, ближе к световому микроскопу. Вместо света в TEM сквозь ультратонкий срез образца проходят электроны, пропускаемые затем через ряд электромагнитных линз и дающие в конечном счете либо изображение большого увеличения (разрешающая способность ~2 Å), либо электронную дифрактограмму. Если SEM предоставляет информацию о поверхности, то с помощью TEM анализируется внутренняя структура, так что эта

методика изначально предназначена для идентификации фаз (по дифрактограммам) и изучения дефектов кристаллической структуры. (Более полные объяснения см. в [14, 413, 873, 960].)

Видимость и контрастность дефектов критически определяются условиями дифракции, в связи с чем для успешных наблюдений необходимы вращающиеся столики, позволяющие придать образцу желательную ориентировку относительно пучка электронов. На рис. 13, *а* приведена симметричная дифрактограмма доломита в осевой зоне, полученная от площади диаметром ~1 мкм. На рис. 13, *б* показан тот же препарат, наклоненный в позицию, в которой дополнительно к следу главного пучка фиксируется только сильное отражение $01\bar{1}4$. На рис. 13, *в* приведен светлопольный снимок того же препарата при апертуре, помещенной около главного пучка. На этом снимке резко контрастно проявляются некоторые дислокации. Если главный пучок слегка отклонить в пределах апертуры в направлении дифракционного пучка, то получается темнопольное изображение (рис. 13, *г*). В этой ситуации контрастное изображение прямо противоположно, если препарат очень тонкий, и все электроны проходят сквозь него, не теряя энергии. Сопоставление изображений светлого и темного полей особенно полезно для идентификации фаз. Например, если бы в этом образце одновременно присутствовали арагонит и кальцит, то в темнопольном изображении, полученном при совмещении пучка с отражением арагонита, остались светлыми только участки, сложенные этим минералом.

С помощью контрастных наблюдений, часто с использованием условий двух пучков, можно определить вектор Бюргера $\vec{b}$ дислокаций и вектор смещения $\vec{R}$ ошибок наложения. При этом оперировать приходится лишь с первичным пучком и сильно преломленным пучком $\vec{g}$ от ряда плоскостей (*hkl*) решетки. Обычно дефекты не видны, если $\vec{g}$ параллелен вектору смещения. При такой точной ориентировке образец кажется совершенным кристаллом. Невидимость чистой винтовой дислокации более точно и количественно определяется условием $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, т. е. если вектор Бюргера располагается в отражающих в данный момент плоскостях (*hkl*) решетки. Если нулевой эффект наблюдается при ориентировке по двум обособленным отражениям, то это означает, что вектор Бюргера располагается в направлении, определяющемся пересечением двух соответствующих этим отражениям плоскостей решетки. В общем случае имеет место соотношение $\vec{g} \cdot \vec{b} \cdot \vec{u} = 0$, где $\vec{u}$ — единичный вектор в направлении линии дислокации. Этим критерием часто пренебрегают, поскольку по крайней мере для отражений низких

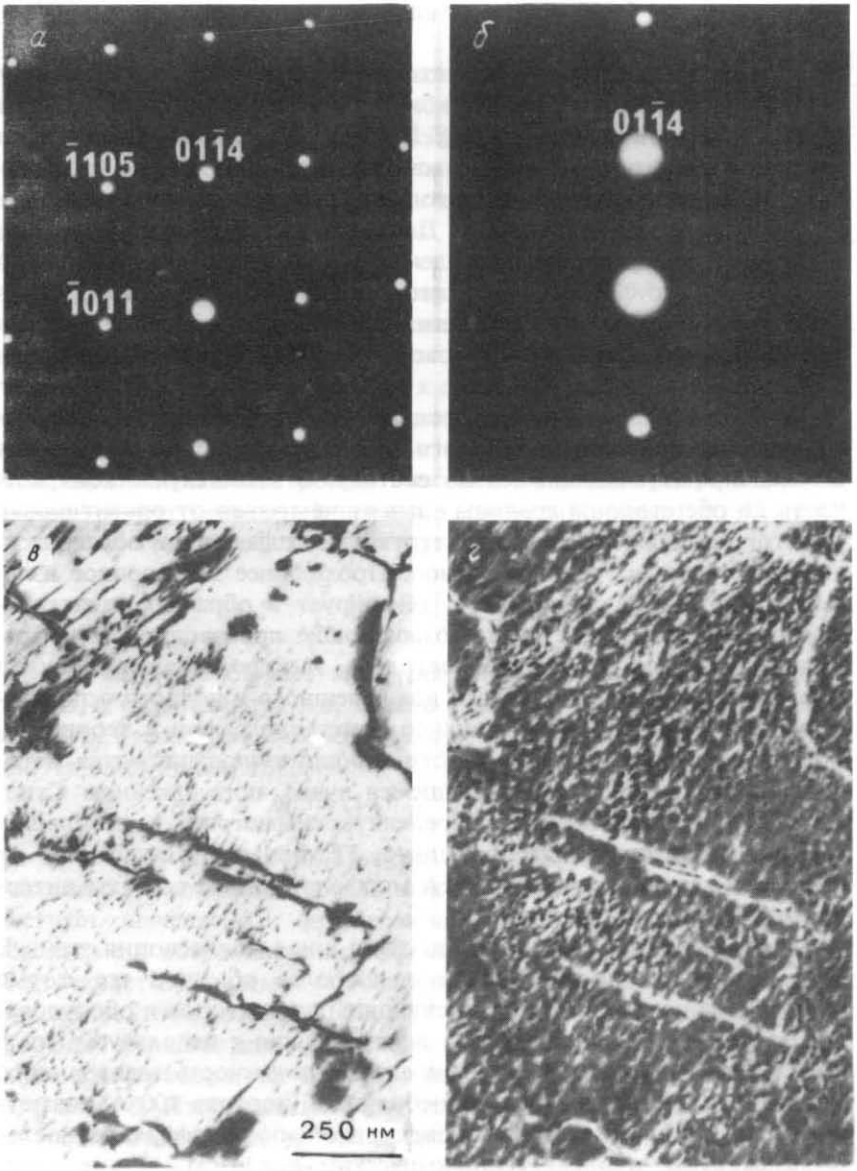


Рис. 13. Фазово-контрастные изображения дислокаций в монокристалле доломита, деформированном при 600 °С (видны зачаточные признаки разложения): *а* — симметричная электронная дифрактограмма, осевая зона ⟨4591⟩; *б* — тот же препарат, но наклоненный в двухпучковое положение, отражение $01\bar{1}4 = \vec{g}$; *в* — светлопольное изображение при условиях дифракции, представленных на рис. *б*; *г* — темнопольное изображение при ориентировке основного пучка по $\vec{g} = 01\bar{1}4$.

порядков эффект фазово-контрастных наблюдений в соответствии с этим выражением невелик. Ошибки наложения и поверхности APB видны лишь при условии, что $\vec{g} \cdot \vec{R}$-нечетные, т. е. опять-таки если плоскость решетки, отражение которой используется при наблюдениях, не перпендикулярна $\vec{R}$ и только при определенных значениях g_{hkl}, зависящих от величины $\vec{R}$. Двойники наилучшим образом анализируются посредством определения ориентировки двойника и вмещающей его фазы по дифрактограммам. Могут, однако, возникать при этом неясности вследствие наложения дифракционных пятен. Детальное обсуждение фазово-контрастного анализа приведено в обзоре Венка [960].

Пока мы рассматривали проявления деформации при фазово-контрастных наблюдениях. Иного типа контрастность обусловлена доменами, различающимися по составу. В этом случае контрастность по обе стороны границы зависит не только от ориентировки решеток, но также от различия структурных факторов, обусловленных присутствием разных атомов. Проходящее электронное излучение так же, как отраженное, генерирует в образцах характеристичные рентгеновские лучи, позволяющие производить количественный химический анализ методом электронно-дисперсионной спектроскопии. Таким образом, для успешного и полного использования TEM необходимы знания по кристаллографии и теории дифракции. Большие ее возможности хорошо иллюстрируются методом дифракции в сильно сходящемся пучке, предложенном Стидсом [834] и позволяющим определять симметрию в небольших участках кристаллов. Следовательно, TEM заметно отличается от SEM, при использовании которой морфологические аспекты интерпретируются более интуитивно.

Трансмиссионно-сканирующая электронная микроскопия (STEM). В этом комбинированном методе в наиболее обычной его форме лишь слегка изменены схемы электронных детекторов и оборудования, регистрирующего сигналы, по сравнению с используемыми в SEM. К достоинствам STEM относятся возможность электронного микрозондирования в пределах небольшой (порядка 100 Å диаметром) площадки препарата с одновременной микродифракцией в сходящемся пучке и с рентгено-химическим анализом. Кроме того, можно получать изображение поверхности с разрешением ~20 Å с использованием детекторов вторичных или обратнорассеянных электронов. Усиление слабых электронных сигналов позволяет получать просвечивающее сканирующее изображение от более толстых препаратов, чем в нормальной TEM.

Новейшая методика ALCHEMI (микроанализ распределения атомов методом каналирования) [830] открывает перспективы эф-

фективной оценки пространственного распределения атомов в минералах. Этот метод основан на использовании зависимости характеристической эмиссии рентгеновского излучения от угла наклона электронного зонда. Он должен сыграть важную роль в изучении проблем порядка — беспорядка и зарождающегося распада твердых растворов.

Высокоразрешающая электронная микроскопия (HREM). В этой методике, основанной преимущественно на схеме TEM, разнообразие определений принесено в жертву максимальной разрешающей способности с прямым изображением решетки. Главное техническое требование в методике относится к системе полюсного наконечника объективной линзы, который должен иметь наименьший коэффициент сферической аберрации (C_s) и сводить к минимуму эффекты расхождения пучка электронов. Рассеяние луча электронов с длиной волны λ имеет некоторый период χ, который зависит от C_s, расстояния от гауссова фокуса ΔF и угла рассеяния α [780]:

$$\chi = \frac{2\pi}{\lambda}[\tfrac{1}{2}\Delta F\alpha^2 - \tfrac{1}{4}C_s\alpha^4].$$

Это уравнение заключает меру реальных характеристик прибора, так как, дифференцируя его, можно показать, что предельно достижимая разрешающая способность d_{min} и дефект фокуса ΔF определяются следующим образом:

$$d_{min} = AC_s^{1/4}\lambda^{3/4} \quad \text{и} \quad \Delta F = B\lambda^{1/2}C_s^{1/2},$$

где A и B — константы. График $\sin\chi$ (названный *передаточной функцией*) показывает, что для некоторой частной величины C_s существует значение ΔF, определяющее *фокус Шерцера*, в котором фокальные и аберрационные эффекты взаимно уничтожаются, что обеспечивает приемлемое постоянное смещение периода электронов в пределах углов рассеяния. На рис. 14 показаны вычисленные передаточные функции для микроскопа на 500 кВ с параметрами, сходными для прибора, на котором получены снимки рис. 29, *д*, 33, 42, *б* и 44, *б*. Изображения очень тонких кристаллов, возникающие при соблюдении этих условий, несут корректную информацию о *кристаллической структуре*, т. е. они фиксируют распределение атомных потенциалов, спроецированное в направлении пучка и при ориентировках по осевым зонам кристаллов непосредственно отражающее позиции атомов. Фазовые эффекты в изображениях, формирующихся при нестрогом соблюдении критических условий, поддаются интерпретациям с помощью компьютерного моделирования [475].

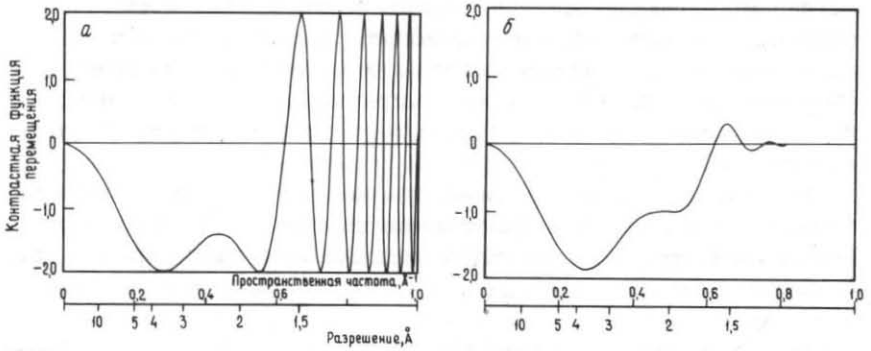


Рис. 14. Контрастные передаточные функции для электронного микроскопа с высокой разрешающей способностью при 500 кВ; C_s = 2,0 мм. Диаграмма предоставлена Д. Дж. Смитом. *а* — осевое освещение; *б* — когерентное освещение. Эффект подавления функций: полуугол падения — 0,4 мрад, фокальное разрешение — 100 Å.

В данном обзоре мы приводим достоверные идентификации дефектов методом ТЕМ. Обзор литературы по сканирующей микроскопии осадочных карбонатов читатель может найти в работе Батерста [52].

Полиморфные превращения

Катионное упорядочение в доломите. В гл. 1 Ридер уже обсуждал катионное упорядочение в доломите. В этом разделе кратко рассматриваются микроструктуры, возникающие в процессе экспериментов по изучению превращения $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}$, т. е. изменение структуры кальцитового типа до доломитового. Ридер и Накадзима [729] изучили методом ТЕМ микроструктуры стехиометрических доломитов, закаленных от температур выше точки этой трансформации (~1125 °С). В изученных доломитах с распределением катионов в структуре, колеблющимся от неупорядоченного до упорядоченного, были найдены два типа дефектов, отсутствующих в исходных образцах, — дефекты наложения базальных плоскостей и границы доменов. Было также установлено, что при закалке от более низких температур оба типа дефектов отсутствовали. На рис. 15, *а* приведено изображение решетки, фиксирующее локализацию дефектов наложения базальных плоскостей и границы доменов в доломите, претерпевшем трансформацию. Эти дефекты эффективно обособляют пластинки толщиной всего в несколько катионных слоев. Хотя реальные их структурные соотношения выяснены

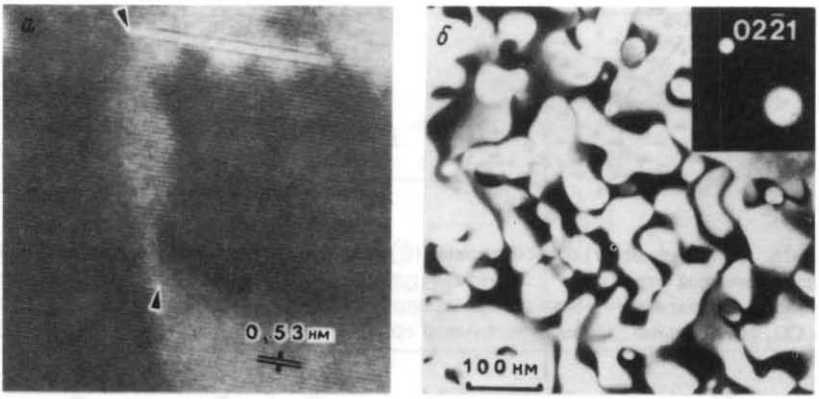


Рис. 15. Дефекты упорядочения в образце доломита, отожженном при 1200 °С, а затем быстро закаленном [729]: *а* — дефект согласованного базального упорядочения, ограниченный границами двойника (показаны стрелками). Каемки 0003 в прямом изображении решетки. Каемки часто выступают за границу двойника; *б* — домены двойников в темнопольном изображении.

недостаточно полно, можно предполагать, что они фиксируют несовершенство в последовательности наложения катионных слоев в локальных участках, возникавшее в процессе катионного упорядочения при трансформации. На рис. 15, *б* показаны домены, повсеместно присутствующие в этом же образце. Эти дефекты были идентифицированы фазово-контрастным методом как границы двойников, связанных друг с другом симметричной операцией вращения. По криволинейной форме двойниковые границы напоминают поверхности АРВ (см., например, рис. 8, *а*), но по геометрическим соотношениям разделяемых ими доменов относятся к типу двойниковых. Судя по фазово-контрастным наблюдениям, по крайней мере некоторые отражения в таких доменах различны. Однако если поверхности АРВ разделяют части кристалла, в которых в результате трансляции в различных положениях находятся все атомы (в случае доломита как катионных, так и карбонатных слоев, рис. 16, *а*), то в двойниках по-разному локализуются лишь катионы (рис. 16, *б*). В данном случае двойники связаны операцией вращения на 180° вокруг *a*. После нее не возникает новых отражений, но неэквивалентные рефлексы при этом совмещаются. Наличие двойников, возникших при трансформации, подтверждается соотношениями интенсивностей на монокристальных рентгенограммах. Идентификация в рассмотренном случае лишь двойниковых, а не

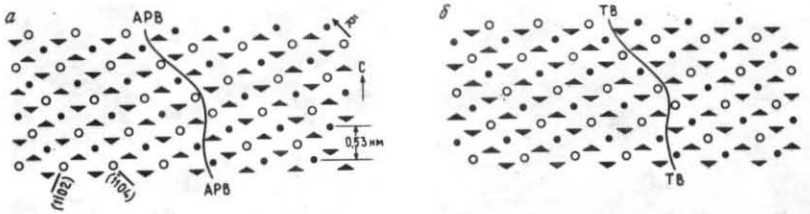


Рис. 16. Антифазовые (*а*) и двойниковые (*б*) границы в сечении по плоскости $(11\bar{2}0)$ кристаллической структуры доломита. Атомы Ca (светлые кружки) и Mg (темные кружки) располагаются в чередующихся плоскостях, перпендикулярных оси *c*. Группы CO_3 (треугольники) имеют различную ориентировку в чередующихся слоях [729].

антифазовых границ позволяет предполагать, что при 1125 °C были разупорядочены только катионы, тогда как группы CO_3 сохраняли свое упорядочение. Заметим, однако, что в $NaNO_3$, изоструктурном с кальцитом при низких температурах, после нагревания выше 275 °C группы NO_3 обнаруживают разупорядочение посредством вращения [670]. При охлаждении происходит упорядочение групп NO_3 с образованием структуры кальцитового типа, т. е. совершается изменение пространственной группы $R\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}c$ с удвоением параметра *c* элементарной ячейки (8,41 → 16,82 Å), в результате чего должны возникать поверхности APB. Как уже указывалось в гл. 1 и 6, имеются основания полагать, что в интервале 800—1000 °C группы CO_3 в кальците разупорядочиваются посредством вращения [188, 601, 602, 764]. В доломите с упорядоченными катионами и анионами существует несколько возможностей упорядочения — разупорядочения (см., например, дискуссии в [368, 729].

Дефекты, установленные в отожженных и закаленных доломитах, редко обнаруживаются в природных образцах. Поэтому можно заключить, что все (или большинство) природные доломиты не претерпевали превращения, сопровождавшегося катионным упорядочением. Этот вывод может показаться тривиальным ввиду относительно высокой критической температуры упорядочения. Однако он имеет значение применительно к метастабильным неупорядоченным доломитам, которые могли впоследствии упорядочиваться. Тем не менее отсутствие специфических дефектов, возникающих при трансформации упорядочения в природных доломитах, не исключает их упорядочения по другим механизмам, в частности в процессе растворения — переосаждения. Приведенные здесь экспериментальные данные относятся лишь к превращению $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}$ и не содержат оценок возможных вариаций *степени* упорядочения.

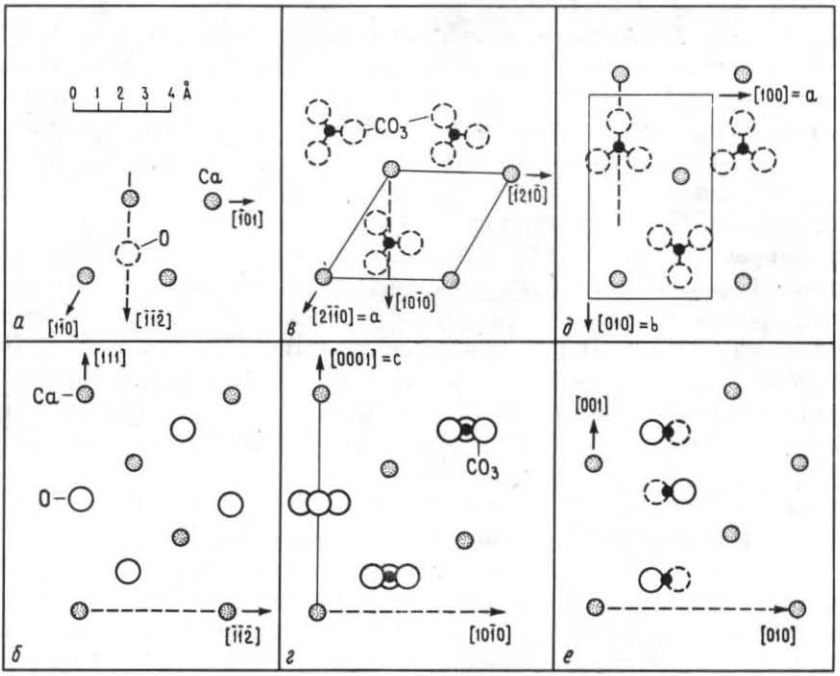


Рис. 17. Сопоставление кристаллических структур извести CaO (*а, б*), кальцита (*в, г*) и арагонита (*д, е*) в сходных сечениях. Пунктирными линиями на верхних схемах показан след плоскостей, отвечающих нижним схемам.

Превращение арагонит — кальцит. В отличие от обсуждавшегося выше превращения упорядочения трансформация в твердом состоянии ромбического арагонита в тригональный кальцит сопровождается изменениями главной координации атомов и рассматривалась Бюргером [137] как типичный пример реконструктивного превращения, для осуществления которого необходимы разрыв первичных связей атомов и большая энергия активации. С другой стороны, в структурах этих двух минералов обнаруживается много общих особенностей (рис. 17, *в—е*; см. также работу Брэгга [108]). Жиллет и Мадон [330] предложили схему, в соответствии с которой арагонит может превращаться в кальцит посредством движения частичных дислокаций. Доказательства реализации этого мартенситового механизма до сих пор отсутствовали. В большинстве обстановок диагенеза рассматриваемое превращение, видимо, осуществляется в процессе растворения — переосаждения, что фиксируется изменения-

ми химического состава, сопровождающими эту структурную перестройку. В частности, в арагоните часто присутствуют незначительные количества Sr, тогда как замещающий его кальцит содержит больше Mg и Fe. Тем не менее описывались определенные соотношения ориентировок двух минералов, свидетельствующие о структурном контроле арагонитом новообразованного кальцита.

Наблюдения в осадочных породах. Арагонит — широко распространенный минерал морских карбонатных осадков, осаждающийся из морской воды и присутствующий в скелетных частях организмов. На рис. 18, *а* показана микроструктура раковины современной фиссуреллы. Видны тонкие поры, особенно по границам зерен. Имеется большое морфологическое сходство в строении этого органогенного волокнистого агрегата и корки мезозойского арагонитового ооида из формации Твин-Крик (рис. 18, *б*). Отметим, что в обоих случаях проявляется характеристичное двойникование по (110), которое наблюдается также в современных осадках Багамских островов (рис. 18, *в*) и в арагоните древних триасовых известняков формации Сан-Кассиано (рис. 18, *г*).

В *метаморфических породах* Францисканской формации в Калифорнии изучались топотаксические взаимоотношения арагонита и кальцита [131, 159] с использованием универсального столика. Обычно наблюдалось совпадение $(100)_A = (11\bar{2}0)_C$ и $(010)_A = (11\bar{2}0)_C$. Интересно, что редко проявляется совпадение базальных плоскостей, которые представляют наиболее явную общую особенность в этих двух структурах. Микроструктурные данные для метаморфического арагонита до сих пор не публиковались.

По результатам изучения превращения арагонита в кальцит в осадочных породах посредством ТЕМ можно до некоторой степени судить о механизме этой трансформации [289, 290]. Средне—верхнетриасовые осадки формации Сан-Кассиано в Северной Италии формировались в бассейнах и локальных зарифовых участках между огромными карбонатными постройками толщи центральных доломитов. В них чрезвычайно хорошо сохранилась фауна беспозвоночных, представленная преимущественно известковыми губками, кораллами и гастроподами. Обычно в древних известняках арагонит не сохраняется (ср. с [52]), а если и присутствует, то неизменно отмечается ограниченный доступ в такие породы пресных вод при диа- и эпигенезе (более детально об этом см. в гл. 6). Частичная сохранность первичного арагонита в формации Сан-Кассиано объясняется присутствием мергелей вулканического происхождения, в которых пепловый материал герметически забивал поры и предотвращал доступ пресных вод [778]. Это создает воз-

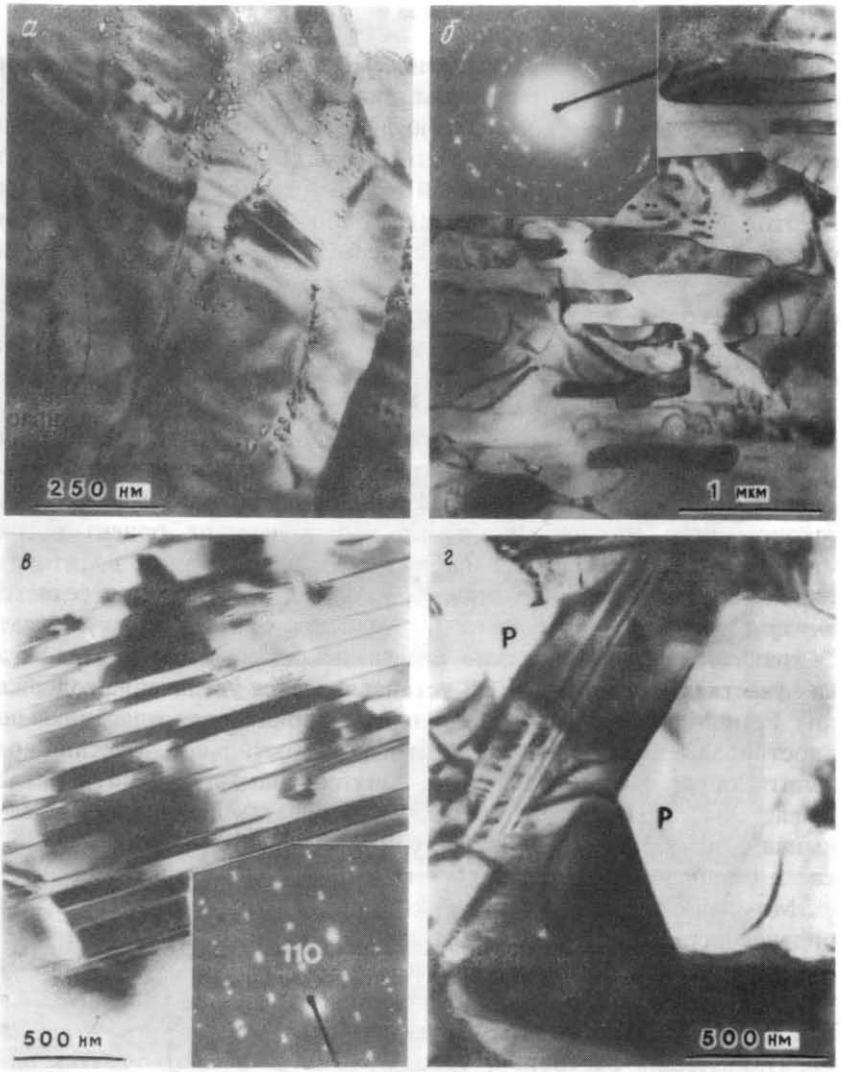


Рис. 18. Микроструктуры арагонита: *а* — современная раковина *Fissurella*. Отметим двойникование по (110) и пористость [289]; *б* — корка ооида из мезозойской формации Твин-Крик, Вайоминг. На микродифрактограмме (SAD) фиксируется поликристалл с предпочтительной ориентировкой [382]; *в* — современный хемогенный арагонит (Багамские острова) с интенсивным двойникованием и ошибками наложения. Дифрактограмма иллюстрирует двойникование; *г* — арагонит, вероятно из скелета известковой водоросли, формация Сан-Кассиано. Видны идиоморфные сдвойникованные кристаллы и пористость (P).

можности изучения в рассматриваемых породах трансформации арагонит — кальцит. Вторичный кальцит легко распознается в ТЕМ благодаря присущим ему диффузным модуляциям, которые обсуждаются далее. На микрофотографии рис. 19, *а* кальцит растет по арагониту, замещая последний с резкой границей. Отметим, что на этой границе отсутствуют какие-либо поры и для циркуляции растворов остается пространство менее 100 Å. Тем не менее при замещении, по-видимому, имело место изменение химического состава, поскольку арагонит представлен чистым $CaCO_3$ с незначительной примесью Sr, тогда как в кальците присутствует 2—3 мол.% $MgCO_3$ и $FeCO_3$, как установлено рентгенохимическим методом EDS в электронном микроскопе. Кальцит развивается преимущественно вдоль дефектов — двойников и сплетений дислокации, заливообразно вдаваясь в арагонит. В этом и большинстве других случаев между арагонитом и кальцитом отсутствовали какие-либо закономерные соотношения кристаллографических ориентировок, что подтверждает прежние наблюдения [382]. Однако во втором типе замещения, представленном на рис. 19, *б*, кальцит встречается *внутри* кристаллов арагонита. В последних местами обнаруживается крапчатая структура с ясно еще различимыми двойниками. В таких участках с помощью EDS устанавливается увеличение содержания Fe и Mg. Иногда лишь единичная двойниковая пластинка полностью замещается кальцитом, тогда как остальной кристалл арагонита остается неизмененным. Рентгенограмма кальцита накладывается на арагонитовую (рис. 19, *б*, врезка). Наблюдаемая взаимная ориентировка решеток — $(010)_A = (11\bar{2}0)_C$, — такая же, как как и в минералах метаморфических пород.

Микрофотографии свидетельствуют о том, что растворение определялось не только химическими факторами. Из рис. 18, *г* видно, что неориентированные иголки арагонита имеют прямолинейные границы и отделяются друг от друга поровым пространством (Р). Следовательно, в этом случае кристаллы были доступны для циркулирующих растворов, однако у них не обнаруживается признаков растворения или замещения. В непосредственной близости от таких агрегатов располагаются сильно сдвойникованные кристаллы арагонита без каких-либо признаков пористости на границах, подвергшиеся замещению (рис. 19, *а*). Все эти соотношения свидетельствуют о том, что образование центров кристаллизации кальцита и дальнейшее его развитие по арагониту в сильной мере стимулируются дефектами (двойники, ошибки наложения и поверхности прерывности). Многие из этих дефектов имеют органогенное происхождение (рис. 18, *а*). Микроструктуры в скелетах организмов пока систематически не изучались (но см. [84, 87]).

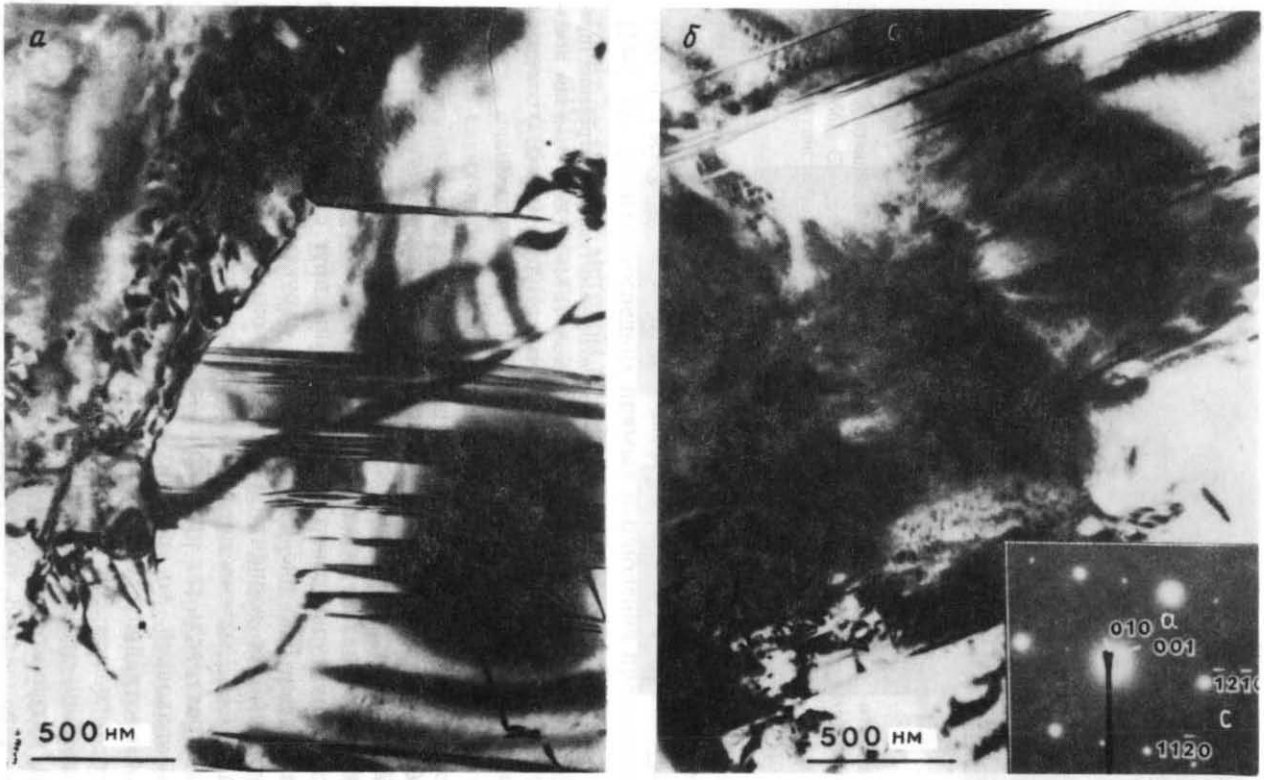


Рис. 19. Замещение арагонита кальцитом в формации Сан-Кассиано [289]: *а* — замещение кальцитом арагонита по резкой границе у пересечения с двойником; *б* — межзерновое замещение. У арагонита и кальцита обнаруживаются правильные соотношения ориентировок, фиксируемые микродифрактограммой (SAD) (врезка).

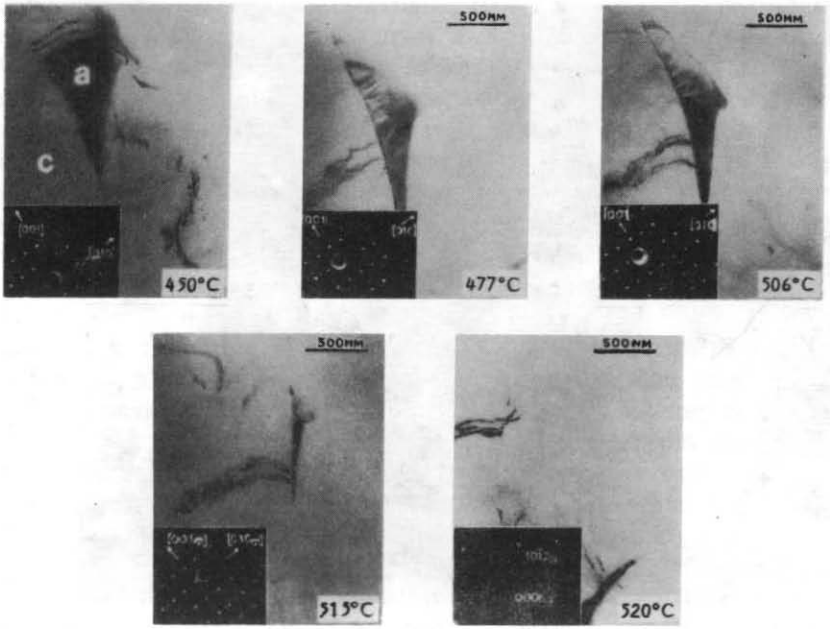


Рис. 20. Превращение арагонита в кальцит при экспериментальном нагревании (прямые наблюдения). Микрофотография на микроскопе (1 МэВ) [966]. Отметим исчезновение реликтов арагонита при повышении температуры. На дифрактограммах видны правильные соотношения ориентировок.

Наблюдения трансформации в твердом состоянии посредством ТЕМ. При нагревании в вакууме арагонит вначале превращается в кальцит, а затем разлагается на известь (CaO) и CO_2. Кристаллические структуры этих трех фаз связаны друг с другом общими особенностями (см. рис. 17). У извести структура типа NaCl; как тригональный ее вариант, в котором ионы кислорода заменены группами CO_3, можно представлять структуру кальцита. И если кальцит трактовать как производную кубической структуры с плотнейшей упаковкой, то арагонит представляет ее аналог с гексагональной плотнейшей упаковкой. Структурное сходство имеет определенное значение для взаимных превращений этих фаз. Дасгупта [209] отмечал, что после нагревания арагонита до температуры выше 400 °C плоскость (0001) новообразующегося кальцита ориентируется параллельно (001) арагонита, а $(1\bar{2}10)_C$ — параллельно $(010)_A$. Хираги и др. [412] также установили, что $(001)_A = (0001)_C$, но плоскость $(1\bar{2}10)_C = (100)_A$. Эти последние соотношения более

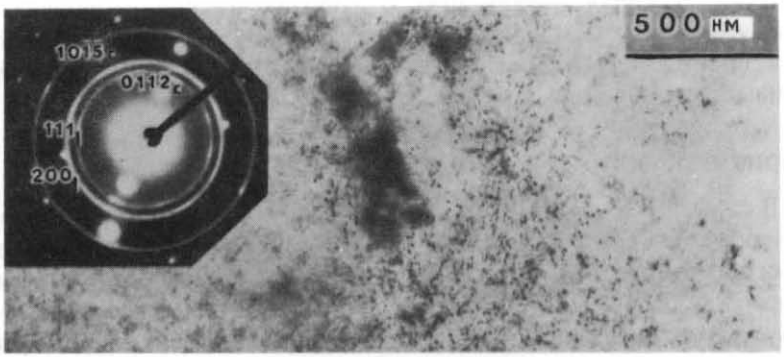


Рис. 21. Апокальцитовый агрегат извести, возникший при экспериментальном нагревании [966]. Светлопольная микрофотография (HVEM) и дифрактограмма (SAD). Тонкая пятнистость — пористость.

вероятны с точки зрения общих особенностей структур. Все отмеченные при экспериментах соотношения ориентировок структур непосредственно в процессе трансформации не были очевидными [144]. По данным последних прямых наблюдений превращения арагонит — кальцит методом высоковольтной электронной микроскопии (HVEM) предполагаются следующие приблизительные соотношения: $(001)_A = (0001)_C$ и $(010)_A = (\bar{1}012)_C$, причем последняя плоскость очень близка к (1010) [966]. В этом исследовании не наблюдалось каких-либо изменений арагонита при нагревании до 400 °C. Затем явно напряженный препарат начал вибрировать и быстро изгибаться. Около 480 °C быстро осуществилось превращение в кальцит. При этом граница новообразующейся фазы распространялась поперек препарата, уничтожая ранее существовавшие двойники и дислокации (рис. 20). Не наблюдалось никаких признаков проявления мартенситового механизма трансформации, предполагаемого Жиллетом и Мадоном [330], и, видимо, превращение осуществлялось во всей массе, хотя и с топотаксическим контролем. (Сходные трансформации известны в металлах [570].) При дальнейшем нагревании в вакууме, выше 500 °C, произошло разложение кальцита на поликристаллический агрегат очень мелких (< 100 Å) зерен извести, разделенных пустотками (рис. 21) (см. также [887]). Кольцевые дифракционные отражения от этого препарата свидетельствовали о сильной предпочтительной ориентировке $(111)_{CaO} = (0001)_C$, и это, следовательно, дополнительно иллюстрирует структурное родство двух фаз.

Существующая информация о топотаксических соотношениях между кальцитом и арагонитом пока еще очень противоречива. Эта проблема в области фазовых трансформаций нуждается в дальнейшем изучении.

Вариации упорядочения наложения

В структуре большинства карбонатов в последовательности слоев чередуются слои катионов и групп CO_3. У карбонатов с несколькими катионами или анионами возможны вариации упорядочения наложения слоев. Для объяснения нестехиометрии некоторых древних доломитов Голдсмит и Граф предположили [344, 366] дефектную структуру с чередованием чисто магниевых слоев со слоями, в которых Mg отчасти замещен кальцием. В отличие от этого предположения в самое последнее время получены прямые доказательства неидеального наложения базальных слоев в доломите [868].

Периодическая базальная надструктура в доломите. В девонской формации Лост-Барро в районе Долины Смерти, Калифорния, в зоне, переходной от нижней доломитовой части разреза к верхней известняковой, встречаются крупные ромбические и крестовидные кристаллы доломита, заключенные в известняковом микрите. Здесь наблюдаются грубая кристалличность, полосчатые текстуры, частые фациальные переходы между известняком и доломитом, языки доломита, секущие пласты известняка. Все эти литологические особенности, а также изотопный состав кислорода свидетельствуют о позднедиагенетической доломитизации. Свидетельством лишь слабой деформации пород могут служить мелкие, размером 3—4 мкм, кристаллы кальцита, в которых наблюдаются только единичные дислокации. Однако на дифрактограммах доломита проявляются растянутые по оси c^* отражения, обусловленные разупорядочением в последовательности наложения базальных слоев. Кроме того, около основных рефлексов присутствуют сателлиты, отстоящие от них на одну треть межплоскостного расстояния по оси c^* (рис. 22). Дополнительные рефлексы увеличивают параметр c кристаллической решетки в три раза, обусловливая новую ромбоэдрическую элементарную ячейку. Особенно интенсивные сателлиты у главных отражений hkl с нечетным l, и вероятно, что сателлиты у рефлексов с четным l обусловлены вторичной дифракцией.

В контрастном изображении, полученном с использованием рефлексов с интенсивными сателлитами, выявляются резкие квазипериодические дефекты, параллельные (0001) (рис. 23, *а*). Межпло-

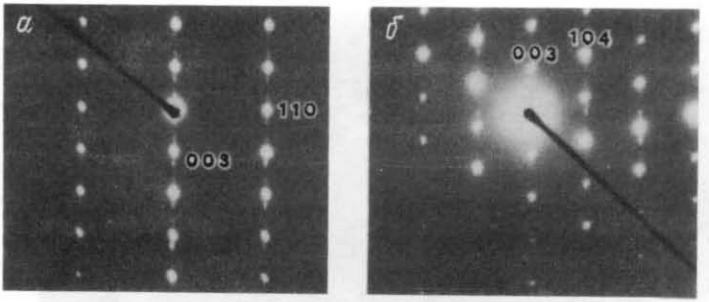


Рис. 22. Электронные дифрактограммы доломита из района Долины Смерти, Калифорния. Отметим сателлитовые отражения вдоль оси c^*. Их слегка асимметричная форма обусловлена изгибом модуляции структуры [868].

скостное их расстояние составляет в среднем 30 Å, и они интерпретируются как дефекты наложения базальных плоскостей с включением в структуру дополнительных плоскостей Ca (рис. 24). Эти дефекты более или менее соразмерны и могут быть сопоставлены с периодическими ошибками наложения в параволластоните (рис. 10, *б*). Прямые изображения решетки (рис. 23, *б*) подтверждают такую интерпретацию. Кристаллы доломита действительно обогащены кальцием и имеют состав $Ca_{0,54}Mg_{0,46}CO_3$. Отметим, что дефекты наложения базальных плоскостей диагонально распространяются в области, которые параллельны $r = \{10\bar{1}4\}$, подразделяя кристалл на обогащенные и обедненные кальцием блоки пластинчатости с неправильными границами.

Необходимо отметить, что рассмотренные выше дефекты наложения базальных плоскостей проявляются редко и наблюдались лишь в единичных образцах. Сателлиты, свидетельствующие об однородной периодичности этих дефектов, установлены в доломитах из Долины Смерти и в одном образце доломита из триасовых отложений Северной Италии. В немногих других кристаллах кальциевых доломитов проявляется растягивание отражений параллельно оси c^*. У большинства же осадочных доломитов, в том числе и у наиболее кальциевых образцов, рассмотренные дефекты, по-видимому отсутствуют.

Разупорядочение наложения и политипизм в редкоземельных карбонатах. Разработка химической и структурной классификаций редкоземельных карбонатов вызывает затруднения, в связи с чем для обозначения, например, сростков бастнезита $LaFCO_3$ и синхизита $LaFCO_3 — CaCO_3$ предлагалось даже название «поликристалл» [238].

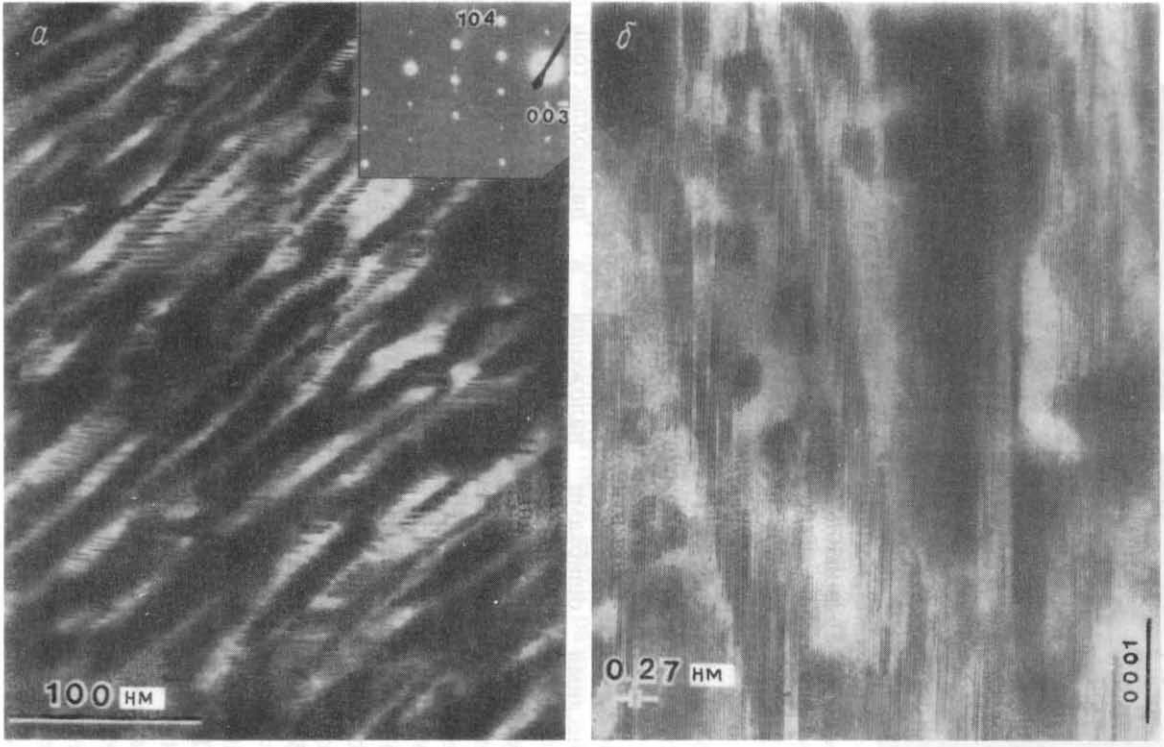


Рис. 23. Базальные нарушения в доломите из района Долины Смерти, Калифорния: *а* — базальные нарушения (горизонтальные) и модуляции микроструктуры (диагональные). Темнопольная микрофотография; *б* — наложение катионных плоскостей. Микрофотография прямого изображения решетки по методу HREM. Вдоль модуляций наблюдаются более или менее периодические нарушения решетки (фотография Р. Гронского).

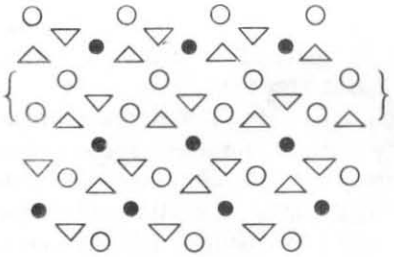


Рис. 24. Дефект наложения базальных плоскостей в доломите. Условные обозначения те же, что и на рис. 16. Фигурными скобками обозначен дефект, в котором слой атомов Mg замещен атомами Ca, что соответствует тонким пластинкам кальцитоподобного материала. Этот и подобные ему дефекты могут обусловливать нестехиометрию.

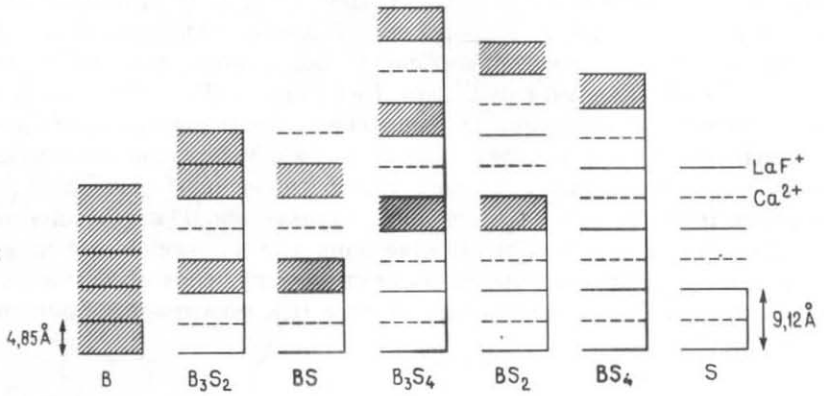


Рис. 25. Схема наложения в редкоземельных карбонатах со структурами, промежуточными между бастнезитом и синхизитом [917]. B — бастнезит, S — синхизит.

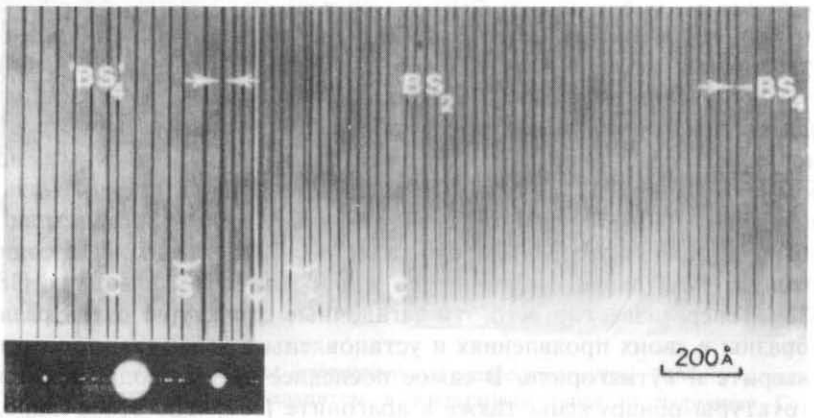


Рис. 26. Последовательности наложения в редкоземельных карбонатах (светлопольная микрофотография). Показаны области, отвечающие BS_4 и BS_2 (рентгенит), а также отдельные нарушения последовательностей (S) и состава (C) [917].

Структура таких сростков может быть описана с точки зрения вариаций наложений слоев LaF^+ и Ca^{2+} (рис. 25). Слои групп CO_3 располагаются между двумя катионными слоями.

Для идентификации последовательности слоев в природных редкоземельных карбонатах было использовано прямое изображение решетки [917]. Разрешающая способность исключала возможность распознавания отдельных слоев, однако были идентифицированы блоки бастнезита (B) с межплоскостным расстоянием 4,85 Å и синхизита (S) с межплоскостным расстоянием 9,12 Å (в последние входят тяжелые атомы). В боковом направлении относительно выдержанно прослеживались упорядоченные наложения слоев: B (бастнезит), B_3S_2, BS (паризит), B_3S_4, BS_2 (рентгенит), BS_4 и S (синхизит). В поперечном направлении упорядоченные последовательности выдерживались плохо, и через интервалы около дюжины элементарных ячеек проявлялись прерывности, обусловленные ошибками наложения (рис. 26). Среди последних различаются: 1) нарушения последовательности (S), обрывающие один тип наложения, но не изменяющие среднего состава (два смежных нарушения обеспечивают его сохранение), и 2) нарушения состава (C), обусловливающие нестехиометрию.

Структуры, модулированные параллельно $r = \{10\bar{1}4\}$

В предыдущих разделах описывались плоскостные дефекты в карбонатах, большинство которых можно было интерпретировать по крайней мере геометрически. Однако наиболее обычна микроструктурная гетерогенность — диффузные изменения интенсивности на микрофотографиях ТЕМ, названные *структурными модуляциями*, пока не были интерпретированы. Проявление структурных модуляций в осадочных карбонатах впервые было отмечено Ридером и Венком [733, 961] в обогащенных кальцием доломитах. В дальнейшем были установлены основные их характеристики и обычное присутствие в доломитах [730, 731, 725, 726]. Позднее сходные модуляции наблюдались и в осадочных кальцитах [381, 382]. Теперь известно, что эти загадочные структуры очень разнообразны в своих проявлениях и установлены в кальците, доломите, анкерите и кутнагорите. В самое последнее время сходные микроструктуры обнаружены также в арагоните [582]. Наиболее широко структурные модуляции проявляются в осадочных породах с карбонатными минералами, образовавшимися при замещении карбонатных же предшественников, например в кальците, заместившем арагонит (рис. 27, *а*), и в доломите, развившемся по кальциту

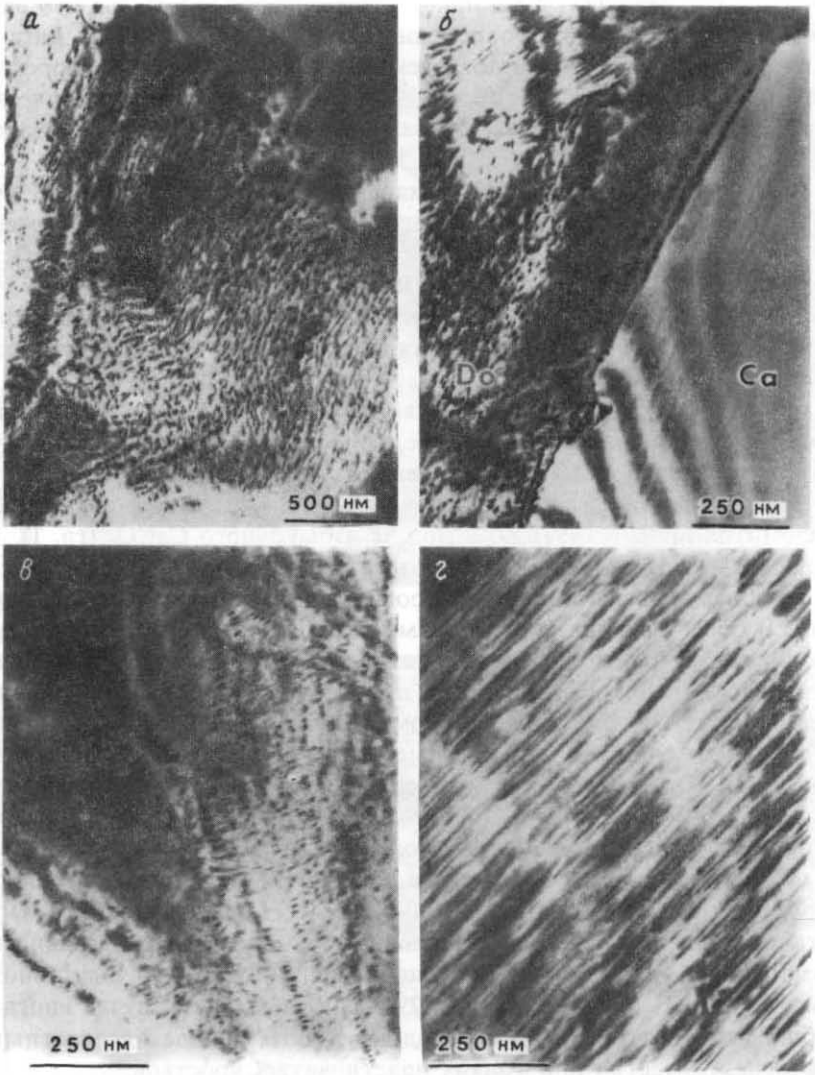
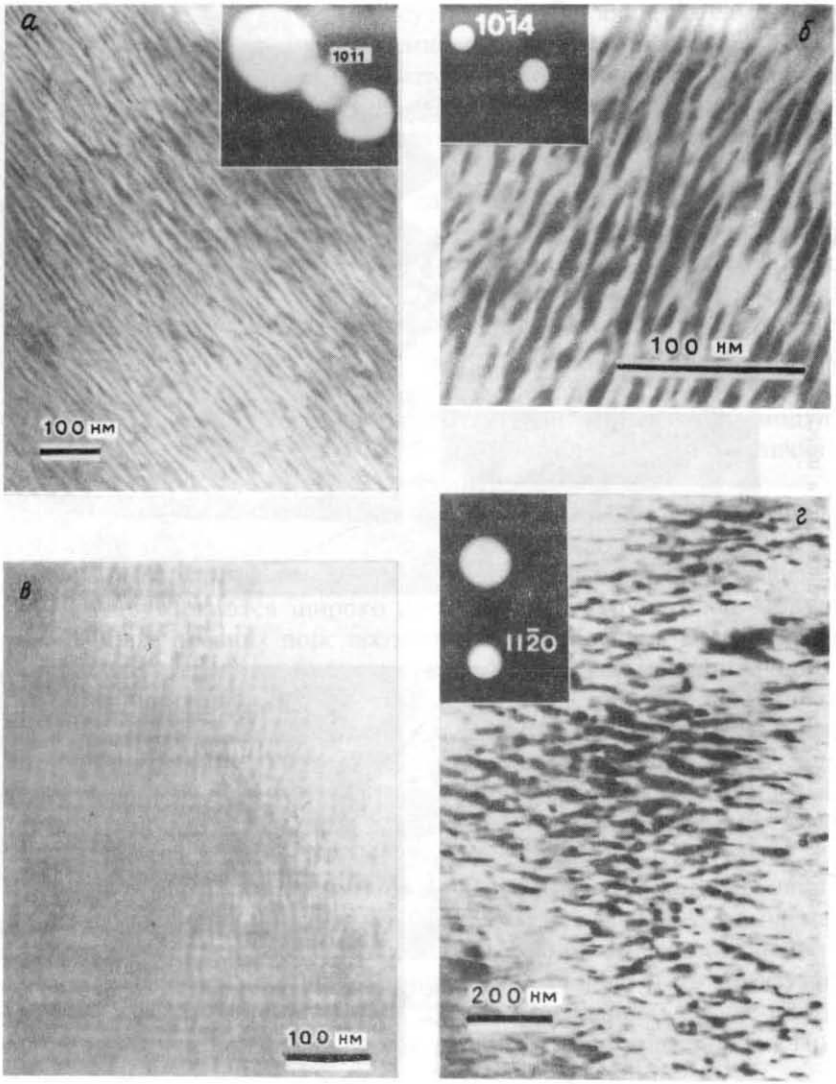


Рис. 27. Модуляции структуры (светлопольные микрофотографии ТЕМ): *а* — замещение арагонита (вверху) кальцитом в известковой губке из формации Сан-Кассиано, Италия [289]; *б* — кристалл доломита (Do) с прямолинейной гранью $r = (10\bar{1}4)$, выросший в известняке из девонской формации Лост-Барро [868]; *в* — кальцит с модуляциями структуры из современного осадка Багамских островов (тот же образец, из которого взят кристалл арагонита, показанный на рис. 18, *в*); *г* — докембрийский доломит из Долины Смерти, Калифорния (ср. с [897]).



На электронных дифрактограммах тонких модуляций (рис. 30, *а*) обнаруживается характеристическая растянутость отражений в направлении, нормальном к этой пластинчатой структуре. Сателлиты не наблюдаются, вероятно, вследствие неправильностей модуляций. Отсутствие расщепления пятен на дифрактограммах и обычная непрерывность каемчатых изображений решетки высокого раз-

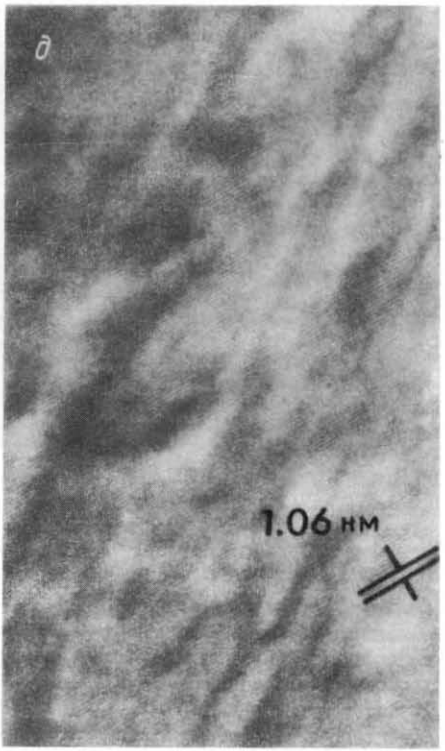


Рис. 29. Модуляции структуры в кальциевых доломитах: *а* — модуляция диффузной интенсивности в эоценовом доломите из водоносного горизонта Флориды. Темнопольная микрофотография [726]. *б* — то же (из сходного образца), но светлопольная микрофотография [726]; *в* — наложение неправильных полосок роста (горизонтальные) на тонкие модуляции структуры (субвертикальные) в палеозойском доломите (Мидконтинент). Светлопольная микрофотография; *г* — модуляции с хорошо выраженными пластинчатыми границами в триасовом доломите из Северной Италии. Светлопольная микрофотография [726]; *д* — тонкая модуляция в эоценовом доломите, ориентированная под высоким углом к базальной плоскости. Прямое изображение решетки методом HREM (500 кВ).

решения (рис. 29, *д*) [726, 286] свидетельствуют о связности структуры.

В случае тонких и четких модуляций структуры появляются слабые дополнительные отражения (названные рефлексами типа c[1]), не совместимые с доломитовой дифрактограммой (рис. 30, *б* и *в*). Иногда они резкие (рис. 30, *б*), но чаще диффузные и растянутые (рис. 30, *в*) в направлении, перпендикулярном плоскости модуляции. Как показано на рис. 30, *в*, соответствующем сечению $hk0$ обратной решетки, рефлексы типа c располагаются лишь в одной из трех эквивалентных позиций и, таким образом, устраняют тригональную симметрию. Такое проявление отражений типа c в обратном пространстве может быть связано с ориентировкой модуляций. Их можно индексировать в новой ромбической элементарной

[1] В отличие от рефлексов типа a (главных) и типа b с индексами $\{hk0l\}$ с нечетным l, отвечающих упорядочению.

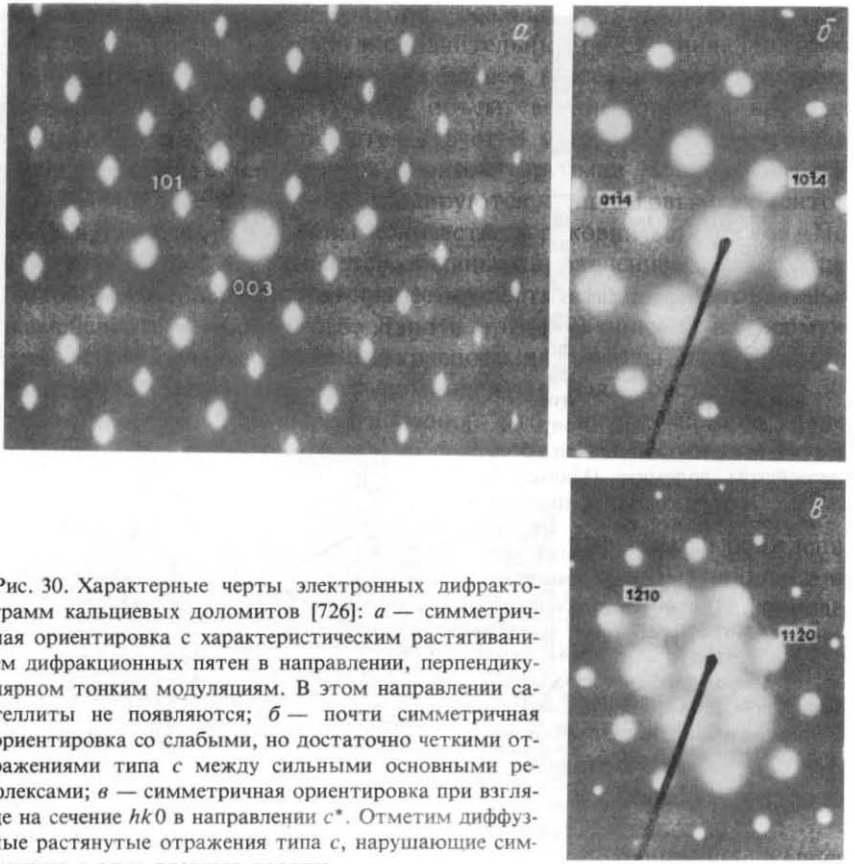


Рис. 30. Характерные черты электронных дифрактограмм кальциевых доломитов [726]: *а* — симметричная ориентировка с характеристическим растягиванием дифракционных пятен в направлении, перпендикулярном тонким модуляциям. В этом направлении сателлиты не появляются; *б* — почти симметричная ориентировка со слабыми, но достаточно четкими отражениями типа *c* между сильными основными рефлексами; *в* — симметричная ориентировка при взгляде на сечение $hk0$ в направлении c^*. Отметим диффузные растянутые отражения типа *c*, нарушающие симметрию с осью третьего порядка.

ячейке с соотношениями $a_1^{\text{нов}} = 2 \cdot a_1^{\text{дол}}$ и $c^{\text{нов}} = c^{\text{дол}}$. Геометрические соотношения позволяют предполагать, что рефлексы типа *c* связаны с модуляциями по *r*. До настоящего времени отражения типа *c* наблюдались лишь на электронных дифрактограммах, но их не удавалось фиксировать даже при длительных экспозициях на монокристальных рентгенограммах. В первом случае, однако, они явно не связаны с вторичной дифракцией.

Выше уже отмечалась тенденция к огрублению структурных модуляций с геологическим возрастом. Подобное же явление наметилось и для отожженных при 800 °С образцов [726], однако в этом случае трудно было производить количественные оценки, поскольку одну и ту же площадку не удается наблюдать до и после отжи-

га, тогда как в исходном образце наблюдаются значительные вариации величины модуляций структуры. Для оценки вариаций состава поперек модуляций производился энергодисперсионный анализ (EDS) [85, 726], однако результаты его были неясны даже при зондировании площадки диаметром 100 Å, возможном в методике STEM.

Седловидные кристаллы доломита. В специфических кристаллах осадочных доломитов с седловидно искаженными гранями установлены сложные порядки дефектов, обусловленных ростом [728]. Эти проявляющиеся во всей массе кристалла дефекты совмещаются с только что описанными модуляциями структуры и также имеют кристаллографическую ориентировку относительно плоскостей спайного ромбоэдра $\{10\bar{1}4\}$. Встречаясь преимущественно как эпигенетические образования в осадках, седловидные доломиты имеют иногда и гидротермальное происхождение. Температура образования образцов этого типа, изученных методом TEM, не превышала 200 °C. Образцы были представлены как моно-, так и сложными кристаллами со средним размером до 1 см, осадившимися в пустотах. Были изучены образцы из формации Смекковер Арканзаса и Луизианы, из нескольких проявлений минерализации миссисипского типа в карбонатных породах и из палеозойских доломитов штата Нью-Йорк и Мексики. Они обычно имели небольшой избыток Ca и незначительную примесь Fe.

На рис. 31 показаны характеристические узоры бахромчатых дефектов, которые по отдельности несколько напоминают искривленные ошибки наложения по оси *c*, обнаруживаемые в монокристаллах доломита, деформированных при температуре ~500 °C [45]. Имеются, однако, и определенные различия. Например, нарушения на рис. 31, *а* необычно бахромчато ветвятся, и большинство из них не ограничиваются частичными дислокациями в изображениях, полученных при любых условиях (ср. также с рис. 28). Такие нарушения ориентированы приблизительно параллельно $r = \{10\bar{1}4\}$ и частично отстоят друг от друга на равных расстояниях (~1000—2000 Å). В других случаях эти расстояния не выдержанны, и можно видеть сложные серии каемок (рис. 31, *б*). В этих сложных порядках присутствуют также дислокации (на рис. 31, *б* они показаны стрелками).

Особенности дифракции при фазово-контрастных наблюдениях свидетельствуют о том, что смежные области кристалла, разделяющиеся плоскостными дефектами, слегка различаются по ориентировке. Этими различиями, возможно, отчасти обусловлено общее искажение кристалла. Ридер и Барбер сравнивают наблюдаемые

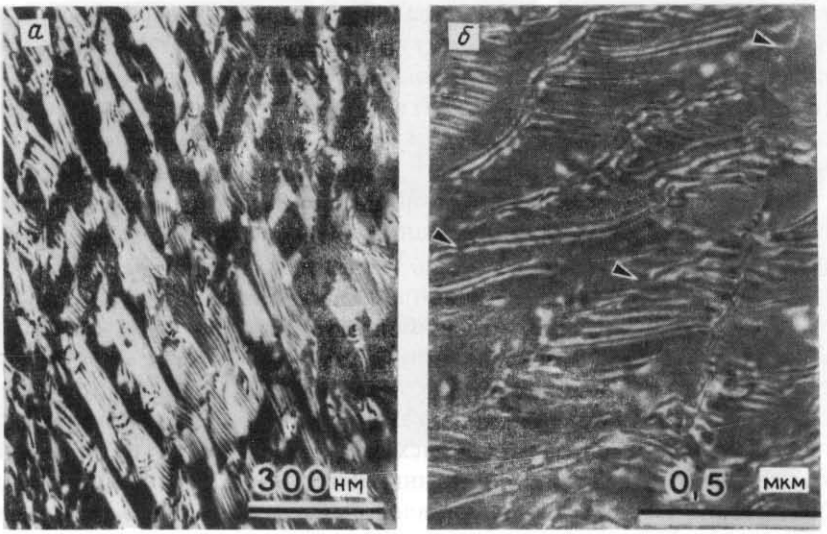


Рис. 31. Седловидные кристаллы доломита (изображения получены на ТЕМ): *а* — порядки дефектов, напоминающих ошибки наложения, в доломите из формации Смекковер, Луизиана. Темнопольное изображение ($\vec{g} = 10\bar{1}4$). Отметим обычное разветвление каемчатых дефектов; *б* — специфические «бахромчатые хвосты», прилегающие к другим дефектам, похожим на ошибки наложения, в образце из Хокси, Арканзас. Темнопольное изображение ($\vec{g} = 10\bar{1}4$). Стрелками отмечены дислокации, не характерные для этой структуры.

порядки нарушений с границами векторов роста, разделяющими специфические области роста внутри кристалла, возможно фиксирующие локальные вариации состава.

На электронных дифрактограммах от этих порядков обычно обнаруживается слабое растягивание отражений в направлении, нормальном к нарушениям. В некоторых случаях присутствуют надструктурные рефлексы типа *c* (рис. 32), подобные описанным выше у кальциевых доломитов. Темнопольные изображения, полученные относительно рефлексов типа *c*, показывают, что надструктура, фиксируемая этими отражениями, проявляется лишь в небольших участках кристаллов, пространственно связанных с рассматриваемыми нарушениями.

В некоторых случаях многократные ответвления каемчатых дефектов от центрального «столба» создают впечатление структур роста дендритов. Реальное существование таких форм было подтверждено стереопарами изображений ТЕМ, полученными при точно сопоставимых условиях дифракции. Естественно, возникают во-

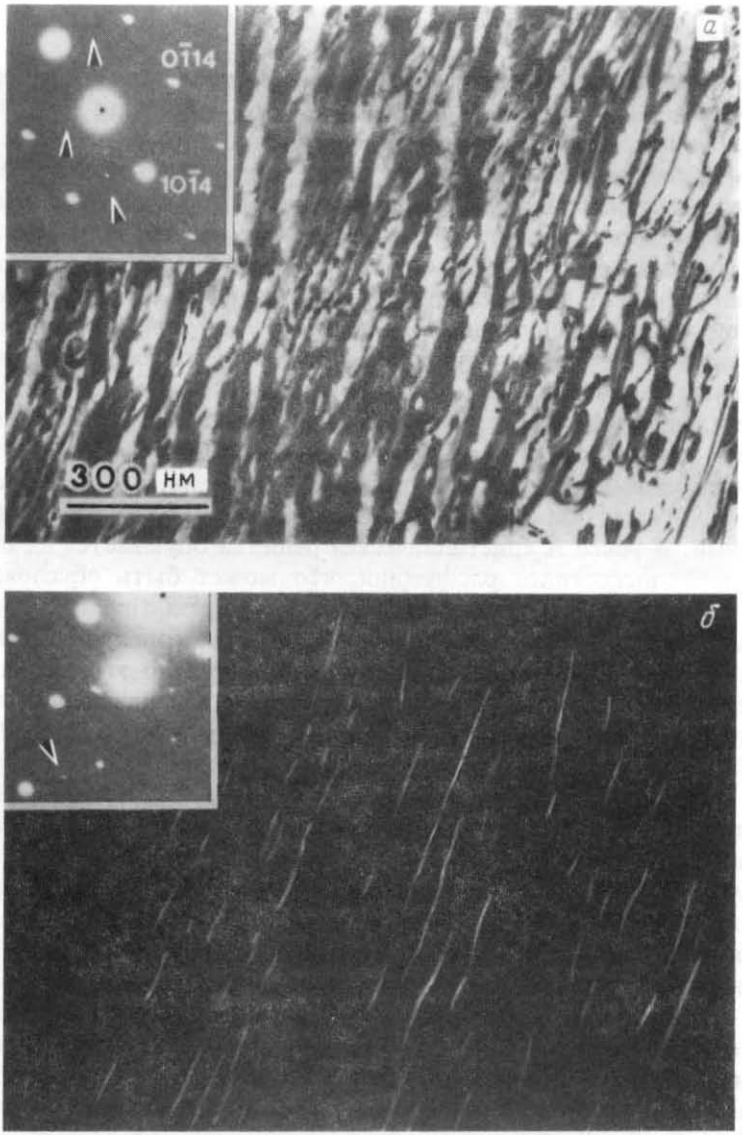


Рис. 32. Фазово-контрастные изображения седловидных кристаллов доломита с ориентировками поля зрения по рефлексам типа *c*: *а* — правильный порядок дефектов, похожих на ошибки наложения, в типичном седловидном кристалле доломита из формации Смекковер, Луизиана. Светлопольное изображение. На дифрактограмме (врезка) стрелками помечены рефлексы типа *c*, растянутые в направлении, перпендикулярном «нарушениям»; *б* — то же поле зрения, но темнопольный снимок получен с использованием рефлекса типа *c*. Светлое соответствует «нарушениям», показанным на рис. *а*.

просы о различиях химизма и структуры в зонах рассматриваемых дефектов и в их окружении. Методы HREM бессильны дать ответ на такие вопросы, поскольку изображения, получаемые с их помощью (рис. 33), свидетельствуют о том, что обсуждаемые дефекты далеко не плоскостные. Последнее приводит к быстрым изменениям ориентировки вдоль дефектов, так что трудно получить критическое их изображение «ребром», что необходимо для достоверной интерпретации. Дополнительные сложности связаны с повышенной чувствительностью седловидных кристаллов доломита к электронному излучению, которое приводит к выделению пузырьков вдоль каемчатых дефектов в ходе наблюдений над ними. Это свидетельствует о необходимости определения микрохимического состава седловидных доломитов методами EDS с высокой пространственной разрешающей способностью. На рис. 33, *а* и *б* показаны некоторые эффекты, обусловленные рассматриваемыми нарушениями. В точке A кристаллическая решетка обрывается на половине межплоскостного расстояния, что может быть обусловлено поверхностью APB. Этот эффект затухает вблизи точки B. Индексом C обозначен «пузырек». В точке D решетка изогнута и раздвинута. В точке E она кажется разупорядоченной, но это, вероятно, обусловлено несовмещением позиций атомов в направлении пучка электронов (т. е. наклонным положением нарушения).

В настоящее время нет какого-либо суждения о природе и роли этих дефектов, их связи с макроскопической формой седловидных кристаллов доломита, а также о проявлениях подобных зон дефектов в других карбонатах.

Кальцит. Модуляции структуры проявляются не только в доломитах. Они установлены также во всей массе кристаллов стехиометрического кальцита в оолитах осадков формации Твин-Крик, Вайоминг [381, 382]. В соответствии с наблюдениями над морфологией кристаллов методом SEM и данными по стабильным изотопам кальцит в таких ооидах образуется в результате замещения первичного арагонита [52, 767, 979]. В этом кальците иногда наблюдаются единичные тонкие модуляции с длиной волны 100—200 Å (подобные обнаруженным в кальциевых доломитах), но в других случаях они грубее — до 500 Å (рис. 34, *а*). На этой микрофотографии видны деформационные двойники по $e = \{01\bar{1}8\}$, которые преломляют модуляцию. Сдвойникованные кристаллы особенно полезны для определения ориентировки модуляции. Такие определения в разрезах с различным наклоном показали, что как грубые (c), так и тонкие (f) модуляции ориентируются параллельно r (рис. 35) [381]. При продолжительной экспозиции по отношению к

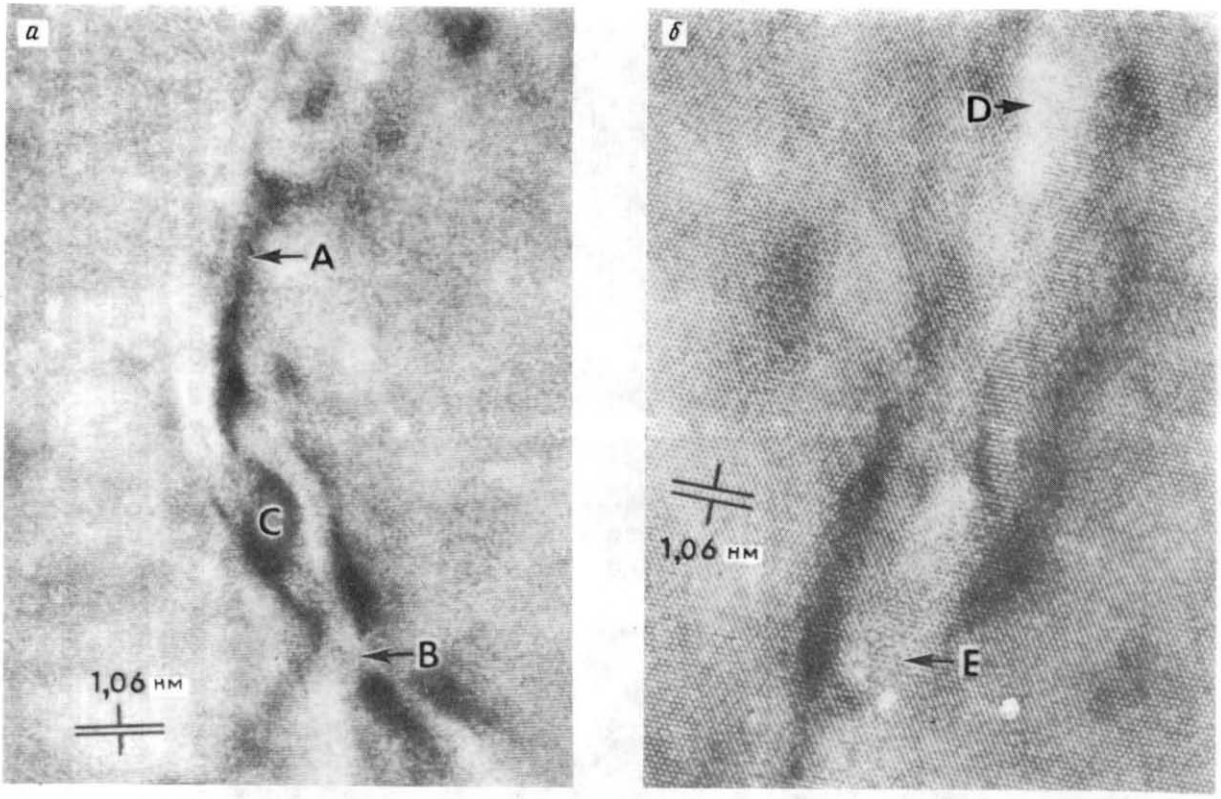


Рис. 33. Детальные особенности плоскостного «каемчатого дефекта» в седловидном кристалле доломита. Прямые изображения решетки посредством HREM (500 кВ): *а* — ответвление по плоскостям решетки (A) и затухание дефекта (B). Индексом C обозначен «пузырек», возникший под воздействием электронного излучения. Изображение в зоне с осью $\langle \bar{1}011 \rangle$; *б* — изгиб и расширение решетки (D), вероятное разупорядочение (E). Изображение в зоне с осью $\langle \bar{1}101 \rangle$.

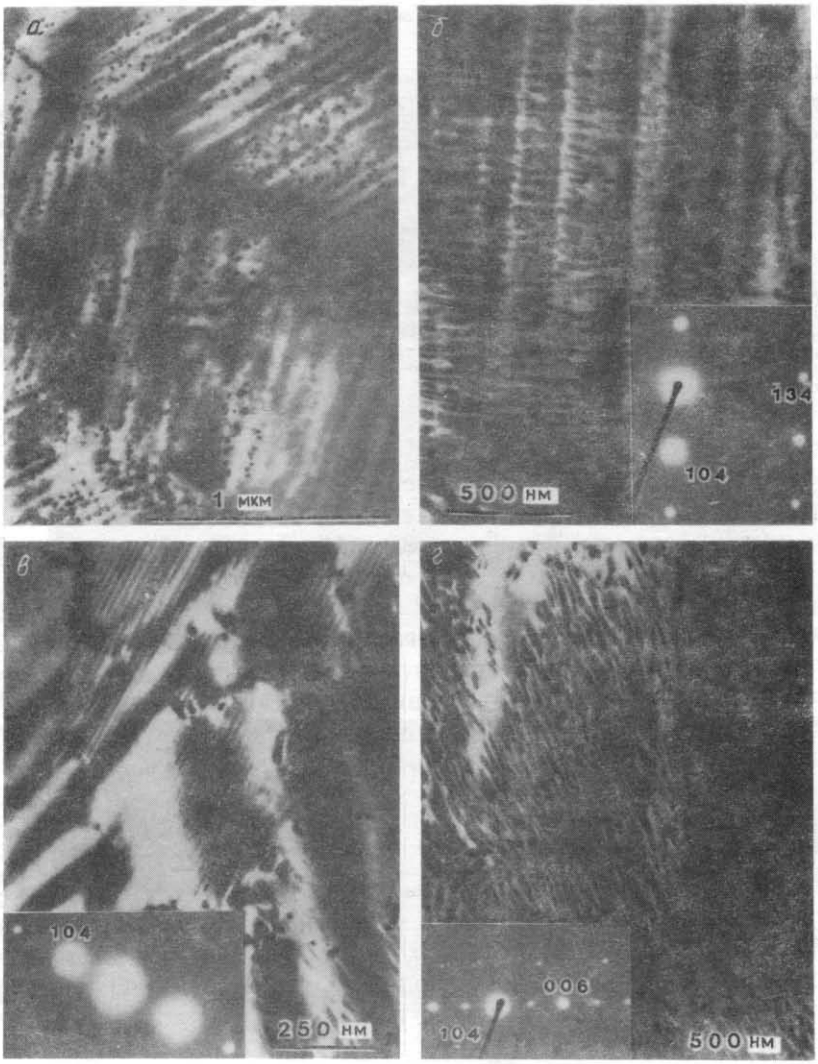


Рис. 34. Модуляции структуры в кальците (*а, б, в* — формация Твин-Крик, Вайоминг [382], *г* — формация Сан-Кассиано, Италия [289]): *а* — грубая модуляция в кальците, сдвойникованном по $e = \{01\bar{1}8\}$. Модуляция декорирована зачаточным разложением под действием излучения; *б* — две серии модуляций, грубая и тонкая, по $r = \{10\bar{1}4\}$. Грубая модуляция рассматривается как полосчатость роста; *в* — регулярная каемчатая структура, параллельная *r*; *г* — пересечение базальной структуры с разупорядоченным наложением слоев и модуляции по $\{10\bar{1}4\}$. На дифрактограммах (SAD), снятых вкрест модуляции, отмечается растягивание рефлексов параллельно оси *c*.

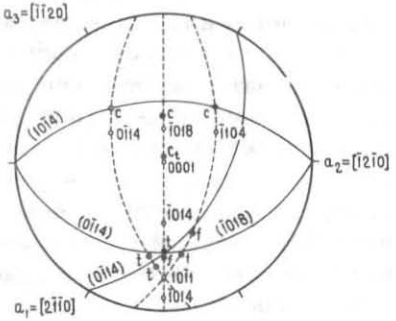


Рис. 35. Стереографическая проекция ориентировки модуляции структуры по данным петроструктурного анализа и дифрактограмм [382].

пучку электронов модуляция декорируется начавшимся разложением под воздействием излучения (рис. 34, *а*). Как это установлено и в доломите (рис. 29, *в*), тонкие и грубые модуляции часто комбинируются (рис. 34, *б*, соответствующий стереограмме рис. 35). И в этом случае более грубая модуляция (вертикальная на микрофотографии) интерпретируется как полоски роста. Как и следовало ожидать, наибольшая контрастность наблюдается при двух положениях пучка относительно $\vec{g} = (10\bar{1}4)$, поскольку модуляция здесь видна с ребра. Установлено, что получить неконтрастное изображение модуляции затруднительно даже в тех случаях, когда она распадается на отдельные каемки. Это означает, что она не относится к числу поверхностей АРВ или ошибок наложения с простым вектором смещения. В кальците проявляются значительные вариации морфологии спайного ромбоэдра *r*, иногда внутри одного образца или даже одного кристалла. Микрофотографии рис. 34, *а* и *б* представительны для большинства наблюдавшихся случаев, но изредка встречались регулярные прямолинейные каемки, параллельные *r* (рис. 34, *в*). На рис. 34, *а* и *б* приведены снимки спаритовых ясно-кристаллических обломков морских лилий, изначально сложенных высокомагнезиальным кальцитом, но в настоящее время имеющих состав $(Ca_{0,98}Mg_{0,01}Fe_{<0,01})CO_3$. Ранее отмечалось, что в кальците, замещающем арагонит, иногда во всей массе проявляются модуляции структуры. В приведенном здесь частном примере наблюдается растягивание отражений параллельно оси c^*, которое свидетельствует о разупорядочении в наложении базальных плоскостей (рис. 34, *г*). В этом случае в кальците также присутствуют лишь незначительные количества Mg и Fe [290].

Карбонатиты. В то же время, когда были описаны модуляции структуры в осадочных карбонатах, Барбер и Венк [41] отметили гетерогенные микроструктуры и многочисленные каемчатые дефекты в кальците карбонатитов (ср. с рис. 28, *б*). Сходство ориентиро-

вок, а иногда и морфологических особенностей нарушений структуры в этих двух случаях побудило провести более детальное изучение карбонатитов, особенно доломитовых, из классических районов их проявления — на острове Альнё и в Раудхауге [934]. В этих образцах также обнаружились дефекты по $\{10\bar{1}4\}$ [42], но гетерогенности были грубее, чем в большинстве осадочных доломитов; поэтому удалось наблюдать *индивидуальные плоскостные нарушения*. До настоящей работы внимание исследователей концентрировалось на чистых образцах, сложенных преимущественно доломитом и кальцитом.

В нескольких образцах наиболее примечательными были различия микроструктур в смежных зернах кальцита и доломита. Обычно оба зерна имели практически одинаковую кристаллографическую ориентировку, так что каемки Мойре и зоны регулярных дислокаций, проявляющиеся по границам зерен, преимущественно были обусловлены различиями параметров решеток кальцита и доломита. Типичный пример этих соотношений показан на рис. 36, *а*. В этом зерне кальцита с содержанием около 3 мол.% $FeCO_3$ и со следами Mn наблюдался хорошо выраженный фазовый контраст. В окружающем его зерне доломита с вдвое большим содержанием Fe обнаруживаются многочисленные искривленные каемчатые дефекты, отчасти ветвистые, тогда как другие связаны с границей доломит — кальцит. Природа каемчатых дефектов в доломите пока неясна, несмотря на изучение методами фазового контраста и HREM. Их нельзя отнести ни к типу консервативных поверхностей APB, ни к кристаллографически определимым ошибкам наложения, поскольку они скручены, ветвятся и исчезают в полном противоречии с обоснованным теоретически поведением дефектов кристаллической структуры. Лишь в некоторых случаях эти нарушения ограничиваются дислокациями, что, однако, не характерно. Обычно контрастное проявление каемки затухает на коротком расстоянии, и этот дефект завершается просто изоляцией. Изредка наблюдаются короткие дефекты, имеющие на одном конце дислокацию, но на другом — постепенно затухающие до исчезновения. Интересно отметить, что в седловидных кристаллах доломита обнаруживаются каемчатые дефекты с аналогичным поведением. Пока не найдено никакой корреляции между плотностью каемчатых дефектов и составом несущих их зерен доломита. Тем не менее весьма вероятно, что, подобно модуляциям по r, и в этом случае каемчатые микроструктуры проявляются в различного рода неравновесных доломитах и свидетельствуют о том, что эти квазипериодические дефекты фиксируют отклонения от стехиометрии.

Важное значение для понимания каемчатых дефектов, по крайней мере в карбонатитах, имеет появление мелких включений внутри зерен кальцита (на рис. 36 в точках A, B и т. д.). По границам этих включений с вмещающим зерном присутствуют каемки Мойре. Имеется сильное сходство по форме и ориентировке этих каемок и других, особенно в точках C (очевидно, в зерне доломита, но вблизи границы с кальцитом) и D, где они фиксируют каемчатые дефекты в доломите. Это и подобные наблюдения наводят на мысль, что загадочные каемчатые дефекты представляют собой лентообразные, древовидно-ветвящиеся или врастковые эффекты выделения вторичных фаз в результате распада твердых растворов. Такие ленты могут иметь ширину всего несколько межплоскостных расстояний и не контролироваться сколько-нибудь резко кристаллографически. Подобно тому как двойниковые пластинки при наблюдениях в ТЕМ обнаруживают каемки погасания, так и тонкие связные полоски вторичной фазы могут сопровождаться каемками. В доломите они могут быть существенно кальцитовыми или просто обогащенными избыточным кальцием (например, в виде протяженных лентовидных зон G—P, не ограничиваемых частной ориентировкой). Этим объясняется безуспешность попыток получения более определенных параметров таких зон посредством HREM.

О неравновесности условий образования карбонатов помимо включений и изменчивости их состава свидетельствуют и высокие концентрации структурных дефектов. Многие из этих особенностей не поддаются исчерпывающей интерпретации при современном уровне наших знаний. Однако некоторые относительно простые дефекты уже получают истолкование по результатам наблюдений посредством HVHREM. Так, нарушения, параллельные базальным плоскостям на рис. 36, *б* и *в*, представляют собой прокладки, обогащенные примесными атомами и располагающиеся между нормальными катионными слоями.

В кальцитовых карбонатитах из Керимаси (Танзания) наблюдались плоскостные структуры, параллельные (0001) (рис. 36, *г*). В наиболее четких проявлениях они напоминают слои микропустот, вероятно возникших вследствие утраты CO_2 при зачаточном разложении. Такие же явления наблюдались и при экспериментальном разложении кальцита [144].

Интерпретация. В настоящее время известно большое разнообразие явлений, в общем виде названных «модуляциями структуры» в карбонатах. В одних случаях — это очень тонкие связные флуктуации, проявляющиеся во всем теле кристалла, в других — относительно более грубая и часто искривленная полосчатость. С ними

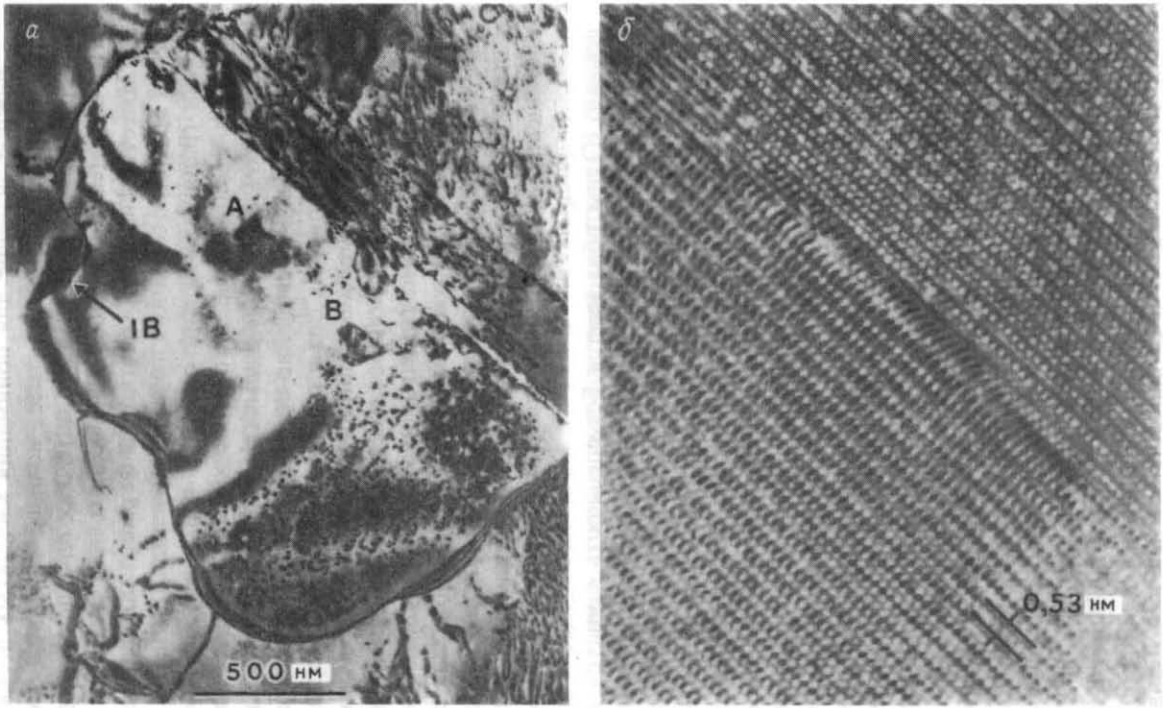
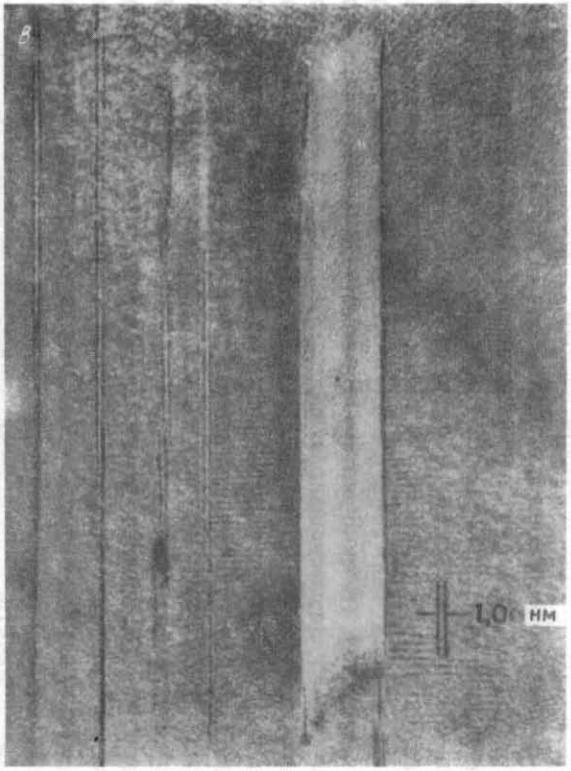


Рис. 36. Микроструктурные особенности карбонатитов: *а* — зерно кальцита, окруженное доломитом в карбонатите с острова Альнё, Швеция. Отметим каемки Мойре на межфазовых границах кальцита и мелких включений в нем доломита (A, B) и каемчатые плоскостные дефекты в доломите (C); *б* — мелкий плоский вросток, параллельный (0001), в карбонатите с острова Альнё. Прямое изображение решетки, HREM (500 кВ); *в* — вростки по (0001) второстепенных фаз (преимущественно слоистых силикатов) в карбонатите с острова Альнё. Прямое изображение решетки, HREM (500 кВ); *г* — плоскостная структура, параллельная (0001), во вкрапленнике кальцита из офитового карбонатита района Керимаси, Восточная Африка. Образец Р. Хея.


B
1,0 HM


C
250 HM

ассоциируются плоскостные дефекты, подобные ошибкам наложения или пластинчатообразным обособлениям, а иногда даже лентовидные дефекты. Эти микроструктуры ориентированы, как правило, параллельно $\{10\bar{1}4\}$. Мы не считаем, что причина образования рассматриваемых микроструктур была единой, хотя в некоторых случаях их возникновение было взаимосвязанным. Более того, можно определенно полагать, что иногда они были обусловлены различными причинами. Кроме того, при современных знаниях недостаточно ясно, какие кристаллохимические и кристаллоструктурные факторы определяют особенности поведения модуляций при фазово-контрастных наблюдениях. Тем не менее можно утверждать, что характеристика природных фаз будет неполной без учета этих широко распространенных микроструктур, проницающих все тело кристаллов. Так, у кальциевых доломитов структурное разупорядочение, очевидно, в равной мере может быть связано как с проницающими модуляциями структуры, так и с некоторым изоморфным катионным разупорядочением, и по существу эти два явления, вероятно, взаимосвязаны. В этом разделе мы предлагаем возможные интерпретации модуляций разных типов, которые, однако, имеют сугубо предварительный характер и нуждаются в дальнейшем обосновании.

Модуляции структур были впервые обнаружены в кальциевых доломитах с содержанием избыточного $CaCO_3$ (до 7 мол.%). Такой состав неустойчив при низких температурах и, если допускает кинетика, должен распадаться на почти чистые кальцит и доломит. Действительно, многие морфологические особенности обсуждаемых структур, иллюстрируемые рис. 27—29 и 36, напоминают сростки распада твердых растворов в металлах и силикатах, особенно спиноидальные (рис. 11, *г*), зоны G—P (рис. 11, *а* и *б*), а иногда более грубые пластинчатые сростки распада твердого раствора (рис. 11, *в*). Соответственно Ридер и Венк [730, 731] предположили, что тонкие модуляции структуры в кальциевых доломитах обусловлены вариациями в распределении Ca и Mg. Ридер [726] подкрепил это представление, но рассмотрел также возможную связь модуляций с локальными различиями в катионном упорядочении (см. также [85]), что, однако, не удается фиксировать прямым анализом.

Для доломита, правда, имеются косвенные доказательства гетерогенности состава. Наиболее явно они обнаружены в доломите формации Лост-Барро с дефектами наложения базальных плоскостей, интерпретированными как результат присутствия дополнительных кальциевых слоев в его кристаллической структуре [868].

плоскостью решетки, и их «растянутостью» можно объяснить Эти дефекты проявляются внутри диффузных доменов, удлиненных по r, отвечающих модуляции структуры по $\{10\bar{1}4\}$ (рис. 23), а следовательно, позволяют предполагать здесь вариации состава. Однако в большинстве изученных образцов кальциевых доломитов отсутствуют такие базальные нарушения или прокладки в виде дополнительных кальциевых слоев. За исключением немногих образцов, в которых проявляются сателлитные отражения или растягивание рефлексов параллельно оси c^*, избыточный кальций, вероятно, не образует дискретных базальных слоев, а скорее концентрируется в доменах по r, и следовательно, его затруднительно фиксировать методами электронной микроскопии.

Модуляции структуры были обнаружены позднее в стехиометрическом кальците [381, 382], и по крайней мере в этом случае их нельзя связывать с вариациями в распределении катионов. Авторы предположили, что модуляции структуры кальцита обусловлены периодическим разупорядочением групп CO_3 и что этот фактор мог проявляться и в кальциевых доломитах.

В совершенных кристаллах кальцита и доломита все группы CO_3 в данной базальной плоскости имеют одинаковую ориентировку. В той мере, в какой это касается катионной подрешетки, ориентировки групп CO_3, связанные вращением на 180° относительно оси c, можно считать эквивалентными (рис. 37, *а*). Как показано на двумерной схеме рис. 37, *б*, в кристаллах предположительно могут присутствовать нарушения, по обе стороны от которых группы CO_3 имеют взаимно обратную ориентировку. В соответствии с этой схемой позиции всех катионов по сторонам от нарушения совершенно одинаковые, однако пространственное распределение атомов кислорода местами различно. Поперек нарушения некоторые расстояния O—O укорачиваются до 2,33 Å, тогда как наименьшее расстояние не связанных друг с другом атомов кислорода в базальной плоскости совершенного кальцита составляет 3,26 Å. Столь тесное сближение атомов кислорода, располагающихся около нарушения, должно вызывать вращение жестких групп CO_3 (указанное на рис. 37, *б* стрелками). Вращение карбонатных групп, непосредственно прилегающих к нарушению, должно передаваться и группам CO_3, отстоящим от него дальше. Они должны реагировать на это искажение вращением с противоположным знаком. Такие повороты с перемежающимся знаком могут приводить к удвоению параметра a элементарной ячейки. Искажения этого рода должны затухать в сторону от нарушения в пределах нескольких элементарных ячеек. Следовательно, такие «нарушения» не ограничиваются одной

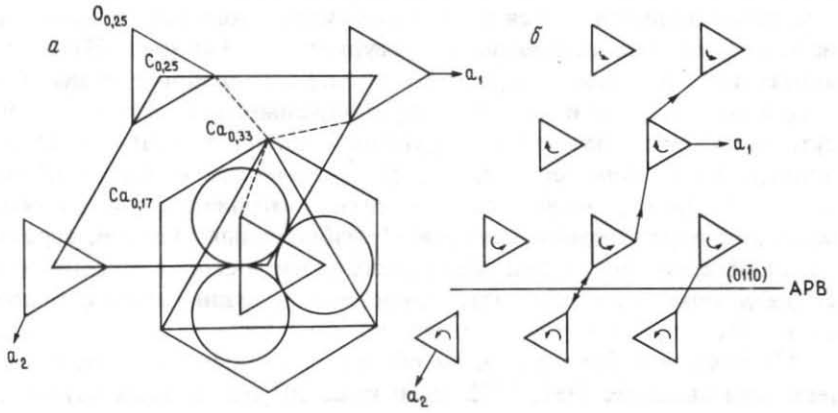


Рис. 37. Схема модели анионного разупорядочения кальцита: *а* — фрагмент структуры кальцита, иллюстрирующий координацию атома кальция кислородом групп CO_3 с двумя эквивалентными ориентировками; *б* — двумерная модель искажения, вызываемого в слое CO_3 трансляционным дефектом. Отметим, что вращения групп CO_3 попеременно с разным знаком должны удваивать параметр *а* элементарной ячейки.

сложность ситуации при фазово-контрастных наблюдениях (т. е. трудности в приложении критерия $\vec{g} \cdot \vec{R}$). Косвенным подтверждением только что высказанного предположения об анионной природе рассматриваемых нарушений может служить отсутствие прерывности катионной подрешетки, устанавливаемое прямыми ее изображениями методом HREM. (Отметим в связи с этим, что даже разрешающая способность HVHREM позволяет определять лишь позиции Mg и Ca в прямых изображениях решетки, тогда как относительно групп CO_3 возможны только предположения [653].) Кроме того, некоторого рода периодические вращения и искажения можно оценить также по отражениям типа *c*, которые свидетельствуют об удвоении параметра *а* элементарной ячейки. В темнопольных изображениях седловидных кристаллов доломита (рис. 32) устанавливается, что рефлексы типа *c* фиксируются лишь в небольшой зоне шириной около 100 Å, прилегающей к нарушению. Предложенная простая модель, однако, не может объяснить тонкие модуляции структуры карбонатов. Ее необходимо развить в трех измерениях, возможно с учетом наклона групп CO_3 из своих плоскостей вблизи дефектов. Дополнительно необходимо рассмотреть и возможные изменения в катионной подрешетке, а для доломита — и ее независимые вариации. Общим эффектом всех этих факторов,

вероятно, должно быть образование отчасти разупорядоченных зон.

В кальциевых доломитах избыточный Ca может быть связан с локальным разупорядочением в анионной подрешетке и, вероятно, даже пространственно приурочен к искажениям, обусловленным анионными дефектами.

В случае «твидовой структуры», т. е. при взаимном наложении двух модуляций, ситуация несколько проясняется, так как мы видим, что более грубая модуляция явно обособлена от тонкой, хотя обе они могут быть связаны по своему образованию. В показанных на рис. 12, *в*, 29, *в* и 34, *б* соотношениях более грубая модуляция с выдержанной латеральной непрерывностью интерпретировалась как простая полосчатость роста (это, однако, не означает, что таким же образом следует объяснять и все *другие* грубые модуляции). В этих случаях, следовательно, тонкая модуляция примерно параллельна направлению роста.

Обратившись от модуляций к каемчатым нарушениям, следует прежде всего подчеркнуть важное значение наблюдений в карбонатитах. Уже отмечалось сходство этих образований в седловидных кристаллах доломита и карбонатитах, особенно в проявлениях их ветвистых и древовидных форм. Ряд вопросов снимается приуроченностью некоторых каемок к более крупным дефектам, так что их можно попросту трактовать как каемки Мойре, а также предположением, что эти нарушения могут быть очень тонкими лентовидными зонами, обогащенными некоторыми катионами по сравнению с вмещающим их кристаллом. Ждут, однако, объяснения другие многочисленные аспекты: отсутствие связи каемок с поверхностями APB или ошибками наложения (как это устанавливается фазово-контрастными наблюдениями); затухание этих дефектов без их ограничения частичными дислокациями; их приуроченность во многих случаях к границам фаз; причины многократных разветвлений каемчатых структур; факторы, обусловливающие предпочтительное образование в них ранних пузырьков при зарождающемся разложении под воздействием излучения; причины слабой эффективности методики HREM в попытках установления природы каемчатых дефектов. Применительно к доломитам мы рассматриваем эти структуры как области с избыточным кальцием, связанные с решеткой, но не контролируемые *резко* кристаллографически и обусловливающие незначительные искажения решетки. Плотность каемчатых дефектов должна, следовательно, тесно коррелироваться со стехиометрией. При должном понимании этих структур станет, по-видимому, возможной расшифровка истории кристаллов.

Не представляет неожиданности, что гетерогенные микроструктуры встречаются в осадочных карбонатах и в карбонатитах. В обоих случаях часто образуются метастабильные фазы вследствие высокой скорости осаждения, быстро меняющихся условий или других кинетических факторов. При кристаллизации метаморфических карбонатов обычно более легко достигается равновесие, и комбинированное влияние времени и температуры приводит к возникновению микроструктур без обильных и проницающих дефектов.

В общем мы полагаем, что модуляции структуры карбонатов во всем их морфологическом разнообразии возникают в процессе роста кристаллов. Типичные дефекты упорядочения или распада, видимо, обусловлены фазовыми превращениями, обычно при охлаждении. В качестве альтернативного варианта аналогичные дефекты могут возникать в результате кристаллизации метастабильных фаз при низких температурах (например, в аутигенных санидине и адуляре) и, возможно, как правило, при реакциях замещения в условиях диа- и эпигенеза. Спайный ромбоэдр (r) — одна из наиболее обычных габитусных форм кальцита и доломита. Параллельность или субпараллельность r граням ромбоэдра всех разнообразных модуляций структуры карбонатов позволяет предполагать их связь с ростом кристаллов.

Конечно, модуляции структуры далеко не всегда возникают при кристаллизации карбонатов, и огромное большинство как осадочных кальцитов, так и *стехиометрических* доломитов весьма гомогенны. Обычно в кристаллах, растущих в полостях, наблюдается сравнительно немного дефектов (в основном дислокации с небольшой плотностью распределения). В этом отношении явное исключение представляют седловидные кристаллы доломита. Наиболее широкое развитие модуляции структуры получают при замещении минералов-предшественников. Такие процессы растворения — осаждения могут осуществляться с участием тонких пленок раствора между областями растворения и осаждения (гл. 6). При подобном допущении можно выдвигать предположения о роли различных факторов, обусловливающих возникновение локального разупорядочения подрешетки CO_3, а для доломитов — и о связанных эффектах в катионной подрешетке. К числу таких факторов могут относиться поверхностные и адсорбционные явления, структурные различия растворяющегося и осаждающегося кристалла, размеры ионов. Истолкованием роли этих факторов можно наилучшим образом объяснить гетерогенные микроструктуры, обнаруженные во многих карбонатах.

Другие осадочные карбонаты

Современные доломиты. В последние 20 лет значительное внимание в печати уделялось современным доломитам (см. обсуждение этих публикаций в [1005, 523]). Почти без исключений современные доломиты представлены чрезвычайно тонкозернистыми агрегатами с диффузными рентгеновскими отражениями и сильно растянутыми надструктурными рефлексами. Последняя их особенность позволяет предполагать некоторое катионное разупорядочение. Элементарная ячейка их обычно увеличена по сравнению с идеальным доломитом, что интерпретируется как признак обогащения избыточным кальцием [523].

Ридер [725, 726, 727] изучил методом ТЕМ образцы современных доломитов из озера Дип-Спрингс (Калифорния), Персидского залива, лагуны Куронг (Австралия), Берегового хребта (Калифорния), рифов Флориды и с Багамских островов. Почти во всех случаях в них была обнаружена микроструктурная гетерогенность, но модуляции структуры отсутствовали. На рис. 38, *а* показана типичная микроструктура с большой плотностью дефектов роста, возможно включающих дислокации, ошибки наложения и субзерновые границы. Позднее Блейк [83] изучил ранее описывавшиеся [47] доломитовые цементы из Берегового хребта (Калифорния) и подтвердил все наблюдения Ридера. Он также установил химическую гетерогенность, но не обнаружил дефектов типа смешанослойных.

Необычная микроструктура, характерная для современных доломитов, отличается от разнообразных ее проявлений у древних доломитов. Вероятно, большая плотность дефектов в первых уменьшает их общую стабильность по сравнению с более совершенными доломитами. На дифрактограммах (рис. 38, *а*, врезка) присутствуют отражения упорядочения доломита. Отметим, что в данной ориентировке они не могут быть обусловлены вторичной дифракцией.

Магнезиальные кальциты. Блейк и сотр. [86, 87, 83] изучили магнезиально-кальцитовые цементы с содержанием $MgCO_3$ до 50 мол.% из современных осадков ряда районов. При этом были установлены признаки мозаичности структуры и (посредством микрозондирования STEM) гетерогенность состава. Последняя в некоторых образцах проявлялась в пределах индивидуальных кристаллов (рис. 38, *б*), тогда как в других случаях выявились различия химического состава между разными кристаллами в агрегате при однородном распределении элементов в отдельных зернах. В одном образце обнаружена гетерогенная пятнистая микроструктура, подоб-

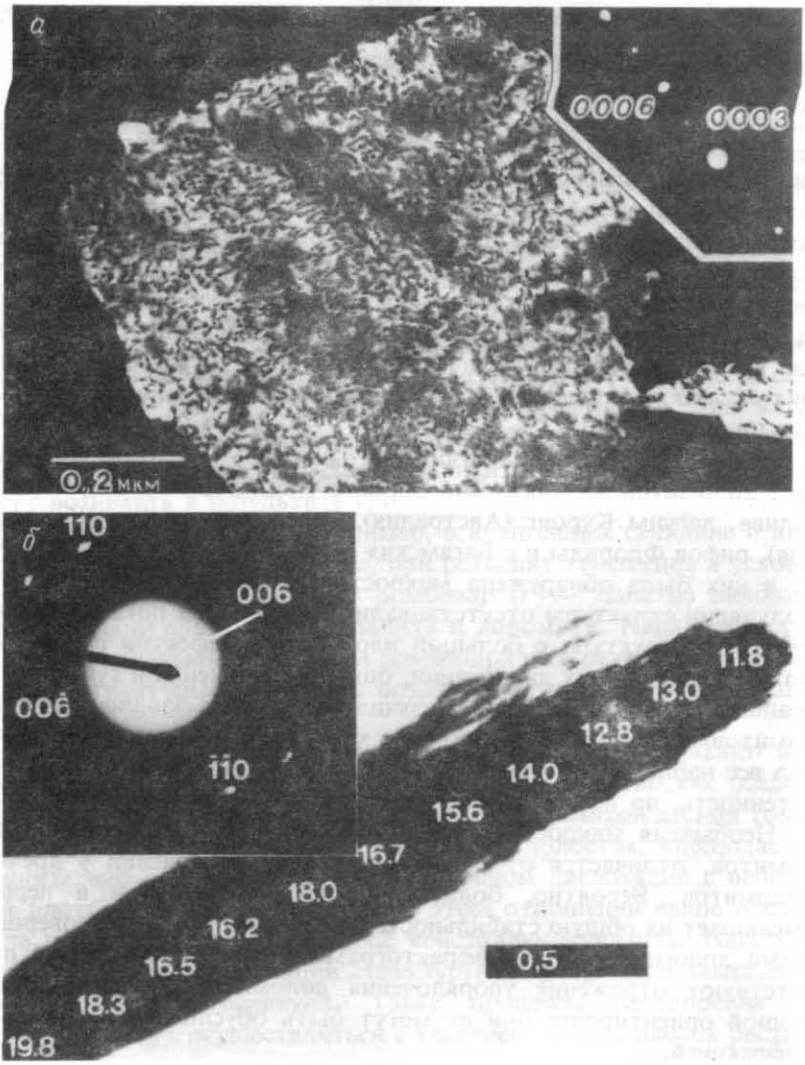


Рис. 38. Особенности микроструктуры современных карбонатов: *а* — гетерогенная микроструктура голоценового доломита из рифов Флориды. Пятнистая контрастность отражает большую плотность дефектов роста. На дифрактограмме (врезка) обнаруживаются слабые рефлексы упорядочения — 0003. Отметим, что в данной ориентировке эти отражения не могут быть обусловлены вторичной дифракцией. Подобные слабые рефлексы упорядочения обнаруживаются у большинства голоценовых доломитов; *б* — пластина магнезиально-кальцитового цемента из погребенных голоценовых корок на побережье Мексиканского залива, Луизиана. (Образец Д. Ф. Блейка.) Микрозондированием по методу STEM установлены большие вариации содержания Mg в этом кристалле. На дифрактограмме во врезке показана ориентировка оси *c* в плоскости снимка.

ная присущей голоценовым доломитам и в этом случае обусловленная большой плотностью дефектов роста.

Изучены также микроструктуры в современных иглокожих (~ 12 мол.% $MgCO_3$) [83, 84]. Микрозондовым анализом посредством методики STEM установлено повсеместно гомогенное распределение Mg и отмечены некоторые наклонные границы, связанные с мозаичной структурой. Эти ясно охарактеризованные микроструктуры биогенных карбонатов важны для понимания противоречиво трактующейся последовательности их стабилизации, что демонстрирует плодотворность подхода с использованием микроанализа методами TEM и STEM.

Деформация

Механизмы деформации. Наиболее интересны проявления деформации в породообразующих карбонатах, т. е. кальците, доломите и арагоните. Два главных тригональных карбоната, кальцит и доломит, слагают значительную часть осадочной континентальной коры и имеют, следовательно, важное геологическое значение. Арагонит проявляется в обстановках, интересных с генетической точки зрения, — при высоких давлениях зон субдукции [131], в качестве биогенной фазы в современных осадках (гл. 5) и в необычных геохимических условиях [915]. Поскольку существует мало информации о механизмах деформации арагонита, в дальнейшем изложении речь пойдет преимущественно о тригональных карбонатах — кальците и доломите. Современное состояние знаний по этому вопросу отражено в табл. 1, взятой из работы Венка [964], в которой обсуждались результаты лабораторных опытов с монокристаллами, подвергавшимися всестороннему давлению. На рис. 39 показана зависимость главных маханизмов деформации от температуры. Как доломит, так и кальцит могут деформироваться пластически посредством трансляций и двойникования. Как отмечалось ранее, трансляции связаны с возникновением и движением дислокаций, так что существует некоторая критическая величина напряжения, вызывающая смещения по каждой из возможных систем скольжения. Наоборот, деформация двойникованием, в принципе независящая от дислокаций, проявляется в участках концентрации напряжений, и поэтому трудно определить критические значения последних, необходимые для различных механизмов двойникования. При повышенных температурах, когда становятся возможными переползания дислокаций, проскальзывание по межзерновым границам и диффузия точечных дефектов к граням кристаллов, проявляются дополнительные механизмы деформации, сопровождающиеся изме-

Таблица 1. Механизмы деформации в тригональных карбонатах

Система	Вектор Бюргера	Скорость деформации, $-\log \cdot c^{-1}$	Температура, °С	Критическое напряжение сдвига, МПа	Источник
			Кальцит		
Скольжение					
* r⁻ {10$\bar{1}$4} ⟨$\bar{2}$021⟩	1/3⟨20$\bar{2}$1⟩	1	300—500	64—18	[905, 906]
		7	300—500	30—13	[905, 906]
* r⁺	—	5	600	16	[831]
* f⁻ {$\bar{1}$012} ⟨02$\bar{2}$1⟩	—	4	25—800	210—16,5	[905, 906]
* f⁺	—	5	600	18	[831]
c (0001) ⟨2$\bar{1}\bar{1}$0⟩	—	—	—	—	[904]
a {$\bar{1}$2$\bar{1}$0} ⟨$\bar{2}$021⟩	—	—	—	—	[669]
Двойникование					
* e⁺ {$\bar{1}$018} ⟨$\bar{2}$021⟩	—	1	25—500	11,5—6,5	[905, 906]
		4	25—500	8,0—8,5	[905, 906]
r⁺ {10$\bar{1}$4} ⟨$\bar{2}$021⟩	—	5	500	> 12	[959]
			Доломит		
Скольжение					
* c (0001) ⟨2$\bar{1}\bar{1}$0⟩	1/3⟨2$\bar{1}\bar{1}$0⟩	5	25—700	50—130	[45]
	1/3⟨1$\bar{1}$00⟩	—	~ 300—500	—	[46]
* f⁻ {$\bar{1}$012} ⟨2$\bar{2}$01⟩	1/6⟨2$\bar{2}$01⟩	5	25—700	170—100	[45]
r⁻ {10$\bar{1}$4} ⟨$\bar{1}$2$\bar{1}$0⟩	—	5	> 500	—	[45]
Двойникование					
* f {$\bar{1}$012} ⟨10$\bar{1}$1⟩	—	5	~ 250—600	90—100	[45]

* Важный механизм.

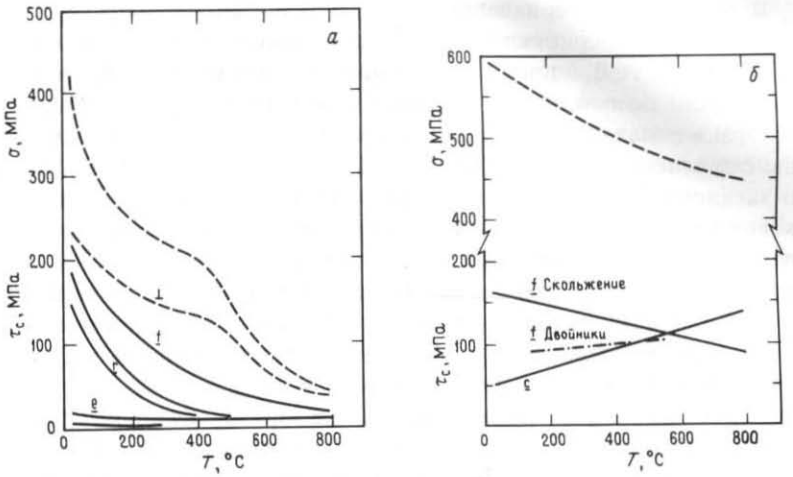


Рис. 39. Температурная зависимость критического разрешающего напряжения главных механизмов деформации в кальците (*а*) и доломите (*б*) [85]. Условные обозначения: *а* — пунктир — юльский мрамор (верхняя кривая — растяжение параллельно листоватости, нижняя — перпендикулярно листоватости), сплошные линии — кристаллы кальцита, индексы — кристаллографические системы скольжения; *б* — пунктир — сжатие перпендикулярно листоватости кревольского доломита, нижние кривые — кристаллы доломита (у кривых обозначены механизмы деформации).

нением формы (см. обзоры [668, 533]). Рассмотрим детальнее механизмы деформации кальцита и доломита, а также их характерные признаки.

Кальцит. При температурах около 500 °С и особенно при низких их значениях, когда критическое разрешающее напряжение (*crss*) скольжения по *r* имеет высокую величину, проявляется двойникование по $e = \{01\bar{1}8\}\ \langle 0221\rangle$. В незначительной мере может также проявляться двойникование по *r* и $f = \{01\bar{1}2\}$ [669]. Вслед за ранней работой Пфаффа [685] многие авторы изучали двойникование по *e* в кальците, классическом в этом аспекте минерале (см. обзор [40]). Трансляции и двойникование в тригональных карбонатах играют роль фактора, определяющего предпочтительное направление для других видов деформации, например скалывания. Принято считать [905] знак деформации положительным, если вращения при скольжении смещают полюс плоскости скольжения в направлении оси *c*, и отрицательным, если он смещается в сторону от этой оси. Так, двойникование по *e* имеет положительный знак. В кальците могут возникать упругие (т. е. обратимые) двойники [310, 311], однако они имеют характер диковинок, не относящихся к пластической деформации.

В широком интервале температур, как свидетельствуют эксперименты с монокристаллами [905] и поликристаллическими агрегатами [907, 969], преимущественно проявляются тригональные трансляции по $r = \{10\bar{1}4\}\ \langle\bar{2}021\rangle$ с отрицательным знаком. Важный также механизм — скольжение по f. Несмотря на посвященные ему многочисленные работы, скольжение по r остается довольно загадочным. Во многих случаях оно недостаточно четко определяется на уровне ТЕМ, а дислокации обычно резко искривлены, не располагаются в отдельных плоскостях и сильно взаимодействуют друг с другом даже при низких температурах. Длина основного вектора трансляции решетки в плоскостях $\{10\bar{1}4\}$ составляет 7,7 Å, т. е. она велика для вектора Бюргера первичной системы скольжения. Возможно смещение посредством последовательного скольжения двух частичных дислокаций с векторами Бюргера $[2/3a_1 + 1/3a_2 + 1/6c]$, т. е. на половину расстояния 7,7 Å, что должно приводить к ошибкам наложения в подрешетке CO_3. Однако исследованиями методами ТЕМ и HREM пока не установлено признаков реализации такого механизма. Мало доказательств функционирования и других систем скольжения, хотя они отмечались для базальной плоскости [904].

Законы пластического течения определялись для тонкозернистых известняков и грубокристаллических мраморов [404, 759, 760, 787, 788]. Для зольнхофенского известняка при температурах ниже 600 °С и большой скорости увеличения нагрузок установлена экспоненциальная зависимость скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ от напряжения σ ($\dot{\varepsilon} = \exp C\sigma$ при $C \simeq 2{,}5$ кбар$^{-1}$). При более высоких температурах проявляется крип (ползучесть) ($\dot{\varepsilon} = \alpha\sigma^n$), свидетельствующий о быстром переползании дислокаций скольжения. В этих условиях возникает сильная предпочтительная ориентировка [907, 164, 938, 969, 473]. Шмид и др. [787] показали, что при небольших напряжениях существует сильная корреляция между размером зерен и напряжением, свидетельствующая о сверхпластическом течении — режиме, способном приводить к большим изменениям формы.

Доломит. Элементы деформации доломита известны по работам Феербейрна и Хоукса [263], Тернера и др. [906], Хендина и Феербейрна [391, 392], Хиггса и Хендина [409], Барбера и др. [45]. В последней работе показано, что при всех температурах проявляется скольжение по (0001) $\langle 11\bar{2}0\rangle$ и по $f \simeq \{\bar{1}012\}$, вероятно в направлении $\langle 02\bar{2}1\rangle$. При температуре около 500 °С происходит незначительное скольжение по $r \simeq \{10\bar{1}4\}$. Знак этих движений не был установлен. Посредством частичных дислокаций может осуществляться скольжение перпендикулярно c и по f, а при умеренных

температурах в деформированных кристаллах доломита удается обнаружить протяженные ошибки наложения.

Вследствие более низкой симметрии и упорядоченной структуры доломита возникающие в нем при деформации двойники отличаются от кальцитовых. Двойники по $f = \{\bar{1}012\}$ в доломите лишь при температурах от 300 и примерно до 600 °С имеют положительный знак со смещением в направлении $\langle 02\bar{2}1\rangle$.

В работе Барбера и др. [85] подтверждены более ранние наблюдения [409] о необычной зависимости прочности доломита от температуры. Как показано на рис. 39, *б*, скольжение перпендикулярно *c* в кристаллах доломита осуществляется при температуре 500 °С при вдвое большем напряжении, чем при комнатной температуре. Наоборот, напряжение, необходимое для скольжения по *f*, уменьшается с температурой, а для двойникования по *f* несколько возрастает; последнее, однако, может просто отражать уменьшение влияния растрескивания с температурой. По сумме имеющихся в настоящее время сведений представляется, что прочность поликристаллических агрегатов доломита не увеличивается с температурой, предположительно в связи с комбинированным эффектом деформации по иным системам, кроме скольжения перпендикулярно *c*, например по границам зерен и т. п. Херд (личное сообщение, 1983) оценил течение ползучести в доломите из Краволы. Как и ожидалось, энергия активации доломита (83,2 ккал·моль$^{-1}$) оказалась выше, чем у кальцита юльского мрамора (61 ккал·мол$^{-1}$) [404]; необходимое напряжение также было выше (9,1 по сравнению с 8). Эти соотношения отражают большую прочность упорядоченного карбоната. Развитие предпочтительной ориентировки в доломите экспериментально изучено многими авторами [906, 392, 409, 642, 967].

Эффекты двойникования. Переориентировка решетки карбонатов, обусловленная двойникованием по нескольким законам, изучалась рядом авторов, в том числе Боргом и Тернером [95], Пабстом [659], а также Барбером и Венком [40]. Как показал Кан [154], в кальците легко возникают перекрещивающиеся двойники, приводящие к образованию внутри кристаллов ромбоэдрических выемок, впервые отмеченных Розе [749] и названных по его фамилии. Барбер и Венк [40] наблюдали в кальците взаимные пересечения двойников разных типов. При этом прямыми наблюдениями в ТЕМ (см. также [106]) были подтверждены данные Кейта и Гилмена [472], Старцева и др. [833], что двойникование в кальците часто генерирует многие дислокации (рис. 40, *а*), чем и объясняется невозможность повторного двойникования и раздвойникования.

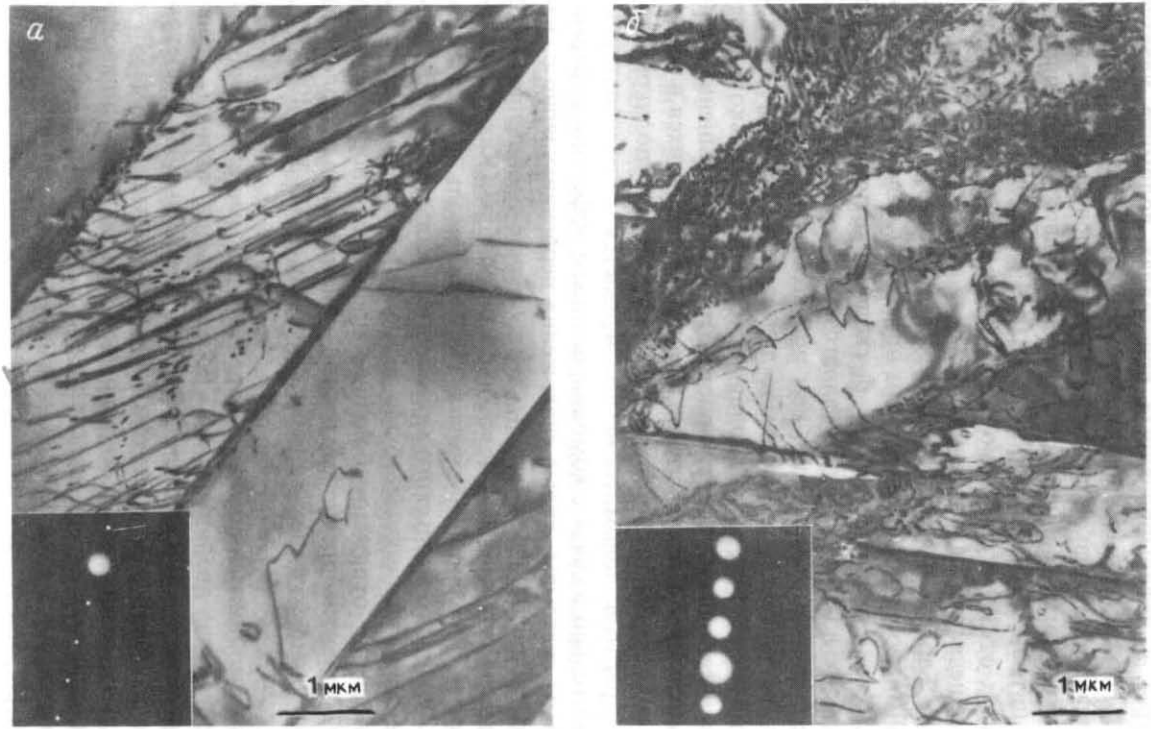


Рис. 40. Микроструктуры деформации в карбонатных минералах [40]: *а* — дислокации и диполи внутри двойниковых пластин кальцита, экспериментально деформированного при 25 °С; *б* — полисинтетические двойники с субзерновыми границами в природно деформированном двуосном ($-2V = 45°$) кальците.

Концентрация напряжения у принудительного окончания двойника (т. е. не выклинивающегося в точке, а остановленного границей зерна, другим двойником и т. д.) играет важную роль в качестве генератора дислокаций и инициатора трещинок. В карбонатах, подвергнутых давлению при низких температурах, образуются многочисленные двойники, сопровождающиеся обильной микротрещиноватостью. Однако в образцах, испытанных при всестороннем давлении, двойникование и трещиноватость частично могут быть обусловлены перегрузкой.

Двуосность широко проявляется в кальцитах [1] метаморфических пород всех ступеней и в карбонатитах [902]. Тернер [903] объяснял двуосность экспериментально и естественно деформированных кальцитов взаимным наложением оптически различимой тонкой двойниковой пластинчатости по *e* и остальной массы вмещающего кристалла. Хозер и Венк [401] предложили модель, предсказывающую оптические свойства субмикроскопически сдвойникованного кальцита, в число которых входит и сильная двуосность. Тернер [903], однако, полагал, что с субмикроскопическими соотношениями связана лишь слабая двуосность ($5° < 2V < 10°$). Он также пришел к заключению, что в природе двуосность кальцита возникает на поздних этапах и обусловлена незначительными деформациями, не имеющими ни геологического, ни петрогенетического значения. Однако наблюдения Барбера и Венка [40] ставят под сомнение эти выводы Тернера. Авторы установили в резко двуосном ($2V \sim 45°$) кальците признаки повторного субмикроскопического двойникования и регенерации (рис. 40, *б*). В этом кальците наблюдались также высокая плотность дислокаций и многочисленные субзерновые границы, которые не учитывались и не предсказывались моделью Хозера и Венка [401].

В кальцитовых милонитах с резко выраженной петроструктурной осевой симметрией часто наблюдается интенсивное двойникование по *e*. Однако в более скудной информации о естественно деформированных доломитах отмечается непреобладающее двойникование по *f*. Оба эти наблюдения находятся в соответствии с экспериментальными данными о зависимости двойникования от температуры. Вейс [958] показал, что кристаллографические ориентировки двойников по *e* и оси *c* в каждом зерне деформированного агрегата могут быть использованы для определения результирующих напряжений сжатия и растяжения, которые обусловливали конечные направления деформации. Этот метод был эксперимен-

[1] Структурно совершенный кальцит одноосен.

тально проверен на юльском мраморе [95] и может быть распространен на геологические формации [958, 374]. В последнем аспекте, однако, необходима осторожность, поскольку двойники в кальците возникают при небольших напряжениях и, следовательно, могут образовываться после главного этапа деформации.

Другие дефекты в деформированных карбонатах. Попытка исчерпывающего описания поведения дислокаций в карбонатах была бы преждевременной в свете современных знаний и, несомненно, заняла бы больше места, чем мы имеем для настоящего сообщения. Тем не менее можно изложить некоторые общие наблюдения и сопоставления доломита и кальцита, в связи с чем в этот раздел включены последние данные исследований методом HREM, которые, вероятно, будут полезны для решения некоторых проблем.

Дислокации. Как отмечалось ранее и проиллюстрировано наблюдениями методом TEM [39, 41, 37, 45, 335, 975], дислокационные микроструктуры, возникающие при деформации в условиях низких температур, заметно различаются по общему облику у кальцита и доломита. Дислокации в кальците, связанные преимущественно со скольжением по r, подвержены кристаллографическому контролю и гораздо менее регламентированы, чем в доломите, деформированном в тех же условиях. Это особенно относится к скольжению перпендикулярно c в доломите с весьма характерным обликом и представленному как четкими плоскостями (обычно полосками скольжения), так и протяженными прямолинейными сегментами преобладающе винтовых дислокаций. На рис. 41, *а—в* показаны соответственно скольжение по r в кальците и скольжение перпендикулярно c и по f в доломите. Как можно видеть, скольжение по f в доломите, наиболее обычное при повышенных температурах (>300 °C), проявляется не столь прямолинейно, как базальные дислокации при низких температурах. Во многих деформированных кальцитах из пород низкой ступени метаморфизма плотность дислокаций столь велика, что различить их становится затруднительно. Это наблюдается и в сильно деформированных в лаборатории образцах, плотность дислокаций в которых составляет $\geqslant 10^{10}$ см$^{-2}$. Столь высокая плотность дислокаций совершенно не характерна для доломитов.

Наблюдения методом TEM и данные о критических напряжениях (табл. 1) позволяют полагать, что при низких температурах скольжение по r в кальците ($crss$ = 64 МПа при 300 °C) более затруднительно, чем базальное скольжение в доломите (50 МПа при 25 °C). Вследствие этой или других причин дислокации, генерируемые при низких температурах (<200 °C) скольжением по r в кальците, выходят по латерали из плоскостей скольжения и неоднократно

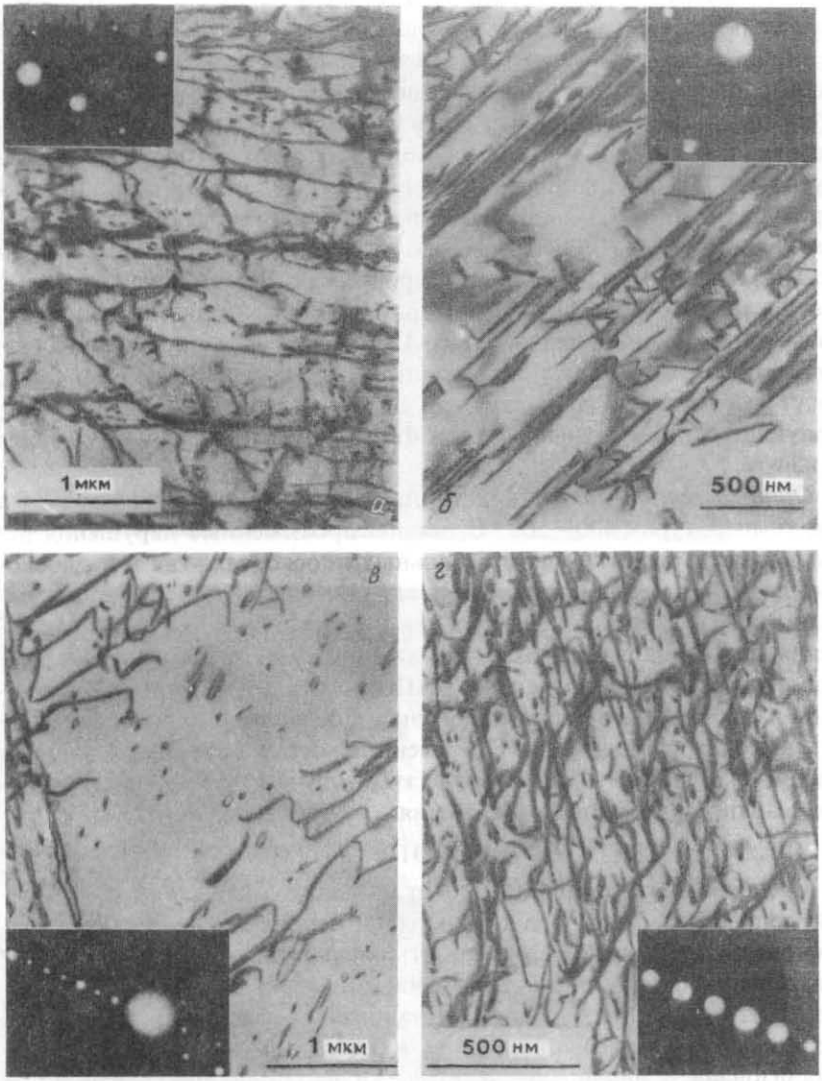


Рис. 41. Дислокации в деформированных карбонатах (микрофотографии при 1 МэВ): *а* — обусловленные скольжением по *r* в кальците, деформированном при 25 °С; *б* — обусловленные скольжением по базальной плоскости в доломите, деформированном при 500 °С; *в* — обусловленные скольжением по *r* в доломите, деформированном при 300 °С (в незначительной мере также проявлено само скольжение по *r*); *г* — переползание дислокаций, связанных со скольжением по базальной плоскости в доломите, деформированном при 700 °С.

взаимодействуют друг с другом с образованием многочисленных мелких петель и других обособлений. Такое поведение дислокаций не обнаруживается у доломита до температур ~400 °С, хотя активные плоскости скольжения, как базальные, так и по *f*, легко идентифицируются до 700 °С. Дислокационные структуры деформированных образцов двух карбонатов становятся более сходными в условиях преобладающего проявления климба. При высоких температурах (>600 °С) двойникование резче проявляется в доломите, чем кальците, а до 300 °С оно в доломите не обнаруживается вообще. В экспериментально деформированных образцах установлено, что в кальците по сравнению с доломитом дислокации, вероятно, вызываются двойникованием [40, 45]. В доломите дислокации, связанные как с базальным скольжением, так и со скольжением по *f*, могут распадаться на частичные дислокации, что обсуждается в следующем разделе. Такие соотношения пока не обнаружены в кальците.

Ошибки наложения. В кристаллах доломита, деформированных при температурах 300—500 °С, видны протяженные нарушения непрерывности решетки как в базальных плоскостях, так и в плоскостях по *f*. Первые почти всегда ограничиваются дислокациями, что значительно реже наблюдается для *f*-плоскостей. Базальные нарушения легко анализируются дифракционными фазово-контрастными методами [43] и посредством HREM [45, 46]. На рис. 42 приведены изображения ошибок наложения в базальной плоскости малого и высокого разрешения. Они очень похожи на картину в кианите (рис. 4, *а*). Ошибки наложения в этом случае можно представить как результат простого разложения:

$$1/3[11\bar{2}0] \rightarrow 1/3[10\bar{1}0] + 1/3[01\bar{1}0].$$

Представляется, однако, что эта ошибка наложения в катионной подрешетке, если она обусловлена перемещением ведущей частичной дислокации, будет обладать очень высокой энергией и, следовательно, окажется неустойчивой. В изображениях HVHREM видно, что большинство ошибок наложения базальных плоскостей растягиваются на несколько слоев (0006), т. е. эта деформация делокализована и нарушение, фактически наблюдающееся в прямом изображении решетки, можно связывать с дальнейшим разложением этой частичной дислокации на дислокационную зону [509, 510] в смежных катионных плоскостях следующим образом:

$$1/3[10\bar{1}0] \rightarrow 1/6[10\bar{1}0] + 1/6[00\bar{1}0].$$

Довольно близкие ошибки наложения катионов по базальным плоскостям могут возникать в быстро охладившемся от высоких

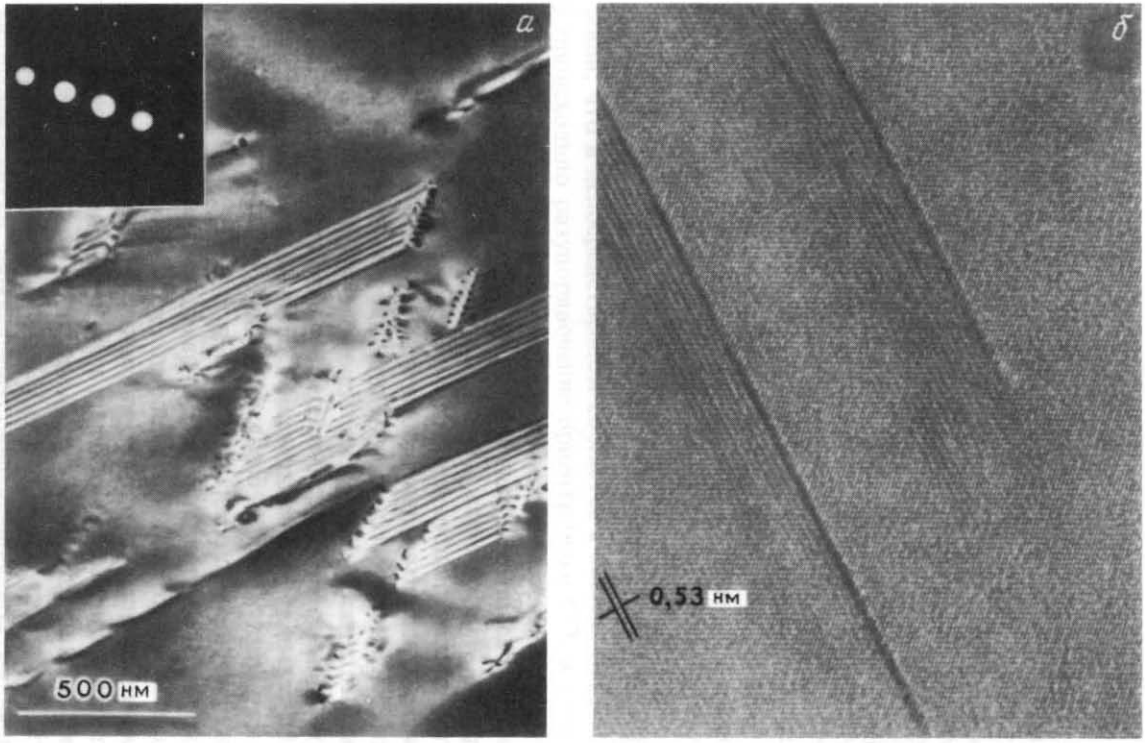


Рис. 42. Ошибки наложения базальных плоскостей в доломите, деформированном при 420 °С: *а* — темнопольное изображение; *б* — прямое изображение решетки того же образца в зоне оси ⟨1120⟩ (HREM, 500 кВ) [46].

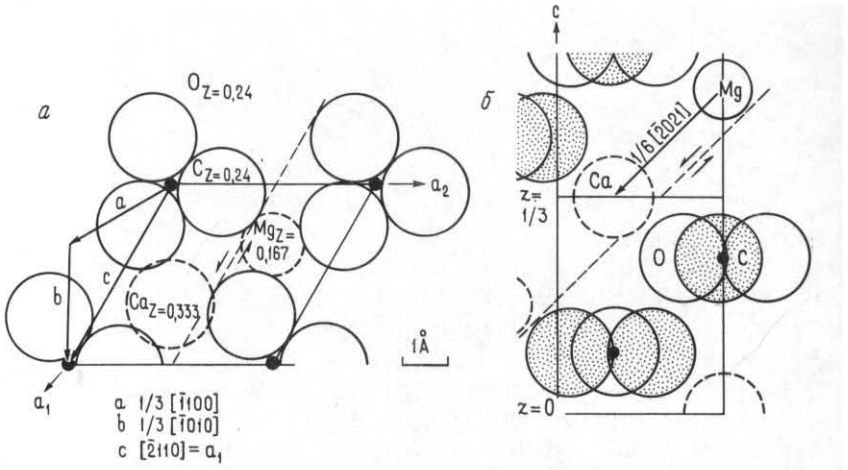


Рис. 43. Схемы движения атомов в структуре доломита при скольжении по базальной плоскости (*а*) и по *f* (*б*) [45].

температур термически разупорядоченном доломите [729], что было описано в предыдущем разделе.

Барбер и др. [45] предложили структурную модель для объяснения как проявления ошибок наложения базальных плоскостей, так и необычного увеличения прочности при скольжении по ним. На рис. 43, *а* показана проекция структуры доломита на базальную плоскость. Все группы CO_3 располагаются непосредственно в плоскости проекции ($z \approx 0{,}24$). Ниже этой плоскости находится слой атомов Mg, а выше — слой атомов Ca. Показан единичный вектор Бюргера для скольжения в базальной поскости $a_1 = 1/3[2\bar{1}\,\bar{1}0]$. При движении дислокации смещаются группы CO_3. При низкой температуре это осуществляется без заметной деформации межатомных расстояний. Однако с увеличением температуры возрастает термическое движение атомов, увеличивающее взаимное отталкивание проходящих анионных групп и препятствующее движению дислокации. Одна из возможностей преодоления такого препятствия («steric hindrance», по Бюргеру [136]) заключается в расщеплении дислокации при повышении температуры на частичные на уровне $1/3[1\bar{1}00]$ и $1/3[10\bar{1}0]$, чем достигается зигзагообразное движение атомов в направлении $\langle 2\bar{1}\,\bar{1}0\rangle$.

Обусловленные деформацией нарушения по *f* с вектором Бюргера $1/6[\bar{2}021]$ отражаются в наложении катионных плоскостей (рис. 43, *б*). Ионы Mg смещаются в позиции кальция, и в то же

время группы CO_3 перемещаются в позиции карбонатных групп с иной ориентировкой. При наблюдениях посредством HREM для некоторых нарушений по f действительно обнаруживаются ответвления катионных плоскостей, но в других случаях облик прямых изображений решетки не согласуется с этой моделью. Контрастность в таких изображениях может изменяться вдоль нарушения, и четкость часто меняется постепенно, без сколько-нибудь резких ограничений, как это показано на рис. 44. В таких случаях на изображениях решетки, полученных вдоль осевой зоны, в которой нарушения видны «ребром», не обнаруживается ответвлений в пересекающих нарушение катионных плоскостях, что свидетельствует об отсутствии антифазовых соотношений в катионной подрешетке. Следовательно, некоторая контрастность, наблюдающаяся у таких нарушений по f, обусловлена вариациями наложения или ориентировки групп CO_3, как это предполагалось уже [382] для каемчатых дефектов в очень чистых оолитовых карбонатах, связываемых с разупорядочением ориентировки групп CO_3. Барбер и др. [45] предположили, что в непосредственном соседстве с такими нарушениями по f происходило разупорядочение ориентировки CO_3 в качестве реакции на возникновение антифазовых соотношений, вызванных в доломите сдвигом $1/3[a_1, 2a_2, 1/2c]$.

Стилолиты — «растворение под давлением». Выше обсуждались механизмы и проявления пластической деформации, обусловленной внутрикристаллическим скольжением и двойникованием. В осадочных породах деформация часто достигается «растворением под давлением» с образованием стилолитов. Последние длительное время рассматриваются как сложные поверхности раздела, обусловленные растворением под давлением на границе двух масс горных пород [939, 838, 839, 245, 132, 563, 947]. Термодинамически можно обосновать, что растворение некоторого зерна, подвергшегося напряжению, будет осуществляться преимущественно в участках сжатия, однако в деталях механизм этого явления неизвестен [460, 216, 743]. Особое недоумение вызывает возможность сохранения напряженного состояния в течение интенсивного растворения. Предварительными исследованиями микроструктур в стилолитах посредством TEM [586] показано, что в тонкозернистых пелагических известняках проявляются определенные соотношения между кристаллографически ориентированными микроструктурами и растворением. Последнее осуществляется в кальците преимущественно по $r = \{10\bar{1}4\}$ либо в участках с высокой плотностью дислокаций, либо вблизи микротрещинок, но не концентрируется в углах граней, как это предполагается термодинамической моделью. Струк-

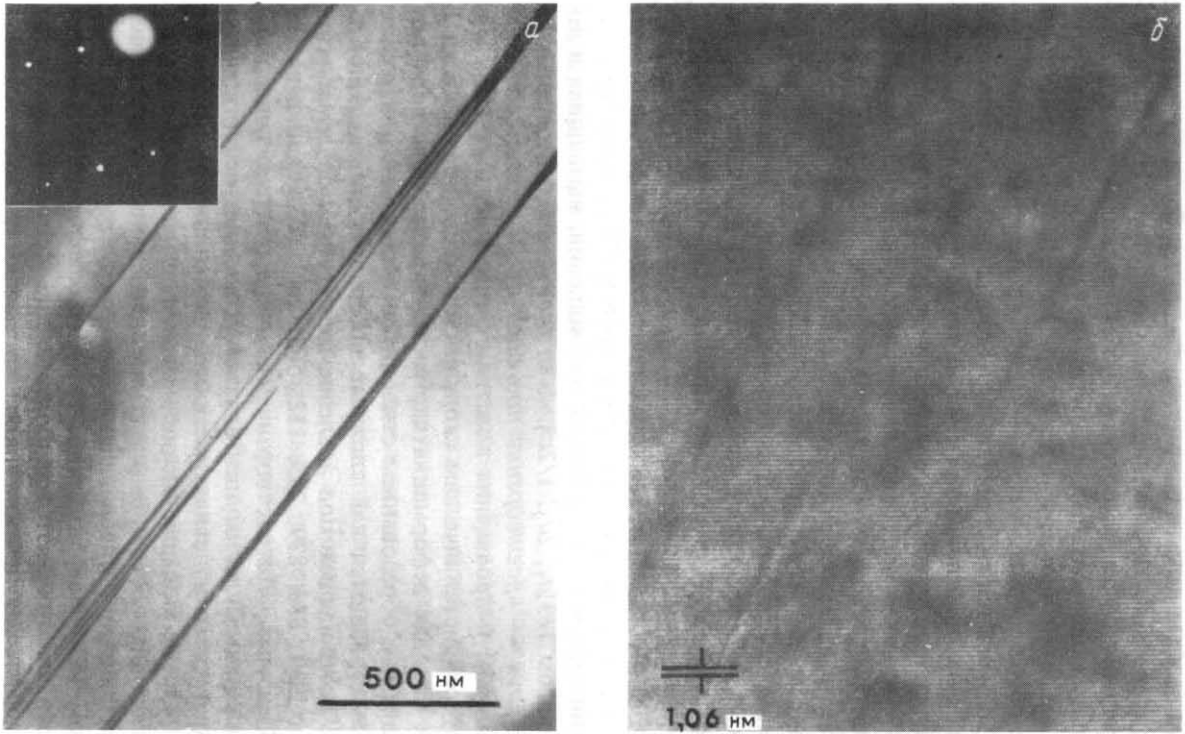


Рис. 44. Нарушение решетки при скольжении по f в доломите, деформированном при 225 °С ($а$). Справа ($б$) — прямое изображение решетки с нарушениями по f в зоне оси $[11\bar{2}0]$ того же образца (HREM, 500 кВ).

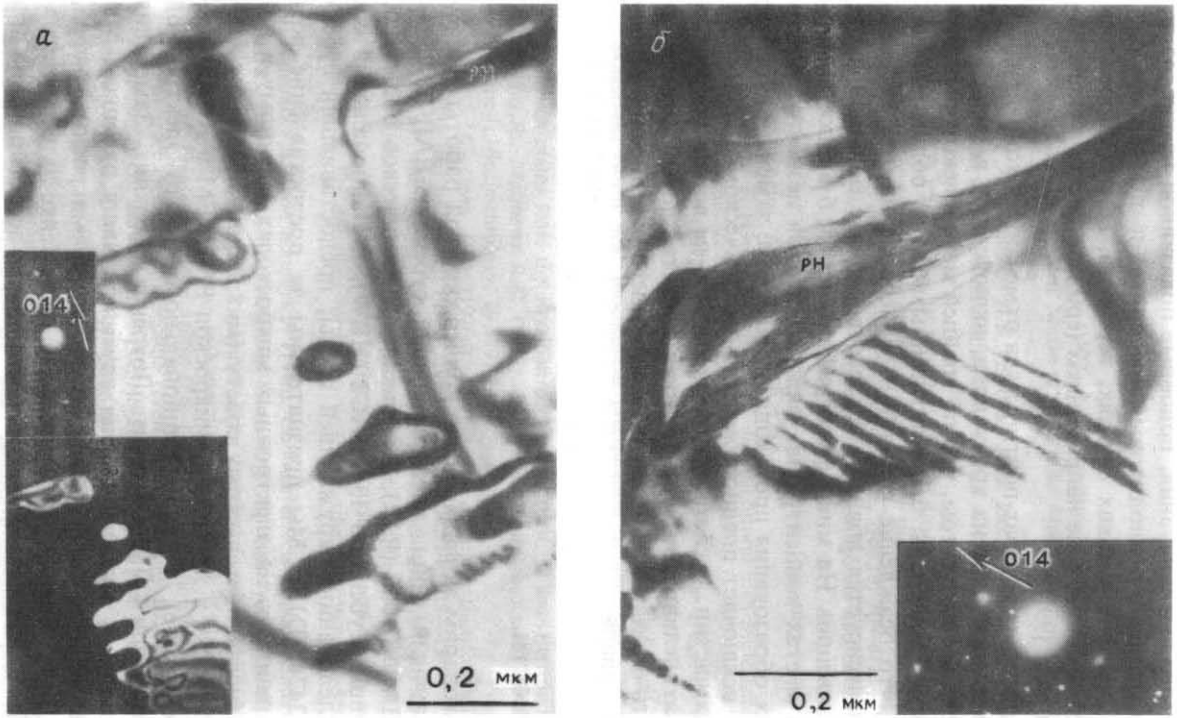


Рис. 45. Микроструктуры, связанные со стилолитами в пелагических известняках Северных Апеннин (Скаглия-Росса, Фурло, Италия): *а* — зубчатые взаимопроникающие кристаллы, обусловленные предпочтительным растворением по $(10\bar{1}4)$. Отметим чешуйку филлосиликата (РН) в той же ориентировке. На врезке приведено темнопольное изображение ($\vec{g} = 10\bar{1}4$); *б* — грубые каемки Мойре (в центре), обусловленные локальными зонами повышенной плотности дислокаций, параллельными *r*. Каемки Мойре фиксируют места предпочтительного растворения вдоль границ зерен. По стилолитовым прослойкам концентрируются филлосиликаты (РН).

туры зубчатого выклинивания, подобные показанной на рис. 45, *а*, часто наблюдались в стилолитовых прослойках и объяснялись растворением, которое в таких случаях, вероятно, контролировалось энергией деформации, а не напряжением (ср. заключение такого рода для галита в [99]).

В стилолитовых сутурах почти всегда отмечаются концентрации филлосиликатов. Форма их кристаллов, включенных в зерна кальцита, свидетельствует о том, что по крайней мере в некоторых случаях глинистые минералы были аутигенными, а не обломочными. Интересно, что осаждение глинистых минералов внутри карбонатов часто фиксируется вблизи мест растворения с большой плотностью дислокаций. На микрофотографии рис. 45, *б* видно, что пористость в местах концентрации филлосиликатов незначительна и процессы их образования происходили на основе замены «атом на атом», что исключает предположение о механическом привносе их обломочных частиц. В связи с этим возможно не всегда корректно рассматривать глинистое вещество как нерастворимый остаток и использовать его для оценок масштабов общего растворения карбонатного материала.

Благодарности

Мы благодарим за финансовую поддержку этой работы Национальный научный фонд, предоставивший субсидии EAP 78-23848 (HRW) и EAR 81-066 (RJR), Американское химическое общество, предоставившее субсидию 13615-AC2 (HRW), и Национальный совет по исследованию окружающей среды, предоставивший субсидию GR3/3424 (DJB). Мы признательны за предоставление возможности работать на электронных микроскопах Научному и инженерному исследовательскому совету (микроскоп 1 МэВ при Имперском колледже в Лондоне и микроскоп HVHREM в Кембриджском университете), а также Национальному центру электронной микроскопии при Лаборатории Лоуренса Беркли. Замечания У. Ф. Мюллера и У. Д. Карлсона улучшили нашу рукопись. Мы благодарны нашим коллегам за изготовление микрофотографий, особенно Д. Ф. Блейку, Р. Гронскому, А. Мейке и С. Фрисиа-Бруни, а Л. А. Фримену и Д. Дж. Смиту — за ассистирование при работе на микроскопе HVHREM. Х.-Р. Венк также благодарит Фонд Александра фон Гумбольдта за предоставление стипендии на период работы над этим обзором в течение творческого годового отпуска при Кильском университете.

Литература

1. *Ackermand D., Morteani G.* (1972). Mikrosondenuntersuchungen an Ankeritisch Entmischten Calciten aus den Mittleren Zillertaler Alpen, Contrib. Mineral. Petrol. 36, 147—154.
2. *Ададуров Г.А., Балашов Д.Б., Дремин А.Н.* Исследование объемной сжимаемости мрамора при высоких давлениях. — Изв. АН СССР, сер. геофиз., 1961, № 5, с. 712—716.
3. *Adelseck C.G., Jr., Berger W.H.* (1975). On the dissolution of planktonic foraminifera and associated microfossils during settling and on the sea floor. In Sliter W.V., et al., eds., Cushman Found, Foram. Res. Spec. Publ., No. 13, 70—81.
4. *Adler H.H., Kerr P.F.* (1962). Infrared study of aragonite and calcite. Am. Mineral. 47, 700—717.
5. *Adler H.H., Kerr P.F.* (1963). Infrared adsorption frequency trends for anhydrous normal carbonates. Am. Mineral. 48, 124—137.
6. *Alexandersson T.* (1969). Resent littoral and sublittoral high Mg-calcite lithification in the Mediterranean. J. Sed. Petrol. 12, 47—62.
7. *Alexandersson T.* (1972). Intragranular growth of marine aragonite and Mg-calcite: Evidence of precipitation from supersaturated seawater. J. Sed. Petrol. 42, 441—460.
8. *Alexandersson T.* (1974). Carbonate cementation in coralline algal nodules in the Skagerrak, North Sea: Biochemical precipitation in undersaturated waters. J. Sed. Petrol. 44, 7—26.
9. *Alexandersson E.T., Milliman J.D.* (1981). Intergranular Mg-calcite cement in Halimeda plates from the Brazilian continental shelf. J. Sed. Petrol. 51, 1309—1314.
10. *Allan J.R., Matthews R.K.* (1982). Isotope signature associated with early meteoric diagenesis. Sedimentology, 29, 797—817.
11. *Allen S.M., Cahn J.W.* (1976a). Mechanisms of phase transformations within the miscibility gap of Fe-rich Fe-Al alloys. Acta Metal. 24, 425—437.
12. *Allen S.M., Cahn J.W.* (1976b). On tricritical points resulting from the intersection of lines of higher-order transitions with spinodals. Scripta Metal. 10, 451—454.
13. *Althoff P.L.* (1977). Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment. Am. Mineral. 62, 772—783.
14. *Amelinckx S., Van Landuyt J.* (1976). Contrast effects at planar interfaces. In Wenk H.R., ed., Electron Microscopy in Mineralogy. Springer-Verlag, Berlin, p. 68—112.
15. *Amelinckx S., Gevers R., Remaut G., Van Landuyt J.*, eds., (1970). Modern Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science. North Holland Press: Amsterdam.
16. *Amiel A., Friedman G.M., Miller D.S.* (1973). Distribution and nature of incorporation of trace elements in aragonite corals. Sedimentology 20, 47—64.
17. *Anderson N.G., Dawson I.M.* (1953). The study of crystal growth with the electron microscope III. Growth-step patterns and the relationship of growth-step height to molecular structure in n-nonatriacontane and in stearic acid. Proc. Roy. Soc. London A218, 255—268.
18. *Anderson T.F., Arthur M.A.* (1983). Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. Ch. 1 in Arthur M.A., et al., eds., Stable Isotopes in Sedimentary Geology, SEPM Short Course Notes 10.
19. *Angino E.E.* (1967). Far infrared (500—30 cm^{-1}) spectra of some carbonate minerals. Am. Mineral. 52, 137—148.

20. *Angus J.G., Raynor J.B., Robson M.* (1979). Reliability of experimental partition coefficients in carbonate systems: evidence for inhomogeneous distribution of impurity cations. Chem. Geol., 27, 181—205.
21. *Anovitz L.M., Essene E.J.* (1983a). Phase equilibria in the system $CaCO_3$—$MgCO_3$—$FeCO_3$. J. Metam. Petrol., в печати.
22. *Anovitz L.M., Essene E.J.* (1983b). Petrology of the sideritic iron-formation from near Wawa, Ontario, в печати.
23. *Armbrustmacher T.J.* (1979). Replacement and primary magmatic carbonatites from the Wet Mountains area, Fremont and Custer Counties, Colorado, Econ. Geol. 74, 888—901.
24. *Arthur M.A., Anderson T.F., Kaplan I.R., Veizer J., Land L.S.* (1983). Stable Isotopes in Sedimentary Geology, SEPM Short Course Notes 10.
25. *Asprey L.B., Ellinger F.H., Staritzky E.* (1964). Compounds of divalent lanthanides preparation, optocal properties, and crystal structure. In Vorres K.S., ed., Rare Earth Research II, Proceedings of the Third Conference on Rare Earth Research. Gordon and Breach: New York.
26. *Atkinson T.C., Harmon R.S., Smart P.L., Waltham A.C.* (1978). Paleoclimatic and geomorphic implications of $^{230}Th/^{234}U$ dates on speleothems from Britain. Nature 272, 24—28.
27. *Avrami M.* (1939). Kinetics of phase change. I: General theory, J. Chem. Phys. 7, 1103—1112.
28. *Avrami M.* (1940). Kinetics of phase change. II: Transformation-time relations for random distribution of nuclei, J. Chem. Phys. 8, 212—224.
29. *Avrami M.* (1941). Kinetics of phase change. III: Granulation, phase change, and microstructure. J. Chem. Phys. 9, 177—184.
30. *Azaroff L.V.* (1968). Elements of X-ray Crystallography. Mc-Graw Hill: New York, 610 p.
31. *Baker E.H.* (1962). A high-temperature form of strontium carbonate. Chem. Soc. (London) 1962, II, 2525—2526.
32. *Baker E.H.* (1963). The strontium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 0,3—400 atmospheres, J. Chem, Soc., Dalton Trans. Inorg. Chem., 339—346.
33. *Baker E.H.* (1964). The barium oxide-carbone dioxide system in the pressure range 0,01—450 atmospheres. J. Chem. Soc., Dalton Trans. Inorg. Chem. 699—704.
34. *Baldasari A., Speer J.A.* (1979). Witherite composition, physical properties, and genesis. Am. Mineral. 64, 742—747.
35. *Ball M.C., Casson M.J.* (1975). Thermal studies on lead (II) salts — I. Stoichiometry of lead carbonate decomposition at 1 atm pressure. J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 2253—2255.
36. *Banner F.T., Wood G.V.* (1964). Recrystallization in microfossiliferous limestones. Geol. J. 4, 21—34.
37. *Barber D.J.* (1977). Defect microstructures in deformed and recovered dolomite. Tectonophys. 39, 193—213.
38. *Barber D.J.* (1984). Dislocations and microstructures. In Wenk H.R., ed., Preferred Orientation in Deformed Materials. Academic Press: New York, в печати.
39. *Barber D.J., Wenk H.R.* (1976). Defects in deformed calcite and carbonate rocks. In Wenk H.R., ed., Electron Microscopy in Mineralogy. Springer-Verlag: Berlin, p. 428—442.
40. *Barber D.J., Wenk H.R.* (1979a). Deformation twinning in calcite, dolomite and other rhomobhedral carbonates. Phys. Chem. Minerals 5, 141—165.
41. *Barber D.J., Wenk H.R.* (1979b). On geological aspects of calcite microstructure. Tectonophys. 54, 45—60.

42. *Barber D.J., Wenk H.R.* (1983). The microstructure of dolomite carbonatites from the Alnø and Raudhang regions, в печати.
43. *Barber D.J., Heard H.C., Paterson M.S., Wenk H.R.* (1978). Stacking faults in dolomites. Nature 269, 789—790.
44. *Barber D.J., Freeman L.A., Smith D.J.* (1981). High voltage, high resolution lattice images of dolomite. Nature 290, 389—390.
45. *Barber D.J., Heard H.C., Wenk H.R.* (1981). Deformation of dolomite single crystals from 20—800 °C. Phys. Chem. Minerals 7, 271—286.
46. *Barber D.J., Freeman L.A., Smith D.J.* (1983). Analysis of high-voltage, high-resolution images of lattice defects in experimentally-deformed dolomite. Phys. Chem. Minerals 9, 102—108.
47. *Barnes I., O'Neil J.R.* (1971). Calcium-magnesium carbonate solid solutions from Holocene conglomerate cements and trae vertines in the Coast Range of California, Geochim. Cosmochim. Acta 35, 699—718.
48. *Barron B.J.* (1974). The use of coexisting calcite-ankerite solid solutions as a geothermometer. Contrib. Mineral. Petrol. 47, 77—80.
49. *Baruchel J., Schlenker M., Zarka A., Petroff J.F.* (1978). Neutron diffraction topographic investigation of growth defects in natural lead carbonate single crystals. J. Cryst. Growth, 44, 356—362.
50. *Bathurst R.C.G.* (1958). Diagenetic fabrics in some British Dinantian limestone. Liverpool Manchester Geol. J. 2, 11—36.
51. *Bathurst R.C.G.* (1964). The replacement of aragonite by calcite in the molluscan shell wall. In Imbrie J., Newall N., eds., Approaches to Paleoecology, John Wiley and Sons: New York, p. 357—376.
52. *Bathurst R.C.G.* (1975). Carbonate Sediments and Their Diagenesis, 2nd edition. Elsevier: Amsterdam, 658 p.
53. *Bathurst R.C.G.* (1980). Lithification of carbonate sediments. Sci. Prog. Oxford 66, 451—471.
54. *Bayer G.* (1971). Thermal expansion anisotropy of dolomite-type borates $Me^{2+}\,Me^{4+}\,B_2O_6$. Z. Kristallogr. 133, 85—90.
55. *Bello R.M.S., Coutinho J.M.V., Valarelli J.V., Schultz R.A., Yamamoto J.K.* (1981). Dados adicionais sobre a Mineralogia dos Protominerios de Manganes da Serra do Navio-Amapa. Annaes Acad. Ciencias, Rio de Janeiro 53, 123—134.
56. *Bender M.L.* (1973). Helium-uranium dating of corals. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 1229—1247.
57. *Bender M.L., Fairbanks R.G., Taylor F.W., Matthews R.K., Goddard J.C., Broecker W.S.* (1979). Uranium-series dating of the Pleistocene reef tracts of Barbados, West Indies. Geol. Soc. Am. Bull. 90, 577—594.
58. *Beran A.* (1975). Mikrosondenuntersuchungen von Ankeriten und Sideriten des Steirischen Erzberges. Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt. 22, 250—265.
59. *Beran A., Thalmann F.* (1978). Der Bergbau Radmer-Buchegg — ein Beitrag zur Genese alpiner Sideritlagerstaten. Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt. 25, 287—303.
60. *Beran A., Zemann J.* (1977). Refinement and comparison of the crystal structures of a dolomite and of an Fe-rich ankerite. Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt. 24, 279—286.
61. *Berger W.H.* (1977). Carbon dioxide excursions and the deep sea record: aspects of the problem. In Andersen N.R., Malahoff A., eds., The Fate of Fossil Fuel CO_2 in the Oceans. Plenum Press: New York, p. 505—542.
62. *Berger W.H.* (1981). Paleoceanography: the deep sea record. In Emiliani C., ed., The Sea, v. 7, Wiley-Interscience: New York, p. 1437—1519.
63. *Berger W.H., Taylor R.E., Libby W.F.* (1966). Radiocarbon content of marine shells from the California and Mexican west coast. Science 153, 864—866.

64. *Berner R.A.* (1967). Comparative dissolution characteristics of carbonate minerals in the presence and absence of aqueous magnesium ion. Am. J. Sci. 265, 45—70.
65. *Berner R.A.* (1971). Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill: New York, 240 p.
66. *Berner R.A.* (1975a). Diagenetic models of dissolved species in the interstitial waters of compacting sediments. Am. J. Sci. 275, 88—96.
67. *Berner R.A.* (1975b). The role of magnesium in the crystal growth of calcite and argonite from seawater. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 489—504.
68. *Berner R.A.* (1978a). Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. Am. J. Sci. 278, 1235—1252.
69. *Berner R.A.* (1978b). Equilibrium, kinetics, and the precipitation of magnesian calcite from seawater. Am. J. Sci. 278, 1475—1477.
70. *Berner R.A., Morse J.W.* (1974). Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. IV: Theory of calcite dissolution. Am. J. Sci. 274, 108—134.
71. *Berner R.A., Westrich J.T., Graber R., Smith J., Martens C.S.* (1978). Inhibition of argonite precipitation from supersaturated seawater: a laboratory and field study. Am. J. Sci. 278, 816—837.
72. *Beruto D., Searcy A.W.* (1976). Calcite deficient in CO_2-limited solution of CO_3^{2-} and O^{2-} in structure. Nature 263, 221—222.
73. *Bickle M.J., Powell R.* (1977). Calcite-dolomite geothermometry for iron-bearing carbonates: The Glockner area of the Tauern window, Austria. Contrib. Mineral. Petrol. 59, 281—292.
74. *Bigeleisen J., Mayer M.G.* (1947). Calcalation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. J. Chem. Phys. 15, 261—267.
75. *Bilinski H., Schindler P.* (1982). Solubility and equilibrium constants of lead in carbonate solutions (25 °C, I = 0.3 mol dm^{-3}). Geochim. Cosmochim. Acta 46, 921—928.
76. *Billings G.K., Ragland P.C.* (1968). Geochemistry and mineralogy of the Recent reef and lagoonal sediments south of Belize (British Honduras). Chem. Geol. 3, 135—153.
77. *Bircumshaw L.L., Riddiforf A.C.* (1952). Transport control in heterogeneous reactions. Quat. Rev. Chem. Soc. London, 6, 157—185.
78. *Bischoff J.L.* (1968). Kinetics of calcite nucleation: magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis. J. Geophys. Res. 73, 3315—3322.
79. *Bischoff J.L.* (1969). Temperature controls on aragonite-calcite transformation in aqueous solution. Am. Mineral. 54, 149—155.
80. *Bischoff J.L., Fyfe W.S.* (1968). The aragonite-calcite transformation. Am. J. Sci. 266, 65—79.
81. *Bischoff W.D., Bischop F.C., Mackenzie F.T.* (1983). Biogenically produced magnesian calcite: inhomogeneities in chemical and physical properties: comparison with synthetic phases. Am. Mineral. 68, в печати.
82. *Bish D.L.* (1981). Cation ordering in synthetic and natural Ni-Mg olivine. Am. Mineral. 66, 770—776.
83. *Blake D.F.* (1983). Crystallochemistry and Diagenesis of Biogenic and Inorganic Magnesian Calcite. Ph. D. thesis, Univ. Michigan, Ann. Arbor, Michigan.
84. *Blake D.F., Peacor D.R.* (1981). Biomineralization in crinoid echinoderms: characterization of crinoid skeletal elements using TEM and STEM microanalysis. Scanning Electron Microscopy III, p. 321—328.
85. *Blake D.F., Peacor D.R., Wilkinson B.H.* (1982a). The sequence and mechanism of low-temperature dolomite formation: calcian dolomites in a Pennsylvanian echinoderm. J. Sed. Petrol. 52, 59—70.

86. *Blake D.F., Kocurko M.J., Peacor D.R.* (1982b). Crystallochemistry of Holocene magnesian calcites from the Gulf Coast of Louisiana. Geol. Soc. Am. Abtr. with Program, 14, 445.
87. *Blake D.F., Allard L.F., Peacor D.R.* (1983). Skeletal elements of crinoid echinoderms: high resolution structural and microanalytical results. Proc. 41st Electron Microscopy Soc. Am., в печати.
88. *Boeke H.E.* (1912). Die Schmelzerscheinungen und die Umkehrbare Umwandlung des Calcium Carbonates. N. Jahrb. Mineral. Geol. 1, 91—121.
89. *Boeke H.E.* (1913). Carbonatschmelzen unter Kohlensauredruck. II Über Witherit, Alstonit, Barytocalcit und Strontianit. Mitt. Natur. Gesellsch. vol. 3.
90. *Boettcher A.L., Wyllie P.J.* (1968). The calcite-aragonite transition measured in the system $CaO—CO_2—H_2O$. J. Geol. 76, 314—330.
91. *Bøggild O.B.* (1930). The shell structure of the mollusks. Danske Vidensk. Selsk. Skr. 9, 235—326.
92. *Boles J.R.* (1978). Active ankerite cementation in the subsurface Eocene of Southwest Texas. Conrtib. Mineral. Petrol. 68, 13—22.
93. *Bollmann W.* (1970). Crystal Defects and Crystalline Interfacies. Springer-Verlag, Berlin, 254 p.
94. *Bonatti E., Lawrence J.R., Hamlyn P.R., Breger D.* (1980). Aragonite from deep sea ultramafic rocks. Geocheim. Cosmochim. Acta 44, 1207—1214.
95. *Borg I., Turner F.J.* (1953). Deformation of Yule marble Part VI. Geol. Soc. Am. Bull. 64, 1343—1352.
96. *Borodin V.L., Lyntin V.I., Ilyukhin V.V., Belov N.V.* (1979). Isomorphous calcite-otavite series. Soviet Phys. Dokl. 24, 226—227.
97. *Borowitzka M.A.* (1981). Photosynthesis and calcification in the articulated coralline red algae Amphiroa anceps and A. foliacea. Marine Biol. 62, 17—23.
98. *Bostrom K., Hanor J., Blankenburg J., Glaccum R.* (1970). Some subsolidus phase relations in the system $BaCO_3—CaCO_3—PbCO_3$ at 500 °C. Arkiv Mineral. Geol. 5, 47—53.
99. *Bosworth W.* (1981). Strain-induced preferential dissolution of halite. Tectonophys. 78, 509—525.
100. *Bottinga Y.* (1968). Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. J. Chem. Phys. 72, 800—808.
101. *Bottinga Y.* (1969). Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor.Geochim. Cosmochim. Acta 33, 49—64.
102. *Bottinga Y.* (1983). Review of "Advances in Physical Geochemistry", vol. 2, Geochim. Cosmochim. Acta 47, 332.
103. *Bowman J.R.* (1978). Contact Metamorphism, Skarn Formation and Origin of the C—O—H Skarn Fluids in the Black Butte Aureole, Elkhorn, Montana. Ph. D. thesis, Univ. Michigan, Ann Arbor, Michigan.
104. *Bowman J.R., Essene E.J.* (1982). $P—T—X(CO_2)$ conditions of contact metamorphism in the Black Butte aureole, Elkhorn, Montana. Am. J. Sci. 282, 311—340.
105. *Bradley W.F., Graf D.L., Roth R.S.* (1966). The vaterite type ABO_3 rare-earth borates. Acta Crystallogr. 20, 283—287.
106. *Braillon P., Serughetti J.* (1976). Mechanical twinning in calcite. Phys. Stat. Solidi A33, 405—413.
107. *Bragg W.L.* (1914). The analysis of crystals by the x-ray spectrometer. Proc. Roy. Soc. London A89, 468—489.
108. *Bragg W.L.* (1924). The structure of aragonite. Proc. Royal Soc. London 105, 16—39.

109. *Bragg W.L.* (1937). Atomic Structure of Minerals, Oxford Univ. Press, Oxford, England.
110. *Brand U.* (1981). Mineralogy and chemistry of the Lower Pennsylvanian Kendrick Fauna, eastern Kentucky. Chem. Geol. 32, 1—16.
111. *Brand U., Veizer J.* (1980). Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system. 1. Trace elements. J. sed. Petrol. 50, 1219—1236.
112. *Brand U., Veizer J.* (1981). Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system — 2: Stable isotopes. J. Sed. Petrol. 51, 987—998.
113. *Brar N.S., Schloessin H.H.* (1979). Effects of pressure, temperature, and grain size on the kinetics of the calcite-aragonite transformation. Canadian J. Earth Sci. 16, 1402—1418.
114. *Brar N.S., Schloesin H.H.* (1981). Nucleation and growth of aragonite in a calcite single crystal. Phase Transitions 1, 299—323.
115. *Brass G.W.* (1976). The variation of the marine $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio during Phanerozoic time: interpretation using a flux model. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 721—730.
116. *Bravais M.A.* (1866). Etudes Cristallographiques. Gauthier-Villars: Paris.
117. *Brice W.R., Chang L.L.Y.* (1973). Subsolidus phase relations in aragonite-type carbonates. III. The systems $MgCO_3$—$CaCO_3$—$BaCO_3$, $MgCO_3$—$CaCO_3$—$SrCO_3$ and $MgCO_3$—$SrCO_3$—$BaCO_3$. Am. Mineral. 58, 979—985.
118. *Bricker O.P.*, ed. (1971). Carbonate Cements. The Johns Hopkins Press: Baltimore, Maryland.
119. *Bridgman P.W.* (1939). The high-pressure behavior of miscellaneous minerals. Am. J. Sci. 237, 7—18.
120. *Broecker W.S.* (1963a). A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates. J. Geophys. Res. 68, 2817—2834.
121. *Broecker W.S.* (1963b). Radioisotopes and large-scale oceanic mixing.In Hill M.N., ed., The Sea, v. 2, Wiley-Interscience: New York, p. 88—108.
122. *Broecker W.S.* (1970). A boundary condition on the evolution of atmospheric oxygen. J. Geophys. Res. 75, 3553—3557.
123. *Broecker W.S.* (1982). Ocean chemistry during glacial times. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1689—1705.
124. *Broecker W.S., Takahashi T.* (1977). Neutralization of fossil fuel CO_2 by marine calcium carbonate. In Anderson N.R., Malahoff A., eds., The Fate of Fossil Fuel CO_2 in the Oceans, Plenum Press: New York, p. 213—241.
125. *Broecker W.S., Takahashi T.* (1978). The relationship between lysocline depth and in situ carbonate ion concentration. Deep Sea Res. 25, 65—95.
126. *Broecker W.S., Thurber D.L., Goddard J., Ku T.L., Matthews R.K., Mesolella K.J.* (1968). Milankovitch hypothesis supported by precise dating of coral reefs and deep sea sediment. Science 158, 297—300.
127. *Broecker W.S., Takahashi T., Simpson H.J., Peng T.-H.* (1979). Fate of fossil fuel carbon dioxide and the global carbon cycle. Science 206, 409—418.
128. *Brown I.D., Shannon R.D.* (1973). Empirical bond length — bond strength curves for oxides. Acta Crystallogr. A29, 266—282.
129. *Brown P.E.* (1980). A Petrologic and Stable Isotopic Study of Skarn Formation and Mineralization at the Pine Creek, Calif. Tungsten Mine. Ph. D. thesis, Univ. Michigan, Ann Arbor, Michigan.
130. *Brown P.E., Essene E.J., Kelly W.C.* (1978). Sphalerite barometry at Balmat, N.Y. Am. Mineral. 63, 250—257.
131. *Brown W.H., Fyfe W.S., Turner F.J.* (1962). Aragonite in California glaucophane schists. J. Petrol. 3, 566—587.

132. *Brown W.W.* (1959). The origin of stylolites in the light of a petrofabric study. J. Sed. Petrol. 29, 254—259.
133. *Buchardt B., Fritz P.* (1978). Strontium uptake in shell aragonite from the freshwater gastropod Limnaea stagnalis. Science 199, 291—292.
134. *Buchardt B., Fritz P.* (1981). Environmental isotopes as environmental and climatological indicators. In Fritz P., Fontes J. Ch., eds., Handbook of Environmental Isotope Geochemistry — I. Elsevier: Amsterdam, p. 473—504.
135. *Buchardt B., Weiner S.* (1981). Diagenesis of aragonite from Upper Cretaceous ammonites: a geochemical case study. Sedimentology 28, 423—438.
136. *Buerger M.J.* (1930). Translation gliding in crystals of the NaCl structural type. Am. Mineral. 15, 174—187.
137. *Buerger M.J.* (1961). Polymorphism and phase transformations. Fortschr. Mineral. 39, 9—24.
138. *Булах А.Г., Изох Э.П.* Новые данные о карбоцернаите. — Докл. АН СССР, т. 175, № 1, 1967, с. 175—177.
139. *Булах А.Г., Кондратьева В.В., Баранова Е.Н.* Карбоцернаит — новый редкоземельный карбонат. — Зап. Всес. минерал. о-ва, ч. 90, вып. 1, 1961, с. 42—49.
140. *Burke W.H., Denison R.E., Hetherington E.A., Koepnick R.B., Nelson H.F., Oto J.B.* (1982). Variation of seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ throughout Phanerozoic time. Geology 10, 516—519.
141. *Burkhard A.* (1978). Baryt-Coelestin und ihre Mischkristalle aus Schweizer Alpen und Jura. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 58, 1—96.
142. *Burns J.H., Bredig M.A.* (1956). Transformations of calcite to aragonite by grinding. J. Chem. Phys. 25, 1281.
143. *Burns R.G.* (1970). Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. Cambridge Univ. Press: Cambridge, England, 224 p.
144. *Burrage B.J., Pitkethly D.R.* (1969). Aragonite transformations observed in the electron microscope. Phys. Stat. Solidi 32, 399—405.
145. *Burton B., Kikuchi K.* (1983). Thermodynamic analysis of the system $CaCO_3$—$MgCO_3$ in the tetrahedron approximation of the cluster variation method. Am. Mineral., в печати.
146. *Burton J.C., Herman D.H.* (1979). Contact metamorphism by convective heat transfer at Wind Mtn., New Mexico. N. Jahrb. Mineral. Monat., 408—420.
147. *Burton W.K., Cabrera N.* (1949). Crystal growth and surface structure, Part I. Faraday Soc. Discussions 5, 33—39.
148. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* (1951). The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. Royal Soc. London Phil. Trans. A-243, 299—358.
149. *Busenberg E., Plummer L.N.* (1983). A comparative study of the dissolution and precipitation kinerics of calcite and aragonite. U.S. Geol. Survey Report.
150. *Busing W.R.* (1970). An interpretation of the structures of alkaline earth chlorides in terms of interionic forces. Trans. Am. Crystallogr. Assoc. 6, 57—72.
151. *Butler P.* (1969). Mineral compositions and equilibria in the metamorphosed iron-formation of the Gagnon region, Quebec, Canada. J. Petrol. 10, 56—101.
152. *Byrnes A.P., Wyllie P.J.* (1981). Subsolidus and melting relations for the join $CaCO_3$—$MgCO_3$ at 10 kbar. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 321—328.
153. *Cahn J.W.* (1956). The kinetics of grain boundary nucleated reactions. Acta Metal. 4, 449—459.
154. *Cahn R.W.* (1954). Twinned crystals. Advances in Physics 3, 363—445.
155. *Capobianco C., Navrotsky A.* (1983). Solution calorimetry of $CaCO_3$—$MnCO_3$ solid solutions. EOS Trans. Am. Geophys. Union 64, 346.

156. *Carlson W.D.* (1980). The calcite-aragonite equilibrium: effects of Sr substitution and anion orientational disorder. Am. Mineral. 65, 1252—1262.
157. *Carlson W.D.* (1982). Aragonite-calcite nucleation kinetics: an application and extension of Avrami transformation theory, J. Geol. 91, 57—71.
158. *Carlson W.D.* (1983). Aragonite-calcite nucleation kinetics: an application and extension of Avrami transformation theory. J. Geol. 91, 57—71.
159. *Carlson W.D., Rosenfeld J.L.* (1981). Optical determination of topotactic aragonite-calcite growth kinetics: metamorphic implications. J. Geol. 89, 615—638.
160. *Carmichael I.S.E., Turner F.J., Verhoogen J.* (1974). Igneous Petrology. McGraw-Hill: New York.
161. *Carpenter A.B.* (1967). Mineralogy and petrology of the system CaO—MgO—CO_2—H_2O at Crestmore, Calif. Am. Mineral. 52, 1341—1363.
162. *Carpenter M.A.* (1980). Mechanism of exsolution in sodic pyroxenes. Contrib. Mineral. Petrol. 71, 289—300.
163. *Carpenter R.* (1969). Factors controlling the marine geochemistry of fluorine. Geochim. Cosmochim. Acta 33, 1153—1167.
164. *Casey M., Rutter E.H., Schmid S.M., Siddans A.W.B., Whalley J.S.* (1978). Texture development in experimentally deformed calcite rocks. In Gottstein G., Lucke K., eds., Proc. 5th Int'l Conf. Textures of Materials. Vol. 2, Springer-Verlag: Berlin, p. 231—240.
165. *Cathrein A.* (1988). Über Calciostrontianit (Emmonit) von Brixlegg. Tschmaks Mineral. Petrogr. Mitt. 10, 366—374.
166. *Champness P.E., Lorimer G.W.* (1971). Electron microscopic studies of some lunar and terrestrial pyroxenes. In Electron Microscopy and the Structure of Materials. Proc. 5th Int'l Materials Symp., Univ. California, Berkeley. p. 1245—1255.
167. *Chang L.L.Y.* (1965). Subsolidus phase relations in the systems $BaCO_3$—$SrCO_3$, $SrCO_3$—$CaCO_3$, and $BaCO_3$—$CaCO_3$. J. Geol. 73, 346—368.
168. *Chang L.L.Y.* (1971). Subsolidus phase relations in the aragonite-type carbonates I. The system $CaCO_3$—$SrCO_3$—$BaCO_3$. Am. Mineral. 56, 1660—1673.
169. *Chang L.L.Y., Brice W.R.* (1971). Subsolidus phase relations in the system calcium carbonate-cadmium carbonate. Am. Mineral. 56, 338—341.
170. *Chang L.L.Y., Brice W.R.* (1972). Subsolidus phase relations in aragonite-type carbonates: II. The systems $CaCO_3$—$SrCO_3$—$PbCO_3$ and $CaCO_3$—$BaCO_3$—$PbCO_3$. Am. Mineral. 57, 155—168.
171. *Chaudron G.* (1952). Contribution a l'étude des reactions dans l'etat solide cinetique de la transformation aragonite-calcite. Int'l Symp. Reactivity of Solide. Elanders Boktryckeri Akpiebolag: Gothenburg, Sweden, p. 9—20.
172. *Chave K.E.* (1952). A solid solution between calcite and dolomite. J. Geol. 60, 190—192.
173. *Chave K.E.* (1954 a & b). Aspects of the biochemistry of magnesium. 1. Calcareous and marine organisms. 2. Calcareous sediments and rocks. J. Geol. 62, 266—283, 587—599.
174. *Chave K.E.* (1965). Calcium carbonate: association with organic matter in surface seawater. Science 148, 1723—1724.
175. *Chave K.E.* (1981). Summary of background information on Mg-calcites. In Garrels R.M., Mackenzie F.T., eds., Some Aspects of the Role of the Shallow Ocean in Global Carbon Dioxide Uptake. U.S.D.O.E. Conf. 8003115, Nat'l Tech. Inform. Service, Springfield, Virginia, p. A4—A9.
176. *Chave K.E., Schmalz R.F.* (1966). Carbonate-seawater interaction. Geochim. Cosmochim. Acta 30, 1037—1048.

177. *Chave K.E., Deffeyes K.S., Weyl P.K., Garrels R.M., Thompson M.E.* (1962). Observations on the solubility of skeletal carbonates in aqueous solution. Science 137, 33—34.
178. *Chave K.E., Suess E.* (1967). Suspended minerals in seawater. Trans. N.Y. Acad. Sci. 29, 991—1000.
179. *Cherdyntsev V.V.* (1971). Uranium-234. Israel Program for Scientific Translation: Jerusalem, 234 p.
180. *Chessin N., Hamilton W.C., Post B.* (1965). Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite. Acta Crystallogr. 18, 689—693.
181. *Christ C.L., Hostetler P.B.* (1970). Studies in the system $MgO—SiO_2—CO_2—H_2O$ (II): The activity-product of magnesite. Am. J. Sci. 268, 439—453.
182. *Christian J.W.* (1975). The Theory of Transformation in Metals and Alloys: Part I — Equilibrium and General Kinetic Theory, 2nd. ed. Pergamon Press: Oxford, 586 p.
183. *Christie J., Ardell A.J.* (1976). Deformation structures in minerals, In Wenk H.R., ed., Electron Microscopy in Mineralogy. Springer-Verlag: Berlin, p. 374—403.
184. *Clarke E.W., Wheeler W.C.* (1917). The inorganic constituents of marine invertebrates. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 124.
185. *Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H., Zak I.* (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. Chem. Geol. 28, 199—260.
186. *Clayton R.N., Degens E.T.* (1959). Use of C isotope analyses for differentiating fresh-water and marine sediments. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 43, 890—897.
187. *Clayton R.N., Goldsmith J.R., Karel K.J., Mayeda T.K., Newton R.C.* (1975). Limits of the effect of pressure on isotopic fractionation. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1197—1201.
188. *Cohen L.H., Klement W.* (1973). Determination of high-temperature transition in calcite to 5 kbar by differential thermal analysis in hydrostatic apparatus. J. Geol. 81, 724—727.
189. *Colby M.Y., LaCoste L.J.B.* (1933). The crystal structure of cerussite. Z. Kristallogr. 84, 299—309.
190. *Colby M.Y., LaCoste L.J.B.* (1935). The crystal structure of witherite. Z. Kristallogr. 90, 1—7.
191. *Coleman R.G., Lee D.E.* (1962). Metamorphic aragonite in the glaucophane schists of Cazadero, California. Am. J. Sci. 260, 577—595.
192. *Coplen T.B., Kendall C., Hopple J.* (1983). Comparison of stable isotope reference samples. Nature 302, 236—238.
193. *Cork J.M., Gerhard S.L.* (1931). Crystal structure of the series of barium and strontium carbonates. Am. Mineral. 16, 71—77.
194. *Cortesogno L., Lucchetti G., Penco A.M.* (1979). Le mineralizzazioni a manganese nei diaspri delle ofioliti Liguri: mineralogia e genesi. Rendiconte Soc. Ital. Mineral. Petrol. 35, 151—197.
195. *Craido J.M., Trillo J.M.* (1975). Effects of mechanical grinding on the texture and structure of calcium carbonate. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 71, 961—966.
196. *Craig H.* (1961a). Isotopic variations in meteoric waters. Science 133, 1702—1703.
197. *Craig H.* (1961b). Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters, Sciences 133, 1833—1834.
198. *Craig H.* (1965). The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In Tongiorgi E., ed., Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Consiglio Nazionale Richerche, Lab. Geol. Nucleare: Pisa, p. 161—182.
199. *Criag H., Gordon L.I.* (1965). Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In Tongiorgi E., ed., Stable Isotopes in Oceanographic

Studies and Paleotemperatures. Consiglio Nazionale Richerche, Lab. Geol. Nucleare: Pisa, p. 9—130.
200. *Crawford W.A., Hoersch A.L.* (1972). Calcite-aragonite equilibrium from 50° to 150 °C. Am. Mineral. 57, 995—998.
201. *Cullis C.G.* (1904). The mineralogical changes observed in the cores of the Funafuti borings. In Bonney T.G., ed., The Atoll of Funafuti. Royal Soc. London, p. 292—420.
202. *Curtis C.D., Pearson M.J., Somogyi V.A.* (1975). Mineralogy, chemistry and origin of concertionary siderite sheet in the Westphalian of Yorkshire. Mineral. Mag. 40, 385—393.
203. *Dachille F., Roy R.* (1960). High-pressure phase transitions in laboratory mechanical mixers and mortars. Nature 186, 34—71.
204. *Dal Negro A., Ungaretti L.* (1971). Refinement of the crystal structure of aragonite. Am. Mineral. 56, 768—772.
205. *Daly R.A.* (1909). First calcareous fossils and the evolution of the limestones. Geol. Soc. Am. Bull. 20, 153—170.
206. *Damon P.E.* (1982). Fluctuation of atmospheric radiocarbon and the radiocarbon time scale. In Currie L.A., ed., Nuclear and Chemical Dating Techniques. Am. Chem. Soc.: Washington, D.C., p. 233—244.
207. *Dansgaard W., Johnsen S.J., Moller J., Langway C.C.* (1969). One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland Ice Sheet. Science 166, 377—381.
208. *Darken L.S., Gurry R.W.* (1952). Physical Chemistry of Metals. McGraw-Hill: New York.
209. *Dasgupta D.R.* (1964). The oriented transformation of aragonite into calcite. Mineral. Mag. 33, 924—928.
210. *Davies C.W., Jones A.L.* (1955). Precipitation of silver chloride from aqueous solutions. Trans. Faraday Soc. 51, 812—817.
211. *Davies P., Dollimore D., Heal G.R.* (1978). Polymorph transition kinetics by DTA. J. Therm. Anal. 13, 473—487.
212. *Davis B.L.* (1964). X-ray diffraction data on two high-pressure phases of calcium carbonate. Science 145, 489—491.
213. *Davis B.L., Adams L.H.* (1965). Kinetics of the calcite-aragonite transformation. J. Geophys. Res. 70, 433—441.
214. *Dawson J.B.* (1980). Kimberlites and their Xenoliths. Springer-Verlag: New York, 252 p.
215. *De Boer R.B.* (1977a). Influence of seed crystals on the precipitation of calcite and aragonite. Am. J. Sci. 277(2), 38—60.
216. *De Boer R.B.* (1977b). Pressure solution: theory and experiments. Tectonophys. 39, 287—301.
217. *De Capitani C., Peters T.* (1981). The solvus in the system $MnCO_3$—$CaCO_3$. Contrib. Mineral. Petrol. 76, 394—400.
218. *Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.* (1962). Rock-forming Minerals, Vol. 5: Non-silicates. Longmans: London.
219. *De Figueiredo Gomes C.* (1972). Strontian aragonite deposited by hot springs in the Cuanza Sul District (Angola). 24th Int'l Geol. Congr., 1972 — Sec. 14, 201—204.
220. *Degens E.T.* (1969). Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In Eglinton G., Murphy M.T.J., eds., Oroganic Geochemistry. Springer: Berlin, p. 304—329.
221. *Degens E.T., Epstein S.* (1962). Relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 46, 534—542.
222. *Dibble W.E., Tiller W.A.* (1981). Non-equilibrium water/rock interactions — I. Model for interface-controlled reactions. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 79—92.

223. *Deines P.* (1980). The isotopic composition of reduced organic carbon, In Fritz P., Fontes J.C., eds., Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, v. 1. Elsevier: Amsterdam, p. 329—406.
224. *Deines P., Langmuir D., Harmon R.S.* (1974). Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1147—1154.
225. *DeKanel J., Morse J.W.* (1978). The chemistry of orthophosphate uptake from seawater onto calcite and aragonite. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1335—1340.
226. *Denning R.M.* (1950). Demonstration of the double refraction of aragonite for rays travelling in the direction of an optic axis. Am. Mineral. 35, 598—601.
227. *DesMarais D.J., Moore J.G.* (1983). Carbon and its isotopes in midoceanic basaltic glasses. Earth Planet. Sci. Lett., в печати.
228. *Devery D.M., Ehlmann A.J.* (1981). Morphological changes in a series of synthetic Mg-calcites. Am. Mineral. 66, 592—595.
229. *De Villiers J.P.R.* (1971). Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite. Am. Mineral. 56, 758—772.
230. *Dickens B., Bowen J.S.* (1971a). Refinement of the crystal structure of the aragonite phase of $CaCO_3$. J. Res. Nat. Stand. A, Phys. Chem. 75A, 27—32.
231. *Dickens B., Bowen J.S.* (1971b). The crystal structure of $BaCa(CO_3)_2$ (barytocalcite). J. Res. Nat'l Bureau Stand. 75A, 197—203.
232. *Dietrich R.V.* (1960). Calciostrontianite from Pulaski and Rockingnam Counties, Virginia. Am. Mineral. 45, 1119—1124.
233. *Dill H.* (1983). On the ore mineralization and wall-rock alteration of fluorite deposits from the Frankenwaelder Querzone. N. Jahrb. Mineral. Abh. 146, 66—81.
234. *Dodd J.R.* (1966). Processes of conversion of aragonite to calcite with examples from the Cretaceous of Texas. J. Sed. Petrol. 36, 733—741.
235. *Dodd J.R.* (1967). Magnesium and strontium in calcareous skeletons: a review. J. Paleontol. 41, 1313—1329.
236. *Doelter C.* (1912, 1914, 1917). Handbuch der Mineralchemie. Steinkopf: Dresden.
237. *Dollase W.A.* (1974). A method of determining the distortion of coordination polyhedra. Acta Crystallogr. A30, 513—517.
238. *Donnay G., Donnay J.D.H.* (1953). The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite and synchisite. Am. Mineral. 38, 932—963.
239. *Donnay J.D.H.* (1943). Rules for the conventional orientation of crystals. Am. Mineral. 28, 313—328.
240. *Donnay J.D.H., Harker D.* (1937). A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. Am. Mineral. 22, 446—467.
241. *Donner J., Junger H.* (1975). Radiocarbon dating of shells from marine Holocene deposits in the Disko Bugt area, west Greenland. Boreas 4, 25—46.
242. *Dontsova E.I., Migdisov A.A., Ronov A.B.* (1972). On the causes of variation of oxygen isotopic composition in the carbonate strata of the sedimentary column. Geochem. Int'l 9, 885—891.
243. *Druffel E.M.* (1981). Radiocarbon in annual coral rings from the eastern tropical Pacific Ocean. Geophys. Res. Letters 8, 59—62.
244. *Duplessy J.C.* (1970). Note preliminaire sur les variations de la composition isotopique des eaux superficielles de l'Ocean Indien: la relation ^{18}O-salinite. C.R. Acad. Sci. Paris 271, 1075—1078.
245. *Dunnington H.V.* (1954). Stylolite development postdates rock induration. J. Sed. Petrol. 24, 27—49.
246. *Edmond J.M., Von Damm K.* (1983). Hot springs on the ocean floor. Sci. American 248, 78—93.

247. *Edmond J.M., Measures C., McDuff R.E., Chan L.H., Collier R., Grant B., Gordon L.I., Corliss J.B.* (1979). Ridge crest hydrothermal activity and the balance of the major and minor elements in the oceans: the Galapagos data. Earth Planet. Sci. Lett. 46, 1—18.
248. *Effenberger H.* (1980). Die Kristallstruktur des Minerals Paralstonit, $BaCa(CO_3)_2$. N. Jahrb. Mineral. Monat. 353—363.
249. *Effenberger H., Mereiter K., Zemann J.* (1981). Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithsonite and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite-type carbonates. Z. Kristallogr. 156, 233—243.
250. *Effenberger H., Kirfel A., Will G.* (1983). Untersuchungen zur Electronendichteverteilung im Dolomit $CaMg(CO_3)_2$. Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt. 31, 151—164.
251. *Egorov A.M., Titova Z.P.* (1962). Temperature dependence of solubility products of salts with polyatomic ions. Russian J. Inorg. Chem., 7, 141—142.
252. *Eitel W.* (1923). Über das binäre System $CaCO_3$—Ca_2SiO_4 und den Spurrit. N. Jahrb. Mineral. Beil. 48, 63—74.
253. *Embrey P.G., Fuller J.P.* (1980). A Manual of New Mineral Names 1892—1978. Oxford Univ. Press: New York, 467 p.
254. *Emiliani C.* (1955). Pleistocene temperatures. J. Geol. 63, 538—578.
255. *Emiliani C.* (1978). The causes of the ice ages. Earth Planet. Sci. Lett. 37, 349—352.
256. *Emrich K., Erhalt D.H., Vogel J.C.* (1970). Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. Earth Planet. Sci. Lett. 8, 363—371.
257. *Engel A.E.J., Engel C.G.* (1958). Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss. Adirondack Mnts., N.Y. Geol. Soc. Am. Bull., 69, 1369—1414.
258. *Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C.* (1953). Revised carbonate water isotopic temperature scale. Geol. Soc. Am. Bull. 64, 1315—1326.
259. *Erenburg B.G.* (1961). Artificial mixed carbonates in the $CaCO_3$—$MgCO_3$ series. Zh. Struht. Khim. 2, 178—182.
260. *Erga O., Terjesen S.G.* (1956). Kinetics of the heterogeneous reaction of calcium bicarbonate formation, with special reference to copper ion inhibition. Acta Chem. Scandinavica 10, 872—875.
261. *Ernst W.G.* (1965). Mineral parageneses in Franciscan metamorphic rocks, Panoche Pass, California, Geol. Soc. Am. Bull. 76, 879—914.
262. *Essene E.J.* (1982). Geologic thermometry and barometry. Ch. 5 in Ferry J., ed., Characterization of Metamorphism Through Mineral Equilibria. Reviews in Mineralogy 10, 153—206.
263. *Fairbairn H.W., Hawkes N.E.* (1941). Dolomite orientation in deformed rocks. Am. J. Sci. 239, 617—632.
264. *Fanalae F.P., Schaeffer O.A.* (1965). Helium-uranium ratios for Pleistocene and Tertiary fossil aragonites. Science 149, 312—317.
265. *Fanelli M.F., Wyllie P.J.* Subsolidus and melting relationships in the system CaO—MgO—CO_2—H_2O at 2 kbar with a revision of the calcite-dolomite solvus using the electron microprobe (в печати).
266. *Fanelli M.F., Cava N., Wyllie P.J.* (1983). Calcite and dolomite without portlandite at a new eutectic in CaO—MgO— CO_2—H_2O, with applications to carbonatites. Proc. 13th Gen'l Mtg., Int'l Mineral. Assoc., Varna, Bulgaria, 1982.
267. *Faure G.* (1977). Principles of Isotope Geology. John Wiley & Sons: New York, 464 p.
268. *Faure G., Powell J.L.* (1972). Strontium Isotope Geology, Springer-Verlag: Berlin, 188 p.

269. *Faure G., Crocket J.H., Hurley M.P.* (1967). Some aspects of the geochemistry of strontium and calcium in the Hudson Bay and Great Lakes. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 451—461.
270. *Favretto L.* (1966). Authigenic ferriferous aragonite from bottom sediments of the Adriatic sea. Mineral. Mag. 35, 781—783.
271. *Filho E.R.* (1980). Textures indicating the genesis of manganese ore in the area of Urandi, Bahia, Brazil. In Varentsov I.M., ed., Geology and Geochemistry of Manganese. E. Schweizerbartische Verlagsbuchhandlung: Stuttgart.
272. *Finger L.W.* (1975). Least-squares refinement of the rigid-body motion parameters of CO_3 in calcite and magnesite and correlation with lattice vibrations. Carnegie Inst. Wash. Year Book 74, 572—577.
273. *Fisher I.S.* (1977). Distribution of Mississippian geodes and geodal minerals in Kentucky. Econ. Geol. 72, 864—869.
274. *Fitch A.A.* (1981). Barite and witherite from near el Portal, Mariposa County, California. Am. Mineral. 16, 461—468.
275. *Fitzgerald J.D., McLaren A.C.* (1982). The microstructure of microcline from some granitic rocks and pegmatites, Contrib. Mineral. Petrol. 80, 219—229.
276. *Floran R.J., Papike J.J.* (1975). Petrology of the low-grade rocks of the Gunflint iron-formation. Ontario-Minnesota. Geol. Soc. Am. Bull. 86, 1169—1190.
277. *Floran R.J., Papike J.J.* (1978). Mineralogy and petrology of the Gunflint Iron Formation, Minnesota-Ontario: correlation of compositional and assemblage variations at low to moderate grade. J. Petrol. 19, 215—288.
278. *Flugel H.W., Wedepohl K.H.* (1967). Die Verteilung des Strontiums in oberjurassischen Karbonatgesteinen der nordlichen Kalkalpen. Contrib. Mineral. Petrol. 14, 229—249.
279. *Folk R.L.* (1965). Some aspects of recrystallization in ancient limestones. In Pray L.C., Murray R.C., eds., Dolomitization and Limestone Diagenesis: A Symposium. Soc. Econ. Mineral. Paleon. Spec. Publ. 13, 14—18.
280. *Folk R.L.* (1974). The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. J. Sed. Petrol. 44, 40—53.
281. *Follner H.* (1982). Morphological lattice and reciprocal crystal. Remarks on morphology of barite and cerussite. Crystal Res. Tech. 17, 565—573.
282. *Fournier J., Vedrine A.* (1964). The solubility of barium carbonate in water from 10 to 50°. Compt. Rend. 258, 2069—2070 (C.A.—12714c).
283. *Frank F.C.* (1949). The influence of dislocations on crystal growth. Faraday Soc. Discussions 5, 48—54.
284. *Franke W., Lenk K., Ittyachen M.A., Mohanan Pillai K.* (1981). The morphology of cerussite $PbCO_3$ grown in silica gel and on hydrothermal conditions. J. Crystal. Growth 51, 309—313.
285. *Frank F.C.* (1952). Crystal growth and dislocations. Advances in Physics 1, 91—109.
286. *Freeman L.A., Barber D.J., O'Keefe M.A., Smith D.J.* (1983). High resolution studies of defects in natural dolomites. Proc. 7th Int'l Conf. on NVEM, Berkeley, California.
287. *Friedman G.M.* (1964). Early diagenesis and lithification in carbonate sediments. J. Sed. Petrol. 34, 777—813.
288. *Friedman I., O'Neil J.R.* (1977). Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In Fleischer M., ed., Data of Geochemistry, 6th ed. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440 KK.
289. *Frisia-Bruni S.* (1983). TEM Study of Microstructures in Aragonite and Calcite from the San Cassiano Formation. M.S. thesis, Univ. California, Berkeley, California.
290. *Frisia-Bruni S., Wenk H.R.* (1983). Substitution of aragonite by calcite in sediments from the San Cassiano Formation, Italy. Sedimentology.

291. *Fritz P., Smith D.C.W.* (1970). The isotopic composition of secondary dolomites. Geochim. Cosmochim. Acta 34, 1161—1173.
292. *Froese E.* (1967). A note on strontium magnesium carbonate. Canadian Mineral. 9, 65—70.
293. *Froese E.* (1970). Calculated phase relations in the system $CaCO_3$—$SrCO_3$. Canadian Mineral. 12, 665—676.
294. *Froese E., Winkler H.G.F.* (1966). The system $CaCO_3$—$SrCO_3$ at high pressures and 500 °C to 700 °C. Canadian Mineral. 8, 551—566.
295. *Frondel C., Bauer L.H.* (1955). Kutnahorite: a manganese dolomite, $CaMn(CO_3)_2$. Am. Mineral. 40, 748—760.
296. *Frost M.T.* (1981). The Savage River magnesite deposit. CSIRO Mineral Chemistry Comm. 351, 1—76.
297. *Frost M.T.* (1982). The magnesite deposit at Main Creek, Savage River, Tasmania. Econ. Geol. 77, 1901—1911.
298. *Frost M.T., Harrowfield I.R., Matzat H.W.* (1982). The discovery and description of a new magnesite deposit at Savage River, N.W. Tasmania. CSIRO Mineral Chemistry Comm. 421, 1—114.
299. *Füchtbauer H., Goldschmidt H.* (1964). Aragonitische Lumachellen im bituminosen Wealden des Emslandes. Beit. Mineral. Petrol. 10, 184—197.
300. *Füchtbauer H., Hardie L.A.* (1976). Experimentally determined homogeneous distribution coefficients for precipitated magnesian calcites. Ann. Prog. Meet. Geol. Soc. Am. 877.
301. *Fukuoka M.* (1981). Mineralogical and genetical study on alabandite from the manganese deposits of Japan. Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. D, Geol. 24, 207—251.
302. *Furst M., Lowenstam H.A., Burnett D.S.* (1976). Radiographic study of the distribution of boron in recent mollusc cells. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 1381—1386.
303. *Fyfe W.S., Bischoff J.L.* (1965). The calcite-aragonite problem. In Pray L.C., Murray R.C., eds., Dolomitization and Limestone Diagenesis: A Symposium. Soc. Econ. Mineral, Paleont. Spec. Publ. 13, 3—13.
304. *Gabrielson O., Sundius N.* (1965). Ca-rich kutnahorite from Långban, Sweden. Arkiv. Mineral. Geol. 4, 287—289.
305. *Gaines A.M., Goldsmith J.R.* (1971). Crystal chemistry and stability relations in the system $MgCO_3$—$NiCO_3$. Z. Kristallogr. 133, 432—444.
306. *Gallagher M.J.* (1966). Uranium-bearing strontianite. Great Britain Geol. Surv. Bull. 25, 93.
307. *Gammage R.B., Glasson D.R.* (1976). The effect of grinding on the polymorphs of calcium carbonate. J. Colloid Interface Sci. 55, 396—401.
308. *Gammage R.B., Holmes F.H., Fuller E.L., Jr., Glasson D.R.* (1974). Pore structures induces by water vapor absorbed on nonporuos lunar fines and ground calcite. J. Colloid Interface Sxi. 47, 350—364.
309. *Garavelli C.G., Vurro F., Fioravanti G.C.* (1982). Minrecordite, a new mineral from Tsumeb. Mineral. Record 13, 131—136.
310. *Garber R.I.* (1938). Residual stress in plastically deformed crystals of rock salt. Zh. Eksp. Theor. Fiz. 8, 746—752.
311. *Garber R.I.* (1947). Mechanism of twinning in calcite and sodium nitrate during plastic deformation. Zh. Eksp. Theor. Fiz. 17, 48—62.
312. *Garcia-Ruiz J.M., Amorós J.L.* (1979). Crecimiento de cristales on geles. II. Nueva variante. Bolletin Real Scoiedad Espanola de Historia Natural, Seccion Geologica 77, 101—119.
313. *Garcia-Ruiz J.M., Amorós J.L.* (1981). Crystal aggregates with induced morphologies grown by silica gel technique. Bull. Minéral. 104, 107—113.

314. *Garde A.A.* (1977). Calcite-dolomite thermometry: negative evidence from the Marmorilik formation, West Greenland. Contrib. Mineral. Petrol. 62, 265—270.
315. *Garlick G.D.* (1969). The stable isotopes of oxygen. Ch. 86 in Wedepohl K.H., ed., Handbook of Geochemistry, v. II—1. Springer-Verlag: Berlin.
316. *Garlick G.D.* (1974). The stable isotopes of oxygen, carbon and hydrogen in the marine environment. In Goldberg E.D., ed., The Sea, v. 5, Wiley-Interscience: New York, p. 393—425.
317. *Garrels R.M., Christ C.L.* (1965). Solutions, Minerals, and Equilibria. Harper: New York, 450 p.
318. *Garrels R.M., Lerman A.* (1981). Phanerozoic cycles of sedimentary sulfur and carbon. Proc. Nat. Acad. Sci. 78, 4652—4656.
319. *Garrels R.M., Mackenzie F.T.* (1971). Evolution of Sedimentary Rocks, Norton: New York, 397 p.
320. *Garrels R.M., Perry E.A.* (1974). Cycling of carbon, sulfur, and oxygen through geologic time. In Goldberg E.D., ed., The Sea, v. 5, Wiley-Interscience: New York, p. 303—336.
321. *Garrels R.M., Wollast R.* (1978). Discussion of: Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase-example: the magnesian calcites. Am. J. Sci. 278, 1469—1474.
322. *Garrels R.M., Thompson M.E., Siever R.* (1960). Stability of some carbonates at 25 °C and one atmosphere total pressure. Am. J. Sci. 258, 402—418.
323. *Garrison R.E., Fischer A.G.* (1969). Deep-water limestones and radiolarites of the Alpine Jurassic. In Friedman G.M., eds., Depositional Environments in Carbonate Rocks: A Sympos. Soc. Econ. Mineral. Paleon. Spec. Publ. 14, 20—55.
324. *Garson M.S., Morgan D.J.* (1978). Secondary strontianite at Kangan Kunde carbonatite complex, Malawi. Trans. Inst. Mining Metal., Sec. B 87, 70—73.
325. *Геворкьян С.В., Поваренных О.С.* Эффект кристаллохимических факторов в ИК-спектрах минералов из структурной группы арагонита. — Докл. АН УССР, сер. Б — геол., геофиз., хим. и биол., № 4, 1969, с. 298—301.
326. *Ghose S., Okamura E.P., Wan C., Ohashi H.* (1974). Site preference of transition metal ions in pyroxene and olivine (abstr.). EOS Trans. Am. Geophys. Union 55, 467.
327. *Gibbs J.M.* (1876, 1878). On the equilibrium of heterogeneous substances. Conn. Acad. Trans. 111, 108—248, 343—524. In The Scientific Papers of J. Willard Gibbs. Dover. Pub.: New York (1961): p. 78—82.
328. *Gies H.* (1975). Activation possibilities and geochemical correlations of photoluminescing carbonates, particularly calcites. Mineral. Deposita 10, 216—227.
329. *Gieskes J.M., Lawrence J.M.* (1981). Alteration of volcanic matter in deep sea sediments: evidence from the chemical composition of interstitial waters from deep sea drilling cores. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 1687—1703.
330. *Gillet P., Madon M.* (1982). Un modele de dislocations pour la transition aragonite-calcite. Bull. Minéral. 105, 590—597.
331. *Gittins J.* (1979). Problems inherent in the application of calcite-dolomite geothermometry to carbonatites. Contrib. Mineral. Petrol. 69, 1—4.
332. *Glassley W.E., Whetten J.T., Cowan D.S., Vance J.A.* (1976). Significance of coexisting lawsonite, prehnite, and aragonite in the San Juan Islands, Washington, Geology 4, 301—302.
333. *Glover E.D., Sippel R.F.* (1967). Synthesis of magnesium calcites. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 603—614.
334. *Godwin H.* (1962). Half-life of radiocarbon. Nature 195, 984.
335. *Goetze C., Kohlstedt D.L.* (1977). The dislocation structure of experimentally deformed marble. Contrib. Mineral. Petrol. 59, 293—306.

336. *Goldberg E.D., Bruland K.* (1974). Radioactive geochronologies. In Goldberg E.D., ed., The Sea, v. 5, Wiley-Interscience: New York, p. 451—489.
337. *Goldschmidt V.* (1918). Atlas der Kristallformen. Winter: Heidelberg.
338. *Goldsmith J.R.* (1959). Some aspects of the geochemistry of carbonates. In Abelson P.H., ed., Researches in Geochemistry. John Wiley & Sons: New York, p. 336—358.
339. *Goldsmith J.R.* (1960). Exsolution of dolomite from calcite. J. Geol. 68, 103—109.
340. *Goldsmith J.R.* (1972). Cadmium dolomite and the system $CdCO_3$—$MgCO_3$. J. Geol. 80, 617—626.
341. *Goldsmith J.R.* (1980). Thermal stability of dolomite at high temperatures and pressures. J. Geophys. Res. 85, 6949—6954.
342. *Goldsmith J.R., Graf D.L.* (1957). The system CaO—MnO—CO_2: solid solution and decomposition relations, Geochim. Cosmochim. Acta 11, 310—334.
343. *Goldsmith J.R., Graf D.L.* (1958a). Relations between lattice constants and composition of the Ca—Mg carbonates. Am. Mineral. 43, 84—101.
344. *Goldsmith J.R., Graf D.L.* (1958b). Structural and compositional variations in some dolomites. J. Geol. 66, 678—693.
345. *Goldsmith J.R., Graf D.L.* (1960). Subsolidus relations in the system $CaCO_3$—$MgCO_3$—$MnCO_3$. J. Geol. 68, 324—335.
346. *Goldsmith J.R., Heard H.C.* (1961). Subsolidus phase relations in the system $CaCO_3$—$MgCO_3$. J. Geol. 69, 45—74.
347. *Goldsmith J.R., Newton R.C.* (1969). P—T—X relations in the system $CaCO_3$—$MgCO_3$ at high temperatures and pressures. Am. J. Sci. 267-A, 160—190.
348. *Goldsmith J.R., Northrop D.* (1965). Subsolidus phase relations in the system $CaCO_3$—$MgCO_3$—$CoCO_3$ and $CaCO_3$—$MgCO_3$—$NiCO_3$. J. Geol. 73, 817—823.
349. *Goldsmith J.R., Graf D.L., Heard H.C.* (1961). Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates. Am. Mineral. 46, 453—457.
350. *Goldsmith J.R., Graf D.L., Joensuu O.I.* (1955). The occurrence of magnesian calcites in nature. Geochim. Cosmochim. Acta 7, 212—230.
351. *Goldsmith J.R., Graf D.L., Witters J., Northrop D.A.* (1962). Studies in the system $CaCO_3$—$MgCO_3$—$FeCO_3$: 1. Phase relations; 2. A method for major-element spectrochemical analysis; 3. Compositions of some ferroan dolomites. J. Geol. 70, 659—688.
352. *Goldstein J.I., Yakowitz H.*, eds., (1975). Practical Scanning Electron Microscopy. Plenum Press: New York, 582 p.
353. *Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C., Lifshin E.*, (1981). Scanning Electron Microscopy and X-ray Analysis. Plenum Press: New York, 673 p.
354. *Golyshev S.I., Padalko N.L., Pechenkin S.A.* (1981). Fractionation of stable oxygen and carbon isotopes in carbonate systems. Geochem. Int'l 18, 85—99.
355. *Gomberg D.N., Bonatti E.* (1979). High-magnesian calcite: Leaching of magnesium in the deep sea. Science 168, 1451—1453.
356. *Goni J.C., Guillemin C., Perrimond-Tronchet R.* (1954). Description d'especés minérales neogenes formees sur des Jas d'ancres Romaines immergees. Bull. Soc. Franc. Minéral. Cristallogr. 77, 474—478.
357. *Gordon L., Salutsky M.L., Willard H.H.* (1959). Percipitation from Homogeneous Solution. John Wiley & Sons: New York.
358. *Gordon N.M., Greenwood H.J.* (1970). The reaction: dolomite + quartz + water = = talc + calcite + carbon dioxide. Am. J. Sci. 268, 225—242.
359. *Goreau T.F.* (1963). Calcium carbonate deposition by coralline algae and corals in relation to their roles as reef-builders. Ann. N.Y. Acad. Sci. 109, 127—167.
360. *Gossner B., Mussgang F.* (1930). Über Alstonit und Milarit, Ein Beitrag zur Kenntnis komplex gebauter Kristalle. Abl. Mineral. 220—238.

361. *Graf D.L.* (1960). Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks: Parts I—IV. Illinois State Geol. Surv. Circ., v. 297, 239 p., v. 298, 55 p., v. 301, 71 p., v. 308, 54 p.
362. *Graf D.L.* (1961). Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. Am. Mineral. 46, 1283—1316.
363. *Graf D.L., Bradley W.E.* (1962). The crystal structure of huntite, $Mg_3Ca(CO_3)_4$. Acta Crystallogr. 15, 238—242.
364. *Graf D.L., Goldsmith J.R.* (1955). Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and CO_2 pressures. Geochim. Cosmochim. Acta 7, 109—128.
365. *Graf D.L., Goldsmith J.R.* (1958). The solid solubility of $MgCO_3$ in $CaCO_3$: a revision. Geochim. Cosmochim. Acta, 13, 218—219.
366. *Graf D.L., Blyth C.R., Stemmler R.S.* (1967). One-dimensional disorder in carbonates. Illinois State Geol. Surv. Circ. 408, 1—60.
367. *Graham D.W., Bender M.L., Williams D.F., Keighwin L.D.* (1982). Strontium to calcium ratio in Cenozoic planktonic foraminifera. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1281—1292.
368. *Gratias D., Portier R., Fayard M., Guymont M.* (1979). Crystallographic description of coincidence-site lattice interfaces in homogeneous crystals. Acta Crystallogr. A35, 885—894.
369. *Grawe O.R., Nackowski M.P.* (1949). Strontianite and witherite associated with southern Illinois fluorite. Science 110, 331.
370. *Gresens R.L.* (1981a). The aqueous solubility product of solid solutions. 1. Stoichiometric saturation; partial and total solubility product. Chem. Geol. 32, 59—72.
371. *Gresens R.L.* (1981b). The aqueous solubility product of solid solutions. 2. Extension to binary solutions with stoichiometric coefficients greater than unity: analogy with vapor pressure of a binary liquid solution. Chem. Geol. 32, 73—86.
372. *Griggs D.T., Kennedy G.C.* (1956). A simple apparatus for high pressures and temperatures. Am. J. Sci. 254, 722—735.
373. *Grisafe D.A., White W.B.* (1964). Phase relations in the system PbO—CO_2 and the decomposition of cerussite. Am. Mineral. 49, 1184—1198.
374. *Groshong R.H.* (1972). Strain calculated from twinning in calcite. Geol. Soc. Am. Bull. 83, 2025—2038.
375. *Gross M.G.* (1964). Variations in the O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} ratios of diagenetically altered limestones in the Bermuda Islands. J. Geol. 72, 170—194.
376. *Grossman E.T., Ku T.L.* (1981). Aragonite-water isotopic paleotemperature scale based on the benthic foraminifera Hoeglundia elegans. Geol. Soc. Am. Abstr. with Program 13, 464.
377. *Grummon M.L.* (1977). Experimental Techniques for Studying Reaction Equilibria at Elevated Temperatures and Pressures. M.S. thesis, Univ. Michigan, Ann Arbor, Michigan.
378. *Guggenheim E.A.* (1952). Mixtures. Oxford Press: London.
379. *Guggenheim E.A.* (1959). Thermodynamics, 4th ed. North Holland: Amsterdam.
380. *Guinier A.* (1938). Structure of age-hardened aluminum-copper alloys. Nature 142, 569—570.
381. *Gunderson S.H.* (1980). Microstructures in Oolitic Carbonates. M.S. thesis, Univ. California, Berkeley, California.
382. *Gunderson S.H., Wenk H.R.* (1981). Heterogeneous microstructures in oolitic carbonates. Am. Mineral. 66, 789—800.
383. *Gundlach H.* (1959). Untersuchungen zur Geochemie des Strontiums auf hydrothermalen Lagerstatten. Geol. Jahrb. 76, 637—712.

384. *Гвахария Г.В.* Об одной барит-витеритовой ассоциации. — Сообщ. АН ГССР, 1953, т. 14, № 5, с. 267—272.
385. *Haase C.S.* (1979). Metamorphic Petrology of the Negaunee Iron Formation, Marquette District, Northern Michigan, Ph. d. thesis, Indiana Univ., Bloomington, Indiana.
386. *Haggerty J.A.* (1982). The Geologic History of the Southern Line Islands. Ph. D. thesis, Univ. Hawaii, Honolulu, Hawaii.
387. *Hall J.* (1912). Account of a series of experiments, shewing the effects of compression in modifying the action of heat. Trans. Royal. Soc. Edinburgh, v. 6.
388. *Hall R.D.* (1980). Metamorphism of Sulfide Schists, Limerick Township, Ontario. Ph. D. thesis, Univ. Western Ontario, London, Ontario.
389. *Hallam A., Price N.B.* (1968). Further notes on the strontium contents of unaltered fossil cephalopod shells. Geol. Mag. 105, 52—55.
390. *Hancox E.G.* (1934). Witherite and barytes. Mining Mag. London 51, 76—79.
391. *Handin J.W., Fairbairn H.W.* (1953). Experimental deformation of Hasmark dolomite. Geol. Soc. Am. Bull. 64, 1429—1430.
392. *Handin J.W., Fairbairn H.W.* (1955). Experimental deformation of Hasmark dolomite. Geol. Soc. Am. Bull. 66, 1257—1274.
393. *Hanor J.S.* (1968). Frequency distribution of compositions in the barite-celestite series. Am. Mineral. 53, 1215—1222.
394. *Harder H.* (1964). Geochemische Untersuchungen zur Genese der Strontianitlagerstatten des Münsterlandes. Beitr. Mineral. Petrogr. 10, 198—215.
395. *Harker R.I., Tuttle O.F.* (1955). Studies in the system CaO—MgO—CO_2, II. Limits of solid solutions along the binary join $CaCO_3$—$MgCO_3$. Am. J. Sci. 253, 274—282.
396. *Harmon R.S., Thompson P., Schwarcz H.P., Ford D.C.* (1975). Uranium-series dating of speleothems. NSS Bull. Quat. J. Nat. Spel. Soc. 37, 21—34.
397. *Harmon R.S., Ku T.L., Matthews R.K., Smart P.L.* (1979). Limits of U-series analysis: Phase 1 results of the Uranium-Series Intercomparison Project. Geology 7, 405—409.
398. *Harmon R.S., Ford D.C., Schwarcz H.* (1977). Interglacial chronology of the Rocky and Mackenzie Mountains based upon $^{230}Th/^{234}U$ dating of calcite speleothems. Canadian J. Earth Sci. 14, 2543—2552.
399. *Harris D.C.* (1972). Carbocernaite, a Canadian occurrence. Canadian Mineral. 11, 812—813.
400. *Hatcher R.D., Price V., Jr., Snipes P.S.* (1973). Analysis of chemical and paleotemperature data from selected rocks of the southern Appalachians. Southwestern Geol. 15, 55—70.
401. *Hauser J., Wenk H.R.* (1976). Optical properties of composite material (microtwins, exsolution lamellae, solid solution). Z. Kristallogr. 143, 188—219.
402. *Hayes J.M., Kaplan I.R., Wedeking K.W.* (1983). Precambrian organic geochemistry Preservation of record. In Schopf J.W., ed., The Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution. Princeton Press: Princeton, New Jersey, в печати.
403. *Hazen R.M., Finger L.W.* (1982). Comparative Crystal Chemistry. John Wiley & Sons: New York, 231 p.
404. *Heard H.C., Raleigh C.B.* (1972). Steady state flow in marble at 500—800 °C. Geol. Soc. Am. Bull. 83, 935—956.
405. *Heinze J.* (1962). Untersuchungen an Tarnowitziten. Chemie Erde 22, 222—244.
406. *Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.* (1978). Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. Am. J. Sci. 278A, 1—229.
407. *Helz G.R., Holland H.D.* (1965). The solubility and geologic occurrence of strontianite, Geochim. Cosmochim. Acta 29, 1303—1315.

408. *Herzberg G.* (1945). Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand: New York, 178 p.
409. *Higgs D.V., Handin J.W.* (1959). Experimental deformation of dolomite single crystals. Geol. Soc. Am. Bull. 70, 245—287.
410. *Hildebrand J.H.* (1929). Solubility, XII, Regular solutions. J. Am. Chem. Soc. 51, 66—80.
411. *Hintze C.* (1916—1929). Handbuch der Mineralogie, Band 1, Abteilung 3, Erste Halgfe, 2958—3111.
412. *Hiragi Y., Kachi S., Tagada G., Nakanishi N.* (1966). Nippon Kagaku Zarshi 87, 1308—1311.
413. *Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W., Whelan M.J.* (1965). Electron Microscopy of Thin Crystals. Butterworths: London, 564 p.
414. *Hoefs J.* (1980). Stable Isotope Geochemistry, Springer-Verlag: Berlin, 208 p.
415. *Hoffman G.C.* (1985). Chemical contributions to the Geology of Canada, from the laboratory of the Survey, Geol. Surv. Canada Annual Report 6R, 23. (Also in Maxwell et al. (1965). Chemical Analyses of Canadian Rocks, Minerals and Ores. Geol. Surv. Canada Bull. 115, 317—318.)
416. *Holland H.D.* (1976). The evolution of seawater. In Windley B.F., ed., The Early History of the Earth. Wiley: London, p. 559—567.
417. *Holland H.D.* (1978). The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. Wiley-Interscience: New York, 351 p.
418. *Holland H.D., Borcsik M., Munoz J., Oxburgh U.M.* (1963). The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite and of Ca^{2+} with strontianite between 90° and 100 °C. Geochim. Cosmochim. Acta 27, 957—977.
419. *Holland H.D., Kirsipu T.V., Huebner J.S., Oxburg V.M.* (1964). On some aspects of the chemical evolution of cave waters. J. Geol. 72, 36—67.
420. *Holser W.T.* (1984). Gradual and abrupt shifts in oceans chemistry during Phanerozoic time. In Holland H.D., Trendal A.J., eds., Dahlem Workshop on Earth History: How Smooth, How Spasmodic, в печати.
421. *House W.A.* (1981). Kinetics of crystallization of calcite from calcium bicarbonate solutions. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 77, 341—359.
422. *Howie R.A., Broadhurst F.M.* (1958). X-ray data for dolomite and ankerite. Am. Mineral. 43, 1210—1214.
423. *Huang C.K., Kerr P.F.* (1960). Infrared study of the carbonate minerals. Am. Mineral. 45, 311—324.
424. *Hudson J.D.* (1977). Stable isotopes and limestone lithifications. J. Geol. Soc. London 133, 637—660.
425. *Huggins M.L.* (1922). The crystal structures of aragonite ($CaCO_3$) and related minerals. Phys. Rev., 2nd Series 19, 354.
426. *Hull O.* (1965). Introduction to Dislocations. Pergamon Press: Oxford, 259 p.
427. *Hurlbut C.S., Klein C.* (1977). Manual of Mineralogy, 19th ed. John Wiley & Sons: New York, 532 p.
428. *Hurle D.T.J.* (1962). Mechanisms of Growth of Metal Single Crystals from the Melt. Pergamon Press: New York.
429. *Hutcheon I., Moore J.M.* (1973). The tremolite isograd near Marble Lake, Ontario. Canadian J. Earth Sci. 10, 936—947.
430. *Hutton C.O.* (1936). Mineralogical notes from the University of Otago, Trans. Roy. Soc. New Zealand 66, 35—37.
431. *Ichikuni M.* (1979). Uptake of fluorite by aragonite. Chem. Geol. 27, 207—214.
432. *Ichikuni M., Kikuchi K.* (1972). Retention of boron by travertines. Chem. Geol. 9, 13—21.

433. *Iiyama J.T.* (1974). Substitution, deformation locale de la maille et equilibre de distribution des elements en traces entre silicates et solution hydrothermale. Bull. Soc. Franc. Minéral. Cristallogr. 97, 143—151.
434. *Inkinen O., Lahti L.* (1964). X-ray crystal analysis of calcite. The "correct crystal model". Ann Acad. Sci. Fennicae Ser. A, VI, No. 142.
435. International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, Symmetry Groups, Henry N.F.M., Lonsdale K., eds., Kynoch Press: Birmingham, England, 558 p.
436. *Irving A.J., Wyllie P.J.* (1973). Melting relationships in CaO—CO_2 and MgO—CO_2 to 36 kilombars with comments on CO_2 in the mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 20, 220—225.
437. *Irving A.J., Wyllie P.J.* (1975). Subsolidus and melting relations for calcite, magnesite and the join $CaCO_3$—$MgCO_3$ to 36 kb. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 35—53.
438. *Irwin H.* (1981). On calcic-ankerite from the Kimmeridge Clay. Mineral. Mag. 44, 105—107.
439. *Isaacs T.* (1963). The mineralogy and chemistry of the nickel carbonates. Mineral. Mag. 33, 663—678.
440. *Isherwood B.J., James J.A.* (1976). Structural dependence of the optical birefringence of crystals with calcite and aragonite type structures. Acta Crystallogr. A32, 340—341.
441. *Ives M.B.* (1965). The action of adsorptive inhibitors in some corrosive systems. Indus. Engin. Chem. 57, 34—40.
442. *Jackson T.A., Bischoff J.L.* (1971). The influence of amino acids on the kinetics of the recrystallization of aragonite to calcite. J. Geol. 79, 493—497.
443. *Jaffray J., Roche J.* (1949). Optical properties of cerussite at various temperatures. Ann. Phys. 12, 105—121 (C.A. 43-8788h).
444. *James N.P.* (1974). Diagenesis of schleractinian corals in the subaerial vadose environment. J. Paleont. 48, 785—799.
445. *James N.P., Ginsburg R.N., Marszalek D.S., Choquette P.W.* (1976). Facies and fabric specificity of early subsea cements in shallow Belize (British Honduras) reefs. J. Sed. Petrol. 46, 523—544.
446. *James R.* (1977). Calcite-aragonite deposition in geothermal wells. Geothermal Energy Mag. 5, 18—28.
447. *Jamieson J.C.* (1953). Phase eqiulibrium in the system calcite-aragonite. J. Chem. Phys. 21, 1385—1390.
448. *Jamieson J.C.* (1957). Introductory studies of high-pressure polymorphism to 24,000 bars by X-ray diffraction with some comments on calcite II. J. Geol. 65, 334—343.
449. *Jamieson J.C., Goldsmith J.R.* (1960). Some reactions produced in carbonates by grinding. Am. Mineral. 45, 818—827.
450. *Jamieson J.C., Lawson A.W.* (1962). X-ray diffraction studies in the 100 kbar range. J. Applied Phys. 33, 776—690.
451. *Jamieson J.C., Lawson A.W., Nachtrieb N.D.* (1959). New device for obtaining X-ray diffraction patterns from substance exposed to high pressure. Rev. Sci. Instr. 30, 1016—1019.
452. *Jayaraman N.* (1940). Origin of celestine in the Cretaceous beds of Trichy. Quart. J. Indian Inst. Sci. 3, 25—27 (Min. Abstr. 9—34).
453. *Jenkins H.D.B., Pratt K.F., Smith B.T., Waddington T.C.* (1976). Lattice potential energies for calcite, aragonite, and vaterite. J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 371—377.
454. *Johannes W., Puhan D.* (1971). The calcite-aragonite transition, reinvestigated. Contrib. Mineral. Petrol. 31, 28—38.
455. *Johnson C.K.* (1965). A FORTRAN thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. U.S. Nat'l Tech. Inform. Serv. ORNL-3974.

456. *Johnson S.J., Dansgaard W., Clausen H.B., Langway C.C.* (1972). Oxygen isotope profiles through the Antarctic and Greenland ice sheets. Nature 235, 429—434.
457. *Johnson W.A., Mehl R.F.* (1939). Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. Am. Inst. Mining Engrs., Iron and Steel Div. 135, 416—458.
458. *Jørgensen N.O.* (1976). Recent high-mangesium calcite/aragonite cementation of beach and submarine sediments from Denmark, J. Sed. Petrol. 46, 940—951.
459. *Judd M.D., Pope M.I.* (1973). Transition temperature for (Sr, Ba)CO_3: a possible DTA temperature standart. Thermochimica Acta 7, 247—248.
460. *Kamb W.B.* (1961). The thermodynamical theory of non-hydrostatically stressed solids. J. Geophys. Res. 66, 259—271.
461. *Kapustin Yu.L.* (1980). Mineralogy of Carbonatites. Amerind Publishing Co. Pvt. Ltd.: New Delhi. U.S. Dept. Commerce Natl'l Tech. Inform. Service, TT 74-52050, 259 p.
462. *Karlen I., Olsson I.U., Kallberg P., Kilicci S.* (1966). Absolute determination of the activity of two C^{14} dating standards. Arkiv Geofysik 6, 465—471.
463. *Kashima N., Motomura Y.* (1977). Mn-carbonate nodule from the Susaki formation of the Shimanto Belt, Shikoku. Kyushu Univ. Sci. Rept. Dept. Geol. 12, 273—278.
464. *Katz A.* (1973). The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25°—90 °C and one atmosphere. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 1563—1586.
465. *Katz A., Sass E., Starinsky A., Holland H.D.* (1972). Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: an experimental study at 40—98 °C. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 481—496.
466. *Kawashima N., Meguro K.* (1975). Dry grinding on a pigment mixture. I. The effect of α-copper phythalocyanine as a lubricant on the mechanochemical transformation of calcium carbonate. Bull. Chem. Soc. Japan 48, 1857—1861.
467. *Kazmierczak T.F., Tompson M.B., Nancollas G.H.* (1982). Crystal growth of calcium carbonate: a controlled composition kinetic study. J. Phys. Chem. 86, 103—107.
468. *Keir R.S.* (1980). The dissolution kinetics of biogenic calcium carbonates in seawater. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 241—252.
469. *Keith M.L., Anderson G.M.* (1963). Radiocarbon dating: fictitious results with mollusk shells. Science 141, 634—637.
470. *Keith M.L., Weber J.N.* (1964). Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1787—1816.
471. *Keith M.L., Anderson G.M., Eickler R.* (1964). Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments. Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1757—1786.
472. *Keith R.E., Gulman J.J.* (1960). Dislocation etch pits and plastic deformation in calcite. Acta Metal. 8, 1—10.
473. *Kern H., Wenk H.R.* (1983). Calcite texture development in experimentally induced ductile shear zones. Contrib. Mineral. Petrol., в печати.
474. *Khan A.A.* (1974). Ionic size effects on the thermal expansion coefficient in NaCl-type alkali halides. Acta Crystallogr. A30, 105—106.
475. *Kihlborg L.*, ed. (1979). Direct Imaging of Atoms in Crystal and Molecules. Nobel Symposium 47, Royal Swedish Acad. Sci., Stockholm.
476. *Killingley J.S.* (1983). Effect of diagenetic recrystallization on $^{18}O/^{16}O$ value of deep-sea sediments. Nature 301, 594—597.
477. *Kim S.J.* (1970). Mineralogy and genesis of the manganese ores from Jaggun Mine, Korea. J. Geol. Soc. Korea, 135—186.
478. *King C.V., Liu C.L.* (1933). The rate of solution of marble in dilute acids. Am. Chem. Soc. J. 55, 1928—1940.
479. *Kingsland G.L.* (1977). Formation temperature of fluorite in the Lockport Dolomite

in upper New York State as indicated by fluid inclusion studies — with a discussion of heat sources. Econ. Geol. 72, 849—854.
480. *Kinsman D.J.J.* (1967). Huntite from a carbonate evaporite environment. Am. Mineral. 52, 1332—1340.
481. *Kinsman D.J.J.* (1969). Interpretation of Sr^{+2} concentration in carbonate minerals and rocks. J. Sed. Petrol. 39, 486—508.
482. *Kinsman D.J.J., Holland H.D.* (1969). The coprecipitation of cations with $CaCO_3$—IV. The coprecipitation of Sr^{+2} with aragonite between 16° and 96°. Geochim. Gosmochim. Acta 33, 1—17.
483. *Kitano Y.* (1966). Synthesis of magnesium calcites at low temperatures and pressures. J. Earth Sci. Nagoya Univ. 14, 1—38.
484. *Kitano Y., Hood D.W.* (1965). The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate. Geochim. Cosmochim. Acta 29, 29—41.
485. *Kitano Y., Kanamori N.* (1966). Synthesis of magnesium calcite at low temperatures and pressures. J. Geochem. 1, 1—11.
486. *Kitano Y., Okumura M.* (1973). Coprecipitation of fluoride with calcium carbonate. Geochemical J. 7, 37—38.
487. *Kitano Y., Oomori T.* (1971). The coprecipitation of uranium with calcium carbonate. J. Oceanogr. Soc. Japan 27, 34—42.
488. *Kitano Y., Kanamori N., Yoshioka S.* (1976). Adsorption of zinc and copper ions on calcite aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite. Geochem. J. 10, 175—179.
489. *Klapper H.* (1980). Defects in non-metal crystals. In Tanner B.K., Bowen D.K., eds., Characterization of Crystal Growth Defects by X-ray Methods. Plenum: New York, p. 133—160.
490. *Klein C.* (1966). Mineralogy and petrology of the metamorphosed Wabush Iron Formation, southwestern Labrador. J. Petrol. 7, 246—305.
491. *Klein C.* (1974). Greenalite, stilpnomelane, minnesotaite, crocidolite, and carbonates in a very low-grade metamorphic Precambrian iron-formation. Canadian Mineral. 12, 475—498.
492. *Klein C.* (1978). Regional metamorphism of Proterozoic iron-formation, Labrador Trough, Canada. Am. Mineral. 63, 898—912.
493. *Klein C., Fink R.P.* (1976). Petrology of the Sokoman Iron Formation in the Howells River area, at the western edge of the Labrador Trough. Econ. Geol. 71, 453—487.
494. *Klein C., Gole M.* (1981). Mineralogy and petrology of parts of the Marra Mamba iron-formation, Hammersley Basin, Western Australia. Am. Mineral. 66, 507—525.
495. *Knauth L.P., Epstein S.* (1976). Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 1095—1008.
496. *Knauth L.P., Lowe D.R.* (1978). Oxygen isotope geochemistry of cherts from the Onverwacht group (3,4 billion years), Transvaal, South Africa, with implications for secular variations in the isotopic composition of chert. Earth Planet. Sci. Lett. 41, 209—222.
497. *Knobloch D., Pertlik F., Zemann J.* (1980). Crystal structure refinements of buetschliite and eitelite: a contribution to the stereochemistry of trigonal carbonate minerals. N. Jarb. Mineral. Monat. 230—236.
498. *Knopf A.* (1917). Strontianite deposits near Barstow, California. U.S. Geol. Surv. Bull. 6601, 257—270.
499. *Kobalski V.V.* (1980). Endogenic Carbonate Localities. Nauka: Moscow.
500. *Kockel A.* (1972). Anisotropie der warmeusdehnung von hexagonalen Bariumcarbonat. Naturwiss. 59, 646.
501. *Kohls D.W., Rodda J.L.* (1966). Gaspeite, (Ni, Mg, Fe)(CO_3), a new carbonate from the Gaspe Peninsula, Quebec. Am. Mineral. 51, 677—684.

502. *Kondo S., Suito K., Matsushima S.* (1972). Ultrasonic observation of calcite I—II inversion to 700 °C J. Phys. Earth 20, 245—250.
503. *Kovach J.* (1980). Variations in the strontium isotopic composition of seawater during Paleozoic time determined by analysis of conodonts. Geol. Soc. Am. Abstr. with Program 12, 465.
504. *Kretz R.* (1974). Some models for the rate of crystallization of garnet in metamorphic rocks. Lithos 7, 123—131.
505. *Kretz R.* (1980). Occurrence, mineral chemistry and metamorphism of Precambrian rocks in a portion of the Grenville province. J. Petrol. 21, 573—620.
506. *Kretz R.* (1982). A model for the distribution of trace elements between calcite and dolomite. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1979—1981.
507. *Krieger P.* (1933). The occurrence of strontianite at Sierra Mojada, Mexico. Am. Mineral. 18, 345—368.
508. *Krishnan K.S., Guha B.C., Banerjee S.* (1933). Investigations on mague-crystallic action. Part I. Diamagnetics. Phicl. Trans. Roy. Soc. London A231, 235—262.
509. *Kronberg M.L.* (1959). Atom movements and dislocation structures for plastic slip in single crystals of β-uraniun. J. Nuclear Mat. 1, 85—95.
510. *Kronberg M.L.* (1961). Atom movements and dislocation structures in some common crystals. Acta Metal. 9, 970—972.
511. *Kroopnick P.* (1974a). Correlation between ^{13}C and ΣCO_2 in surface waters and atmospheric CO_2. Earth Planet. Sci. Lett. 22, 397—403.
512. *Kroopnick P.* (1974b). The dissolved O_2—CO_2 ^{13}C system in the eastern Equatorial Pacific. Deep-Sea Res. 21, 211—227.
513. *Kroopnick P.* (1980). The distribution of ^{13}C in the Atlantic Ocean: Earth Planet. Sci. Lett. 49, 469—484.
514. *Kroopnick P., Craig H.* (1976). Oxygen isotope fractionation in dissolved oxygen in the deep sea. Earth Planet. Sci. Lett. 32, 375—388.
515. *Kroopnick P., Margolis S.V., Wong C.S.* (1977). $\delta^{13}C$ variations in marine carbonate sediments as indicators of the CO_2 balance between the atmosphere and oceans. In Anderson N.R., Malahoff A., eds., The Fate of Fossil Fuel CO_2 in the Oceans. Plenum Press: New York, p. 295—321.
516. *Kroopnick P., Weiss R.F., Craig H.* (1972). Total CO_2, ^{13}C and dissolved oxygen ^{-18}O at Geosecs II in the North Atlantic. Earth Planet. Sci. Lett. 16, 103—110.
517. *Ku T.-L.* (1976). The uranium-series methods of age determination. Ann Rev. Earth Planet. Sci. 4, 347—379.
518. *Kunzler R.H., Goodell H.G.* (1970). The aragonite-calcite transformation: a problem in the kinetics of a solid-solid reaction. Am. J. Sci. 269, 360—391.
519. *Lafon G.M.* (1978). Discussion of: Equilibrium criteria for two component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase — example: the magnesian calcites. Am. J. Sci. 278, 1455—1468.
520. *Lahann R.W.* (1978). A chemical model for calcite crystal growth and morphology control. J. Sed. Petrol. 48, 337—344.
521. *Lahann R.W., Siebert R.M.* (1982). A kinetic model for distribution coefficients and application to Mg-calcite. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 2229—2238.
522. *Land L.S.* (1967). Diagenesis of skeletal carbonates. J. Sed. Petrol. 37, 914—930.
523. *Land L.S.* (1980). The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: the state of the art. In Zenger D.H., Dunham J.B., Ethington R.L., eds., Concepts and Models of Dolomitization. SEPM Spec. Publ. 28, 87—110.
524. *Land L.S.* (1970). Phreatic versus vadose meteoric diagenesis of limestones: Evidence from a fossil water table. Sedimentology: 14, 175—185.
525. *Land L.S.* (1983). The application of stable isotopes to studies of the origin of

dolomite and to problems of diagenesis of clastic sediments. Ch. 4 in Arthur M.S., et al., eds., Stable Isotopes in Sedimentary Geology. SEPM Short Course 10.
526. *Land L.S., Hoops G.* (1973). Sodium in carbonate sediments and rocks, a possible index to the salinity of diagenetic solutions. J. Sed. Petrol. 43, 614—617.
527. *Land L.S., Moore C.H.* (1980). Lithification, micritization, and syndepositional diagenesis of biolithites on the Jamaican Island Slope. J. Sed. Petrol. 50, 357—370.
528. *Land L.S., Mackenzie F.T., Gould S.J.* (1967). Pleistocene history of Bermuda. Bull. Geol. Soc. Am. 78, 993—1006.
529. *Land L.S., Behrens E.W., Frishman S.A.* (1979). The ooids of Baffin Bay, Texas, J. Sed. Petrol. 49, 1269—1278.
530. *Lander J.J.* (1949). Polymorphism and anion rotational disorder in the alkaline earth carbonates. J. Chem. Physics 17, 892—901.
531. *Lander J.J.* (1951). Experimental heat contents of SrO, BaO, CaO, $BaCO_3$. J. Am. Chem. Soc. 73, 5794—5797.
532. *Landes K.K.* (1929). The strontium occurrence near La Conner, Washington, Am. Mineral. 14, 408—413.
533. *Langdon T.G.* (1984). Regimes of plastic deformation, In Wenk H.R., ed., Preferred Orientation in Deformed Materials. Academic Press: New York, в печати.
534. *Lasaga A.C.* (1980). The kinetic treatment of geochemical cycles. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 815—828.
535. *Last W.M.* (1982). Holocene carbonate sedimentation in Lake Manitoba, Canada, Sedimentology 29, 691—704.
536. *Lawson A.W., Riley A.N.* (1949). An X-ray camera for obtaining powder pictures at high pressures. Rev. Sci. Instr. 20, 763—765.
537. *Lee D.E.* (1955). Mineralogy of some Japanese manganese ores. Stanford Univ. Pubs. Geol. Sci. 5, 1—64.
538. *Lefaucheux F., Robert M.C.* (1977). Defects revealing the two growth processes for a face case of hydrothermal synthetic calcite. J. Crystal Growth 38, 29—37.
539. *Lerman A.* (1965). Paleoecological problems of Mg and Sr in biogenic calcites in light of recent thermodynamic data. Geochim. Cosmochim. Acta 29, 977—1002.
540. *Lesher C.M.* (1978). Mineralogy and petrology of the Sokoman Iron Formation near Ardua Lake, Quebec. Canadian J. Earth Sci. 15, 480—500.
541. *Leutwein F., Waskowiak R.* (1962). Geochemische Untersuchungen an rezenen marinen Molluskenschalen. N. Jahrb. Mineral. Abh. 99, 54—78.
542. *Libby W.F.* (1955). Radiocarbon Dating. Univ. Chicago Press: Chicago Illinois, 175 p.
543. *Lippmann F.* (1960). Versuch zur Aufklarung der Bildungsbedeingrengen von Kalzit under Aragonit. Fortschr. Mineral. 38, 156—161.
544. *Lippmann F.* (1968). Die Kristallstructur des Norsethit, $BaMg(CO_3)_2$, mit einem Structurvorschlag fur $PbMg(CO_3)_2$. Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt. 12, 299—318.
545. *Lippmann F.* (1973). Sedimentary Carbonate Minerals. Springer-Verlag: New York, p. 228.
546. *Lippmann F.* (1977). The solubility products of complex minerals, mixed crystals and three layer clay minerals. N. Jahrb. Mineral. Abh. 130, 243—263.
547. *Lippmann F.* (1980). Phase diagram depicting aqueous solubility of binary mineral systems. N. Jahrb. Mineral. Abh. 139, 1—25.
548. *Lively R.S.* (1983). Late Quaternary U-series speleothem growth record from southeastern Minnesota. Geology 11, 259—262.
549. *Llambias E.J.* (1964). Kutnahorita magnesiana de Alto de la Blenda. Revista Asoc. Geol. Argentina 19, 201—203.

550. *Lo B.W.N.* (1973). The polarizabilities of planar nitrate, carbonate and borate anions in crystal. J. Phys. Chem. Solids 34, 513—520.
551. *Lohmann K.C., Meyers W.J.* (1977). Microdolomite inclusions in cloudy prismatic calcites: a proposed criterion for former high magnesian calcites. J. Sed. Petrol. 47, 1078—1088.
552. *Lorens R.B.* (1981). Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. Geochem. Cosmochim. Acta 45, 553—561.
553. *Lorens R.B., Bender M.L.* (1980). The impact of solution chemistry on Mytilus edulis calcite and aragonite. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 1265—1278.
554. *Lowenstam H.A.* (1963). Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine biota at Palau and from fossil gastropods. In: Craig H., et al., eds., Isotopic and Cosmic Chemistry. North Holland Publishing Co.: Amsterdam, 114—132.
555. *Lowenstam H.A., Epastein S.* (1953). Paleotemperatures of the post-Aptian Cretaceous as determined by the oxygen isotope method. J. Geol. 62, 207—248.
556. *Lumsden D.N., Chimahusky J.S.* (1980). Relationship between dolomite nonstoichiometry and carbonate facies parameters. In Zenger D.H., Dunham J.B., Ethington R.L., eds., Concepts and Models of Dolomitization. SEPM Spec. Publ. 28, 123—137.
557. *Machamer J.F.* (1968). Geology and origin of the iron ore deposits of the Zenith mine, Vermillion district, Minnesota. Minn. Geol. Surv. Spec. Publ. Ser. SP-2, 1—56.
558. *Macintyre I.G.* (1977). Distribution of submarine cements in a modern Caribbean fringing reef, Galeta Point, Panama. J. Sed. Petrol. 47, 503—516.
559. *Malinin S.D.* (1963). An experimental investigation of the solubility of calcite and witherite under hydrothermal conditions. Geochem. 1963, 650—667.
560. *Mamedov K.M.* (1963). Barite-witherite mineralization in mountain regions of the Turkmen S.S.R. Izv. Akad. Nauk Turk. SSSR, Ser. Fiz.-Tekhn., Khim. i. Geol. Nauk 1, 78—82.
561. *Mandelkern L.* (1964). Crystallization of Polymers. McGraw-Hill: New York, 359 p.
562. *Mangerud J., Gulliksen S.* (1975). Apparent radiocarbon ages of Recent marine shells from Norway, Spitsbergen and Arctic Canada. Quat. Res. 5, 263—274.
563. *Manten A.A.* (1966). Note on the formation of stylolites. Geol. Mijnbouw 45, 269—274.
564. *Marijns A.* (1978). Composition des Carbonates en Milieu Marin. Thesis, Univ. Libre de Bruxelles, Brussells, Belgium.
565. *Markgraf S.A., Reeder R.J.* The high-temperature crystal chemistry of calcite, в печати.
566. *Marshall J.F., Davies P.J.* (1975). High-magnesium calcite ooids from the Great Barrier Reef. J. Sed. Petrol. 45, 285—291.
567. *Маршинцев В.К., Зольников Г.В., Никишов К.Н.* Карбонаты кимберлитов Сибирской платформы. В кн.: «Эндогенные карбонаты Якутии». — Новосибирск, 1980, гл. 2, с. 18—35, 219—228.
568. *Martin J.-M., Meybeck M.* (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. Marine Chem. 7, 173—206.
569. *Martin J.-M., Meybeck K.* (1979). Elemental mass balance of material carried by major world rivers. Marine Chem. 7, 173—206.
570. *Massalski T.B.* (1958). The mode and morphology of massive transformations in Cu—Ga, Cu—Zn, Cu—Zn—Ga and Cu—Ga—Ge alloys. Acta Metal. 6, 243—253.
571. *Matsumoto R.* (1978). Occurrence and origin of authigenic Ca—Mg—Fe carbonates and carbonate rocks in the Paleogene coalfield regions in Japan. J. Fac. Science, Univ. Tokyo, Sec. II, 19, 335—367.

572. *Matsumoto R., Iijima A.* (1981). Origin and diagenetic evolution of Ca—Mg—Fe carbonates in some coalfields of Japan. Sedimentology 28, 239—259.
573. *Matthews R.K.* (1968). Carbonate diagenesis: equilibration of sedimentary mineralogy to the subaerial environment; coral cap of Barbados, West Indies. J. Sed. Petrol. 38, 1110—1119.
574. *Matthews R.K.* (1974). A process approach to diagenesis of reefs and reef associated limestones, In Laporte L.F., ed., Reefs in Time and Space, Soc. Econ. Mineral. Paleon. Spec. Publ. 18, p. 234—256.
575. *Mauguin C.* (1923). Reflexions des rayons de Rontgen sur certains plans reticularies remarquables de la calcite. Comptes Rendus 176, 1331—1334.
576. *Mayer I., Levy E., Glasner A.* (1964). The crystal structure of $EuSO_4$ and $EuCO_3$. Acta Crystallogr. 17, 1071—1072.
577. *McCauley J.W., Roy R.* (1974). Controlled nucleation and crystal growth of various $CaCO_3$ phases by the silica gel technique. Am. Mineral. 59, 947—963.
578. *McCrea J.M.* (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. J. Chem. Phys. 18, 849—857.
579. *McIntire W.L.* (1963). Trace element partition coefficients — a review of theory and application to geology. Geochim. Cosmochim. Acta 27, 1209—1264.
580. *McKenzie J.A.* (1982). Carbon-13 cycle in Lake Greifen: a model for restricted ocean basins. In Schlanger S.O., Cita M.B., eds., Nature and Origin of Cretaceous Carbon-Rich Facies. Academic Press: New York, p. 197—208.
581. *McKie B.* (1982). Aragonite in the Franciscan rocks of the Pacheco Pass, California. Am. Mineral. 47, 379—387.
582. *McTigue J.W., Wenk H.R.* (1983). Microstructural controls on the aragonite-calcite phase transformation. Geol. Soc. Am. Abstr. with Program 15, в печати.
583. *Megaw H.D.* (1970). Thermal vibrations and lattice mode in calcite and sodium nitrate. Acta Crystllogr. A26, 235—244.
584. *Megaw H.D.* (1973). Crystal Structures: A Working Approach. W. Saunders: Philadelphia.
585. *Meigen W.* (1903). Beitrage zur Kenntnis des kohlensauren. Kalk. Naturwiss. Gesell. Freiberg. Ber. 13, 1—55.
586. *Meike A.* (1983). Microstructures of stylolites in limestones. Geol. Soc. Am: Abstr. with Program 15, в печати.
587. *Meinel G.* (1959). Formation of strontium minerals by regeneration processes investigated for two occurrences in Thuringia. Z. Angew. Geol. 5, 97—110.
588. *Merkel G.A., Blencoe J.G.* (1982). Thermodynamic procedures for treating the monoclinic/triclinic inversion as a high-order phase transition in equations of state for binary analbite-sanidine feldspars. In Saxena S.K., ed., Advances in Physical Geochemistry, vol. 2, Springer-Verlag: New York, p. 243—284.
589. *Merrill L., Bassett W.A.* (1975). The crystal structure of $CaCO_3$(II), a high-ressure metastable phase of calcium carbonate. Acta Crystallogr. B31, 343—349.
590. *Mesolella K.J., Matthews R.K., Broecker W.S., Thruber D.* J. (1969). The astronomical theory of climatic change: Barbados data. J. Geol. 77, 250—274.
591. *Metz P.* (1976). Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites. III. Equilibrium data for the reaction: 1 tremolite + 11 dolomite → 8 forsterite + 13 calcite + $9CO_2$ + $1H_2O$ for the total pressure of 3,000 and 5,000 bars. Contrib. Mineral. Petrol. 58, 137—148.
592. *Metzger W.J., Barnard W.M.* (1968). Transformation of aragonite to calcite under hydrothermal conditions. Am. Mineral. 53, 295—299.
593. *Miles D.L., Burton J.D.* (1972). The solubility of strontium carbonate in water. J. Chem. Soc., Part I, 1691—1692.

594. *Milliman J.D.* (1974). Marine Carbonates. Part 1 of Recent Sedimentary Carbonates. Springer-Verlag: Berlin, 375 p.
595. *Milliman J.D., Barretto H.T.* (1975). Relict magnesian calcite oolite and the subsidence of the Amazon shelf. Sedimentology 22, 137—145.
596. *Milliman J.D., Kastner M., Muller J.* (1971). Utilization of magnesium in coralline algae. Geol. Soc. Am. Bull. 82, 573—580.
597. *Minami E., Abe S., Takagi S.* (1957). The fluorite contents of the calcareous sinters from the Senami and Masutomi Springs. Onsen Kaga Ku 9, 110—117.
598. *Minceva-Stefanova J., Gorova M.* (1967). Mischbarkeit und Nomenklatur der Karbonate mit Dolomittyp-Struktur. Bull. Geol. Inst. Bulgaria Geochem., Mineral. Petrol. 16, 95—118.
599. *Minceva-Stefanova J., Padera K., Gorova M.* (1967). The genetic significance of calcium-manganoan ankerites and calcium-ferromanganoan dolomites. Mineral. Sbornik 21, 352—361.
600. *Ming L.C., Bassett W.A.* (1974). Laser heating in the diamond anvil press up to 2000° sustained and 3000° pulses at pressures up to 260 kbar. Rev. Sci. Instr. 45, 1115—1118.
601. *Mirwald P.W.* (1976). A differential thermal analysis study of the high-temperature polymorphism of calcite at high pressure. Contrib. Mineral. Petrol. 59, 33—44.
602. *Mirwald P.W.* (1979a). Determination of high-temperature transition of calcite at 800 °C and one bar CO_2 pressure. N. Jahrb. Mineral. Mh. 309—315.
603. *Mirwald P.W.* (1979b). The electrical conductivity of calcite between 300 and 1200 °C at a CO_2 pressure of 40 bars. Phys. Chem. Minerals 4, 291—297.
604. *Mitchell R.S.* (1977). Cerussite and hydrocerussite on altered Civil War lead bullets: Are they minerals? Rocks and Minerals 52, 5—7.
605. *Mitchell R.S., Pharr R.F.* (1961). Celestite and calciostrontianite from Wise County, Virginia. Am. Mineral. 46, 189—195.
606. *Mitterer R.M.* (1971). Influence of natural organic matter on $CaCO_3$ precipitation. In Bricker P.O., ed., Carbonate Cements. The Johns Hopkins Press: Baltimore, Maryland, p. 252—258.
607. *Mitterer R.M.* (1972). Calcified proteins in the sedimentary environment. In Gaertner H.R.V., Wehner H., eds., Advances in Organic Geochemistry, 1971. Pergamon: Oxford, p. 441—451.
608. *Miyahisa M., Harada S., Ishibashi K., Shibuya G., Motomura M.* (1975). Kutnahorite from Hoei tin mine, with special concern to its chemical composition and mineral paragenesis. Mining Geology (Japan) 25, 347—357.
609. *Miyano T.* (1978). Phase relations in the system Fe—Mg—Si—O—H and environments during low-grade metamorphism of some Precambrian iron-formations. J. Geol. Soc. Japan 84, 679—690.
610. *Moberly R.* (1968). Composition of magnesian calcites of algae and pelecypods by electron microprobe analysis. Sedimentology 11, 61—82.
611. *Moberly R.* (1970). Microprobe study of diagenesis in calcareous algae. Sedimentology 14, 113—123.
612. *Moelwyn-Hughes A.E.* (1961). Physical Chemistry, 2nd ed. Pergamon Press: Oxford, p. 667—679.
613. *Möller P., Parekh P.P.* (1975). Influence of Mg on the IAP of Ca^{2+} and CO_3^{2-} dissolved in seawater: a new approach. Marine Chem. 3, 63—77.
614. *Mook W.G., Bommerson J.C., Staverman W.H.* (1975). Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. Earth Planet. Sci. Lett. 22, 169—176.
615. *Moreau R.* (1964). Etude diffractometrique du carbonate de strontium et du 1000 °C. Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr. 87, 547—442.

616. *Morse J.W.* (1974a). Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. III: A new method for the study of carbonate reaction kinetics. Am. J. Sci. 274, 97—107.
617. *Morse J.W.* (1974b). Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. V: Effects of natural inhibitors and the position of the chemical lysocline. Am. J. Sci. 274, 638—647.
618. *Morse J.W.* (1978). Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. VI: The near-equilibrium dissolution kinetics of calcium carbonate-rich deepsea sediments. Am. J. Sci. 278, 344—355.
619. *Morse J.W., Berner R.A.* (1979). The chemistry of calcium carbonate in the deep oceans. In Jenne E., ed., Chemical Modeling-Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics in Aqueous Systems. Am. Chem. Soc.: Washington, D.C., p. 499—535.
620. *Morse J.W., deKanel J., Harriss K.* (1979). Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater. VII: The dissolution kinetics of synthetic aragonite and pteropod tests. Am. J. Sci. 488—502.
621. *Mucci A.* (1981). The Solubility of Calcite and Aragonite and the Compositoin of Calcite Overgrowths in Seawater and Related Solutions. Ph. D. thesis, Univ. Miami: Miami, Florida, 237 p.
622. *Mucci A., Morse J.W.* (1983a). The solubility of calcite in seawater solutions at various magnesium concentrations. I_t = 0.687 m at 25 °C and one atmosphere total pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, в печати.
623. *Mucci A., Morse J.W.* (1983b). The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influence of growth rate and solution composition. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 217—233.
624. *Mucci A., Morse J.W., Kaminsky M.S.* (1983). The composition of overgrowths formed on calcite and aragonite from near-equilibrium seawater, в печати.
625. *Muehlenbachs K., Clayton R.N.* (1976). Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on seawater. J. Geophys. Res. 81, 4365—4369.
626. *Müller G.* (1978). Strontium uptake in shell aragonite from a fresh-water gastropod in tank experiments and in a natural environment (Lake Constance). Naturwiss. 65, 434.
627. *Muller O., Roy R.* (1974). The Major Ternary Structural Families. Volume 4 of Crystal Chemistry of Non-metallic Materials. Springer-Verlag: New York, 498 p.
628. *Murata K.J., Friedman I., Cremer M.* (1972). Geochemistry of diagenetic dolomites in Miocene marine formations of California and Oregon. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 724-C, 1—12.
629. *Muta K.* (1957). On the carbonate minerals associated with ore deposits in Kyushu. Japanese Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol. 41, 16—23, 80—87.
630. *Mutaftschiev B.* (1980). Crystal growth and dislocations. In Nabarro F.R.N., ed., Dislocations in Solids, Vol. 5, North-Holland Publ.: Amsterdam, p. 59—126.
631. *Nakamoto K.* (1978). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd edition. John Wiley & Sons: New York.
632. *Nancollas G.H.* (1975). The formation and dissolution of calcium carbonate minerals. Thallassia Jugoslavica 11, 37—45.
633. *Nancollas G.H., Reddy M.M.* (1971). The crystallization of calcium carbonate. II. Calcite growth mechanism. J. Colloid Interface Sci. 37, 824—829.
634. *Nancollas G.H., Sawada K.* (1982). Formation of scales of calcium carbonate polymorphs: the influence of magnesium ion and inhibitors. J. Petroleum Techn. 34, 645—652.
635. *Nancollas G.H., Kazmierczak T.F., Schuttringer E.* (1981). A controlled composition study of calcium carbonate crystal growth: the influence of scale inhibitors. Corrosion 37, 76—81.
636. *Nasanen R., Merilainen P., Leppanen K.* (1961). Potentiometric determination of the solubility product of lead carbonate. Acta Chem. Scandinavica 15, 913—918.

637. *Navrotsky A., Loucks D.* (1977). Calculation of subsolidus phase relations in carbonates and pyroxenes. Phas. Chem. Minerals. 1, 109—127.
638. *Nesbitt B.E.* (1979). Regional Metamorphism of the Ducktown, Tennessee Massive Sulfide and Adjoiming Portions of the Blue Ridge Province. Ph. D. thesis, Univ. Michigan, Ann. Arbor, Michigan.
639. *Nesbitt B.E., Essene E.J.* (1982). Metamorphic thermometry and barometry of a portion of the southern Blue Ridge province. Am. J. Sci. 282, 701—729.
640. *Nestaas I., Terjesen S.G.* (1969). The inhibiting effect of scandium ions upon the dissolution of calcium carbonate. Acta Chem. Scandinavica 23, 2519—2531.
641. *Newberry N.G., Essene E.J., Peacor D.R.* (1981). Alforsite, a new member of the apatite group: the barium analogue of chlorapatite. Am. Mineral. 66, 1050—1053.
642. *Neumann E.R.* (1969). Experimental recrystallization of dolomite and comparisons of preferred orientations of calcite and dolomite in deformations. J. Geol. 77, 426—438.
643. *Newton R.C., Wood B.J.* (1980). Volume behavior of silicate solid solutions. Am. Mineral. 65, 733—745.
644. *Newton R.C., Goldsmith J.R., Smith J.V.* (1969). Aragonite crystallization from strained calcite and its bearing on aragonite in low-grade metamorphism. Contrib. Mineral. Petrol. 22, 335—348.
645. *Nielsen A.E.* (1964). Kinetics of Precipitation. MacMillan: New York, 151 p.
646. *Nishino T., Sakurai T., Yamauchi E.* (1981). Cation exchange reaction between $SrSO_4$ and $BaCO_3$. Yagyo-Kyokai-Shi 89, 365—374.
647. *Northrop D.A., Clayton R.N.* (1966). Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on seawater. J. Geophys. Res. 81, 4365—4369.
648. *Oatley* (1972). The Scanning Electron Microscope. Cambridge Univ. Press: Cambridge, 194 p.
649. *O'Daniel H.* (1930). Ein neues Tarnowitzitvorkommen von Tsumeb-Otavi und die Frage der wechsel seltingen isomorphen Vertretung von Ca und Pb. Z. Kristallogr. 74, 333—362.
650. *Odin G.S., Renard M., Vergnaud-Grazzini C.* (1982). Geochemical events as a means of correlation. In Odin G.S., ed., Numerical Dating in Stratigraphy. John Wiley & Sons: New York, p. 37—71.
651. *Odum H.T.* (1951). Notes on the strontium content of sea water, celestite radiolaria, and strontianite snail shells. Science 114, 211—213.
652. *Ohara M., Reid R.C.* (1973). Modelling Crystal Growth Rates from Solution. Prentice-Hall Int'l Series, 272 p.
653. *O'Keefe M., Barber D.J.* (1983). Interpretation of HREM images in dolomite. Proc. 1983 Mtg. of EMAG, Guildford, U.K. (Inst. of Physics, London).
654. *O'Neil J.R., Epstein S.* (1966). Oxyten isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide. Science 152, 198—201.
655. *O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K.* (1969). Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. J. Chem. Phys. 51, 5547—5558.
656. *O'Neill P.L.* (1981). Polycrystalline echinoderm calcite and its fracture mechanics. Science 213, 646—648.
657. *Onuma N., Masuda F., Hirano M., Woda K.* (1979). Crystal structure control on trace element partition in molluscan shell formation. Geochemical J. 13, 187—189.
658. *Orowan E.* (1934). Plasticity of crystals. Z. Phys. 89, 605—659.
659. *Pabst A.* (1955). Transformation of indices in twin gliding. Geol. Soc. Am. Bull. 66, 897—912.
660. *Pabst A.* (1973). The crystallography and structure of eitelite, $Na_2Mg(CO_3)_2$. Am. Mineral. 58, 211—217.
661. *Pabst A.* (1974). Synthesis, properties, and structures of $K_2Ca(CO_3)_2$, buetschiliite. Am. Mineral. 59, 353—358.

662. *Pabst A.* (1975). Modified Gladstone and Dale calculations for carbonates. Fortschr. Mineral. 52, 605—609.
663. *Palache C., Berman H., Frondel C.* (1951). The System of Mineralogy, 7th ed. John Wiley & Sons: New York.
664. *Pannhorst W., Lohn J.* (1970). Zur Kristallstruktur von Strontianit, $SrCO_3$. Z. Kristallogr. 131, 455—459.
665. *Parpia D.Y.* (1976). A model of the boundary between the −X and Z growth sectors in synthetic quartz. Phil. Mag. 33, 715—719.
666. *Parpia D.Y.* (1978a). A study of the growth sector boundary between the −X and Z sectors in synthetic quartz I. Direct image contrast. Phil. Mag. 37, 373—399.
667. *Parpia D.Y.* (1978b). A study of the growth sector boundary between the −X and Z sectors in synthetic quartz II. Fringe contrast. Phil. Mag. 37, 401—418.
668. *Paterson M.S.* (1979). Deformation mechanisms in carbonate crystals. In Borland D.W., Clarebrough L.M., Moore A.J.W., eds., Physics of Materials. Univ. Melbourne, p. 199—107.
669. *Paterson M.S., Turner F.J.* (1970). Experimental deformation of constrained crystals of calcite in extension. In Paulitsch P., ed., Experimental and Natural Rock Deformation. Springer-Verlag: Berlin.
670. *Paul G.L., Pryor A.W.* (1971). The study of sodium nitrate by neutron diffraction. Acta Crystallogr. B27, 2700—2702.
671. *Pauling L.* (1948). The modern theory of valency. J. Chem. Soc. London, 1461—1467.
672. *Pauling L.* (1979). Diamagnetic anisotropy of the carbonate ion in calcite, aragonite, strontianite, and witherite and of other noncyclic planar atomic groups with resonance structures. Z. Kristallogr. 150, 155—161.
673. *Pearson M.J.* (1974a). Magnesian siderite in carbonate concentrations from argillaceous sediments in the Westphalian of Yorkshire. Mineral. Mag. 39, 700—704.
674. *Pearson M.J.* (1974b). Sideritic concretions from the Westphalian of Yorkshire: a chemical investigation of the carbonate phase. Mineral. Mag. 39, 696—699.
675. *Pekkala Y., Puustinen K.* (1978). The chromian marbles of Kittila, Finnish Laplahd. Bull. Geol. Soc. Finland 50, 15—29.
676. *Peng T.H., Broecker W.S., Kipphut G., Shackleton N.* (1977). Benthic mixing in deep sea cores as determined by ^{14}C dating and its implications regarding climate stratigraphy and the fate of fossil fuel CO_2. In Andersen N.R., Malahoff A., eds., The fate of Fossil Fuel CO_2 in the Oceans. Plenum Press: New York, p. 355—373.
677. *Perkins D., III, Essene E.J., Marcotty L.A.* (1982). Thermometry and barometry of some amphibolite-granulite facies rocks from the Otter Lake area, southern Quebec. Canadian J. Earth Sci. 19, 1759—1774.
678. *Perry E.A.* (196). The oxygen isotope chemistry of ancient cherts. Earth Planet. Sci. Lett. 3, 62—66.
679. *Perry E.A., Ahman S.N., Swulius T.M.* (1978). The oxygen isotope composition of 3,000 m.y. old metamorphosed chert and iron formation from Isukasia, West Greenland. J. Geol. 86, 223—239.
680. *Pertlik F.* (1981). Structural investigations of synthetic fairchildite, $K_2Ca(CO_3)_2$. Z. Kristallogr. 157, 199—205.
681. *Peterman Z.E., Hedge C.E., Tourtelot H.A.* (1970). Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time. Geochim. Cosmochim. Acta 34, 105—120.
682. *Peters Tj., Trommsdorff V., Sommerauer J.* (1978). Manganese pyroxenoids and carbonates: critical phase relations in metamorphic assemblages from the Alps. Contrib. Mineral. Petrol. 66, 383—388.

683. *Peters Tj., Valarelli J.V., Continho J.M.V., Sommerauer J., von Raumer J.* (1977). The manganese deposits of Buritirama (Para, Brazil). Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 57, 313—327.
684. *Peterson R.G., Ross F.K., Gibbs G.V., Chiari G., Gupta A., Tossel J.A.* (1979). Electron density study of calcite (abstr.), EOS Trans. Am. Geophys. Union 60, 415.
685. *Pfaff F.* (1959). Versuche uber den Einfluss des Drucks auf die optischen Eigenschaften doppeltbrechender Kristalle. Ann. Phys. 107, 333—338.
686. *Pfaff F.*, cited in *Mellor J.W.* (1935). A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, v. 14, Longmans, Green & Co.: London, 359 p.
687. *Phillips W.R., Griffen D.T.* (1981). Optical Mineralogy: The Non-Opaque Minerals, W.H. Freeman: San Francisco, 677 p.
688. *Pilkey O.H., Goodell H.G.* (1964). Comparison of the composition of fossil and Recent mollusc shells. Bull. Geol. Soc. Am. 75, 217—228.
689. *Pingitore N.E.* (1970). Diagenesis and porosity modification in Acropora palamata, Pleistocene of Barbados, West Indies. J. Sed. Petrol. 40, 712—721.
690. *Pingitore N.E.* (1976). Vadose and phreatic diagenesis: processes, products and their recognition in corals. J. Sed. Petrol. 46, 985—1006.
691. *Pingitore N.E.* (1982). The role of diffusion during carbonate diagenesis. J. Sedim. Petrol. 52, 27—39.
692. *Pinsent R.H., Smith D.G.W.* (1975). The development of carbonate-bearing biotite isograd assemblages from Tete Juane Cache, British Colombia, Canada. Canadian Mineral. 13, 151—161.
693. *Pisa M.* (1966). Mineralogenesis of the Pb—Zn deposit at Bohutin near Pribram. Sbornik Geol. Ved. 7, 5—164.
694. *Pistorius C.W.F.T.* (1960). Synthesis at high pressure and lattice constants of normal cupric carbonate. Experientia 16, 447—448.
695. *Plummer L.N., Busenberg E.* (1982). The solubility of calcite, aragonite and vaterite in CO_2—H_2O solutions between 0° and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$—CO_2—H_2O. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1011—1040.
696. *Plummer L.N., Mackenzie F.T.* (1974). Predicting mineral solubility from rate data: application to the dissolution of magnesian calcites. Am. J. Sci. 274, 61—83.
697. *Plummer L.N., Wigley T.M.L.* (1976). The dissolution of calcite in CO_2-saturated solutions at 25 °C and 1 atmosphere total pressure. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 191—201.
698. *Plummer L.N., Wigley T.M.L., Parkhurst D.L.* (1978). The kinetics of calcite dissolution in CO_2-water systems at 5° and 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO_2. Am. J. Sci. 278, 179—216.
699. *Plummer L.N., Parkhurst D.L., Wigley T.M.L.* (1979). Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. In Jenne E., ed., Chemical Modeling — Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics in Aqueous Systems. Am. Chem. Soc.: Washington, D.C., p. 537—575.
700. *Polifka J.A., Atwood D.K., Pilkey O.H., Kier J.S.* (1972). Compositional changes of Recent mollusk shells on the sea floor. Nature Phys. Sci. 240, 89—90.
701. *Preston G.D.* (1938). Structure of age-hardened aluminum-copper alloys. Nature 142, 570.
702. *Prigogine I., Defay R.* (1954). Chemical Thermodynamics. John Wiley and Sons: New York.
703. *Puhan D.* (1976). Metamorphic temperature determined by means of the dolomite-calcite solvus geothermometer: examples from the central Damara orogen (Southwest Africa). Contrib. Mineral. Petrol. 58, 23—28.

704. *Pytkowicz R.M.* (1965). Rates of inorganic calcium carbonate nucleation. J. Geol. 73, 196—199.
705. *Ptykowicz R.M.* (1973). Calcium carbonate retention in supersaturated seawater. Am. J. Sci. 273, 515—522.
706. *Pytkowitz R.M., Cole M.R.* (1981). Equilibrium and kinetic problems in mixed electrolyte solutions. In Newmann S.A., ed., Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 133, 643—652.
707. *Ragland P.C., Pilkey O.H., Blackwelder B.W.* (1979). Diagenetic changes in the elemental composition of unrecrystallized mollusk shells. Chem. Geol. 25, 123—134.
708. *Raiswell R., Brimblecombe P.* (1977). The partition of manganese into aragonite between 30 and 60 °C. Chem. Geol. 19, 145—151.
709. *Rajamani V., Brown G.E., Prewitt C.T.* (1975). Cation ordering in Ni—Mg olivine. Am. Mineral. 60, 292—299.
710. *Ralph E.K.* (1971). Carbon-14 dating. In Michael H.N., Ralph E.K., eds., Dating Techniques for the Archeologist. M.I.T. Press: Cambridge Massachusetts, p. 1—48.
711. *Ralph E.K., Michael H.N.* (1974). Twenty-five years of radiocarbon dating. Am. Scientist 62, 553—560.
712. *Rao C.R.M., Nebrotra P.N.* (1978). Differential thermal analysis and infrared studies on the effect of impurities on aragonite-calcite transformation. Canadian J. Chem. 56, 23—35.
713. *Rao K.S., Rao K.V.* (1968). Dielectric dispersion and its temperature variation in calcite single crystals. Z. Phys. 216, 300—306.
714. *Rao K.V.K., Murthy K.S.* (1970). Thermal expansion of manganese carbonate. J. Mat. Sci. 5, 82—83.
715. *Rao K.V.K., Naidu S.V.N., Murthy K.S.* (1968). Precision lattice parameters and thermal expansion of calcite. J. Phys. Chem. Solids 29, 245—248.
716. *Rao M.S.* (1973). Kinetics and mechanism of transformation of aragonite to calcite. Indian J. Chem. 11, 280—283.
717. *Rapoport E., Pistorius C.W.F.T.* (1967). Orthorhombic-disordered rhombohedral transition in $SrCO_3$ and $BaBO_3$ to 40 kilobars, J. Geophys. Res. 72, 6353—6357.
718. *Rasmy M.* (1982). Trace-elements content of galenas and associated minerals in some Miocene lead-zinc deposits near Red Sea coast. Egypt. Geol. Rundschau 70, 874—881.
719. *Reddy M.M.* (1975). Kinetics of calcium carbonate formation. Verh. Int'l Verein. Limnol. 19, 429—438.
720. *Reddy M.M.* (1977). Crystallization of calcium carbonate in the presence of trace concentrations of phosphorus-containing anions, I. Inhibition of phosphate and glycerophosphate ions at pH 8.8 and 25 °C. J. Grystal. Growth 41, 287—295.
721. *Reddy M.M., Nancollas G.H.* (1971). The crystallization of calcium carbonate. I. Isotopic exchange and kinetics. J. Colloid Interface Sci. 36(2), 166—172.
722. *Reddy M.M., Gaillard W.D.* (1981). Kinetics of calcium carbonate (calcite)-seeded crystallization: influence of solid/solution ratio on the reaction rate constant. J. Colloid Interface Sci. 80, 171—178.
723. *Reddy M.M., Wang K.K.* (1980). Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions. I. Inhibition by magnesium ion at pH 8.8 and 25 °C. J. Crystal Growth 50, 470—480.
724. *Reddy M.M., Plummer L.N., Busenberg E.* (1981). Crystal growth of calcite from calcium bicarbonate solutions at constant $P(CO_2)$ and 25 °C: a test of a calcite dissolution model. Geochim. Cosmohim. Acta 45, 2181—2189.
725. *Reeder R.J.* (1980). Phase Transformations in Dolomite. Ph. D. thesis, Univ. California, Berkeley, California.

726. *Reeder R.J.* (1981a). Electron optical inves'igation of sedimentary dolomites. Contrib. Mineral. Petrol. 76, 148—157.
727. *Reeder R.J.* (1981b). Direct observation of growth defects in Recent dolomites and authigenic feldspars. Geol. Soc. Am. Abstr. with Program 13, 536.
728. *Reeder R.J., Barber D.J.* (1982). Lattice defects in saddle dolomites: an explanation for crystal distortion. Geol. Soc. Am. Abstr. with Program 14, 597.
729. *Reeder R.J., Nakajima Y.* (1982). The nature of ordering and ordering defects in dolomite. Phys. Chem. Minerals 8, 29—35.
730. *Reeder R.J., Wenk H.R.* (1979a). Microstructures in low temperature dolomites. Geophys. Res. Lett. 6, 77—80.
731. *Reeder R.J., Wenk H.R.* (1979b). Modulated structures in sedimentary dolomite. In Cowley J.M., et al., eds., Modulated Structures — 1979. Am. Inst. Physics: New York, p. 330—332.
732. *Reeder R.J., Wenk H.R.* (1983). Structure refinements of some thermally disordered dolomites. Am. Mineral. 68, 769—776.
733. *Reeder R.J., Barber D.J., Wenk H.R.* (1978). Exsolution structure in calcian dolomites. EOS Trans. Am. Geophys. Union 59, 411.
734. *Reeder R.J., Sheppard C.E.* (1983). Variation of lattice parameters in some sedimentary dolomites. Am. Mineral., в печати.
735. *Rice J.M.* (1977a). Progressive metamorphism of impure dolomitic limestone in the Marysville aureole, Montana, Am. J. Sci. 277, 1—24.
736. *Rive J.M.* (1977b). Contact metamorphism of impure dolomitic limestone in the Boulder aureole, Montana. Contrib. Mineral. Petrol. 59, 237—259.
737. *Rickard D.T., Sjöberg E.L.* (1983). Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. Am. J. Sci., в печати.
738. *Рипун М.Б.* Стронцианит из верхнеюрских известняков Львовской области. — Докл. АН УССР, 1963, № 8, с. 1092—1096.
739. *Ro C.R.M., Mehrotra P.N.* (1979). DTA studies on the effect of impurities on the phase transformations of barium carbonate. J. Thermal Analysis 17, 539—542.
740. *Roberts A.C.* (1978). Mineralogical study of an unnamed barium calcium carbonate from the Cave-in-Rock district, Illinois. In Current Research Part C, Geol. Surv. Canada Papers 78—1C, 49—52.
741. *Roberts A.C.* (1979). Paralstonite: a new mineral from the Minerva no. 1 mine, Cave-in-Rock, Illinois. In Current Research Part C, Geol. Surv. Canada Paper 79—1C, 99—100.
742. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* (1978). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Surv. Bull. 1452.
743. *Robin P.-Y.F.* (1978). Pressure solution at grain-to-grain contacts. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1383—1389.
744. *Robinson B.W.* (1974). The origin of mineralization at the Tui Mine, Te Aroha, New Zealand, in the light of stable isotope studies. Econ. Geol. 69, 910—925.
745. *Robinson R.A., Stokes R.H.* (1959). Electrolyte Solutions. Buttersworth: London, 559 p.
746. *Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H.* (1971). Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. Science 172, 567—570.
747. *Roedder E.* (1979). Fluid inclusion evidence on the environments of sedimentary diagenesis, a review. S.F.P.M. Spec. Pub. 26, 89—107.
748. *Ронов А.Б.* Глобальный баланс углерода в неогене. — Докл. на Всес. совещ. по геохимии углерода. Москва, дек. 1981, Геохимия, 1982, № 7, с. 920—932.
749. *Rose G.* (1968). Über die im Kalkspath vorkommenden hohlen Canale. Abh. Konig. Akad. Wiss. Berlin 23, 57—79.

750. *Rosenberg P.E.* (1960). Subsolidus Studies in the System $CaCO_3$—$MgCO_3$—$FeCO_3$—$MnCO_3$. Ph. D. thesis, Pennsylvania State Univ., University Park, Pennsylvania, 146 p.
751. *Rosenberg P.E.* (1963a). Subsolidus relations in the system $CaCO_3$—$FeCO_3$. Am. J. Sci. 261, 683—690.
752. *Rosenberg P.E.* (1963). Synthetic solid solution in the systems $MgCO_3$—$FeCO_3$ and $MnCO_3$—$FeCO_3$. Am. Mineral. 48, 1396—1400.
753. *Rosenberg P.E.* (1967). Subsolidus relations in the system $CaCO_3$—$MgCO_3$—$FeCO_3$ between 350° and 550 °C. Am Mineral. 52, 787—796.
754. *Rosenberg P.E.* (1968). Subsolidus relations on the dolomite join, $CaMg(CO_3)_2$—$CaFe(CO_3)_2$—$CaMn(CO_3)_2$. Am. Mineral. 53, 880—889.
755. *Rosenberg P.E., Foit F.F.* (1979). The stability of transition metal dolomites in carbonate systems: a discussion. Geochim. Cosmochim. Acta 43, 951—955.
756. *Rosenholtz J.L., Smith D.T.* (1970). Linear thermal expansion of calcite, var. Iceland spar, and Yule marble. Am. Mineral. 34, 447—459.
757. *Rossman C.R., Squires R.L.* (1974). The occurrence of alstonite at Cave-in-Rock, Illinois, Mineral. Rec. 5, 266—269.
758. *Rubinson M., Clayton R.N.* (1969). Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. Geochim. Cosmochim. Acta 33, 997—1002.
759. *Rutter E.H.* (1972). The influence of interstitial water on the rheological behavior of calcite rocks. Tectonophys. 14, 13—33.
760. *Rutter E.H.* (1974). The influence of temperature, strain rate and interstitial water in the experimental deformation of calcite rocks. Tectonophys. 22, 311—334.
761. *Ryzhenko B.N.* (1964). Determination of the second dissociation constant of sulfuric acid, and precipitation of salts in the reciprocal system Co^{2+}, Ba^{2+}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} under hydrothermal conditions. Geochemistry 1964, 8—13.
762. *Sahl K.* (1974). Verfeinerung der Kristallstruktur von Cerussite, $PbCO_3$. Z. Kristallogr. 139, 215—222.
763. *Sakurai T., Sato T.* (1971). Temperature dependence of vibrational spectra in calcite by means of emmissivity measurement. Phys. Rev. B4, 583—591.
764. *Salje E., Viswanathan K.* (1976). The phase diagram calcite-aragonite as derived from the crystallographic properties. Contrib. Mineral. Petrol. 55, 55—67.
765. *Salter D.L., West I.M.* (1965). Calciostrontianite in the basal Purbeck beds of Durlston Head, Dorset. Mineral. Mag. 35, 146—150.
766. *Salzman E.S., Lindh T.B., Holser W.T.* (1982). Secular changes in $\delta^{13}C$ and $\delta^{34}S$, global sedimentation, $P(O_2)$ and $P(CO_2)$ during the Phanerozoic. Geol. Soc. Am. Abstr. with Program 14, 147, 607.
767. *Sandberg P.A.* (1975). New interpretations of Great Salt Lake ooids and of ancient nonskeletal carbonate mineralogy. Sedimentology 22, 497—537.
768. *Sandford R.F.* (1978). Regional Metamorphism of Ultramafic Bodies and Their Contact Zones, Western New England. Ph. D. thesis, Harvard Univ., Cambridge, Massachusetts.
769. *Sartori F.* (1975). New data on alstonite. Lithos 8, 199—207.
770. *Sass R.L., Scheuerman R.E.* (1962). The crystal structure of sodium bicarbonate. Acta Crystallogr. 15, 77—81.
771. *Sass R.L., Vidale R., Donohue J.* (1957). Interatomic distances and thermal anisotropy in sodium nitrate and calcites. Acta Crystallogr. 10, 567—570.
772. *Savin S.M.* (1977). The history of the earth's surface temperature during the past 100 million years. Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 5, 319—355.
773. *Savin S.M., Yeh H.W.* (1981). Stable isotopes in ocean sediments. In Emiliani C., ed., The Sea, v. 7, Wiley-Interscience: New York, p. 1521—1554.

774. *Savin S.M., Douglas R.G., Stehli F.G.* (1975). Tertiary marine paleotemperatures. Geol. Soc. Am. Bull. 86, 1499—1510.
775. *Sawkins F.J.* (1966). Ore genesis in the north Pennine orefield, in the light of fluid inclusion studies. Econ. Geol. 61, 385—401.
776. *Scheetz B.E., White W.B.* (1977). Vibrational spectra of the alkaline earth double carbonates. Am. Mineral. 62, 36—50.
777. *Schell A.J., Bloembergen N.* (1978). Laser studies of internal conical diffraction. I. Quantitative comparison of experimental and theoretical conical intensity distribution in aragonite. J. Optical Soc. Am. 68, 1093—1098.
778. *Scherer M.* (1977). Preservation, alteration and multiple cementation of Triassic aragonite skeletons from the Cassian beds (Southern Alps): petrographic and geochemical evidence. Jahrb. Geol. Palaont., Abh. 154, 2, 213—262.
779. *Scherer M., Seitz H.* (1980). Rare-earth element distribution in Holocene and Pleistocene corals and their redistribution during diagenesis. Chem. Geol. 28, 279—289.
780. *Scherzer O.* (1949). The theoretical resolution limit of the electron microscope. J. Appl. Phys. 20, 20—29.
781. *Schidlowski M.* (1982). Content and isotopic composition of reduced carbon in sediments. In Holland H.D., Schidlowski M., eds., Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere. Springer: Berlin, p. 103—122.
782. *Schidlowski M., Eichmann R., Junge Ch.E.* (1975). Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget. Precambrian Res. 2, 1—69.
783. *Schindler P., Ghose S.* (1970). Electron paramagnetic resonance of Mn^{2+} in dolomite and magnesite, and Mn^{2+} distribution in dolomites. Am. Mineral. 55, 1889—1896.
784. *Schlager W., James N.P.* (1978). Low-magnesian calcite limestones forming at the deep-sea floor, Tongue of the Ocean, Bahamas. Sedimentology 26, 675—702.
785. *Schmalz R.F.* (1965). Brucite in carbonate secreted by the Red Alga Goniolithon sp. Science 149, 993—996.
786. *Schmalz R.F.* (1967). Kinetics and diagenesis of carbonate sediments. J. Sed. Petrol. 37, 60—67.
787. *Schmid S.M., Boland J.N., Paterson M.S.* (1977). Superplastic flow in fine grained limestone. Tectonophys. 43, 257—291.
788. *Schmid S.M., Paterson M.S., Boland J.N.* (1980). High temperature flow and dynamic recrystallization in Carrara marble. Tectonophys. 65, 245—280.
789. *Schneer C.J.* (1968). Crystal form and crystal structure. Helvetica Phys. Acta 41, 1151—1155.
790. *Schneer C.J.* (1970). Morphological basis for the reticular hypothesis. Am. Mineral. 55, 1466—1488.
791. *Schneer C.J.* (1971). Morphological distribution curves for isostructural series. Proceedings IMA-IAGOD Meeting 1970. Mineral. Soc. Japan Spec. Pap. 1, 222—225.
792. *Scholle P.A., Arthur M.A.* (1980). Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: potential stratigraphic and petroleum exploration tool. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 64, 67—87.
793. *Schoomaker J.E.* (1981). Magnesian Calcite — Seawater Rections: Solubility and Recrystallization Behavior. Ph. D. thesis. Northwestern Univ., Evanston, Illinois.
794. *Schopf J.W.* (1983). The Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution. Princeton Press: Princeton, New Jersey, в печати.
795. *Schroeder J.H., Dwornik E.J., Papike J.J.* (1969). Primary protodolomite in echinoid skeletons. Geol. Soc. Am. Bull. 80, 1613—1616.
796. *Schroll E.* (1960). Strontianite from Bleiberg, Carinthia. Carinthia 150, 39—42. (C.A. 55: 26872).

797. *Schwarcz H.P.* (1982). Absolute dating of travertines from archaeological sites. In Curie L.A., ed., Nuclear and Chemical Dating Techniques. Am. Chem. Soc.: Washington, D.C., p. 475—490.
798. *Seager A.F.* (1968). The morphology of cerussite. Mineral. Mag. 36, 632—639.
799. *Shackleton N.J.* (1977). Carbon-13 in Unigerina: tropical rainforest history and the equatorail Pacific carbonate dissolution cycles. In Anderson R.N., and Malahoff A., eds., The Fate of Fossil Fuel CO_2 in the Oceans. Plenum Press: New York, p. 401—427.
800. *Shackleton N.J., Opdyke N.D.* (1973). Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V-28-238: oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10^5 year and 10^6 year scale. Quat. Res. 3, 39—55.
801. *Shaikh N.A., Brusewitz A.M.* (1975). FeO content and cell parameters of magnesite from the Rakas and Apartjakka deposits, Sweden Geol. Foreningens Stockholm Forhandlingar 97, 195—197.
802. *Shannon R.D.* (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallogr. A32, 751—766.
803. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Crystallogr. B25, 925—946.
804. *Shearman D.J., Skipwith P.A.* (1965). Organic matter in Recent and ancient limestones and its role in their diagenesis. Nature 208, 1310—1311.
805. *Sheppard S.M.F., Schwarcz H.P.* (1970). Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between metamorphic calcite and dolomite. Contrib. Mineral. Petrol. 26, 161—198.
806. *Shibuya G., Harada S.* (1976). Mineralogical studies on kutnahorite and other carbonate menerals from the Hoei mine, Oita prefecture. J. Mineral. Soc. Japan 13, 1—25.
807. *Shimada N.* (1977). Lead-Zinc ore deposits of the Tsushima Is, Nagasaka Pref. Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., ser. D, Geol. 23, 417—480.
808. *Shinn E.A.* (1969). Submarine lithification of Holocene carbonate sediments in the Persian Gulf. J. Sed. Petrol. 12, 109—144.
809. *Сидоренко А.В.* Генезис витеритов Западного Копет-Дага. — Докл. АН СССР, нов. сер., 1947, т. 55, № 2, с. 153—155.
810. *Sidorenko A.V.* (1947). The genesis of witherites of the western Kopet-Dag. Compt. Rendus Acad. Sci. URSS 60, 149—151.
811. *Siegl W.* (1938). Über den Plumbocalcit von Tsumeb, nebst Beitragen zur Kenntnis der Tarnowitzites. Z. Kristallogr. 99, 95—121.
812. *Siftar D., Jurkovic I.* (1963). Viterite of Homera u Gorskom Kotaru. Geoloski Vjesnik 14, 89—95. (Min. Abstr. 16, 540).
813. *Silliman B.* (1946). On the chemical composition of the calcareous corals. Am. J. Sci. 1, 189—199.
814. *Sivaprakash C.* (1980). Mineralogy of manganese deposits of Kodurn and Garbham, Andhra Pradesh, India, Econ. Geol. 75, 1083—1104.
815. *Sjöberg E.L.* (1976). A fundamental equation for calcite dissolution kinetics. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 441—447.
816. *Sjöberg E.L.* (1978). Kinetics and mechanism of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperatures. Acta Univ. Stockholm, Contrib. Geol. 332, 1—92.
817. *Sjöberg E.L., Rickard D.T.* (1983a). The influence of experimental design on the rate of calcite dissolution. Geochim. Cosmochim. Acta, в печати.
818. *Sjöberg E.L., Rickard D.T.* (1983b). Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 °C at pH 2,7 to 8,4 in aqueous solutions, неопубликованные данные.

819. *Slezak A., Lech J., Bojko I.* (1969). Electron paramagnetic resonance of manganese (2^+) in aragonite single crystals. Phys. Status Solidi A54, 755—759.
820. *Smith A.D., Roth A.A.* (1979). Effect of carbon dioxide concentration on calcification in the red coralline alga Bossiella orbigniana. Marine Biol. 52, 217—225.
821. *Smith J.W., Robb W.A.* (1966). Ankerite in the Green River Formation's Mahogany zone. J. Sed. Petrol. 36, 486—490.
822. *Smith S.V., Buddemeier R.W., Redalje R.C., Houck J.E.* (1979). Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. Science 204, 404—407.
823. *Smyth F.H., Adams L.H.* (1923). The system, calcium oxide-carbon dioxide. J. Am. Chem. Soc. 1167—1184.
824. *Sobol J.W.* (1973). The Petrology of Grenville Marble in the Vicinity of Bancroft, Ontario. M.S. thesis, Univ. Michigan, Ann Arbor, Michigan.
825. *Sobol J.W., Essene E.J.* (1973). Geothermometry of Grenville marble. Geol. Soc. Am. Abstr. with Program 15, 815.
826. *Sommer M.A., Rye D.M.* (1978). Oxygen and carbon isotope internal thermometry using benthic calcite and aragonite foraminifera pairs. U.S. Geol. Surv. Open File, O.F. 78—701, 408—410.
827. *Sonderegger J.L., Brower K.R., LeFebre V.G.* (1976). A preliminary investigation of strontianite dissolution kinetics. Am. J. Sci. 276, 997—1022.
828. *Speer J.A.* (1976). Pennsylvania Minerals: II strontianite. Mineral. Rec. 7, 69—71.
829. *Speer J.A., Hensley-Dunn M.L.* (1976). Strontianite composition and physical properties. Am. Mineral. 61, 1001—1004.
830. *Spence J.C.H., Tafto J.* (1983). ALCHEMI: a new technique for locating atoms in small crystals. J. Microsc. 130, 147—154.
831. *Spiers C.G., Wenk H.R.* (1980). Evidence for slip on r and f in the positive sense in deformed calcite single crystals. EOS Trans. Am. Geophys. Union 61, 1128.
832. *Spiker E.C.* (1981). Carbon isotopes as indicators of the source and fate of carbon in rivers and estuaries. In Flux of Organic Carbon by Rivers to the Oceans. U.S. Dept. of Energy, Office of Energy Research, CONF.-8009140, UC-11, p. 75—108.
833. *Startsev V.I., Bengus V.Z., Lavrent'ev F.F., Soifer L.M.* (1960). Formation of dislocations in the twinning of calcite. Kristallogr. 65, 737—743.
834. *Steeds J.W.* (1979). Convergent beam electron diffraction. In Hren J.J., et al., eds.. Introduction to Analytical Electron Microscopy. Plenum Press: New York. p. 387—422.
835. *Steinfink H., Sans F.J.* (1959). Refinement of the crystal structure of dolomite, Am. Mineral. 44, 679—682.
836. *Степанов В.И., Илупин И.П.* О находке витерита в осадочных породах северо-восточной части Сибирской платформы. — Труды минерал. музея им. Ферсмана, 1973, вып. 22, с. 207—210.
837. *Steyn J.G.D., Watson M.D.* (1967). A new occurrence of norsethite $BaMg(CO_3)_2$. Am. Mineral. 52, 1770—1775.
838. *Stockdale P.B.* (1926). The stratigraphic significance of solution in rocks. J. Geol. 34. 399—414.
839. *Stockdale P.B.* (1943). Stylolites: primary or secondary? J. Sed. Petrol. 13, 3—12.
840. *Strakhov N.M.* (1969). Principles of Lithogenesis — 2. Oliver and Boyd: Edinburgh, 245 p.
841. *Stromme K.O.* (1975). On the crystal structures of the high-temperature forms of strontium and barium carbonate and structurally related compounds. Acta Chem. Scandinavica A29, 105—110.
842. *Stuiver M., Kra R.S.* (1980). Proc. 10th Int'l Radiocarbon conf. — Bern and Heidelberg. Radiocarbon 22, 133—1014.

843. *Stuiver M., Waldren W.H.* (1975). ^{14}C carbonate dating and the age of post-Talayotic lime burials in Mallorca. Nature 255, 475—476.
844. *Suess E.* (1968). Calcium Carbonate Interaction with Organic Compounds. Ph. D. thesis, Lehigh Univ., Bethlehem, Pennsylvania.
845. *Suess E.* (1970). Interaction of organic compounds with calcium carbonate — I. Association phenomena and geochemical imlpications. Geochim. Cosmochim. Acta 34, 157—168.
846. *Suess E.* (1973). Interaction of organic compounds with calcium carbonate — II. Organo-carbonate association in recent sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 2435—2447.
847. *Sunagawa I.* (1981). Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals. Bull. Mineral. 104, 81—87.
848. *Sundius N.* (1943). Benstonite and tephroite from Langban. Arkiv Mineral. Geol. 3, 293—295.
849. *Sundius N.* (1965). Carbonates in the manganese ores at Langban. Arkiv Mineral. Geol. 4, 279—285.
850. *Sundius N., Blix R.* (1964). Norsethite from Langban. Arkiv Mineral. Geol. 4, 277—278.
851. *Sundius N., Parwel A., Rajandi B.* (1966). Carbonates from Vaster-Silvberg. Arkiv Mineral. Geol. 4, 413—415.
852. *Suzuki K.* (1977). Local equilibrium during the contact metamorphism of siliceous dolomites in Kasuga-Mura, Gifu-ken, Japan. Contrib. Mineral. Petrol. 61, 79.
853. *Suzuki R.* (1978). Fluoride in calcareous sinters. Chikyukagaku 12, 5—8.
854. *Sverjensky D.A.* (1983). Prediction of Gibbs free energies of calcite type carbonates and trace element distribution between carbonates and aqueous solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, в печати.
855. *Swalin R.A.* (1972). Thermodynamics of Solids, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
856. *Swart P.K.* (1983). Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review. Earth-Sci. Rev. 19, 51—80.
857. *Swart P.K., Hubbard J.A.E.B.* (1982). Uranium in scleractinian coral sleletons. Coral Reefs 1, 13—19.
858. *Szabo B.J.* (1979). ^{230}Th, ^{213}Pa, and open system dating of fossil corals and shells. J. Geophys. Res. 84, 4927—4930.
859. *Szebelledy L.* (1926). Calcium, strontium, barium. Dissertation, Budapest Hungary, 70 p. (Min. Abstr. 3, 261—262).
860. *Takahashi T., Broecker W.S., Bainbridge A.E., Weiss R.F.* (1980). Carbonate chemistry of the Atlantic, Pacific and Indian Oceans: The results of the GEOSECS expeditions, 1972—1978, Tech. Rept. No. 1, CU—1—80, Lamont-Doherty Geol. Lab., Palisades, New York.
861. *Takashima Y., Ohashi S.* (1968). The Mossbauer Spectra of various natural minerals. Bull. Chem. Soc. Japan 41, 88—93.
862. *Таланцев А.С.* Доломит-кальцитовый геологический термобарометр. — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 3, с. 701—704.
863. *Talantsev A.S.* (1978). Revision of the calcite-dolomite geothermobarometer. Geochim. Int'l 108—116.
864. *Таланцев А.С., Сазонов В.Н.* Вариации составов сосуществующих доломит-анкерита и магнезит-сидерита как показатель РТ-условий минералообразования. — Тр. ин-та геологии и геохимии (Урал. научн. центр АН СССР), 1979, вып. 143, с. 95—104.
865. *Tanner B.K., Bowen D.K., eds.* (1980). Characterization of Crystal Growth Defects by X-ray Methods. Plenum Press: New York.

866. *Tarutani T., Clayton R.N., Mayeda T.K.* (1969). The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 1237—1253.
867. *Taylor G.I.* (1934). Plastic deformation of crystals. Royal Soc. London 145, 362—404.
868. *Taylor J.C.M., Illing L.V.* (1969). Holocene intertidal calcium carbonate cementation Qatar, Persian Gulf. J. Sed. Petrol. 12, 69—108.
869. *Taylor R.E., Berger R.* (1967). Radiocarbon content of marine shells from the Pacific coasts of Central and South America, Science 158, 1180—1182.
870. *Tebbutt G.E.* (1975). Paleoecology and diagenesis of Pleistocene limestone on Ambergris Cay, Belize. In Wantland K.F., Pusey W.C., III. eds., Belize Shelf-Carbonate Sediments, Clastic Sediments and Ecology, Am. Assoc. Petrol. Geol., Studies in Geol. No. 2, p. 297—331.
871. *Terada J.* (1953). Crystal structure of the Ba, Sr, and Ca triple carbonate. J. Phys. Soc. Japan 8, 158—164.
872. *Terjesen S.G., Erga O., Thorsen G., Ve A.* (1961). Phase boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids. Chem. Engin. Sci. 74, 277—288.
873. *Thomas G., Goringe M.* (1979). Transmission Electron Microscopy of Materials. John Wiley & Sons: New York, 388 p.
874. *Thopmson G.M., Livingston H.H.* (1970). Strontium and uranium concentrations in aragonite precipitated by some modern corals. Earth Planet. Sci. Lett. 8, 439—442.
875. *Thompson G.M., Lumsden D.N., Walker R.L., Carter J.A.* (1975). Uranium series dating of stalagmites from Blanchard Springs Caverns, U.S.A. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1211—1218.
876. *Thompson J.B., Jr.* (1967). Thermodynamic properties of simple solutions. Abelson P.H., ed., Researches in Geochemistry, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, p. 340—361.
877. *Thompson J.B., Jr.* (1969). Chemical reactions in crystals. Am. Mineral. 54, 341—375.
878. *Thomson J., Walton A.* (1972). Redetermination of chronology of Aldabra Atoll by $^{230}Th/^{234}U$ dating. Nature 240, 145—146.
879. *Thorstenson D.C., Plummer L.N.* (1977). Equilibrium criteria for two component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase — example: the magnesian calcites. Am. J. Sci. 277, 1203—1223.
880. *Thorstenson D.C., Plummer L.N.* (1978). Reply to discussions of: Equilibrium criteria for two component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase — example: the magnesian calcites. Am. J. Sci. 278, 1478—1488.
881. *Tokody L.* (1942). The luminescence of cerussite. Math. naturv. Anz. ungar. Akad. Wiss. 61, 1116—1130. (C.A. 41-7265g).
882. *Tokuyama A., Kitano Y., Kaneshima K.* (1972). Geochemical behavior of chemical species in the processes of limestone formations. Part 1: Chemical composition of corals and limestones in the Ryukyu Islands. Geochemistry J. 6, 83—92.
883. *Tolokonnikova L.I., Topor N.D., Kadenatsi B.M., Solovyeva T.B.* (1974). Kinetics of the aragonite-calcite transition studied by a dilatometric method on a derivatograph. Zh. Fiz. Khim. 48, 2616.
884. *Tominaga H., Adzuni H., Isobe T.* (1939). Viscosity effect on the rate of solution of calcium carbonate in hydrochloric acid. Chem. Soc. Japan Bull. 14, 348—352.
885. *Tomson M.B., Nancollas G.H.* (1978). Mineralization kinetics: a constant composition approach. Science 20, 1059—1060.
886. *Topor N.D., Tolokonnikova L.I., Kadenatsi B.M.* (1981). A study of the kinetics of

the phase transition aragonite-calcite by dilatometric thermal analysis. J. Thermal Analysis 20. 169—174.
887. *Towe K.M.* (1978). Ultrastructure of calcite decomposition in vacuo. Nature 274, 239—240.
888. *Towe K.M., Malone P.G.* (1970). Precipitation of metastable carbonate phases from seawater. Nature 226, 348—349.
889. *Trdlicka Z.* (1963). Mineralogicky Vyzkum Ceskych Kutnohoritu. Prague Narodni Mus. Sbornik Rada B Prirodovedni 19, 163—174.
890. *Trdlicka Z.* (1964). Beitrag zur Differential-thermoanalyse der Gangmangancalcite und Rhodochrosite von Tschechoslowakei. Acta Univ. Carolinae Geol. 2, 159—167.
891. *Trdlicka Z., Hoffman V.* (1974). Mangansiderit von Kutna Hora. Sbornik Narodniho Muzea Praze 30B, 23—33.
892. *Trdlicka Z., Hoffman V.* (1976). Untersuchungen der chemischen Zusammensetrung der Gangkarbonate von Kutna Hora CSSR. Freiberger Forschungshefte, C321, Probleme der Paragenese. Topical Rpt. IAGOD, VI-1975, 29—71.
893. *Trdlicka Z., Sevgu J.* (1968). Chemisches und Roentgenographisches Studium des Kutnohorits von Kutna Hora. Acta Univ. Carolunae 3, 175—189.
894. *Treiman A.H., Essene E.J.* (1983). A periclase-dolomite-calcite carbonatite from the Oka Complex, Quebec, and its calculated volatile composition. Contrib. Mineral. Petrol., в печати.
895. *Trestrail G.* (1931). The witherite deposit of the Settling stones Mine, Northumberland. Trans. Inst. Min. Metal. 40, 56—65.
896. *Tsusue A.* (1967). Magnesian kutnahorite from Ryujiima mine, Japan. Am. Mineral. 52, 1751.
897. *Tucker M.E.* (1982). Precambrian dolomites: petrographic and isotopic evidence that they differ from Phanerozoic dolomites. Geology 10, 7—12.
898. *Turekian K.K.* (1972). Chemistry of the Earth. Holt, Rinehart and Winston: New York, 131 p.
899. *Turekian K.K., Cochran J.K.* (1978). Determination of marine chronologies using natural radionuclides. In Riley J.P., Chester R., eds., Chemical Oceanography, v. 7, Academic Press: London, p. 313—360.
900. *Turekian K.K., Wedepohl K.H.* (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Geol. Soc. Am. Bull. 72, 175—182.
901. *Turnbull D.* (1956). Phase changes. Solid State Phys. 3, 225—306.
902. *Turner F.J.* (1975a). Biaxial calcite: occurrence, optics and associated minor strain phenomena. Contrib. Mineral. Petrol. 50, 247—255.
903. *Turner R.J.* (1975b). Biaxiality in relation to visible twinning in experimentally deformed calcite. Contrib. Mineral. Petrol. 53, 241—252.
904. *Turner R.J., Orozco M.* (1976). Crystal bending in metamorphic calcite and its relation to associated twinning. Contrib. Mineral. Petrol. 57, 83—97.
905. *Turner F.J., Griggs D.T., Heard H.C.* (1954a). Experimental deformation on calcite crystals. Bull. Geol. Soc. Am. 65, 883—934.
906. *Turner F.J., Griggs D.T., Weiss L.E., Heard H.C.* (1954b). Plastic deformation of dolomite rocks at 380 °C. Am. J. Sci. 252, 477—488.
907. *Turner F.J., Griggs D.T., Clark R.H., Dixon R.H.* (1956). Deformation of Yule marble, VIII. Development of oriented fabrics at 300—500 °C. Geol. Soc. Am. Bull. 67, 1259—1294.
908. *Tuttle O.F.* (1949). Two pressure vessels for silicate-water studies. Geol. Soc. Am. Bull. 60, 1727—1729.
909. *Urch D.S., Wood P.R.* (1978). The determination of the valency of manganese in minerals by x-ray fluorescence spectroscopy. X-ray Spectrometry 7, 9—11.

910. *Urey H.C.* (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc. 1947, 562—581.
911. *Usdowski E.* (1982). Reactions and equilibria in the systems CO_2—H_2O and $CaCO_3$—CO_2—H_2 (0°—50 °C). A review. N. Jahrb. Mineral. Abh. 144, 148—171.
912. *Vail P.R., Mitchum R.M., Jr.* (1979). Global cycles of relative changes of sea level from seismic stratigraphy. Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem. 29, 469—472.
913. *Valley J.W.* (1980). The Role of Fluids During Metamorphism of Marbles and Associated Rocks in the Adirondack Mountains, New York. Ph. D. thesis, Univ. Michigan, Ann Arbor, Michigan.
914. *Valley J.W., O'Neil J.R.* (1982). $^{13}C/^{12}C$ exchange between calcite and graphite: a possible thermometer in Grenville marbles. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 411—419.
915. *Vance J.A.* (1968). Metamorphic aragonite in the prehnite pumpellyte facies, northwestern Washington. Am. J. Sci. 266, 299—315.
916. *Van Lamoen H.* (1979). Ferroan dolomite in coronas replacing plagioclase in metamorphosed iron from Susimake and Riuttamaa, S.W. Finland, N. Jahrb. Mineral. Monat. 6, 241—252.
917. *Van Landuyt J., Amelinckx S.* (1975). Multiple beam direct lattice imaging of new mixed layer compounds of the bastnaesite-synchisite series. Am. Mineral. 60, 351—358.
918. *VanLeeuwen C., Blomen L.J.M.J.* (1979). Presentation of growth curves. J. Crystal Growth 46, 96—104.
916. *Van Tendeloo G., Amelinckx S.* (1974). Group-theoretical considerations concerning domain formation in ordered alloys. Acta Crystallogr. A30, 431—440.
920. *Vavrinecz G.* (1934). Chemische Zusammensetzung einiger ungarischer Cerussite. Z. Kristallogr. 89, 521—525.
921. *Veeh H.H.* (1966). Th^{230}/U^{230} and U^{234}/U^{230} ages of Pleistocene high sea level stand. J. Geophys. Res. 71, 3379—3386.
922. *Veizer J.* (1978a). Strontium-abundances in common sediments and sedimentary rock types and biogeochemistry. In Wedepohl K.H., ed., Handbook of Geochemistry, II—5, Springer-Verlag: Berlin, sections 38K, 38L.
923. *Veizer J.* (1978b). Secular variations in the composition of sedimentary carbonate rocks — II: Iron, manganese, calcium, magnesium, silica and minor constituents. Precambrian Res. 6, 381—413.
924. *Veizer J.* (1983). Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. Ch. 3 in Arthur M.A., et al., eds., Stable Isotopes in Sedimentary Geology, SEPM Short Course Notes 10.
925. *Veizer J., Compson W.* (1976). $^{87}Sr/^{86}Sr$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 905—915.
926. *Veizer J., Demovic R.* (1974). Strontium as a tool in facies analysis. J. Sedim. Petrol. 44, 93—115.
927. *Veizer J., Hoefs J.* (1976). The nature of O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} secular trends in sedimentary carbonate rocks, Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1387—1395.
928. *Veizer J., Wendt J.* (1976). Mineralogy and chemical composition of Recent and fossil skeletons of calcareous sponges. N. Jahrb. Geol. Paleont. Monat., 558—573.
929. *Veizer J., Holser W.T., Wilgus C.K.* (1980). Correlation of $^{13}C/^{12}C$ and $^{34}S/^{32}S$ secular variations. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 579—587.
930. *Veizer J., Compston W., Clauer N., Schidlowski M.* (1983). $^{87}Sr/^{86}Sr$ in Late Proterozoic carbonates: evidence for a "mantle" event at ca. 900 m.y. ago. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 295—302.
931. *Veizer J., Compston W., Hoefs J., Nielsen H.* (1982). Mantle buffering of the early oceans. Naturwiss. 69, 173—180.

932. *Verma A.R.* (1951). Spiral growth on carborundum crystal faces. Nature 167, 939—940.
933. *Виноградов А.П., Ронов А.Б., Ратынский В.М.* Изменение химического состава карбонатных пород Русской платформы. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1952, № 1, с. 33—50.
934. *Von Eckermann H.* (1948). The alkaline complex of Alnø Island, Sverig. Geol. Undersok., Ser. Ca., No. 36.
935. *Vornokov A.A., Shumyatskaya N.G., Pyamenko Yu.A.* (1966). The atomic structure of the mineral carbocernite, Z. Strukturnoi Khimii 7, 436—437.
936. *Wada H., Suzuki K.* (1983). Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 697—706.
937. *Wadleigh M.A.* (1982). Marine Geochemical Cycle of Strontium. Thesis, Univ. Ottawa: Ottawa, Ontario, 187 p.
938. *Wagner F., Wenk H.R., Kern H., Van Houtte P., Esling C.* (1982). Development of preferred orientation in plane strain deformed limestone: experiment and theory. Contrib. Mineral. Petrol. 80, 132—139.
939. *Wagner G.* (1913). Stylolithen and Drucksuturen. Geol. Palaeontol. Abh. (N.F.) 11, 101—128.
940. *Walls R.A., Ragland P.C., Crisp E.L.* (1977). Experimental and natural early diagenetic mobility of Sr and Mg in biogenic carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1731—1737.
941. *Walter L.M.* (1983). The Dissolution Kinetics of Shallow Water Carbonate Grain Types: Effects of Mineralogy Microstructure and Solution Chemistry. Ph. D. thesis, Univ. Miami: Miami, Florida, 318 p.
942. *Walter L.M., Hanor J.S.* (1979a). Effect of orthophosphate on the dissolution kinetics of biogenic magnesian calcites. Geochim. Cosmochim. Acta 43, 1377—1385.
943. *Walter L.M., Hanor J.S.* (1979b). Orthophosphate: effect on the relative stability of aragonite and magnesian calcite during early diagenesis. J. Sed. Petrol. 49, 937—944.
944. *Walter L.M., Morse J.W.* (1983a). Grain size effects on specific surface areas and dissolution kinetics of biogenic carbonates. J. Sed. Petrol., в печати.
945. *Walter L.M., Morse J.W.* (1983b). A re-evaluation of magnesian calcite solubilites. Geochim. Cosmochim. Acta, в печати.
946. *Wang C.* (1968). Ultrasonic study of phase transition in calcite to 20 kilobars and 180°. J. Geophys. Res. 73, 3937—3944.
947. *Wanless H.R.* (1979). Limestone responce to stress: pressure solution and dolomitization. J. Sed. Petrol. 49, 437—462.
948. *Wardlaw N., Oldershaw A., Stout M.* (1978). Transformation of aragonite to calcite in a marine gasteropod. Canadian J. Earth Sci. 15, 1861—1866.
949. *Warren C.H.* (1903). Mineralogical notes. Am. J. Sci., 4th Ser. 16, 337—344.
950. *Wasastjerna J.A.* (1924). The crystal structure of dolomite. Soc. Sci. Fenn. Com. Phys. Math. 2, 1—14.
951. *Watabe N.* (1981). Crystal growth of calcium carbonate in the invertebrates. Progress Crystal Growth Charact. 4, 99—147.
952. *Weber J.N.* (1969). The incorporation of magnesium into the skeletal calcites of echinoderms. Am. J. Sci. 267, 537—566.
953. *Weber J.N.* (1973). Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 2173—2190.
954. *Weber J.N., Kaufman J.W.* (1965). Brucite in the calcareous algae Gonolithon. Science 149, 996—997.
955. *Wedepohl K.H.* (1969). Composition and abundance of common sedimentary rocks. In Wedepohl K.H., ed., Handbook of Geochemistry, v. 1, Springer-Verlag: Berlin, p. 250—271.

956. *Wefer G.* (1983). Die Verteilung stabiler Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotope in Kalkschalen mariner Organismen — Grundlage einer Isotopischen Palokologie. Habilitationsschrift, Univ. Kiel, 151 p.
957. *Weigel F.* (1977). Radium, Element und Verbindungen. Ginelin Handbuch der Anorganischen Chemie. 8 Auflage. Springer-Verlag: Heidelberg, p. 370—371.
958. *Weiss L.* (1954). A Study of tectonic style. Univ. Calif. Geol. Sci. Publ. 30, 56—2.
959. *Weiss L.E., Turner F.J.* (1972). Some observations on translation gliding and kinking in experimentally deformed calcite and dolomite. In Heard H.C., et al., eds., Flow and Fracture of Rocks. Geophys. Monogr. Ser. 16, Am. Geophys. Union: Washington, D.C.
960. *Wenk H.R., ed.* (1976). Electron Microscopy in Mineralogy. Springer-Verlag: Berlin, 645 p.
961. *Wenk H.R.* (1978). The electron microscope in earth sciences. In "Electron Microscopy, 1978", Proc. 9th Int'l Congr. on Electron Microscopy, Toronto, Vol. 3, 404—419.
962. *Wenk H.R.* (1979). An albite-anorthite assemblage in low grade amphibolites. Am. Mineral. 64, 1294—1299.
963. *Wenk H.R.* (1983). Mullite-sillimanite intergrowth from pelitic inclusions in Bergell tonalite. N. Jahrb. Mineral. Abh. 146, 1—14.
964. *Wenk H.R.* (1984). Carbonates. In Wenk H.R., ed., Preferred Orientation in Deformed Materials. Academic Press: New York, в печати.
965. *Wenk H.R., Maurizio R.* (1970). Geological observations in the Bergell area (S.W. Alpes) II. Contact minerals from Mt. Sissone — Cima de Vazzeda. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 50, 349—354.
966. *Wenk H.R., McTigue J.W.* (1983). Aragonite-calcite and calcite-lime transformations observed in situ in high voltage transmission electron microscope. Proc. 7th Int'l Conf. HVEM, Berkeley, California, p. 347—352.
967. *Wenk H.R., Shore J.* (1975). Preferred orientation in experimentally deformed dolomite. Contrib. Mineral. Petrol. 52, 115—126.
968. *Wenk H.R., Zenger D.H.* (1983). Basal disorder in Devonian dolomite, Nopah Range, Death Valley, Ca. Science, в печати.
969. *Wenk H.R., Venkitasubramanyan C.S., Baker D.W., Turner F.J.* (1973). Preferred orientation in experimentally deformed limestone. Contrib. Mineral. Petrol. 38, 81—114.
970. *Wentzler T.H.* (1971). A Study of the Interactions of Limestone in Acids. M.S. thesis, Pennsylvania State Univ.: University Park, Pennsylvania, 190 p.
971. *Weyl P.K.* (1958). The solution kinetics of calcite. J. Geol. 66, 163—176.
972. *Weyl P.K.* (1965). The solution behavior of carbonate materials in seawater. EPR Publ. 428, Shell Development Co., p. 1—59.
973. *Weyl P.K.* (1967). The solution behavior of carbonate materials in sea water. Int'l Conf. Tropical Oceanography, Univ. Miami, Miami, Florida, p. 178—228.
974. *White A.F.* (1977). Sodium and potassium coprecipitation in aragonite. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 613—625.
975. *White J.C., White S.H.* (1980). High-voltage transmission electron microscopy of naturally deformed polycrystalline dolomite. Contrib. Mineral. Petrol. 52, 115—126.
976. *White W.B.* (1974). The Carbonate Minerals. Ch. 12 in Farmer V.C., ed., The Infrared Spectra of Minerals, Mineral. Soc. Monograph 4, 227—284.
977. *Wiechers H.N.S., Sturrock P., Marais G.V.R.* (1975). Calcium carbonate crystallization kinetics. Water Res. 9, 835—845.
978. *Wildeman T.R.* (1970). The distribution of Mn^{2+} in some carbonate by electron paramagnetic resonance. Chem. Geol. 5, 167—177.

979. *Wilkinson B.H., Landing E.* (1978). "Eggshell diagenesis" and primary radial fabric in calcite ooids. J. Sed. Petrol. 48, 1129—1138.
980. *Willaime C., Brown W.L.* (1974). A coherent elastic model for the determination of the orientation of exsolution boundaries: application to the feldspare. Acta Crystallogr. A30, 316—331.
981. *Williams D.F., Moore W.S., Fillon R.H.* (1982). Role of glacial Arctic Ocean ice sheets in Pleistocene oxygen isotope and sea level records. Earth Planet. Sci. Lett. 56, 157—166.
982. *Winland H.D.* (1969). Stability of calcium carbonate polymorphs in warm, shallow seawater. J. Sed. Petrol. 39, 1579—1587.
983. *Winter G.A., Essene E.J., Peacor D.R.* (1981). Carbonates and pyroxenoids from the manganese deposit near Bald Knob, North Carolina, Am. Mineral. 66, 278—298.
984. *Wollast R., Loijens M.* (1983a). Calorimetric evaluation of the enthalpy of mixing of natural magnesium calcites at 25 °C, в печати.
985. *Wollast R., Loijens M.* (1983b). OH-infrared absorption bands in Mg-calcites.
986. *Wollast R., Marijns A.* (1980). Mecanisme de dissolution des calcites magnesiennes naturelles. Conf. "Cristallisation, Deformation, Dissolution des Carbonates". Bordeaux, Nov. 1980, p. 477—486.
987. *Wollast R., Reinhard-Derie D.* (1977). Equilibrium and mechanism of dissolution of magnesium calcite. In Andersen N.R. and Malahoff A., eds., The Fate of Fossil Fuel CO_2 in the Oceans. Plenum Press: New York, p. 479—492.
988. *Wollast R., Garrels R.M., Mackenzie F.T.* (1980). Calcite-seawater reactions in ocean waters. Am. J. Sci. 280, 831—848.
989. *Woodcock J.R., Smitheringale W.V.* (1957). Fluorite-witherite deposit at lower Liard Crossing, British Columbia. The geology of Canadian Industrial Mineral Deposits — 6th Commonwealth Mining and Metal. Congr., 244—247.
990. *Wooster W.A.* (1982). Atomic arrangements on the twin boundaries of crystals of calcite and aragonite. Mineral. Mag. 46, 265—268.
991. *Wyckoff R.W.C.* (1925). Orthorhombic space group criteria and their application to aragonite. Am. J. Sci., 5th Ser., IX, 145—175.
992. *Wyckoff R.W.G., Merwin H.E.* (1924). The crystal structure of dolomite. Am. J. Sci. 8, 447—461.
993. *Yamaguchi J., Sowada Y., Sakurai O., Uematsu K., Mizutani N., Kato M.* (1980). Thermal decomposition of cerussite ($PbCO_3$) in carbon dioxide atmosphere. Thermochimica Acta 35, 307—313.
994. *Yoshida M., Yashima R.* (1975). Aragonite in geodes of the Ryozen basalts. Ganseki Kobutsu Kosho Gakkaishi 70, 245—248.
995. *Yosimura T.* (1939). Studies on the minerals from the manganese deposit of the Kaso mine, Japan. J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. Ser. IV, Geol. Mineral. 4, 313—3452.
996. *Yuen P.S., Lister M.W., Nyburg S.C.* (1978). The four-center charge distribution of the carbonate ion and the lattice energies of calcite and aragonite. J. Chem. Phys. 68, 1936—1941.
997. *Yurtsever Y.* (1975). Worldwide survey of stable isotopes in precipitation. Rpt. Sect. Isotope Hydrol., IAEA, Nov. 1975, 40.
998. *Zachariasen W.H.* (1928). Untersuchungen uber die Kristallstruktur von Sesquioxyden und Vergindungen ABO_3. Vid. Akad. Skr. Oslo No. 4, 1—165.
999. *Zak L., Povondra P.* (1981). Kutnohorite from the Chvaletice pyrite and manganese deposit, East Bohemia. Tschermaks Minéral. Petrogr. Mitt. 28, 55—63.
1000. *Zarka A.* (1969). Etude oar topographies aux rayons X des defauts cristallins dans la dolomite et la magnesite. Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr. 92, 160—171.
1001. *Zarka A.* (1972). Étude de defauts de croissance dans des carbonates rhomboedrique naturels. Bull. Soc. Franc. Minéral. Cristallogr. 95, 24—32.

1002. *Zdorik T.V.* (1966). Geol. Mestorozhd. Redkikh Elem. (The geology of deposits of rare elements) Fasc. 30, p. 121. In Harris D.C. (1972). Carbocernaite, a Canadian occurrence. Canadian Mineral. 11, 812—818.
1003. *Zemann J.* (1969). Crystal chemistry. In Wedepohl K.H., ed.; Handbook of Geochemistry, v. 1, Springer: Berlin, p. 12—36.
1004. *Zemann J.* (1981). Zur Stereochimie der Karbonate. Fortschr. Mineral. 59, 95—116.
1005. *Zenger D.H.* (1972). Significance of supratidal dolomitization in the geologic record. Geol. Soc. Am. Bull. 83, 1—12.
1006. *Zhabin A.G., Khomyakov A.P., Kataeva Z.T., Gorokhova N.S.* (1965). Calciostrontianite in postmagmatic mineralizations among alkaline rocks. Petrol. Geokhim. Osobennosti Kompleksa Ultrabazitov, Shchelochnykh Porod. Karbonatitov, Inst. Mineral., Geokhim. i Kristallokhim. Redkikh Elementov 282—287.
1007. *Zidarov N.* (1973). Formation of cerussite. Spis. Bulg. Geol. Druzh. 34, 117—120 (C.A. 80: 147666g).
1008. *Zvezdinskaya L.V., Smirnova N.L., Belov N.V.* (1979). Carbonate and silicate branches in the system of polymorphic transitions of structural types of ABX_3 compounds. Soviet Phys. Crystallogr. 24, 37—41.

Оглавление

Предисловие переводчика 5
Предисловие редактора серии 10
Предисловие 11

Глава 1. **Кристаллохимия тригональных карбонатов.** *Ричард Дж. Ридер* 13
Введение 13
Сравнение установок с тригональной и гексагональной системами осей 14
Группа CO_3 как кристаллоструктурная единица 17
Карбонаты групп $R\bar{3}c$ 19
Карбонаты группы $R\bar{3}$ 37
Другие двойные карбонаты 59
Кристаллохимия карбонатов при высоких температурах и давлениях 62
Последовательность дальнейших исследований 67
Благодарности 68

Глава 2. **Фазовые взаимоотношения тригональных карбонатов.** *Дж. Р. Голдсмит* 69
Введение и методика экспериментов 69
Конечные члены карбонатных рядов 72
Соединения типа доломита 72
Бинарные фазовые взаимоотношения 72
Фазовые взаимоотношения в тройных системах 90
Задачи дальнейших исследований 101
Благодарности 104

Глава 3. **Карбонатные твердые растворы и взаимная растворимость их конечных членов применительно к геологической термобарометрии.** *Эрик Дж. Эссен* 105
Введение 105
Об экспериментальной основе 106
Методы определения состава карбонатов 107
Составы карбонатов метаморфических пород 109
Пределы сольвусов в карбонатах метаморфических пород 114
Примеры использования кальцит-доломитового геотермометра 117
Превращение арагонит—кальцит как геотермобарометр 123
Сосуществующие ромбические и тригональные карбонаты 125
Задачи дальнейших исследований 125

Выводы 126
Благодарности 127

Глава 4. **Низкотемпературный магнезиальный кальцит (распространение, растворимость и поведение в твердых растворах).** *Ф. Т. Макензи, У. Д. Бишофф, Ф. К. Бишоп, М. Лойенс, Я. Шунмейкер, Р. Уолласт* .....
Введение 128
Распространение в низкотемпературной обстановке 129
Параметры элементарной ячейки биогенных и неорганических синтезированных фаз 137
Растворимость и поведение в твердых растворах 146
Заключительные замечания 180
Благодарности 184

Глава 5. **Кристаллохимия и фазовые соотношения ромбических карбонатов.** *Дж. А. Спир* 185
Введение 185
Кристаллография 186
Химизм 201
Изотопный состав 214
Фазовые взаимоотношения 217
Распространение ромбических карбонатов, вариации их состава и парагенезисов в природе 225
Физические свойства 230
Задачи дальнейших исследований 238

Глава 6. **Полиморфизм $CaCO_3$ и превращение арагонит—кальцит.** *У. Д. Карлсон* 240
Введение 240
Полиморфные модификации карбоната кальция 240
Превращения арагонит—кальцит в твердом состоянии .. 254
Превращение арагонит—кальцит в присутствии воды ... 265
Выводы и предпосылки будущих исследований 281
Благодарности 282

Глава 7. **Кинетика растворения и осаждения карбоната кальция.** *Дж. У. Морзе* 283
Введение 283
Основные принципы 284
Кинетика реакций в простых растворах 288
Реакции растворения и осаждения небиогенных карбонатов в сложных растворах 299
Некоторые специальные вопросы 317
Благодарности 328

Глава 8. **Элементы-примеси и изотопы в осадочных карбонатах.** *Ян Фейцер* 329

Введение 329
Вхождение элементов-примесей в карбонатные минералы 332
Вхождение в карбонатные минералы стабильных изотопов кислорода и углерода 337
Вхождение радиогенных изотопов в карбонатные минералы 346
Переосаждение элементов-примесей при диагенезе 351
Отражение эволюции Земли в составе древних карбонатов 354
Заключительные замечания 370
Благодарности 370

Глава 9. **Микроструктуры карбонатных минералов.** *Х.-Р. Венк, Д. Дж. Барбер, Р. Дж. Ридер* 371
Введение 371
Происхождение микроструктур 373
Методы исследования 386
Полиморфные превращения 392
Вариации упорядочения наложения 402
Структуры, модулированные параллельно $r = \{10\bar{1}4\}$ .. 406
Другие осадочные карбонаты 429
Деформация 431
Благодарности 446
Литература 447

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Монография

Пауль Х. Риббе, Ричард Дж. Ридер, Джулиан Р. Голдсмит

КАРБОНАТЫ

Минералогия и химия

Под редакцией Ричарда Дж. Ридера

Зав. редакцией В. В. Герасимовский.
Научный редактор Н. А. Никишина.
Мл. научный редактор Т. С. Егорова.
Художник В. С. Грехов.
Художественный редактор А. Я. Мусин.
Технические редакторы Л. А. Тихомирова, Л. С. Тимофеева.
Корректор Е. А. Валуева.

ИБ № 6189

Подписано к печати 11.05.87. Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная № 1.
Гарнитура таймс. Печать офсетная.
Объем 15,50 бум.л. Усл. печ.л. 31,00.
Усл. кр.-отт. 31,00. Уч.-изд.л. 31,99. Изд. № 5/5147.
Тираж 1 600 экз. Зак. 320. Цена 5 р. 10 к.

Набрано в издательстве «Мир»
на фотонаборном комплексе «Компьюграфик»
129820, ГСП, Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Тульская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии
и книжной торговли.
300600, Тула, проспект им. В. И. Ленина, 109.