

ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ
МИНЕРАЛЬНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ПЕТРОЛОГИИ
И МИНЕРАЛОГИИ

ТОМ

II

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ



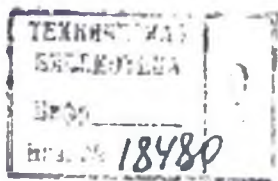
77 2004

553
178

ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ МИНЕРАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ПЕТРОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ

Том II

ПРОБЛЕМЫ ПЕТРОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1969

Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии. Т. 2. Проблемы петрологии и минералогии. Изд-во «Наука», 1969 г.

Охарактеризованы исследования по магматической петрологии, освещающие развитие магматизма в истории Земли в свете геохронологических и геофизических данных. Рассмотрена металлогеническая специализация магматических комплексов. Изложены результаты экспериментальных исследований алюмо-силикатных и силикатно-солевых систем.

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

член-корреспондент АН СССР Ф. В. ЧУХРОВ

НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МАГМАТИЧЕСКОЙ ГЕОЛОГИИ В ИГЕМ АН СССР

Г. Д. АФАНАСЬЕВ

ВВЕДЕНИЕ

Автору настоящей статьи довелось в 1964 г. выступить с докладом о необходимости развития исследований в области магматизма (Афанасьев и др., 1964); некоторые положения доклада целесообразно напомнить в данной статье.

Кристаллические (изверженные и метаморфические) горные породы по преимуществу слагают земную кору и верхнюю часть так называемой верхней мантии. Значительная часть рудносырьевых ресурсов связана с развитием в земной коре магматических и метаморфических комплексов горных пород. Хотя для современной горной промышленности практически интересными являются месторождения полезных ископаемых, приуроченных к верхней (до 3—4 км мощности) пленке земной коры, без серьезного изучения вещества земной коры больших глубин создать научные основы прогнозирования полезных ископаемых эндогенного происхождения невозможно.

Магматизм — всеохватывающее и характеризующее все эпохи существования земли природное явление. Само возникновение в глубинах и последующее проникновение к поверхности Земли газонасыщенных расплавленных магматических масс — результат действия эндогенных (подкорových и внутрикорových) источников энергии.

Петрология изучает дифференциацию вещества земной коры и верхней мантии и перемещение ее продуктов в виде глубинных магм с сопровождающими их рудоносными растворами на разные уровни, вплоть до дневной поверхности.

Геология и геофизика достигли значительных успехов в области познания строения земной коры. Но такие сложные вопросы, как причины и закономерности развития магматизма во времени и пространстве в земной коре, а также вопросы связи между магматизмом и полезными ископаемыми, в значительной мере еще не вышли из области накопления фактов. Решению этих проблем в значительной мере мешают следующие причины:

1) недостаточная углубленность геолого-петрографических исследований природных ассоциаций магматических и метамор-

фических пород с применением новейших методов познания вещества;

2) отсутствие должной увязки геофизических исследований земной коры с петролого-геологическими исследованиями;

3) совершенная недостаточность экспериментальных исследований на базе современных технических возможностей с целью проведения эксперимента в условиях, приближающихся к природной геологической обстановке, а также уточнение констант физических свойств горных пород как основы для правильной интерпретации геофизических данных.

Современное состояние общей геологической теории о происхождении, развитии и строении земной коры и верхней мантии характеризуется обилием противоречивых гипотез, основывающихся на неправильной интерпретации геофизических данных без учета необходимой корреляции последних со свойствами конкретных пород при соответствующих термодинамических условиях.

Проведенные петрографами обобщения геологических и геофизических данных в результате экспериментального изучения физических свойств горных пород позволяют считать, что наблюдаемые различия геофизических характеристик земной коры в области континентов и океанического дна обусловлены не кардинальными различиями петрографического состава этих сегментов земной коры, а изменениями физического состояния напряженных пород мозаичной коры, находящихся под различной нагрузкой.

Важнейший раздел современной петрологии — магматическая геология — неразрывно связан с радиогеологией (в понимании В. И. Вернадского), именно с той ее частью, которая изучает эндогенные процессы в земной коре.

Главная особенность радиогеологии — изучение природных объектов в их развитии, с количественным подходом к оценке явлений с точки зрения абсолютной и относительной длительности процессов и выявления тонких отличий в изотопном составе элементов земной коры. В этом отношении она развивает направления, по которым уже издавна следовали петрология и петрография. Как известно, длительное изучение количественно-минерального и химического составов горных пород позволило провести их классификацию с выделением парагенетических групп, устойчиво повторяющихся в истории земной коры. Количественные данные о химическом составе горных пород и оптические константы порообразующих минералов создали важную основу для понимания многих процессов петрогенезиса.

Тесную зависимость радиогеологии и петрологии подчеркивает то важное обстоятельство, что основой для радиогеологических исследований (изотопия химических элементов, абсолютная геохронология), включая и изучение эволюции химического со-

става верхних оболочек Земли, являются горные породы изверженного и метаморфического происхождения.

Определение времени формирования магматических и метаморфических пород в абсолютном летоисчислении, а также истинного возраста тектонических процессов и этапов рудогенеза может быть основано только на фактах, полученных в результате совместного детального петрологического и радиологического изучения горных пород и слагающих их минеральных фаз. Вместе с тем современные тонкие методы изучения вещества, особенно связанные с явлением естественного радиоактивного распада ряда элементов, выдвигают совершенно новые перспективы перед геологией вообще и перед петрологией в частности. С этим связано в известной мере решение проблемы источников энергии для недалекого будущего, когда такое ценное минеральное сырье, как нефть, газ и уголь, будет нецелесообразно расходовать на энергетические цели.

Магматический и рудный процессы как проявления эндогенной эволюции вещества земной коры и верхней мантии тесно связаны между собой. Магматический процесс, тесно связанный с глубинной генерацией тепла, лежит в основе эндогенной эволюции всего вещества земной коры и верхней мантии и в конечном итоге контролирует закономерности распределения и образования эндогенных рудных месторождений. Поэтому для познания эндогенных рудных тел следует глубже изучать первичное явление — магматизм, обуславливающий рудогенез и в какой-то мере термический режим земной коры.

Как крупное достижение отечественной радиогеологии нельзя не отметить, что получение новых данных по абсолютному датированию горных пород и рудопоявлений, а также упорядочение цифрового материала, накопленного геохронологическими лабораториями мира, на основе унифицированных констант распада радиоактивных элементов позволило уточнить и детализировать геохронологическую шкалу постдокембрия. При этом было выявлено почти абсолютное тождество последокембрийских геохронологических шкал, созданных в Советском Союзе (1964 г.) и за границей (США, Англия). Так как датировка геологических рубежей в большинстве случаев проводится по минералам изверженных пород, внедряющихся в связи с тектоническими процессами, появившаяся возможность создания единой мировой геохронологической шкалы свидетельствует о близкой синхронности (в абсолютном летоисчислении) геологических явлений в планетарном масштабе. Накопленные факты свидетельствуют о том, что геологическое развитие земной коры происходит закономерно и что с отдельными геологическими эпохами связаны специфические магматические комплексы и ассоциирующая с ними минерализация. Такой вывод имеет значение для прогнозной оценки отдельных территорий.

Многие горные породы являются ценными полезными ископаемыми, каковы, например, нефелиновые сyenиты, перлиты и т. д. Другие являются источником непосредственной добычи из них ряда ценных руд, например редких элементов, керамического сырья, агоруд и минеральных добавок в почвы и т. д.

Развитие химической промышленности ведет к резкому расширению комплекса горных пород, используемых в промышленности и сельском хозяйстве. Одна из важнейших задач современной петрографии совместно с технологическими институтами — изучение методов экономически выгодного использования этих горных пород, а также возможность концентрации рассеянных в них практически ценных элементов и минералов. Значение этой группы горных пород — полезных ископаемых — в недалеком будущем, по-видимому, еще более возрастет.

В настоящее время петрографическими и радиогеологическими исследованиями занимаются многочисленные научно-исследовательские учреждения Академии наук СССР, республиканских академий наук и Министерства геологии. Но ни в одном из учреждений не обеспечена возможность постановки решающего комплекса геолого-петрографических, радиологических, физикомеханических, геофизических, геотермических и экспериментальных исследований, необходимых для изучения магматизма.

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ПЕТРОГРАФОВ ИГЕМ АН СССР

Ретроспективный взгляд на развитие геологии в нашей стране за время, протекавшее с возникновения Советского государства, показывает, что советские петрографы могут гордиться многими крупными, с мировой известностью, именами петрографов, заложивших свои научные направления.

Большинство таких высоко авторитетных петрографов, как Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, Д. С. Белянкин, А. Н. Заварицкий, трудился в Академии наук СССР. Поэтому уже в двадцатых годах в Академии наук начинает образовываться научно-петрографический центр. С именем Ф. Ю. Левинсон-Лессинга связано создание в 1931 г. Петрографического института. В этом институте намечалось осуществить широкий комплекс петрологических исследований в разрезе изучения геологии и петрографии формаций магматических пород, экспериментальных исследований силикатных систем, изучения физико-механических свойств горных пород и, наконец, изучения таких физических свойств, как магнитные.

Систематическая разработка этих намеченных направлений могла бы существенно помочь решению многих сложных проблем, возникших за последнее десятилетие перед геологией и гео-

физикой, проблем, связанных с познанием строения и развития земной коры и генезиса эндогенных полезных ископаемых.

Стремление к комплексированию геологических исследований привело в 1937 г. к слиянию всех геологических институтов Академии наук СССР (в том числе и Петрографического) в единый Геологический институт. Образовав отдел в этом институте, петрографы Академии наук СССР продолжали свою координирующую деятельность.

Большим событием для петрографов страны явились подготовка и проведение в 1953 г. I Всесоюзного петрографического совещания. Подготовка и проведение этого совещания проходили под руководством Д. С. Белянкина. Совещание было посвящено проблеме «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Оно повело к консолидации петрографических сил и показало необходимость активного участия петрографов в изучении и решении важнейших геологических проблем. Роль петрографических исследований начинает возрастать и в системе производственных геологических организаций. Всесоюзные совещания петрографов были затем проведены в 1958 и 1963 гг.

На основе рекомендаций II Всесоюзного петрографического совещания в Ташкенте был организован Межведомственный петрографический комитет, в деятельности которого плодотворное участие принимают организации Министерства геологии СССР, особенно ВСЕГЕИ, а также республиканские академии наук и филиалы Академии наук СССР. На основе решения Министерства геологии за последние годы Петрографическим комитетом через его секцию «Корреляции кристаллических пород» проведены совещания по большинству районов страны, ставившие задачи выявления состояния петрографических исследований на местах, создания корреляционных схем формаций изверженных и метаморфических пород.

Наряду с общей мобилизацией внимания петрографов к коренным вопросам современной петрографии прошедшие совещания показывают совершенно новую картину истории магматизма и распределения изверженных и метаморфических горных пород на территории СССР. Исключительно ценные новые данные, например, были изложены в докладах местных петрографов на прошедшем в 1967 г. Дальневосточном петрографическом совещании.

На региональных петрографических совещаниях были созданы региональные петрографические советы, призванные в дальнейшем превратиться в научно-методические петрографические центры на местах, входящие в Межведомственный петрографический комитет. Своевременность создания таких петрографических организаций вытекает из требований практической и теоретической геологии и петрографии. Без выявления истории развития и специфики магматизма в структурах, образующих крупные

пояса или слагающих большие блоки земной коры, и корреляции схем магматизма для них нельзя создать теоретические основы петрологии и учения о рудных месторождениях. Но эта задача по своим масштабам посильна для решения только большим коллективом петрографов. В необходимости объединять и синтезировать деятельность петрографов на местах мы видим главную задачу созданных региональных Советов.

Помимо всесоюзных совещаний, петрографами ИГЕМ был проведен ряд тематических симпозиумов — по щелочным породам, по плутоно-вулканическим формациям, по физическим свойствам горных пород и минералов. Контакты петрографов и консолидация их деятельности, несомненно, послужат на пользу развитию петрографии в нашей стране.

МАГМАТИЗМ И СВЯЗЬ С НИМ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ФОРМАЦИИ МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Под петрографическими формациями издавна понимаются связанные общностью происхождения, времени, места и геологических условий развития естественные сообщества горных пород и их производных, наделенные некоторыми различно проявляющимися чертами родства. Соответственно со сложностью природной ситуации и многоплановостью процессов породообразования наблюдается несколько генетических рядов магматических и метаморфических формаций, составленных объединяемыми на структурно-тектонической или петрографической основе горными породами и их последовательно образующимися сериями.

Основоположителем разработки проблемы формаций магматических пород в нашей стране является Ф. Ю. Левинсон-Лессинг. Его классическая работа об Олонецкой диабазовой формации подняла многие проблемы магматической геологии, направив умы последующих поколений петрографов на их решение. Большой вклад в познание проблемы формаций магматических пород внес Ю. А. Кузнецов, обобщивший на структурно-тектонической основе материалы по петрографии и геологии магматических пород разного петрографического состава. Но от петрографов нашего времени требуется создание учения о петрографических формациях на петрогенетической основе. В этом отношении важны исследования коллективов во главе с О. А. Воробьевой (по щелочным формациям) и А. П. Лебедевым (по формациям базитов). Перспективны исследования В. И. Гоньшаковой с производственными геологами по субщелочным базитовым формациям платформ.

Существенный интерес представляют исследования Е. К. Устинова по вулканоплутоническим формациям, образующим сопря-

женные во времени и пространстве ассоциации эффузивных, экструзивных и гипабиссальных интрузивных пород с присущей им спецификой отделения летучих компонентов от магмы и взаимодействия ее с окружающими породами субстрата. Коллектив, возглавляемый В. С. Коптевым-Дворниковым, систематически изучает взаимодействие гранитной магмы, формирующей интрузии на высоких уровнях земной коры, с породами кровли. Эти исследования обещают дать интересные результаты по закономерностям эндогенной минерализации, связанной с гранитными магмами указанного типа. Доказанное петрографами общее положение о связях эндогенной минерализации с магматизмом требует дальнейшего развития на основе детальных геолого-петрологических, геохимических и экспериментальных исследований. Эмпирические наблюдения показывают, что не все гранитные интрузии рудоносны. Возможно, отсюда происходит концепция специализации магм, разделяемая довольно большим числом петрографов (М. Г. Руб, В. С. Коптев-Дворников и др.). Но это не решение проблемы; требуется большая кропотливая работа, прежде чем станут ясны причины, обуславливающие рудоносность или нерудоносность тех или иных гранитов.

Большие работы по магматизму отдельных горнорудных районов проведены коллективами петрографов республиканских академий наук. Созданы монографии по магматизму Средней Азии (И. Х. Хамрабаев, Р. Б. Баратов и др.). Труды двух Уральских петрографических совещаний представляют богатейший материал для познания магматизма этой сложной области. Выпущены монографические работы по магматизму Азербайджана (М. А. Кашкай, Ш. И. Азизбеков). Подведены итоги по петрографическому изучению Армении (Г. П. Багдасарян), Грузии (Г. М. Заридзе, Н. Ф. Татришвили и др.). В монографии, созданной коллективами петрографов ИГЕМ АН СССР и Азербайджанской Академии наук, обобщены данные по изучению магматизма и магматических формаций Северного Кавказа и Азербайджана. Украинские петрографы сделали ряд обобщений по петрографии Украинского кристаллического щита и Карпатам. Петрологии Балтийского щита посвящены фундаментальные исследования А. А. Полканова и возглавлявшегося им коллектива петрографов Лаборатории геологии и докембрия.

Конечно, нет никакой возможности хотя бы кратко остановиться на итогах этих обобщающих работ. Несомненно одно — внимательный анализ выполненных работ позволит сопоставить развитие и специфику магматизма таких разнообразных регионов и это даст возможность выявить общие закономерности эволюции магматизма в земной коре, а также позволит наметить пути решения и таких обширных проблем петрологии, как генетическая классификация формаций, происхождение отдельных групп пород, причины дифференциации магм, явления анатексиса

са, палингенез, периодичность магмообразования в земной коре и многие другие.

Много неясного остается в соотношениях таких эндогенных явлений нашей планеты, как магматизм и тектоника. Уровни генерации магм, несомненно, находятся на глубинах, отвечающих так называемой астеносфере, в то время как складчатые деформации горных пород, вероятно, происходят на более высоких уровнях. Но нарушения сколового характера, очевидно, могут захватывать всю твердую оболочку земной коры, облегчая проникновение магматических масс от уровней генерации в более высокие горизонты земной коры. Поэтому концепция о различиях синхронного магматизма складчатых зон и прилежащих частей активизированных платформ требует особого внимания петрографов: эти соотношения между тектоникой и магматизмом могут решаться на базе всестороннего исследования развития структур и сопряженных с ними петрографических объектов.

Важнейшей основой учения о петрографических формациях является дальнейшее увеличение требований к точности геологического картирования магматических и метаморфических пород. Существенное повышение качества полевого и лабораторного изучения соответствующих комплексов горных пород при обязательном учете их взаимоотношений и генетических связей с региональными и локальными тектоническими структурами — непременное условие современной геологической съемки и специально направленных тематических исследований.

Первоочередной задачей в этой области является разработка методов составления геологических карт с выделением магматических и метаморфических формаций разного происхождения, возраста и металлогенической характеристики. Естественно, что легенда таких карт должна разрабатываться и совершенствоваться параллельно с эволюцией представлений о генетических типах формаций и их естественных границ. Следующим и не менее важным условием является комплексность изучения формаций, так как только сочетание геологических, петрологических, тектонических, геофизических, геохронологических, геохимических, геоморфологических и физических данных может дать правильный ответ на целый ряд сложных вопросов, связанных с проблемой генезиса и пространственного распространения формаций в земной коре. Весьма важное значение должна приобрести математическая обработка уже имеющихся и непрерывно накапливающихся химических материалов с целью определения средней петрохимической характеристики различных формаций горных пород, их сложных ассоциаций, петрографических провинций и, наконец, больших геотектонических областей планетного масштаба.

Проблемы гранитоидной формации. Несмотря на громадное количество работ, посвященных гранитам и грани-

тонким формациям, эта область петрологии включает едва ли не наибольшее число требующих решения вопросов. Образование гранитов — один из наиболее ярких примеров гетерогенности породообразующих процессов. Представляя собой конечную фазу кристаллизации магматических расплавов различного состава и происхождения, они участвуют в ряде естественных петрографических сообществ. Вместе с тем граниты образуются и метасоматическим путем — в результате гранитизации осадочных и изверженных пород на глубоких структурных уровнях.

Сообразно с условиями связи гранитоидных интрузий с различными структурами земной коры следует углублять наши знания о формациях малых и средних глубин, а также о гранитоидных и гнейсо-гранитоидных формациях больших глубин. Естественно, эта проблема прежде всего ставит задачу разработки новых петрографических и геологических критериев определения глубины и термодинамической обстановки образования соответствующих формаций.

Изучение формаций глубинных гранитоидных интрузий, непосредственно связанных с сложными комплексами гнейсо-гранитоидных формаций, — один из отстающих участков петрографических исследований в Советском Союзе. Дальнейшее углубление этого раздела петрологии необходимо для разработки общей проблемы происхождения гранитной магмы, а также условий ультраметаморфизма и палингенеза.

Геологическое картирование последнего времени все с большей ясностью указывает на значительную роль в строении многих поясов складчатости вулканических формаций кислого состава. Особенное значение имеют андезит-липаритовая и дацит-липаритовая формации, сопряженные в тектоно-магматическом развитеи складчатых систем с гранодиорит-плагиогранитной и собственно гранитной формациями.

Основные и ультраосновные породы (базиты и ультрабазиты). Породы основного и ультраосновного составов широко представлены в эффузивной и субвулканической группах формаций, менее широко — в группе интрузивных формаций. В группе метаморфических пород они также представлены довольно широко, в особенности среди пород глубинных фаций — амфиболитовой, эклогитовой и др.

Изучение базитов и ультрабазитов как геологических образований должно проводиться в направлении уточнения их существующего формационного деления. К настоящему времени критерии для наиболее рационального деления данных пород на отдельные формации и комплексы еще недостаточно разработаны, в особенности для формации смешанного состава с одновременным участием пород и другого состава — например сиенитов, гранитов, диоритов, щелочных сиенитов и пр. Много спорного, в частности, остается в принципах деления на формации и комп-

лексы пород Сибирской трапповой провинции, для которой применяются различные схемы. Другой важной задачей изучения интрузивной фации базитов является выделение интрузий различных структурных типов (в основном среди дифференцированных и рудоносных интрузий), выявление различий и сходства в строении интрузий платформенных и складчатых зон земной коры.

Следующее направление — петрографическое — тесно связано с геологическим. Большинство базитовых и ультрабазитовых интрузивов в нашей стране изучено еще недостаточно в чисто петрографическом отношении. Более детальное изучение слагающих их пород поможет в решении вопроса о механизме внедрения интрузивных тел, о последовательности внедрения и кристаллизации отдельных частей интрузивов, о возрастных соотношениях отдельных фаций. Необходимо продолжать изучение условий образования ритмической слоистости, характерной для большинства тел базитов, в том числе и рудоносных.

Решение намеченных выше вопросов неизбежно связано и с детальным изучением отдельных минералов базитов. До сих пор недостаточно изучен химический состав и недостаточно четко разработана номенклатура важнейших для данных пород породообразующих моноклиновых пироксенов. Мало изучены акцессорные минералы и их распространение в породах разных типов.

Не менее существенна задача геохимического исследования базитовых пород, которое должно идти в нескольких направлениях. На основе общих представлений о типах базальтовых магм, разработанных в петрографической литературе, следует провести типизацию магм отдельных провинций и комплексов с целью выделения магм нормальных толеитовых, щелочно-базальтовых субщелочных, известковистых и др. Такая типизация позволит полнее выявить петрохимические особенности отдельных формаций. Другое направление заключается в выявлении геохимической специфики отдельных провинций и формаций данного состава путем изучения распространения в них микроэлементов.

К числу актуальных вопросов относится также изучение условий образования пород основного и ультраосновного составов при метасоматических процессах и интродуцировании в твердом состоянии (так называемые протрузии) и изучение контактозных процессов в ореолах базитов и ультрабазитов.

Проблемы щелочных формаций. Гетерогенность является одной из самых важных особенностей петрографических формаций щелочного состава, которые связаны в пространстве и времени с магмами и магматическими комплексами ультрабазитового, габброндного и гранитондного происхождения; кроме того, в последние годы получены и непрерывно пополняются доказательства, свидетельствующие о метасоматическом генезисе многих щелочных пород. Это обстоятельство уже само по себе

определяет главную задачу петрографов в этой области, которая сводится к дальнейшему изучению геолого-структурных и хронологических отношений между щелочными сериями и их комагматами. С этой же задачей связана необходимость выявления относительной роли магматических и метасоматических процессов в генезисе щелочных пород, участвующих в ассоциациях с габброидами (особенно на примере сложных интрузивных комплексов Кузнецкого Алатау, Тувы и т. д.), ультрабазитами (Кольский полуостров, Сибирская платформа и т. д.) и гранитоидами (Алае-Туркестанский хребет, Саяно-Байкальская область и т. д.).

К этим же проблемам геолого-генетического характера относятся и вопросы, связанные с уточнением состава главных типов формаций щелочных пород, сочетающихся с различными этапами развития поясов складчатости и платформы. Весьма важное значение имеет дальнейшее углубление наших знаний, касающихся структуры щелочных зональных плутонов, субвулканов и сложных интрузивно-эффузивных комплексов. Все эти исследования должны учитывать исключительную химическую активность щелочных расплавов и растворов, требующую особенно детализированных наблюдений над формами взаимодействия между щелочными интрузиями и вмещающими породами.

Весьма существенную роль в развитии петрографии щелочных формаций должны играть и теоретические работы обобщающего характера, посвященные выяснению физико-химической обстановки, в которой происходит кристаллизация щелочных магматических расплавов и порождаемых ими постмагматических щелочных растворов в условиях различной глубинности вмещающей среды и меняющихся отношений между натрием и калием.

Проблемы метаморфических формаций в докембрийских комплексах. Закономерности развития и петрографические особенности магматических и метаморфических комплексов в ядрах древнейших поясов складчатости и на территории платформ представляют особенно много неясного и требуют дальнейших целеустремленных исследований. В их основе лежит направленное геологическое и петрологическое изучение процессов ультраметаморфизма (анатексис, щелочной и кварцевый метасоматоз — гранитизация, метаморфическая дифференциация и т. д.) и их продуктов (гранитоиды, мигматиты разных генетических типов и т. д.) в разных условиях формирования и в связи с разными фациями полиметаморфизма. Важное значение имеет исследование генетических и хронологических связей этих процессов с рудообразованием. Задачи преимущественно полевого характера должны сочетаться с всесторонней разработкой теоретических основ учения о процессах ультраметаморфизма и контролирующим экспериментальным физико-химическим моделированием этих процессов. Должны быть выработаны

новые приемы и методы исследования для выяснения относительной роли различных факторов ультраметаморфизма и величины их абсолютных значений — давления на твердые, жидкие и газобразные фазы, критических температур, химических потенциалов компонентов и т. д.

Весьма важное значение имеет разработка геологических и петрографических критериев для практического установления первоначальной природы и различий между докембрийскими метаморфическими породами вулканогенного происхождения. Одной из сторон этой проблемы является вопрос о происхождении древнейших амфиболитов, лептитов, таконитов, гранулитов и других метаморфитов, не сохранивших реликтовых признаков первичных текстуры и структуры.

Необходимо дальнейшее углубленное изучение и общих особенностей многообразно развивающихся процессов регионального метаморфизма. Прежде всего требуют уточнения вопросы о месте и времени образования метаморфических формаций в развитии древнейших поясов складчатости и платформ. Столь же важно и продолжение всесторонних исследований химизма и устойчивости главнейших породообразующих минералов в различных условиях глубинности и физико-химической обстановки регионального метаморфизма. Следует также усовершенствовать методику полевого и лабораторного исследования процессов полиметаморфизма древнейших кристаллических комплексов. Прямая цель этих исследований — выяснение особенностей минералообразования и устойчивости различных минералов в обстановке неоднократной смены явлений прогрессивного и регрессивного метаморфизма и в связи с контактными воздействиями молодых интрузий.

К этой серии вопросов примыкает также проблема геолого-петрографического контроля над определениями абсолютного возраста полиметаморфических комплексов, а также дальнейшее изучение применимости уже известных и разработка новых методов определения абсолютной геохронологии. Все большее значение для работ среди докембрийских комплексов приобретает выявление критериев, позволяющих опознавать при геологическом картировании «омоложенные» кристаллические породы древнейшего происхождения. В этой задаче существенное значение имеет определение термодинамических условий миграции продуктов радиоактивного распада (аргона, стронция, свинца и т. д.) в различных породах и в связи с геологическими процессами различного типа.

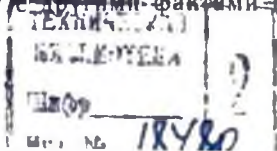
Дальнейшая разработка теории регионального метаморфизма имеет громадное значение для воссоздания ранних этапов геологической истории Земли и для выяснения термодинамической и физико-химической обстановки в глубинных зонах земной коры.

О металлогенической специализации магматических комплексов. В работах М. Г. Руб, И. Е. Сморчкова, В. С. Коптева-Дворникова и других авторов имеется большой фактический материал по детальному изучению вещественного состава горных пород, который свидетельствует о существовании геохимических различий в составе пород как гранитной, так и основной и щелочной магм разных регионов и разных возрастов. Указанные различия для гранитной магмы объясняются обычно особенностями состава субстрата, в котором происходило зарождение магматических очагов. Кроме того, предполагается, что эти различия обусловлены также количеством и составом газовой фазы, влияющей на ход кристаллизации магматического расплава и способствующей накоплению рудных элементов в остаточном магматическом расплаве.

Проведенное в последние годы изучение вещественного состава эффузивов подтверждает металлогеническую специализацию отдельных магматических комплексов. Некоторые факты, в частности наличие в стекловатых лавах крупных интрателлурических кристаллов ортита и чевкинита, свидетельствуют о первичной специфике таких магм. Об этом свидетельствует также повышенное содержание рудных элементов и летучих компонентов в породообразующих и акцессорных минералах магматических пород, слагающих определенные комплексы.

Изучение распределения содержания редкоземельных элементов, фтора, бора и олова в породообразующих и акцессорных минералах различных регионов СССР показало, что акцессорные минералы являются главными концентраторами присутствующих в магме рудных элементов и летучих компонентов и одним из индикаторов металлогенической специализации магматических комплексов. Состав акцессорных минералов и содержание в них тех или иных элементов-примесей отражает геохимические особенности кристаллизующейся магмы. Другим индикатором металлогенической специализации магматических комплексов являются обычно цветные минералы, в частности биотит. Состав и количество акцессорных элементов в этих минералах позволяют судить о характере и масштабах металлогенической специализации. Вопрос о том, что является решающим для образования рудных месторождений — повышенное содержание полезного компонента в магматическом расплаве, благоприятные физико-химические условия формирования рудоносных магматических комплексов или особенности развития сопровождающих их постмагматических процессов, должен решаться для каждого конкретного случая.

Изучение оптических свойств, температуры образования и состава «сквозных» акцессорных минералов, присутствующих в магматических породах и сопутствующих им постмагматическим образованиям, позволяет наряду с другими фактами говорить о



характере связи оруденения с магматическими комплексами, а также судить о температуре и характере постмагматических растворов.

Исследования по металлогенической специализации магматических комплексов имеют не только теоретическое, но и практическое значение, так как на их основе могут быть разработаны петрогеохимические критерии, необходимые для научно обоснованных поисков эндогенных месторождений.

О СТРОЕНИИ И СОСТАВЕ ЗЕМНОЙ КОРЫ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ ПЕТРОГРАФИИ И ГЕОФИЗИКИ

Комплексные исследования, проведенные петрографами ИГЕМ (Г. Д. Афанасьев, Б. В. Залесский, Б. П. Беликов и др.) совместно с учеными Института физики Земли им. О. Ю. Шмидта (М. П. Воларович, Е. И. Баюк и др.) по изучению физических свойств и петрографии горных пород Кавказа, Балтийского щита, а также Индии и Цейлона (Афанасьев и др., 1965), скоррелированные с данными глубинного сейсмического зондирования и гравиметрии, позволили выдвинуть Г. Д. Афанасьеву новую концепцию о типах земной коры и о соотношениях ее с так называемой мантией (Афанасьев, 1960). В кратком виде эта концепция может быть изложена следующим образом.

В настоящее время поверхность Мохоровичича считается границей, отделяющей земную кору от верхней мантии, что приводит к необходимости выделять два типа земной коры — континентальный (мощностью 35—60 км) и океанический (мощностью 5—6 км).

Все исследователи признают, что давления и температуры в основании обоих типов коры различны. Для основания континентальной коры давление 10—15 кбар и температура 600—700°; для основания океанической коры давление не более 2 кбар и температура 150—200°. Выделение двух типов коры, однако, не ведет за собой выделения и двух типов мантии, хотя различные *РТ* условия для раздела Мохоровичича континентов и океанов требуют этого.

Отмечена корреляционная зависимость между глубиной бассейна, появлением раздела Мохоровичича со скоростью продольных сейсмических волн V_p 8 км/сек и мощностью коры так называемого океанического типа.

М. Юниг и Ф. Пресс (1957) 10 лет назад отмечали, что «во всех без исключения случаях установлено, что на больших площадях, занятых водным слоем тоньше 1000 фатомов (1820 м), кора обладает типично континентальным характером, а при мощности водного слоя свыше 2000 фатомов (3640 м) имеет типично океанский характер».

В последних работах (Удинцев, Чернышева, 1965; Tryggvason, Eysteinn, 1961) участки океанического дна или срединных океанических хребтов, характеризующихся скоростями продольных волн (V_p) порядка 7,3 и даже 7,2 км/сек, интерпретируются как выходы верхней мантии. Однако по работам Метьюз (Matthews, 1962), Г. Б. Удинцева (1965) видно, что в районе подводного Карлсбергского хребта (Индийский океан) под водой обнаружена серия эффузивов, интрузивов (спилиты, полосчатые габброиды, серпентиниты), типичная для древних и молодых складчатых систем всех континентов. С таким же успехом за мантийные выходы можно принимать все разновозрастные серпентинитовые массивы и офиолитовые серии горноскладчатых областей. Такая постановка вопроса не исключена, но тогда строение земной коры и верхней мантии как в области океанов, так и в области континентов будет отвечать единой модели.

Примерно та же ассоциация заленокаменных пород и ультрабазитов выходит и в пределах Срединно-Атлантического хребта (Melson a. o., 1956).

Расположенные на экваторе о-ва Св. Павла сложены милонитизированными перидотитами (Tilley, 1947).

В Срединно-Атлантическом хребте мощность слоя, принимаемого за земную кору, особенно уменьшается и соответственно поднимается поверхность Мохоровичича на профилях в районе о-вов Св. Павла, с выходами над поверхностью дна океана перидотитов по Триггвасону (Tryggvason, Eysteinn, 1961). Структура Срединно-Атлантического хребта характеризуется поверхностным слоем (вулканические выбросы); ниже идет мощный слой со скоростями около 7,4 км/сек с нижней границей на глубине около 140 км, где скорость V_p достигает 8,2 км/сек. Все это свидетельствует о том, что субстрат дна Атлантического океана сложен метаморфическими породами, прорванными по определенным структурным направлениям интрузиями габброидов и ультрабазитов, часто серпентинизированных, а также молодыми базальтами.

В статье (Афанасьев, 1960) автором излагались существовавшие представления о структуре дна Красного, Японского и Берингова морей, сводившиеся к гипотезе об исчезновении под ними сialического слоя за короткое геологическое время.

Этот вывод был основан на интерпретации гравиметрических данных (редукция Буге), из которых вытекало, что мощность сialического слоя во впадине Красного моря, образовавшегося в молодом грабене древней платформы, близка к океанической. Применение поправки Буге к измерениям силы тяжести на море приводит к дискуссионному выводу о том, что все океанические и морские впадины как бы обладают избытком массы. Однако кривые аномалий силы тяжести для участков суши с незначительными превышениями или для участков моря с небольшими

глубинами (до 100 м), вычисленные в редукции Буге и Фая, практически идентичны.

Показано, что величина аномалий силы тяжести на море, вычисленных в редукции Буге, так же, как и глубина залегания Мохо под океаном, зависит от глубины моря (Афанасьев, 1960, 1962, 1966 и 1967).

Накопленные за последнее пятилетие экспериментальные данные по упругим свойствам горных пород (Берч, 1967, Воларович, 1960, и др.) свидетельствуют о громадном влиянии давления на изменение физических параметров горных пород.

Эксперименты Берча (1967) и М. П. Воларовича с соавторами (1960, 1961) показывают, что при высоких (до 10 000 кг) давлениях близкими значениями скоростей ($V_p = 7,57-8,1$ км/сек) характеризуются наряду с дунитами и такие широко распространенные метаморфические породы, как эпидотовые и гранатовые амфиболиты. Даже филлиты в условиях сжатия до 4000 кг/см² показывали скорость V_p , превышающую 7 км/сек.

Исследование упругих свойств монокристаллов минералов (М. П. Воларович, Г. Д. Афанасьев, И. С. Томашевская, Н. Е. Галдин) показало, что в К—Na полевых шпатах скорости в некоторых направлениях превышают скорости в дунитах.

Эксперименты убедительно показывают, что во многих природных материалах (обычно связанных с корой гранитного состава), находящихся в напряженном состоянии, скорости продольных волн V_p могут приобретать значения, характерные для основных и ультрабазитовых пород.

В породах или минералах, находящихся в напряженном состоянии, закрываются трещинки, сближаются контакты между зернами; скорости упругих волн в них повышаются на 10—30% уже при давлении 500 кг/см². Отсюда следует, что скорости V_p 8,0 (8,1—7,8) км/сек, характерные для верхов так называемой мантии, могут обуславливаться не крайне редкими в геологических разрезах эклогитами или перидотитами, а большой группой разнообразных метаморфических пород.

Кажущаяся специфика океанического вулканизма указывалась из сопоставления вулканизма океанов и континентов вообще без учета его возрастного положения.

Автором ранее (Афанасьев, 1960) было показано, что нет принципиальной разницы между петрографическими типами вулканических пород океанов и континентов, если сравнивать аххисинхронные вулканические серии.

Анализ значительного накопленного геохимического материала, в частности по распространению Sr^{87} в горных породах, приводит к интересным выводам. Считалось, что большинство базальтов в океанических районах образовано из подсиалических региональных источников верхней мантии с минимальной contamination за счет материала коры. Эта концепция допускала

возможность обнаружения пород, возникших из магмы, генерированной из первозданной мантии, по составу приближающейся к метеоритному веществу. Однако фактические материалы по распределению Sr^{87} в породах показывают отсутствие зависимости распределения радиогенного стронция от петрографического типа магматических образований или от их геологического возраста.

Считалось, да и сейчас многими считается, что скорость $V_p = 8,1\text{--}8,2$ км/сек характерна для границы Мохоровичича, и это дает основание для отождествления вещества так называемой мантии с горными породами, показавшими при экспериментах близкие скорости.

Однако скорости продольных волн верхов мантии во многих участках океанов не превышают 7,8 км/сек, а многим метаморфическим образованиям и даже минералам свойственны скорости V_p , превышающие 8,0 км/сек. Это дает право не считать доказанным, что вещество под Мохо тождественно по составу известным нам перидотитам или эклогитам.

Наши выводы о природе раздела Мохоровичича в определенной степени подтверждаются экспериментами Рингвуд и Грина (Ringwood, Green, 1966), проводивших экспериментальное изучение перехода габбро — эклогит. Учитывая результаты экспериментов и значения физических свойств (V_p и δ) габбро и эклогитов, эти авторы считают, что гипотеза, согласно которой раздел Мохоровичича обусловлен превращениями изохимических габбро и эклогитов, для континентальной коры должна быть отвергнута: такому переходу не может отвечать и подокеаническая поверхность Мохоровичича.

На наш взгляд, при выяснении природы раздела Мохоровичича в первую очередь должны быть учтены изменения физикомеханических свойств горных пород, длительно находящихся в напряженном состоянии, в условиях, отвечающих параметрам PT поверхности Мохоровичича. Как автором было показано в работах 1960—1966 гг., противоречия, связанные с выделением двух типов коры, отделяемых от мантии поверхностью Мохоровичича, могут быть сняты при условии, что земная кора едина по составу и мощности для всей Земли. Верхняя твердая оболочка Земли — земная кора — представляет собой, несмотря на мозаичность своего состава, единую упругую среду, которая в глубоководной части океанов испытывает давление, в шестьсот раз превышающее давление, испытываемое земной корой (той же упругой системой) на континентах.

Совокупность факторов позволяет предполагать, что сиалическая оболочка Земли простирается до глубины свыше 100 км. Появление раздела Мохоровичича на разной глубине обусловлено приложением различных нагрузок (для континента и океана) к одной и той же по упругим свойствам системе. Представ-

ление о земной коре как об одноступенчатой оболочке Земли согласуется с особенностями морфологии поверхности Земли и объясняет эпейрогенические колебания отдельных участков земной коры в связи с изостатическим выравниванием.

ОСНОВНЫЕ ИТОГИ И ЗАДАЧИ ПЕТРОГРАФО-РАДИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В 1955 г. при Отделе общей петрографии ИГЕМ была организована Лаборатория абсолютного возраста, которую возглавил талантливый радиолог И. Г. Гурвич. Его преждевременная кончина, к сожалению, затормозила развитие исследований. С 1958 г. Лабораторию абсолютного возраста при Отделе общей петрографии возглавил Л. Л. Шанин. В лаборатории были проведены измерения возраста аргоновым методом многих серий пород, характеризующих различные горнорудные районы страны. Начаты были также экспериментальные исследования возможности наличия избыточного аргона в измененных слюдах. При этом была показана необходимость тренировки образцов перед плавкой в условиях вакуума при температуре по крайней мере 200° С. В лаборатории были проведены определения реперных проб для некоторых рубежей Советской геохронологической шкалы 1960 и 1964 гг. В работе Г. Д. Афанасьева и И. В. Борисевич показано contamination происхождение радиогенного аргона в базитовых и ультрабазитовых породах Мончегорского плутона. Эти исследования помогли правильнее интерпретировать высокие Ar/K отношения, наблюдающиеся в этих породах, так как вычисленный по ним возраст давал цифры, превышающие 10 млрд. лет.

Определения абсолютного возраста в силу сложности геологического развития объектов исследования горных пород представляют в каждом конкретном случае исследовательскую работу, проводимую совместно радиологом и петрографом. Чисто определительская деятельность лабораторий без учета особенностей минералов, история развития той или иной породы может привести к накоплению противоречивых цифр, что может дискредитировать сами методы абсолютного датирования.

Применение абсолютного датирования к горным породам Крымско-Кавказской области позволило внести серьезные коррективы в существующие геологические схемы развития этого региона. Выяснилось, во-первых, что в основании Кавказской геосинклинали в пределах срединного массива района г. Константины развита докембрийская серия пород с возрастом 1100—1300 млн. лет. Петрологически она сходна с криворожской серией. Отсюда следует важный вывод о том, что в верхнем протерозое докембрийская платформа, сложенная глубоко метаморфизованными кристаллическими сланцами и гнейсами, в пределах Крымско-Кавказско-Карпатской области была вновь

вовлечена в геосинклинальный тип развития земной коры. Длительное развитие Кавказской геосинклинали, видимо от верхнего докембрия почти до плиоцена, как выяснилось, в значительной мере благодаря применению абсолютного датирования и структурно-формационного анализа этой складчатой области сопровождалось неоднократным возобновлением прогибов, последовательно смещавшихся в южном направлении.

Магматизм, развивавшийся в этой сложной структурной области, представлен сериями гранитов, габброндно-плагиогранитных ассоциаций, формаций субщелочных габброндов. Последовательность развития магматических формаций в структурно-формационных зонах Большого Кавказа показана в работе коллектива авторов ИГЕМ и Академии наук Азербайджана. Применение методики абсолютного датирования при петрологическом изучении развития магматизма Большого Кавказа оказало весьма существенную помощь при корреляции магматических формаций его различных структурно-формационных зон.

На основе деятельности всех геохронологических лабораторий Советского Союза Г. Д. Афанасьев (ИГЕМ) и М. М. Рубинштейн (ИГ Грузинской АН) подготовили шкалу фанерозойского времени (вариант 1960 г. и уточненный вариант 1964 г.), утвержденную Комиссией по определению абсолютного возраста (Афанасьев, 1964). Советская геохронологическая шкала, шкалы, опубликованные А. Холмсом и Л. Калпом, а также шкала, предложенная на Симпозиуме в Англии в 1964 г., мало различаются между собой. Материалы, положенные в основу уже опубликованных шкал, позволяют высказать важное заключение о планетарности многих геологических событий. В частности, этапы крупного гранитообразования и метаморфизма датируются одними и теми же значениями абсолютного возраста. Таково, например, образование гранитов в конце верхней юры на границе с мелом в связи с новокиммерийской фазой тектогенеза. Эти граниты во всем мире имеют возраст по биотиту 135—140 млн. лет.

Геохронологические шкалы, по данным для магматических пород, уже возможностью своего создания показывают планетарность главных этапов развития магматизма в геологической истории Земли.

Имеет смысл привести некоторые новые факты из большого количества накопленных данных о планетарности близких по времени однотипных проявлений магматизма.

В пределах Кольского полуострова и Северной Карелии выявлены области интенсивного вулканизма щелочного характера. По данным А. С. Попова (1967), интрузиям щелочных пород Контозера и Ловозерского массива сопутствуют эффузивно-туфогенные образования, по составу отвечающие пикритам, кимберлитам, авгититам, лимбургитам, мелилит-нефелиновым и нефелиновым базальтам. По радиологическим данным их возраст

426—330 млн. лет, т. е. отвечает среднему палеозою — от нижнего девона до нижнего карбона.

Среднедевонские щелочные эффузивы (нефелиновые базальты, трахитовидные фонолиты и др.) дофаменского возраста (по данным К-Аг метода, 350—360 млн. лет) были описаны Г. Д. Афанасьевым, В. И. Гоньшаковой и В. П. Корзуном (1965) из кернов скважин Припятского прогиба Русской платформы. По данным В. И. Лебединского, максимум вулканической деятельности в пределах Донецкого и Припятского прогибов падает на конец среднего девона и начало позднего девона. При этом В. И. Лебединский в сущности поддерживает высказанную в 1965 г. Г. Д. Афанасьевым, В. И. Гоньшаковой и В. П. Корзуном точку зрения о том, что девонский вулканизм Припятского прогиба представлен преимущественно не породами спилит-кератофировой формации, а породами трахибазальтового характера. В той же работе Г. Д. Афанасьева отмечено петрографическое сходство и синхронность базальтоидов Припятского прогиба Русской платформы с доверхнедевонскими субщелочными базальтоидами Бескесо-Марухской зоны Северо-Кавказской складчатой области.

Следует также сказать, что меловая провинция щелочных базальтоидов (трахибазальты, трахидолериты, монцититы и др.) Малой Курильской гряды залегает в виде силлов в Малокурильской свите верхнего мела (Казаков и др., 1967). Эта ассоциация пород близка по составу, по времени внедрения и по положению в ходе развития мезозойского магматизма к субщелочным базальтоидам Кавказа, имеющим возраст 110—115 млн. лет.

Корреляцию данных абсолютного датирования осложняют метаморфические процессы локального значения, нарушающие равновесность отношений материнского и дочернего элементов.

Осложняющим обстоятельством для сопоставимости геохронологических данных является применение в разных лабораториях мира различных значений констант распада: λ_K , λ_{Rb} для К-Аг метода и λ_{Rb}^{87} для Rb-Sr метода.

Кроме значений распада для U и Th, константы других элементов (K^{40} , Rb^{87}) до сих пор не определены с достаточной убедительной для всех исследователей точностью.

Рассмотрение опубликованных данных показывает, что уран-свинцовые цифры, наиболее определенные с точки зрения констант распада, и надежные геохронологически, в большинстве случаев гораздо ближе к значениям возраста, определенным по К-Аг методом, рассчитанным по константам $\lambda = 0,557 \cdot 10^{-10}$ год⁻¹. Точно так же к цифрам, полученным U-Pb и К-Аг методами при $\lambda_K = 0,557$, значительно ближе значения возраста, полученные Rb-Sr методом при $\lambda_{Rb}^{87} = 1,39$.

Исходя из сказанного, мы считаем, что абсолютное датирование крупных рубежей фанерозоя в основном правильно отраже-

но в советской геохронологической шкале 1964 г. (Г. Д. Афанасьев и др.). Однако дополнительных фактов требует решение вопроса о датировании рубежей между силуrom и девоном, девоном и карбоном, а также триасом и юрой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор состояния исследований по магматической геологии показывает определенные успехи в этой области благодаря углублению и расширению геолого-петрологических исследований и тесному единению их с исследованиями в области геофизики, радиогеологии, геохимии. Большие надежды в области познания природного вещества петрографы возлагают на физические методы изучения минералов и состоящих из них горных пород (электронография, инфракрасная спектроскопия, ядерный парамагнитный резонанс и др.).

Круг наших знаний по петрографии и минералогии формаций кристаллических пород сильно расширился, и это ставит новые задачи по пересмотру классификации горных пород, уточнению давно существующих понятий и терминов в петрографии.

Большое значение для успешного развития петрологии будет иметь усиление петрологических исследований лабораториями экспериментального характера, в которых могут быть поставлены исследования, непосредственно руководимые петрографами.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев Г. Д. О петрографической интерпретации геофизических данных о строении земной коры.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 7.
- Афанасьев Г. Д. Еще раз о строении земной коры по геофизическим данным с позиций петрографии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 10.
- Афанасьев Г. Д. Новые данные о соотношениях земной коры и верхней мантии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 11.
- Афанасьев Г. Д. Некоторые геологические и геофизические факты и их интерпретация в отношении состава и строения земной коры.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 5.
- Афанасьев Г. Д. и др. Уточненная геохронологическая шкала в абсолютном летоисчислении по данным лабораторий СССР на 1964 г., с учетом зарубежных данных.— Труды XII Сессии Комиссии по опр. абс. возраста геол. формаций. XXII междунар. конгресс. Докл. сов. геологов. Проблема III, 1964.
- Афанасьев Г. Д., Гоньшакова В. И., Корзун В. П. Об абсолютном возрасте некоторых верхнедевонских щелочных эффузивов юга Русской платформы и Северного Кавказа. Изд-во «Наука», 1965.
- Афанасьев Г. Д. и др. Физические свойства горных пород в структурно-формационных зонах Северного Кавказа и их значение для интерпретации геофизических данных.— Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 9.
- Берг Ф. Физика земной коры.— В сб. «Земная кора». ИЛ, 1967.
- Волярович М. П. Исследования физико-механических свойств горных пород при высоких давлениях.— Геол. и геофиз., 1961, № 4.

- Волярович М. П., Баяк Е. И. Влияние всестороннего давления до 4000 кг/см² на упругие свойства образцов горных пород.— Докл. АН СССР, 1960, 135, № 1.
- Казаков Э. И. и др. О щелочных породах островов Малой Курильской гряды — Докл. АН СССР, 1967, 173, № 4.
- Попов А. С. К вопросу о палеозойском вулканизме Кольского полуострова.— Докл. АН СССР, 1967, 174, № 1.
- Удинцев Г. Б., Чернышева В. И. Образцы пород верхней мантии из рифтовой зоны Индийского океана.— Докл. АН СССР, 1965, 165, № 5.
- Юнг М., Пресс Ф. Геофизические различия между континентами и океаническими бассейнами.— В сб. «Земная кора», ИЛ, 1957.
- Matthews D. H. Altered Lavas from the Floor of the eastern North Atlantic.— Nature, 1962, N 4826
- Melson W. G., Van Andel Tj. A., Siever R. Greenstones from the Central Valley of the Mid-Atlantic Ridge.— Nature, 1956, 209, N 5123.
- Ringwood A. E., Green D. H. An experimental investigation of the Gabbro-Eclogite transformation and some geophysical implications.— Petrol. Upper Mantle Dept. Geophys., Geochem. Austral. Nat. Univ. Publ., N 444, 1966.
- Simmons G. Velocity of Compressional Waves in various minerals of Pressures to 10 kilobars.— J. Geophys. Res., 1965, 46.
- Tilley C. E. The Dunite-Mylonites of St. Paul's Rocks (Atlantic).— Amer. J. Sci., 1957, 245, N 8
- Tryggvason, Eysteinn. Wave Velocity in the Upper Mantle below the Arctic-Atlantic Ocean and North-west Europa.— Ann. Geofis., 1961, 14, N 4.

ПРОБЛЕМА ОТНОШЕНИЙ МЕЖДУ ВУЛКАНИЗМОМ И ПЛУТОНИЗМОМ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ТЕКТОНО-МАГМАТИЧЕСКОГО ЦИКЛА

Е. К. УСТИЕВ

ВВЕДЕНИЕ

Прямая связь между тектоническими структурообразующими движениями и различными формами магматической деятельности установлена давно. Мы уже в состоянии наметить некоторые общие закономерности этой связи, суммированные в широко признанных на Западе работах Штилле (1964₂), а у нас — в работах Ю. А. Билибина (1955). Но формы связи между тектонической эволюцией различных геоструктур и ее магматическим выражением, как выявляется современными полевыми наблюдениями, оказываются более сложными и многообразными, чем сформулировано в упомянутых канонизированных обобщениях. Поэтому все чаще раздаются призывы к ревизии некоторых устоявшихся представлений (Кузнецов, 1964; Штрейс, 1967; Нагибина, 1968; и др.) и к созданию менее жестких схем, более отвечающих современному состоянию геологии и диалектической противоречивости природной картины. Сложность вопроса возрастает в связи с двойственной природой магматических явлений, вулканическая и плутоническая формы которых зависят и от особенностей тектонических процессов, и от стадии развития соответствующих геоструктур. Именно в этой области магматической геологии получены в последние десятилетия особенно интересные материалы; в их разработке велика роль советских геологов. Учение о магматических формациях, основы которого были заложены еще в прошлом веке одним из наиболее выдающихся русских петрографов — Ф. Ю. Левинсон-Лессингом (1888), а современное состояние обусловлено исследованиями Ю. А. Кузнецова (1964), Г. Д. Афанасьева (1960), М. А. Фаворской (1960₁, 1960₂), М. Б. Бородаевской (1955) и других, обобщает наши знания в этом вопросе. Специальному его рассмотрению были посвящены также многие работы автора (Устиев, 1949, 1959, 1963₁, 1963₃).

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОТНОШЕНИЙ МЕЖДУ ВУЛКАНИЧЕСКИМИ И ПЛУТОНИЧЕСКИМИ ПОРОДАМИ

В эволюции взглядов на геологические отношения между вулканическими и плутоническими формациями отчетливо различается несколько этапов, смена которых соответствует некоторым коренным переломам в истории петрографии.

Вплоть до первых десятилетий нашего века в петрографии и геологии господствовали представления о полном генетическом единстве эффузивной и интрузивной форм магматизма, благодаря которому вулканические явления рассматривались в качестве поверхностного выражения более или менее одновременно протекавших глубинных процессов, результатом которых являлось формирование петрографически эквивалентных лавам интрузий. Ведущие начало еще от основоположника магматической геологии Хеттона, подобные взгляды были закреплены и развиты знаменитыми петрографами немецкой школы Циркелем и Розенбушем. Последняя по времени четкая формулировка этой стройной концепции принадлежит представителю той же школы Зюсс (Süss, 1921—1924).

Первая трещина в таких представлениях была связана с несомненными доказательствами немагматического происхождения некоторых гранитов. Обнаруженные в глубинных структурах платформенного типа подобные граниты, как показали тщательно проведенные исследования, были явно связаны с метасоматической переработкой пород самого разнообразного происхождения и состава.

Новое направление петрографии, развитие которого особенно обязано работам Вегмана, Рейнольдс и Баклунда за рубежом и Н. Г. Судовикова в Советском Союзе, поколебало представления о генетическом единстве гранитов и липаритов и породило сомнения в геологическом соответствии вообще всех петрографически эквивалентных эффузивных и интрузивных пород. Подобному выводу особенно способствовали дальнейшие успехи «ультраметаморфистов», обнаруживавших все новые примеры метасоматического происхождения не только гранитов, но также гранодиоритов, диоритов, сненитов, габбро и даже ультраосновных пород.

Новые взгляды на геологические отношения между вулканизмом и плутонизмом были сформулированы на этом этапе развития петрографии в широко известной работе Кеннеди и Андерсона (Kennedy, Anderson, 1938). Вулканические ассоциации магматических пород преимущественно базальтового состава с подчиненными им интрузиями противопоставлялись в их концепции плутоническим ассоциациям, характеризующимся преимущественно метасоматическими гранитоидными породами с подчиненными эффузивами. Вулканические ассоциации

связывались при этом с геоструктурами платформенного типа (кратогенами), а плутонические — с поясами складчатости (орогенами). Еще дальше по этому пути пошли А. А. Меняйлов (1962), наставлявший на метасоматическом происхождении столбчатых базальтов, и Н. С. Успенский (1952), искавший доказательств метасоматического происхождения гипербазитов.

Естественным результатом подобной эволюции взглядов явилось стремление к классификационному разделению петрографически эквивалентных эффузивных и интрузивных пород не только в геологическом, но и в петрографическом отношении. Даже петрографы умеренного крыла западноевропейских «метасоматистов» выдвигают (Рид, 1950) или поддерживают (Барт, 1956) идею о генетической автономности вулканических и плутонических формаций.

Хотя и не столь категорично, идею о геологической независимости интрузивного и эффузивного магматизма и о специфических особенностях соответствующих магм поддерживают и некоторые советские петрографы.

Этап в истории петрографии, названный Ф. Ю. Левинсон-Лессингом (1934, 1937, 1939) «кризисом магмы», продолжался всего несколько десятилетий. Быстрая эволюция теоретической петрографии, в большой мере обязанная совершенствованию методов регионального и крупномасштабного геологического картирования, поколебала установки обеих школ и выдвинула новые формы решения проблемы. Решающее значение в развитии новых представлений, отвечающих современному уровню науки, имели детальные исследования сложных петрографических формаций из комагматических серий вулканического и плутонического происхождения. В зарубежных странах большую роль сыграли работы Тирреля (Tyrril, 1955), Бэддингтона (Buddington, 1959) и Смита (Smith, 1960), а в Советском Союзе — М. А. Фаворской (1956 и др.), В. Н. Котляра (1960 и др.), М. Б. Бородаевской (1955) и Е. К. Устиева (1959, 1963). Нужно подчеркнуть, что именно в СССР соответствующий комплекс вопросов разработан с наибольшей теоретической полнотой и на наибольшем количестве примеров. Прошедшие специальные симпозиумы в Москве (1965 г.) и Алма-Ате (1966 г.) подытожили наши знания в этом вопросе и дали место для рассмотрения и анализа различных представлений.

Современное состояние проблемы вулканизма — плутонизма, особенно в Советском Союзе, обусловлено обильными фактическими данными, свидетельствующими о различии геологических отношений между вулканическими и плутоническими явлениями в различных геоструктурных условиях и на разных стадиях тектоно-магматического цикла. Сообразно с этим, если в одной геологической обстановке совершенно очевидна генетическая общность этих двух форм магматических прояв-

лений, то для других условий оказывается характерной их полная автономность. Естественно, что подобная особенность развития магматизма влечет за собой и соответствующее разделение магматических ассоциаций — вулканических в одних условиях, plutонических — в других, вулкано-плутонических — в третьих. Таким образом, на смену прежнему убеждению о повсеместном геологическом единстве вулканических и плутонических явлений (классическая петрография) или столь же повсеместной их независимости (петрография метасоматитов) пришла стадия синтетических представлений, преодолевших основанные на недостаточном полевом опыте ошибки исследователей предыдущего периода. Краткому обзору различных геологических условий, которые определяют различные формы магматических процессов, и роли советских ученых в выявлении соответствующих закономерностей посвящены следующие разделы.

ПРОБЛЕМЫ ВУЛКАНИЗМА-ПЛУТОНИЗМА НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ТЕКТОНО-МАГМАТИЧЕСКОГО ЦИКЛА В ПОДВИЖНЫХ ОБЛАСТЯХ

Наиболее благоприятные условия для анализа отношений между вулканизмом и плутонизмом наблюдаются в подвижных поясах Земли, геологическая эволюция которых сопровождается четкой сменой характерных для того или иного этапа структурных форм и типов сопутствующих им осадочных и магматических серий. Именно на этой основе было разработано учение о тектоно-магматических циклах, составляющее одно из важных достижений геологической мысли последних десятилетий, хотя стремление основоположников этого учения и особенно их последователей к чрезмерной детализации и упрощению выработанных канонов встречает сейчас справедливую критику. Но несмотря на то, что развитие каждой подвижной области или пояса всегда характеризуется определенным своеобразием, все же существуют некоторые общие особенности эволюции, свойственные всем подобным геоструктурам. К таким всеобщим или типовым элементам эволюции подвижных областей Земли можно отнести стадию развития геосинклинального прогиба, следующую за ней стадию общего геантиклинального поднятия, складкообразования и орогенеза и, наконец, хронологически значительно менее определенную, часто очень сложную для геологической расшифровки, но не менее важную для магматической истории, позднейшую стадию развития посторогенных структур.

В любом из геосинклинально-складчатых поясов наблюдаются специфические особенности, которые отличают развитие и сочетание структур и магматизма в каждой из стадий; но

общая направленность тектоно-магматических процессов при этом все же сохраняется, что делает возможным их сравнительное сопоставление.

Вулканизм и плутонизм — стадии формирования геосинклинальных прогибов

Один из надежно установленных геологических фактов — длительное, компенсируемое осадконакоплением и продолжающееся десятки миллионов лет, углубление геосинклинальных прогибов, которое является первой стадией геотектонического цикла и началом формирования будущего складчатого пояса. Образование подобных прогибов, причины которого еще недостаточно ясны, сопровождается геомеханическим растяжением и возникновением тектонических магмовыводящих разрывов. Весь этот комплекс взаимосвязанных геологических явлений хорошо и многократно доказан наблюдениями в древних геосинклинальных прогибах, на месте которых впоследствии образовались пояса складчатости, и не менее хорошо подтверждается той картиной, которая характеризует некоторые молодые — четвертичные и современные — прогибы геосинклинального или близкого к ним типа. Чередующиеся с осадочными отложениями подобных прогибов вулканические толщи и располагающиеся среди них интрузии не оставляют сомнений в том, что тектонические разрывы в прогибавшихся трогах достигали глубин возможного магнообразования. Кроме того, эти глубины были, по-видимому, в разных случаях различными. Именно этим обстоятельством можно объяснить появление в пределах одной и той же геосинклинальной области и в тот же отрезок геологического времени резко различных по своему составу изверженных пород (ультраосновных, основных и кислых) (Штрейс, 1967; Кягай, 1965; и др.).

Магматические комплексы стадии прогибания характеризуются в различных геосинклиналях различными особенностями состава и соотношений между вулканическими и плутоническими формациями. По укоренившимся в геологии представлениям начальным формам геосинклинального магматизма свойственно развитие преимущественно основных и отчасти кислых эффузивов, образующих так называемые спилит-диабазовые или спилит-кератофировые формации и в некоторых геосинклиналях сопровождающихся интрузиями ультраосновного состава (офиолитовые формации). Но действительные условия развития внутригеосинклинального магматизма, как показывают полевые исследования последнего времени, оказываются гораздо более многообразными.

Верхояно-Чукотская и Сихотэ-Алиньская геосинклинали

Начальная стадия (пермь — триас) развития магматизма в мезозойской Верхояно-Чукотской геосинклинали характеризуется распространением спилитизированных эффузивов преимущественно андезитового состава при подчиненном количестве базальтов и липаритов и при практическом отсутствии плутонических эквивалентов (Попов, 1945; Устиев, 1949; Спрингис, 1959; Устиев, Шаталов, 1960; и др.). Значительная роль андезитового вулканизма отличает и начальную стадию эволюции мезозойской Сихоте-Алиньской геосинклинали (Фаворская, 1956; Быковская, Ротман, 1964; Изох, 1965; и др.) так же, как и граничащего с нею Корейского мезозойского прогиба (Kobayashi, 1933).

Более поздняя стадия эволюции Верхояно-Чукотской геосинклинали характеризовалась резким усилением вулканизма при прогрессивном увеличении кислотности извергавшихся лав и туфов — от андезито-базальтов через андезиты до дацитов и липаритов (Устиев, 1949; Устиев, Шаталов, 1960; и др.). Очень важной особенностью этой стадии является сопряженность эффузивов с серией золотоносных «малых» интрузий (дайки, лакколиты, штоки, небольшие гипабиссальные плутоны), эквивалентность которых вулканитам подчеркивается геологической одновременностью развития (средняя — верхняя юра) и теми же рамками петрографического состава (Апельцин, 1957). Судя по смене подводных извержений наземными, вулканизм этой стадии сопровождал инверсию тектонических движений и образование ранних геоантиклинальных поднятий.

Алтайская геосинклиналь

В условиях Алтайского складчатого пояса также проявилась эволюция состава внутригеосинклинальных вулканических формаций с прогрессивным возрастанием кислотности и параллельным смещением соотношений между вулканической и плутонической фациями. Рифейско-нижнекембрийские отложения Горного Алтая характеризуются преимущественным развитием основных эффузивов (спилиты, диабазы) подводного происхождения. В нижнекембрийских вулканогенных толщах восточной части Горного Алтая наблюдается уже некоторая тенденция к повышению кислотности магматических расплавов, выражающаяся в увеличении роли андезитовой фации. Эффузивы обеих толщ сопровождаются сопутствующими дайками и спилитами диабазов, габбро-диабазов и диорито-диабазов (Кузнецов, 1937). Более молодая — девонская — вулканогенная формация Рудного и Западного Алтая (Нехорошев, 1958) отличается преимущественным развитием кислых эффузивов (кера-

тофиры, альбитофиры) при подчиненном количестве спилитов и диабазов.

Весьма существенную роль в составе девонской формации играют силловые и лакколитовые интрузии кислого (до гранит-порфирового) состава (Чернов, 1954).

Уральская геосинклиналь

На Урале — классической области развития геосинклинальной офиолитовой формации — стадия прогибания, охватывающая силур и начало девона, сопровождалась накоплением мощной толщи подводных эффузивов. На Среднем Урале ее нижняя часть составлена преимущественно основными (спилиты, диабазы) вулканитами с подчиненным значением средних (андезиты, дациты) и кислых (липариты, кератофиры, альбитофиры) фаций (Заварицкий, 1946). В верхней части толщи преобладают кислые лавы и туфы (частью игнимбриты), чередующиеся с горизонтами вулканических пород основного и кислого составов.

В некоторых случаях отмечается (Иванов, 1965; Червяковский, 1966; и др.) сочетание подводных и наземных серий, отражающее переход к геоантиклинальной стадии развития и к смене морских условий островными.

Непосредственно к западу от геосинклинальной осадочно-вулканогенной формации силура — девона располагается одна из наиболее известных в мировой литературе габбро-пироксенит-дунитовых формаций. Это громадный по протяжению (более 700 км) пояс интрузий с очень широким диапазоном состава. Относительно небольшие по размерам массивы дунитов сочетаются с более крупными интрузиями пироксенитов и с громадными плутонами пород габбрового семейства. Геологическое положение этого интрузивного пояса служит еще предметом дискуссий. В. М. Сергневский (Сергневский, 1958) считает его генетически эквивалентным поясу спилит-кератофировых эффузивов Урала; О. А. Воробьева (Воробьева и др., 1962) связывает его со стадией складкообразовательных движений, следовавшей за формированием зеленокаменной формации. С этой формацией сопряжены частью синхронные, частью прорывающие интрузии субвулканического и плутонически-гипабиссального характера. Состав интрузивных пород меняется от габбро-диабазов до плагιοгранитов (Бородаевская, 1966; Яковлев, Гончарова, 1966; и др.). Практическая важность этой ранней формации определяется связанными с ней медно-колчеданными месторождениями Урала (Гайское, Блявинское, Учалинское).

Столь же ясно выраженная зависимость от структурного развития прогиба характеризует юрский внутригеосинклинальный магматизм Центрального Кавказа (Левинсон-Лессинг, 1914; Белянкин, 1912; Белянкин, Петров, 1945; Лебедев, 1950; Дзюценидзе, 1948, 1960). Его ранняя стадия выражена обширными подводными излияниями спилитизированных лав, преимущественно базальтового и в меньшей мере андезитового составов (спилиты, диабазы, разнообразные порфириты), залегающих среди аргиллитов аспидных сланцев среднего лейаса. Типичная для подводных фаций вулканизма подушечная отдельность встречается не только у лав, но и у сопровождающих их силловых интрузий того же диабазового состава. Иногда среди сопутствующих интрузий гипабиссального типа наблюдаются небольшие массивы габбро и серпентинизированных перидотитов.

Более поздняя фаза вулканизма, связанная с верхнелейасовыми тектоническими движениями, отличается уже преимущественно кислым составом лав и туфов (кератофирры, альбитофирры и их туфы) и извержениями, происходившими как в подводных, так и особенно в прибрежно-наземных условиях. Из этого ясно, что и в Центральном Кавказе, подобно Среднему Уралу, начавшееся формирование геоантиклинальных поднятий сопровождалось образованием островного рельефа и сменой состава вулканитов. Этой стадии магматизма было свойственно и широкое развитие кислых гипабиссальных интрузий штокового, лакколитового, дайкового и жильного типов, распространенных в тех же структурах, что и эффузивы, и полностью повторивших их петрографические особенности.

Краткий обзор условий развития магматизма в различных по геоструктурному положению и возрасту геосинклинальных прогибах Дальнего Востока, Сибири, Урала и Кавказа поучителен в ряде отношений. Прежде всего он указывает на то, что ранние этапы тектоно-магматического цикла, связанные со стадией углубления геосинклинального трога, характеризуются гораздо более широким разнообразием состава изверженных пород, чем предполагалось (Билибин, Штилле, Тиррел и т. д.). В частности многие примеры свидетельствуют об относительно большей роли средней (андезитовой) магмы в формировании даже тех внутригеосинклинальных образований, которые являются классическим примером «офиолитовых» формаций (зеленокаменный пояс Урала). В некоторых геосинклинальных прогибах (мезозонды северо-западной части Тихоокеанского пояса) эта стадия тектоно-магматического цикла отличается уже преобладающей ролью средних магматических комплексов. Не

менее важное значение имеет общее для всех рассмотренных примеров возрастание количества кислых эффузивов к концу стадии прогибания и к смене ее режимом геосинклинальных поднятий. В некоторых поясах складчатости (Рудный Алтай, Кавказ) кислые эффузивы этой стадии господствуют безраздельно. Известны примеры дифференциального развития соответствующих вулканических серий — основных в зоне прогибания и более кислых в областях поднятий. В связи с последними наряду с эффузивами нередко появляются и эквивалентные им интрузивные образования. Таким образом, смена тектонического режима сопровождается во время формирования геосинклинального прогиба такой же сменой характера магматических явлений.

Приведенный обзор позволяет также видеть, что вулканизм на ранних стадиях геосинклинального прогибания является практически единственной формой магматических процессов. Небольшие сопутствующие эффузивам интрузии sillового, дайкового и лакколитового типов обычно отступают далеко на второй план и чаще всего относятся к образованиям субвулканического характера. Но значение плутонизма по мере эволюции геосинклинальных структур определенно усиливается.

К началу формирования геосинклинальных поднятий развитие кислого вулканизма сопровождается во всех рассмотренных поясах складчатости возрастанием относительной роли плутонических серий. Наряду с субвулканическими интрузиями появляются более или менее крупные массивы гипабиссально-го типа. Впрочем и на этом этапе тектоно-магматической эволюции вулканические явления все же еще доминируют над плутоническими, хотя намечается ясная тенденция к постепенной активизации интрузивных процессов и инверсии отношений между вулканизмом и плутонизмом.

Вулканизм и плутонизм складкообразовательной стадии

Замыкание геосинклинального бассейна во всех известных случаях начиналось с образования постепенно разраставшихся геосинклинальных структур и завершалось многофазными и длительно протекавшими, отчасти совпадающими, отчасти следующими за ними складкообразовательными и орогенными движениями. Эта стадия тектоно-магматического цикла характеризуется общим подъемом области бывшего прогиба, новой фазой активизации магматического процесса и постепенной консолидацией всего подвижного пояса. Анализ средней скорости поднятия поясов складчатости указывает на заметное увеличение градиента тектонических движений, характерное для этой стадии в такой же мере, как и для стадии начала геосинклинальных погружений (Ронов, 1961; Белоусов, 1966). Есте-

венным следствием является резкое возрастание роли тектонических разрывов, не только контролирующих условия распространения магматических формаций, но и являющихся магмообразующим фактором. Наметившаяся еще в геосинклинальном этапе связь относительно кислых проявлений магматизма со структурами геосинклинального типа находит в этой стадии общего подъема наиболее яркое выражение. Вместе с тем с особенной ясностью сказывается и тот сдвиг в отношении между вулканическими и плутоническими формами магматизма, о котором говорилось выше.

Верхояно-Чукотская складчатая область

В условиях Верхояно-Чукотской области стадия замыкания геосинклинального прогиба была связана с позднеюрскими тектоническими движениями, которые осушили почти всю территорию и сформировали на ее месте обширную горную область с несколькими остаточными пресноводными впадинами. Местом наибольшей активности тектонических движений являлась в это время западная граница Срединного Колымского массива, вдоль которой амплитуда погружения верхнеюрского трога была наибольшей, а теперь, соответственно, наметился пояс наибольших поднятий, сочетающихся с зоной крупных тектонических разрывов глубинного типа. Вдоль этой особенно подвижной и проницаемой для магматических расплавов и разрывов части складчатой области и был сформирован пояс колымских гранитных батолитов. Формирование этого пояса охватывает всю верхнюю юру и начало нижнего мела; он протягивается более чем на 1000 км и характеризуется многими гранитными массивами значительных размеров (до 1—2 тыс. км²), общее направление цепи которых согласуется с генеральным простиранием складчатости, в то время как структурное положение многих отдельных массивов является ясно дискордантным. Главная масса гранитондных интрузий колымского пояса внедрялась в верхнеюрское время и на границе юры и мела, т. е. частью одновременно со складкообразованием, частью непосредственно вслед за ним. Однако среди них обнаружены и более молодые граниты — вплоть до верхнемеловых.

Колымские «батолиты» составлены главным образом биотитовыми, иногда двуслюдяными гранитами с колеблющимися отношениями между калием и натрием и с почти повсеместной пересыщенностью глиноземом. Для ряда батолитов характерна многофазность формирования с последовательностью гранодиорит — гранит — аляскит. Их формирование обычно происходило на средних глубинах, хотя кое-где прорыв расплавов на поверхность сопровождался развитием субвулкани-

ческих фаций (Рудич, 1966). Следует подчеркнуть, что подобная сопряженность интрузивных и эффузивных явлений в пределах батолитового пояса относительно редка.

Гранитные массивы в большинстве случаев характеризуются четкими секущими контактами, указывающими на внедрение магматических расплавов по системам тектонических разрывов; но в наиболее крупных массивах, характеризующихся большой величиной эрозионного среза, наблюдаются широкие зоны гранитизации, в которых можно видеть согласную форму отношений между плутоном и вмещающей средой. Возможно, что на большой глубине роль явлений магматического замещения и метасоматизма возрастает.

Сихотэ-Алиньская складчатая область

В мезозондах Сихотэ-Алиньской складчатой области со стадией геоантиклинальных поднятий и складчатости также совпадают интрузии гранитоидного ряда. Ранние, локально развивавшиеся, геоантиклинальные поднятия мезозойского цикла дали в среднеюрское время и в начале верхней юры относительно немногочисленные интрузии гранитов в Нижне-Бикинском районе (средняя часть Сихотэ-Алиньских мезозонд). Сопоставимых с ними эффузивов здесь, по-видимому, нет.

Более поздняя — одна из сильнейших в истории развития Сихотэ-Алиньской области — складчатость охватила почти всю ее территорию в конце верхней юры и валанжина и сопровождалась внедрением ряда цепочек гранитных интрузий, протягивающихся в северо-восточном направлении согласно с простиранением главных складчатых структур. В южной части пояса в палеозойской структурной зоне Мяо-Чанского района верхнеюрские — нижнемеловые интрузии характеризуются преимущественно гранитным составом и сопровождаются оловорудными месторождениями. Некоторые из них обнаруживают ясную генетическую связь с распространенными там же эффузивами преимущественно липаритового состава (Руб. и др., 1964).

Севернее, в районе интенсивных поднятий Северо-Сихотэ-Алиньской и Горинской структурно-формационных зон распространена очень сложная формация мезо-абиссальных интрузий, описанная Э. П. Изохом (1965, 1966) под названием хунгарийской серии. Ее ранняя фаза сопровождается небольшими интрузиями гипербазитов, за которыми следовали внедрения габбрового, диоритового, гранодиоритового и гранитного характера. В количественном отношении резко преобладают массивы гранитов, площадь которых нередко достигает 1000 км² (соотношение площадей, занятых гипербазитами, габбро и гранитами — 1:10:200). Интрузии хунгарийской формации протягиваются

более чем на 250 км в северо-восточном направлении непосредственно западнее Центрального Сихотэ-Алиньского структурного шва (крупнейший глубинный разлом, отделяющий западную половину Сихотэ-Алиньского складчатого пояса от восточной).

Хунгарийские интрузии метаморфизуют песчано-глинистые отложения верхнеюрского валанжинского возраста; но гальки пород этих интрузий содержатся в конгломератах с сеноман-туронской флорой. Доминирующие среди них граниты обычно представлены биотитовыми или двуслюдяными разностями со спорадически встречающимися глиноземистыми минералами (особенно кордиеритом и гранатом, реже андалузитом и силлиманитом). Существенное пересыщение глиноземом, судя по наблюдениям Э. П. Изоха, нельзя связывать с процессами локальной контаминации. Скорее, оно является следствием глубинной переработки глинистых геосинклинальных отложений гранитизирующими магматическими расплавами и растворами в соответствии с представлениями Д. С. Коржинского о магматическом замещении.

Вместе с гальками хунгарийских гранитов в конгломератах сеноман-туронской толщи обнаружены гальки основных и кислых эффузивов, коренные выходы которых в пределах этой структурно-формационной зоны неизвестны. По мнению Э. П. Изоха, эти гальки позволяют предполагать возможное развитие здесь комагматических интрузиям, но уничтоженных эрозией, вулканических тел. Совершенно очевидно, что этот вопрос, так же как и связанный с ним вопрос о возможных количественных соотношениях между плутонической и предполагаемой вулканической фациями, требуют дальнейших полевых исследований. Однако вряд ли можно сомневаться в решительном преобладании здесь собственно плутонического процесса.

Алтайская складчатая область

С периодом формирования Алтайского складчатого пояса также связаны проявления магматизма с различными соотношениями между вулканической и плутонической фациями. В районе Южного Алтая и Калбы, например, вслед за образованием нижнекарбоневой (турне) вулканогенной толщи преимущественно андезитового и в меньшей мере более кислого состава, произошло (в конце нижнего карбона — начале верхнего карбона) образование сложных по петрографическому составу интрузий так называемого Змеиногорского комплекса. Ю. А. Кузнецов (1937) связывает его с тем же магматическим очагом, который дал вулканы турнейской толщи. Последние имеют главным образом наземный, но отчасти и подводный характер со спилитовым типом изменения и шаровой отдельностью. Таким образом, связь этой стадии вулканизма с интенсив-

ными поднятиями и образованием островного рельефа сомнений не вызывает.

Следовавшие за вулканитами интрузии имеют послескладчатое происхождение и отличаются пестротой состава и высокой рудопроизводящей способностью. По данным П. Ф. Иванкина (1957) и В. П. Нехорошева (1958), интрузиям Зменногорского комплекса свойственны трещинные, штоковые и лакколлитовые формы. Их ранняя фаза представлена небольшими габбровыми массивами, которые сменяются интрузиями тоналитов и гранодиоритов. Наиболее крупные интрузии поздней фазы сложены адамеллитами и микроклиновыми графитами.

Количественные соотношения между эффузивной и интрузивной разностями в этой сложной ассоциации еще не ясны, однако значительная роль вулканических процессов в ее формировании очевидна. Вместе с тем, по мнению Ю. А. Кузнецова, интрузии Зменногорского комплекса и по своему геологическому положению, и по многим петрографическим особенностям близки к интрузиям батолитовой формации гранодиоритов.

Ясное смещение этих отношений в сторону плутонизма уже характерно для послескладчатых интрузий батолитового типа, распространенных в районе Центрального Алтая и Калбинского хребта. Громадный Калбинский батолит (350 км в длину, 20—40 км в ширину) залегает среди песчано-сланцевых отложений верхнего девона — нижнего карбона согласно с направлением главной складчатой структуры, но со многими ответвлениями дискордантного характера. Калбинский батолит, так же как и находящаяся на его продолжении Нарымская интрузия, состоит из биотитовых гранитов с подчиненными фациями гранодиоритового, кварц-сyenитового и кварц-диоритового составов. Широко развитая гранитизация пород кровли и их замещение магматическими компонентами без заметного нарушения особенностей залегания говорят об образовании гранитов на месте в результате магматизации вмещающей геосинклинальной толщи. Аналогичные условия залегания и генезиса характеризуют, по Ю. А. Кузнецову (1964), гранодиорит-тоналитовые батолиты Центрального и Горного Алтая. Во всех этих случаях никаких признаков связи с вулканическими процессами не наблюдается.

Уральский складчатый пояс

Уральский складчатый пояс является примером весьма сложных условий развития магматизма, связанных со специфическими чертами строения земной коры в его пределах. Как выяснено геофизическими исследованиями последнего времени, одной из важнейших структурных особенностей Урала является отсутствие синклинального слоя вдоль значительного по протяжению и площади Тагил-Магнитогорского прогиба. Эта особенность оп-

ределает весьма существенные различия между геологическим развитием и ходом магматической истории в области прогиба и на соседних с ним геоантиклинальных структурах с сиалитическим типом верхнего яруса. Естественно, что ко времени замыкания герцинской геосинклинальной системы и развития пояса складчатости различными оказываются и особенности магматизма разных структурно-фациальных зон.

По этой причине именно на Урале существует очень благоприятная ситуация для изучения генетических связей между различными магматическими комплексами и возможными родоначальными расплавами. Одним из важных достижений уральских геологов (Штейнберг, Фоминых, 1961₁, 1961₂; Штейнберг, 1963; и др.) в этой области является установление двух рядов дифференциации, базальтоидного и гранитоидного происхождения, прослеживаемых на многих конкретных формациях.

В условиях Магнитогорского прогиба развиваются магматические комплексы, источником которых являются основная и частью ультраосновная магмы. В нижнем карбоне ко времени активизации тектонических движений и оформления устойчивых поднятий в области Восточно-Уральского антиклинория здесь происходило усиление вулканической деятельности с ее локализацией в относительно узкой зоне. Формирование мощной вулканогенной толщи, преимущественно основной в начале и кислой в конце этапа, завершилось на границе нижнего и среднего карбона образованием весьма специфического и петрографически разнообразного «магнитогорского» интрузивного комплекса и связанного с ним оруденения (железо, титан, медь, ванадий и др.). Его наиболее ранние интрузии слагаются габбровыми породами, за которыми следовали внедрения кварцевых диоритов, гранодиоритов, снениито-диоритов, граносениитов, нормальных и лейкократовых гранитов. Тесная связь между вулканическими и плутоническими фациями этой стадии тектоно-магматического развития подчеркивается многими петрографами. Она выражается не только в пространственной близости, но и в общности петрографических и петрохимических особенностей эффузивов и интрузивов, позволившей Т. И. Фроловой (1966) объединить их в единую вулcano-плутоническую формацию. В ту же стадию тектонической истории, но в связи с глубинными тектоническими разрывами на границах прогиба, внедрялись гипербазитовые интрузии.

Восточнее Тагило-Магнитогорского погружения располагается широкая зона Восточно-Уральского антиклинория, для которого характерны развивавшиеся несколько позднее, в связи с тектоническими движениями верхнепалеозойского времени (граница верхнего карбона и перми), комплексы гранитоидных plutonov. Гранитоиды этой формации не имеют никакой связи с проявлениями сопутствующего кислого эффузивного магматизма.

ма либо обнаруживают (например, в районе Мугуджарских гор) редкие примеры вулканических эквивалентов.

Плутонизм этой стадии отличается крупными, вытянутыми согласно с главным направлением складчатости батолитовыми массивами гранодиоритового, гранитного и аляскитового составов. Ранняя, гранодиоритовая, фаза плутонов по времени внедрения, а местами и по площади распространения близка или даже совпадает с интрузиями магнитогорского комплекса, что позволяло некоторым геологам (Кузнецов, 1950; Сергиевский, 1958) рассматривать все интрузии габбровой и гранитной формации в качестве производных единого генетического ряда. Разница в геологическом положении и многие существенные петрографические особенности, например резко различный состав акцессорных минералов и элементов (Штейнберг, Фоминых, 1961₁, 1961₂), позволяют теперь различать на Урале гранитонды базальтоидного и гранитондного генезиса.

Таким образом, стадия тектонического преобразования Уральской геосинклинали в складчатую область, как и во всех рассмотренных выше примерах, характеризуется отчетливым возрастанием роли плутонических явлений вплоть до формирования герцинских батолитовых интрузий гранитондного типа, почти не сопровождающихся сопутствующим вулканизмом. Благодаря очень резким различиям в строении коры и геологической обстановки в различных структурных зонах здесь особенно ярко проявляется многообразие магматических формаций. В различных структурно-фациальных зонах образовались почти разновозрастные или разновозрастные, но различные по составу и типу магматические формации. Образовавшиеся в пределах одной тектоно-магматической стадии гипербазитовые габбро-гранитные и гранитно-батолитовые комплексы Тагило-Магнитогорского погружения и Восточно-Уральского антиклинория служат этому наглядным примером.

Кавказский складчатый пояс

В условиях молодой и слабо эродированной области, какой является Кавказ, разумеется, трудно ожидать столь наглядных примеров соотношения между вулканическими и плутоническими явлениями, какие можно было видеть в глубоко вскрытых системах более древней консолидации. Проявления интрузивного магматизма, связанные с альпийской складчатостью Кавказа, чаще всего наблюдаются в виде относительно небольших интрузивных массивов, представляющих собою иногда лишь апикальные выступы более глубоких плутонов. Естественно, что подобная геологическая ситуация благоприятствует обнаружению и картированию взаимосвязанных эффузивных и приповерхностных интрузивных серий; но лишь в особых случаях, в частности

в наиболее поднятых структурах геосинклинального типа, позволяет видеть плутоны, образовавшиеся на более глубоком уровне.

В пределах северо-западной части юрского эвгеосинклинального прогиба Большого Кавказа ранние бат-байосские орогенные движения сопровождались рядом геосинклинальных поднятий и внедрением сложно дифференцированных интрузий преимущественно гранодиоритового состава. Наибольшей известностью пользуются среди них интрузии в районе Дзирулы и Келасури с преимущественным развитием гранодиоритов, но с фазами габбрового, габбро-монцонитового, сиенита-диоритового, гранитного и гранит-порфирового составов. Г. М. Заридзе (1961) отмечает значительную роль метасоматических явлений в формировании гранитоидов. Площадь наибольшей из интрузий — Келасурской — не превышает 80 км². В районе Дзирульского массива гранитоиды этой фазы сопровождаются эффузивами дацитового и липаритового составов. Г. С. Дзоценидзе (1948) предполагает, что такие же эффузивы должны быть распространены в районе Келасури.

Плагногранитные интрузии этой же тектоно-магматической стадии развиты на северо-востоке Малого Кавказа в пределах Шамхорского антиклинория (Абдуллаев, 1961), где они также сопровождаются кислыми эффузивами.

Меловой магматизм проявился сравнительно слабо в пределах Большого Кавказа (Дзоценидзе, 1960), но был очень характерен для многих структурно-фациальных зон Малого Кавказа. Большое число неокимовых интрузий известно в его северо-восточной части. С областями геосинклинальных поднятий связаны обычно интрузии гранодиоритов и плагногранитов (Шамхорский, Мехманинский, Мровдагский антиклинории), а с зоной синклинорий (Дашкесанский синклинорий) — интрузии сложно дифференцированного типа с габбро-гранитными конечными фазами и средним кварц-диоритовым составом. Интрузии этой стадии уже не сопровождаются эффузивами, что дало повод к следующему замечанию недавно описавшего их Р. Н. Абдуллаева: «от низов средней юры к нижнему мелу роль эффузивного вулканизма заметно сокращается, а значение интрузивных процессов резко возрастает».

В палеогене особенно интенсивные магматические явления характеризовали территорию Малого Кавказа. В его западной части, в Аджаро-Триалетском хребте, Г. С. Дзоценидзе (1960) выделял предверхнеэоценовые интрузии сиенитов и сиенито-диоритов в толще комагматичных среднеэоценовых эффузивов андезитового и трахиандезитового составов. Еще более ясно выраженная щелочная тенденция отличает верхнеэоценовые интрузии сиенитов и габбро-сиенитов, которые, по-видимому, уже не сопровождаются эффузивными эквивалентами.

Восточнее, в Памбакском хребте, В. Н. Котляр (1945) изучал сложный магматический эоценовый комплекс, в котором формирование мощной толщи щелочных эффузивов и туфов завершилось образованием сильно дифференцированного комплекса. Наиболее ранними являются небольшие интрузии пироксенитов и габбро; позже сформировались крупные массивы гранодиорита и монзонита и затем — массивы граносенитов. Крайним выражением щелочного магматизма здесь служит Тежсарский кольцевой комплекс (Багдасарян, 1962), составленный главным образом нефелиновыми и псевдолейцитовыми сенитами, прорвавшими толщу щелочных трахитов, эпилейцитовых порфиров трахилипаритов и трахиандезитов с соответствующими туфами.

Еще более поздняя стадия развития складчатого пояса ознаменовалась далее к востоку (в Зангезуре) формированием крупных плутонов батолитового характера. Внедрившиеся в конце олигоцена — начале миоцена, эти плутоны не связаны с эффузивами и характеризуются последовательным внедрением пироксенитов, габбро, гранодиоритов и кварцевых монзонитов (главная фаза), гранитов, граносенитов и гранитондов щелочного типа. Не сочетаются с эффузивами и многочисленные небольшие верхнеэоценовые интрузии гипербазитового состава, образующие так называемый офиолитовый пояс Сомхетско-Ганджинской зоны.

Тектонические движения, связанные с замыканием геосинклинали Большого Кавказа, сопровождались в третичное время образованием пояса небольших интрузий анортоклазовых гранодиоритов и дацитов, диоритов и андезитов. Этот пояс, протянувшийся от верховьев р. Пшавской Арагвы на востоке до истоков р. Белой на западе, принадлежит к знаменитому в истории кавказской петрографии типу, который получил наименование неинтрузий (Д. С. Белянкин). Небольшие приповерхностные, частью прорвавшиеся наружу интрузии, по-видимому, формировались в течение длительного времени — от конца мезозоя до неогена; К. Н. Паффенгольц (1959) считает их так же, как и известные лакколиты граносенит-порфиров в районе Пятигорска, нижнемиоценовыми.

Итак, несмотря на упоминавшуюся неблагоприятную геологическую ситуацию в молодых складчатых структурах Кавказа, все же и здесь можно проследить более или менее ясную закономерность в соотношениях между вулканическими и плутоническими формами магматизма. Ранние стадии развития геантиклинальных поднятий и складчатости сопровождаются комагматическими сериями, в которых эффузивы предшествуют внедрению интрузий и количественно иногда преобладают над ними. На более поздней стадии эволюции начинают доминировать интрузивные формации, получающие преимущественное развитие в конце стадии геантиклинального поднятия. На тер-

ритории Большого и Малого Кавказа преобладание интрузивной фации сказывается в конце олигоцена — начале миоцена, т. е. к концу складкообразовательной стадии развития. Важно отметить, что в большинстве случаев заключительные фазы этой стадии сопровождаются появлением все более щелочных серий. Интрузивы гипербазитовой формации появляются на различных этапах геологического развития в зоне глубинных разломов.

Те же характерные особенности в соотношениях между вулканизмом и плутонизмом на складкообразовательной стадии эволюции ясно видны и в рассмотренных выше более древних системах складчатости, с той лишь разницей, что более глубокие эрозийные срезы позволяли наблюдать низкие уровни гранитоидных батолитовых плутонов с широко развитыми явлениями магматического замещения и гранитизации. В этом случае эффузивная деятельность полностью отсутствует, хотя иногда, обычно в структурных условиях прогибов, и наблюдались небольшие проявления сопутствующего вулканизма.

Вулканизм и плутонизм посторогенной стадии

Вслед за периодом складкообразовательных и орогенических движений, которые сами по себе могут охватывать чрезвычайно длительный промежуток времени, оставаясь в пределах некоторых четко очерченных геохронологических границ (от формирования первых геосинклинальных поднятий до окончательного замыкания геосинклинального прогиба и превращения его в горноскладчатую область), следует гораздо менее определенная стадия послеорогенного тектоно-магматического развития областей складчатости. Ее длительность в различных складчатых системах является различной, хотя характерные особенности магматической эволюции также подчинены некоторым закономерностям общего порядка. Послеорогенная стадия, которую Г. Штилле (1964) назвал квазикратонной, а Ю. М. Шейнман (1958, 1960) более удачно именует стадией завершенной складчатости, является тем звеном в цепи геологических событий и структур, которые соединяют развитие подвижных поясов Земли и платформ. Магматическая история отличается на этом этапе рядом особенностей, которые были уже давно подмечены геологами и охарактеризованы в схемах Г. Штилле и Ю. А. Билибина, хотя, естественно, и не с той полнотой, которую допускают накопившиеся с тех пор знания. Проблема отношений между вулканизмом и плутонизмом также находит в этом случае некоторые новые аспекты решений.

Как будет видно из дальнейшего, каждая из областей складчатости, характеризуясь определенной индивидуальностью в развитии посторогенного магматизма, дает основание и к некоторым выводам общего характера. К наиболее важному из них,

бесспорно, относится вывод о большом значении взаимосвязанных вулканических и плутонических серий, которые всегда сопровождают эту стадию тектоно-магматического цикла и образуют весьма специфические как в петрографическом, так и в металлогеническом отношении вулкано-плутонические формации и ассоциации (Устиев, 1949, 1959, 1963₁, 1963₂ и т. д.). Но в то время как в одних геологических условиях наблюдаются широко распространенные и типично выраженные примеры вулкано-плутонических союзов, в другой структурной обстановке могут развиваться интрузивные и эффузивные комплексы, не обладающие видимой связи друг с другом.

Верхояно-Чукотская складчатая область

Послескладчатая (и послебатолитовая) стадия развития Верхояно-Чукотского подвижного пояса характеризуется некоторыми взаимосвязанными проявлениями вулканизма и плутонизма. Очень интересным примером может служить одна из крупнейших в мире кольцевых структур в центральной части цепи Сарычева (Рудич, 1959). Ее формирование началось с образования относительно небольших тел верхнеюрских липаритов, за которым последовало внедрение громадной центральной субвулканической (частью прорвавшейся наружу) интрузии дацитов, окруженной затем двумя полукольцевыми дайками гранодиорит-порфиров. История этого комплекса завершалась образованием внешней кольцевой зоны (180×80 км) больших гранитоидных плутонов и сопровождающих их месторождений олова, вольфрама и золота. Вся эта структура связана с полосой протяженных разломов, которые под острым углом секут складчатую систему и прилегают к описанному в предыдущем разделе колымскому поясу гранитных батолитов. Судя по фаунистическим определениям и данным абсолютной геохронологии, формирование сарычевского комплекса приурочено к концу верхней юры и границе ее с нижним мелом, т. е. он относится к послескладчатым образованиям раннего периода. Важно отметить, что в общем составе комплекса интрузивные серии еще отчетливо доминируют над эффузивными.

Более поздний этап постороженного магматизма ознаменован развитием полей меловых (преимущественно верхнемеловых) эффузивов, сочетающихся с одновременными или несколько более молодыми гранитоидными массивами. Подобные эффузивно-интрузивные формации известны в Верхояно-Чукотской области в хребтах Полоусном и Улахан-Сис, в низовьях р. Колымы (Олейский наложенный прогиб), в бассейне Аноя и на Чукотке. Среди этих формаций отмечены как вулканы с вскрытыми эрозией корнями интрузивного залегания, так и прорвавшиеся на поверхность гранитоидные массивы, сопровождаемые

«шапкой» кислых эффузивов, туфов и игнимбритов (Гельман, 1963). Количественные соотношения между вулканическими и plutоническими фациями заметно смещаются в этих полях в сторону эффузивов, которые в ряде случаев заметно преобладают над интрузивами.

Охотско-Чукотский вулканический пояс

Хорошо изучен (Устнев, 1949, 1959, 1963₂ и т. д.; Сперанская, 1962, 1964; Белый, 1961; Белый, Тильман, 1966; и др.) посторогенный магматизм, который развивался на границе мезозойской (Верхояно-Чукотской) и кайнозойской (Корякско-Камчатской) складчатых областей. Это типичная краевая тектоно-магматическая структура, послужившая прототипом для выделения многих других аналогичных структур, играющая очень важную роль в геологическом строении восточной части Азиатского континента (Устнев, 1959; Ицксон, Красный, 1959; Нагибина, 1966; и др.). Магматические формации Охотско-Чукотского пояса, которые исследователи связывают с посторогенной фазой развития Верхояно-Чукотской складчатой области (Сперанская, 1964). Однако отчетливая структурная и хронологическая связь их с формированием кайнозойской геосинклинали, у края которой они развиваются (Устнев, 1949; Белый, Тильман, 1966), указывает на более сложную зависимость. В данном случае она определяется взаимодействием между поздними тектоническими движениями в области завершённой складчатости и ранним геантиклинальным структурообразованием в пределах формирующейся геосинклинали. Это новый, еще недостаточно учитываемый геологами, тип тектонических структур и связанных с ними магматических формаций.

Подобное «внегеосинклинальное» магнеообразование приводит к формированию магматических и, в частности, гранитоидных комплексов далеко за границами формирующихся геосинклиналей в поясах завершённой складчатости и на платформах. Примеры таких внегеосинклинальных гранитных плутонов описаны Л. И. Красным (1960), Ю. М. Шейнманом (1958), М. С. Нагибиной (1963) и т. д.

Развитие Охотско-Чукотского краевого пояса началось в раннемеловое время с формирования очень мощной континентальной вулканогенной толщи, в среднем андезитового состава, но содержащей весь ряд эффузивов от базальтов до липаритов. Геологические и петрографические особенности этой серии не оставляют сомнений в генетическом единстве всех ее членов. Далее, в связи с тектоническими движениями начала верхнего мела, которые охватили прилегающие части Корякско-Камчатской геосинклинали, в пределах краевого пояса произошло внедрение многочисленных многофазных интрузивов так называемых

мого охотского типа. Нередко характеризующиеся батолитовыми размерами, они составлены преимущественно гранодиоритами, но со всей гаммой пород габбро-гранитного ряда. Обе петрографические эквивалентные серии, несмотря на неодновременность образования, обнаруживают совершенно очевидные признаки комагматичности, подчеркиваемые единством структурно-фациальных условий развития, а также петрографическим, петрохимическим и металоогеническим родством. Специфической особенностью этой сложной вулканоплутонической ассоциации является в среднем несколько более кислый состав плутонической серии по сравнению с вулканической (Устиев, 1965). В количественном отношении вулканическая часть этой ассоциации приблизительно соответствует плутонической.

Верхнемеловая стадия развития характеризуется формированием следующей вулканоплутонической ассоциации, начавшейся с отложения мощной вулканогенной толщи преимущественно липаритового состава (но с полным рядом дифференциатов от андезитов и андезит-базальтов до щелочных липаритов), прорванной во время ларамийских тектонических движений комагматичными интрузиями, главным образом гранитного состава (вся серия охватывает ряд от монцонитов до щелочных гранитов). Плутонические и вулканические представители этих серий обнаруживают все признаки генетического единства, особенно ярко подчеркиваемые оловоносностью липаритовых и гранитных фаций. В количественных соотношениях между вулканиками и плутонитами этой ассоциации наблюдается заметный сдвиг в пользу первых (см. таблицу).

ОТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПЛОЩАДЬЮ, ЗАНЯТОЙ ЭФфуЗИВНЫМИ И ИНТРУЗИВНЫМИ СЕРИЯМИ НА ТЕРРИТОРИИ ОХОТСКО-ЧУКОТСКОГО КРАЕВОГО ПОЯСА
(Устиев, 1959)

	Нижнемеловая (андезит-гранодиоритовая) формация		Верхнемеловая (липарит-гранитная) формация		Третичная (базальтовая) формация	
	км ²	%	км ²	%	км ²	%
Эффузивы	45,417	50,99	72,224	85,65	55,778	99,95
Интрузивы	43,650	49,01	12,120	14,35	26	0,05
Сумма	89,067	100,00	84,344	100,00	55,804	100,00

Наиболее поздняя формация Охотско-Чукотского пояса представлена крупнейшими покровами палеогеновых толентовых базальтов, несомненно, являющихся типичным примером формации, называемой в схемах Г. Штилле, Ю. А. Билибина и Тиррелла «конечной».

Послебатолитовые вулканоплутонические ассоциации мелового цикла имеют много общего с так называемым субсеквент-

ным магматизмом Штилле с той, однако, разницей, что в них наряду с эффузивами не менее важную роль играют и интрузивы, притом в массивах батолитового типа.

Весьма поучителен анализ изменения количественных отношений между вулканическими и плутоническими фациями по мере эволюции тектоно-магматических явлений. Приведенная таблица иллюстрирует быстро возрастающую роль вулканизма в общем развитии магматизма этой стадии. Несмотря на невозможность введения поправки, которая учитывала бы влияние эрозии, общая тенденция сомнений не вызывает.

Сихотэ-Алиньская складчатая область

Здесь во многом повторяются те же особенности развития поздних этапов магматической истории, что и в Верхояно-Чукотской области. В центральной и западной частях Сихотэ-Алиньской складчатой системы в посторогенных условиях развивались меловые и палеогеновые вулкано-плутонические формации, слагающие то изолированные, то сливающиеся друг с другом зоны, описанные Е. В. Быковской и В. К. Ротманом (1964), Э. П. Изохом (1965, 1966), М. Г. Золотовым (1964) и т. д. При общем распространении андезит-липаритовых и гранодиорит-гранитных формаций эволюция магматизма сопровождалась сменой андезит-гранодиоритовых серий липарит-гранитными.

Восточная (приморская) часть области представляет собою продолжение Охотско-Чукотского пояса, образовавшееся на границе между мезозондами Сихотэ-Алиня и кайнозойскими структурами Сахалинской геосинклинали. Южная часть Сихотэ-Алиньского краевого пояса развивалась в сочленении между мезозондами и древним срединным массивом Японского моря (Нагибина, 1966). Характерные для пояса сенон-датская (андезит-гранодиоритовая) и палеоценовая (риолит-гранитная) вулкано-плутонические формации сменились эоцен-миоценовой базальтовой формацией (Фаворская, 1956; Изох, 1965, 1966; Быковская, 1964; Быковская, Ротман, 1964; и др.). Все они очень сходны с аналогичными формациями Охотско-Чукотского пояса, хотя характерные для них хронологические рамки несколько сдвинуты во времени соответственно с этапами развития Сахалинской геосинклинали. Количественные отношения между эффузивными и интрузивными сериями и на этот раз характеризуются увеличением роли вулканических процессов к концу этапа.

Монголо-Охотский пояс тектонической активизации

Очень интересные ряды взаимосвязанных вулканических и плутонических серий приурочены к боковому ответвлению Тихоокеанских мезозонд. Это Монголо-Охотский пояс, протянувшийся более чем на 1000 км от Нижнего Приамурья к Восточному Забайкалью и представляющий собою громадную наложенную структуру, которая развилась в верхнем мезозое — кайнозое вдоль зоны герцинской складчатости, между южным краем Алданского щита и северо-восточным окончанием раздробленной Китайской платформы. Магматические формации в этой системе наложенных прогибов и пологих поднятий, естественно, не могут быть связаны с герцинскими структурами основания. М. С. Нагибина (Нагибина, 1963) подчеркивает совершенно отчетливые и многообразные формы генетической зависимости этих молодых наложенных структур и ассоциирующих с ними магматических формаций от развития тихоокеанских поясов мезозойской и кайнозойской складчатости. Ею введено в связи с этим понятие о «ревивации» или активизации структур завершенной складчатости в результате тектонических движений в развивающейся геосинклинали или в областях формирующейся складчатости.

Система прогибов Монголо-Охотского пояса выполнена мощными (до 5—7 км) вулканогенно-молассовыми толщами базальт-андезит-диоритового состава, сочетающимися с синхронными и прорывающими их сериями комагматических, петрографически эквивалентных интрузивов габбро-гранодиорит-гранитного состава. Интрузивы обычно приурочены к областям поднятия или окаймляющим прогибы тектоническим разломам. В количественном отношении резко преобладают андезит-гранодиоритовые и липарит-гранитные серии.

Генетическая связь с Тихоокеанскими структурами подчеркивается прослеживаемым в этом направлении «омоложением» эффузивно-интрузивных комплексов (преимущественно юрских в Забайкальской и верхнемеловых — палеогеновых — в Тихоокеанской части пояса). В этом же направлении изменяются и их петрографические особенности, приобретающие все более ясно выраженные «тихоокеанские» черты. Наиболее молодые магматические проявления и в этом случае выражены покровами базальтов — толентовых в Притихоокеанских и трахибазальтовых в Забайкальских областях. В последнем случае трахибазальт-трахиандезит-трахипаритовые серии сопровождаются небольшими интрузиями эссекситов, монзонитов, натриевых сиенитов и пр. (Шталь, 1966₁, 1966₂; Фогельман, 1966 и др.).

Совершенно очевидно, что магматические комплексы тектонически активизированных зон лишь условно можно относить к числу посторогенных, поскольку их происхождение связано не с

древним субстратом, на котором они распространены, а с геологической эволюцией сопредельных поясов складчатости. Механизмы развития подобных тектонических движений аллохтонного типа и связанных с ними условий магмообразования еще во многом неясны и требуют дальнейшего изучения.

Алтае-Саянская складчатая область

На древнем (байкалиды и каледониды) основании этого обширного складчатого пояса в девонское время развился ряд протяженных (до 800—1000 км) наложенных прогибов (Северо- и Южно-Минусинская, Тувинская и другие впадины), ограниченных системой глубинных разломов и выполненными мощными вулканогенно-континентальными толщами базальт-андезит-липаритового состава со значительным развитием щелочных фаций. Одновременно с эффузивами, но частью прорывая их, формировалась такая же сложная серия крупных плутонов (до 400 км²) и малых интрузий. Особо важную роль играют среди них интрузии гранитоидов, граносиенитов, монцонитов, сиенитов и т. д. С некоторыми крупными кальдероплутонами сочетаются перекрывающие их мощные отложения игнимбритов (Лучицкий, 1960; Шелковников, 1962; Хренов и др., 1965; и др.). Наблюдаются и постепенные переходы от плутонических пород к вулканическим. Именно поздние вулканоплутонические комплексы наложенных структур этого пояса имеют решающее значение в образовании богатых месторождений меди, свинца и цинка.

Уральская складчатая область

Поздние фазы развития Уральской складчатой области также сопровождались появлением сложных эффузивно-интрузивных формаций, характеризующихся преимущественно калиевым типом пород и значительным развитием щелочных фаций. В состав калиевых ассоциаций этой стадии входят комагматичные габбро-гранитные и базальт-липаритовые, габбро-сиенитовые и базальт-трахитовые комплексы. В щелочной серии крайние члены представлены нефелиновыми сиенитами и эпиклейцитовыми порфирами. Оценивая количественные отношения между эффузивными и интрузивными фациями, Д. С. Штейнберг (1963) отмечает резкое преобладание вулканитов. По особенностям петрографического состава этих формаций (габбро-гранофиры и базальт-липариты, габбро-сиениты и базальт-трахиты), отсутствию или слабому проявлению (в узких приразломных тектонических зонах) зеленокаменного и динамического метаморфизма, спокойному залеганию вулканических серий и большой роли глыбовой тектоники в формировании интрузивов калиевой ассоциации, последняя относится уже к образованиям субплатформенного типа.

Формирование калиевой ассоциации продолжалось длительное время и охватило многие территории Южного, Среднего и Северного Урала в течение верхнего турне-визе и намюра. Конечная фаза на границе нижнего и среднего карбона ознаменовалась в Магнитогорском районе внедрением разнообразных гранитоидов и микропегматитовых гранитов.

Как и во многих других областях складчатости, наиболее поздние проявления магматизма представлены на Урале мощными излияниями толентовых базальтов, особенно развитых в восточных предгорьях Урала, в зоне Тургайского прогиба. Извержения имели паземный характер и сопровождались потоками кислых эффузивов типа калиевых липаритов. Общая мощность толщи платобазальтов достигает 1 км (Сергиевский, 1958).

Кавказский складчатый пояс

Наиболее поздние проявления посторогенного магматизма на территории Большого Кавказа связаны с необычайно энергичным воздыманием всей территории (до 2400—3700 м в районе Эльбруса) (Масуренков, 1966) и появлением ряда неогеновых и постплиоценовых вулканических аппаратов моногенного типа, связанных с ними экструзий и небольших приповерхностных и гипабиссальных интрузий — типа дацитового лакколита Калько или Эльджуртинской гранитной интрузии в Приэльбруском районе. Главной областью развития этих взаимосвязанных форм эффузивного и интрузивного магматизма являлась область Центрального Кавказа между Эльбрусом и Казбеком, а главными типами пород — дациты и гранодиориты, липариты, игнимбриты (Чегемский район) и граниты. Абсолютный возраст этих молодых образований с большим постоянством выдерживается около величин в 2,5—3,5 млн. лет, указывая на плейстоценовое время их формирования (Афанасьев, 1960; Борсук, 1966; и др.). Еще более поздняя фаза характеризуется в этом районе (Кельское вулканическое нагорье, Крестовый перевал, Казбек и т. д.) рядом вулканических центров с лавами более основного — андезитового и андезит-базальтового составов (Схиртладзе, 1958). Аналогичные проявления четвертичного вулканизма характеризуют южные предгорья этой части Кавказа (Белянкин, Петров, 1945; Заридзе, 1961), в то время как с запада к ней примыкает область развития щелочных базальтоидов (Схиртладзе, 1958; Гамкрелидзе, 1949; и др.).

Особенно значительные проявления посторогенного вулканизма наблюдаются на территории Малого Кавказа — в Аджаро-Триалетском хребте, Армении и Азербайджане, откуда они протягиваются в Турцию, охватывая громадные площади в области Таврского поднятия. Значительная территория занята молодыми вулканитами в Ахалцихско-Ахалкалакском нагорье, ос-

нование которого составлено миоплиоценовыми лавами, туфами и игнимбритами дацит-андезитового состава, а поверхность высокоподнятого плато — мощными покровами четвертичных базальтов. Наиболее молодые проявления вулканизма также характеризуются здесь (Абул-Самсарское нагорье) лавами андезитового состава.

Значенитая область молодых — неогеновых и четвертичных, преимущественно андезит-базальтовых и базальтовых покровов Центральной Армении (Ахманганское вулканическое нагорье), представляет классический пример ареального развития основных вулканов. Восточнее — в связи с приповерхностным залеганием палеозойских жестких структур в бассейне Арпа-Чая — наблюдается широкое поле развития основных эффузивов и небольших приповерхностных интрузий щелочных базальтоидов (Остроумова, 1964). В районе и на склонах Арагацкого поднятия, наоборот, широко развиты лавы, туфы и игнимбриты среднего и кислого составов. Как известно, именно здесь впервые Г. Абигом были открыты своеобразные туфолоавовые породы, впоследствии названные игнимбритами.

Как видно, во всех этих случаях, как в Большом, так и в Малом Кавказе в постороженной стадии развития складчатого пояса безраздельно господствуют вулканические формы магматизма.

О соотношениях между вулканическим и плутоническим процессами на разных стадиях развития подвижной области

Проведенный обзор особенностей развития вулканических и плутонических явлений в складчатых поясах различного типа и возраста позволяет сделать некоторые обобщения, которые выявляют общие тенденции в развитии магматизма на разных стадиях тектоно-магматического цикла и вместе с тем позволяют уточнить некоторые формы зависимости между типом тектонических движений и условиями магмообразования. Многие из этих выводов уже вошли в известные обобщения Г. Штилле, Ю. А. Билибина и др. и, естественно, не представляют собой чего-либо принципиально нового в области магматической геологии. Но, взятые в целом, они освещают проблему «тектоника — магма» с новой стороны и поэтому способствуют некоторому дальнейшему прогрессу в этой области.

Стадия формирования геосинклинального прогиба

Ранняя стадия тектоно-магматического цикла, выражающаяся в образовании геосинклинального прогиба, во всех рассмотренных поясах складчатости характеризовалась развитием преимущественно основного вулканизма. Этот давно установленный

факт свидетельствует о том, что сопутствующее прогибанию тектоническое растяжение способствует возникновению сквозных («диаторических»), как они были названы ранее (Устиев, 1961₁), тектонических разрывов, проникающих в нижние слои коры и затрагивающих оболочку мантии. В последнем случае к базальтовым расплавам и производным от них кислым дифференциатам присоединяются ультраосновные магмы. Следует сказать, что, как было подчеркнуто еще В. Л. Егояном и В. Е. Хайном (1953), а вслед за ними многими другими геологами, гипербазитовые формации этой стадии чаще всего приурочены не к осевой, а к краевой зоне прогиба, где условия геомеханического растяжения сменяются условиями сжатия и где вместо сквозных — диаторических — трещин могут возникать не доходящие до поверхности «эпитропные» разрывы.

Как подчеркивалось выше, некоторые из формирующихся геосинклинальных прогибов сопровождаются не основными, а средними породами. Таким образом, вместо базальтовых вулканитов с подчиненными липаритами (спилит-кератофировая формация) наблюдаются породы базальт-андезитовых и даже андезит-липаритовых формаций. Разница в типе вулканизма ранних стадий цикла, по-видимому, связана как с относительно глубокой проникновением тектонических разрывов, так и с характером коры — сиалической в одних (например, в случае Верхояно-Чукотского складчатого пояса) и симатической (Тагило-Магнитогорское погружение на Урале) в других случаях. Степень дифференциации расплавов в соответствующих очагах вносит дополнительное усложнение в наблюдаемую картину.

Важной особенностью начальной стадии тектоно-магматического цикла, на которую до сих пор не обращали должного внимания, является возможность одновременного появления магматических формаций различного типа в соседних структурно-фациальных зонах. Многократно описанные примеры подобного соотношения магматических формаций (Штрейс, 1967; Фаворская, 1956; и др.) заставляет внести важные коррективы в широко распространенные представления об общей направленности тектоно-магматической эволюции. Развитие основных эффузивов в зоне прогиба при одновременном появлении значительно более кислых магм в геосинклинальных структурах является наиболее обычным случаем такого рода. Внедрение гранитоидных интрузий в своде поднятия или у его границ при одновременном накоплении мощных подводно-вулканических толщ в зоне прогиба выражает крайнюю форму такого параллелизма, о котором не раз упоминалось выше. Одновременное развитие кислых наземных и основных подводных эффузивов к концу стадии прогибания и к началу развития геосинклинальных поднятий, несомненно, является гораздо более частым сочетанием, чем предполагалось.

Проникновение магмовыводящих каналов на различную глубину и зависящий от этого состав производных магматических расплавов вряд ли могут сами по себе объяснить конечный результат этого важного явления. Часто наблюдаемые различия не только в составе, но и в фациях магматизма (интрузивных в одних и эффузивных в других случаях) заставляют предполагать и различие в соответствующем тектоническом механизме. Тектоно-физическое моделирование процесса может пролить свет на возможную причину этого явления.

Стадия складкообразовательных и орогенических движений

Наметившаяся еще к концу стадии прогибания геосинклинальных трогов тенденция к увеличению роли плутонических формаций прежде всего сказывается в зонах ранних геоантиклинальных поднятий. В этом случае приуроченные к геоантиклиналям серии средних и кислых вулканических пород сменяются сперва субвулканическими, а затем и более глубинными интрузиями, преимущественно гранитоидного типа. Постепенное разрастание подобных областей приводит в конечном итоге к общей смене тектонического режима и к постепенному смещению отношений между вулканическими и плутоническими явлениями в сторону преимущественного развития последних.

Складкообразование превращает область бывшего прогибания в складчатый пояс с постепенной заменой доминировавших до того вулканических явлений плутоническими. Для этой стадии тектоно-магматического цикла характерны крупные батолитовые массивы, главным образом гранитоидного состава, обычно располагающиеся вдоль зоны наибольшего предшествующего прогибания геосинклинального трога и, следовательно, в области наибольшей мощности накопившихся к этой стадии терригенных отложений.

Отсутствие типичных интрузивных отношений, которые отличают глубокие эрозионные срезы некоторых гранитоидных батолитов этой стадии, приводит к естественной мысли о возникновении гранитоидов путем метасоматически-магматического замещения геосинклинальных осадков. Но на более высоких структурных уровнях несомненно интрузивное залегание массивов, нередко имеющих к тому же многофазный характер. В этом случае очевидно наличие механически внедрявшихся гранитоидных расплавов, о которых писал еще Т. Рид (1950). На таком уровне развития процесса вновь оказываются возможными прорыв кислых магматических расплавов на поверхность и одновременное с интрузией формирование вулканических комплексов. Подобное вертикальное перемещение периферической магматической камеры, по-видимому, знаменует собою начало нового длительного посторогенного этапа развития поясов складчатости и ас-

социнирующих с ними взаимосвязанных вулканических и плутонических явлений.

Естественно, что особенности строения коры в зоне формирующегося орогена самым непосредственным образом влияют на состав плутонических комплексов. Габбро-перидотитовый пояс Урала, образовавшийся на этой стадии тектоно-магматического цикла в зоне тонкого либо вовсе отсутствующего сналического слоя, служит примером плутонических формаций подобного рода.

Поздне- и посторогенная стадия

Вслед за стадией складкообразовательных движений и формирования батолитовых массивов, преимущественно гранитоидного типа, следует время длительного и в разных областях складчатости различного по продолжительности, состояния завершенной складчатости, представляющего собою переход к стадии платформы. Некоторые геологи называют этот тип тектонических структур полуплатформенным, что не всегда точно характеризует его особенности, поскольку стадия завершенной складчатости во многих случаях отличается высокой контрастностью тектонических движений и очень значительной активностью магматизма. Примером могут служить соответствующие этапы развития Охотско-Чукотского вулканического пояса в меловое и палеогеновое время (Устиев, 1949, 1959; Белый, Тильман, 1966; и др.) и Монголо-Охотского пояса активизированных структур (Нагибина, 1963) в верхнем мезозое.

Рассмотренные выше примеры связаны как с поясами складчатости различного типа и возраста, так и с областями посторогенной активизации тектонических движений в поясах завершенной складчатости. Они убедительно показывают, что эта стадия тектоно-магматической истории характеризуется преобладающим развитием взаимосвязанных вулканических и плутонических серий, образующих ясно выраженные вулканоплутонические комплексы, формации и ассоциации (Устиев, 1963₂). Подобные взаимосвязанные сообщества отличаются различными соотношениями эффузивных и интрузивных фаций в различных структурных зонах при явном, однако, прогрессирующем возрастании роли вулканизма по мере «старения» (консолидации) каждой геоструктуры. На сообщества такого рода и на закономерности их геологического положения и состава до последних лет не обращали должного внимания. Но сейчас уже многое сделано для решения соответствующих задач, особенно в Советском Союзе. Немало этому способствовали два проведенных у нас симпозиума, которые были специально посвящены вулканоплутоническим формациям и их роли в процессах рудообразования (1965, 1966 гг.).

Общий ход тектоно-магматической эволюции подвижного пояса почти во всех приведенных примерах завершается формированием обширных полей толентовых базальтов, которые и представляются конечным выражением все растущего значения вулканизма. Этот момент постороженной стадии развития выделяется в схемах Г. Штилле и Ю. А. Билибина под названием финального или конечного этапа, что, как сказано, в большинстве случаев верно. Однако проявление еще более молодого кислого и среднего вулканизма, характерного, например, для структурного развития Кавказа, делает подобное наименование приемлемым лишь с известными оговорками.

Сообразно с только что изложенными особенностями постороженного развития вулкано-плутонических и вулканических формаций эта стадия может быть разделена на два этапа с преобладающим развитием формаций первого или второго типа. Граница между ними, конечно, совершенно условна, особенно потому, что в разных структурных обстановках она может быть сдвинута не только во времени, но и в пространстве, поскольку вулкано-плутонические сообщества могут развиваться в разных структурно-фациальных зонах одновременно с вулканическими.

Стадия вулкано-плутонического и вулканического магматизма завершает формирование подвижных областей Земли, намечая постепенный переход к платформенной стадии тектоно-магматического развития, которая характеризуется новыми чертами геологического режима и сопутствующего ему магматизма.

Особым аспектом проблемы служат рудообразующие процессы, которые сопутствуют тектоно-магматической эволюции подвижных областей. Эта тема широко обсуждается в литературе по металлогении и в сущности выходит за намеченные рамки этого обзора. Впрочем, одного еще недостаточно изученного вопроса здесь все же следует коснуться. Речь идет о возможной металлогенической специфике вулкано-плутонических формаций. Появляясь на поздних стадиях тектоно-магматического цикла и характеризуясь, соответственно, сильно дифференцированными и поэтому обогащенными летучими компонентами магматическими расплавами, вулкано-плутонические формации отличаются особенно высокой рудопроизводящей способностью. Эта черта прослеживается в формациях всех составов, хотя особенно характерна для остаточных магм гранитоидного типа, сопровождающихся рудопроявлениями олова, вольфрама, золота, серебра (эпitherмальный тип месторождений), редких земель, ртути, свинца, цинка и т. д. Особенно важно подчеркнуть, что рудные богатства этих формаций ассоциируют не только с плутоническими, но и с вулканическими сериями, что существенно меняет перспективную оценку всех слагаемых ими складчатых областей. Критическая оценка всех подобных территорий (осо-

бенно в пределах мезозойд Тихоокеанского пояса) позволяет думать, что главные запасы характеризующих их металлических ископаемых привязаны именно к формациям вулканоплутонического типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Если свести все сказанное к некоторой очень упрощенной схеме, с помощью которой следовало бы выразить главную тенденцию в развитии типов тектонических движений и сопутствующих им фаций магматизма, то историю подвижных областей можно подразделить на следующие четко различающиеся стадии:

1. Стадия образования геосинклиналей с преобладающими условиями прогибания и преимущественным развитием подводных вулканических формаций.

2. Стадия образования геоантиклиналей, складчатости и орогенеза с нарастающим значением плутонических явлений и преимущественным развитием вулканоплутонических и плутонических (батолитовых) формаций.

3. Стадия постороженного развития поясов складчатости с нарастающим значением вулканических явлений и преимущественным распространением вулканоплутонических и вулканических (наземных) формаций.

Предбатолитовая и особенно постбатолитовая стадии, отмечаемые переломом в развитии соотношений между вулканизмом и плутонизмом, характеризуются большой ролью взаимосвязанных вулканоплутонических формаций. Последние служат промежуточным звеном между вулканическими и плутоническими формациями, являясь вместе с ними одним из важнейших элементов эволюции магматических процессов в тектоно-магматическом цикле.

Естественно, что эта схема отражает лишь самую общую тенденцию развития вулканических и плутонических явлений в тектоно-магматическом цикле. Однако закономерность в смене вулканических форм магматизма плутоническими и вновь вулканическими, несомненно, отражает главные особенности тектонического механизма, благодаря которому область геосинклинального прогибания превращается в складчатую систему, в пояс завершенной складчатости и, наконец, в платформенную структуру.

ЛИТЕРАТУРА

- Абдуллаев Р. Н. Основные черты геологии и петрографии мезозойских гра-
нитондов Малого Кавказа.— Сов. геология, 1961, № 6.
Апельцин Ф. Е. Отличительные черты петрографии и петрохимии разновоз-
растных формаций малых интрузий главного золотоносного пояса Северо-
Востока. Труды ВНИИ-1, серия геол., 1957, вып. 32, Магадан.

- Афанасьев Г. Д. Особенности геологического картирования магматических формаций на примере Северного Кавказа.— В сб. «Принципы геологического картирования интрузивных и эффузивных формаций». Госгеолтехиздат, 1960.
- Багдасарян Г. П. Щелочные горные породы центральной части Армянской ССР. Изд-во АН СССР, 1962.
- Бирт Т. Теоретическая петрология. ИЛ, 1956.
- Белоусов В. В. Земная кора и верхняя мантия материков. Изд-во «Наука», 1966.
- Белый В. Ф. Стратиграфия и тектоника северной части Охотско-Чуанского пояса (Центральная Чукотка).— Материалы по геол. и полезн. ископ. Северо-Востока СССР, 1961, вып. 15. Магадан.
- Белый В. Ф., Тильман С. М. Тектоника и история развития Охотско-Чукотского вулканического пояса.— Геотектоника, 1966, № 2.
- Белянкин Д. С. Материалы по петрографии Центрального Кавказа. Архотский перевал—Военно-Грузинская дорога.—Изв. Сиб. Политехн. ин-та, 1912.
- Белянкин Д. С., Петров В. П. Петрография Грузии. Изд-во АН СССР, 1945.
- Билибин Ю. А. Металлогенические провинции и металлогенические эпохи. Госгеолтехиздат, 1955.
- Бородаевская М. Б. Некоторые вопросы геологии, петрогенезиса и металлогении малых интрузий поздних этапов развития тектоно-магматического цикла.— В кн.: «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Изд-во АН СССР 1955.
- Бородаевская М. Б. Положение медноколчеданного оруденения Южного Урала в истории развития вулканизма и плутонизма.— В сб. «Второе Уральское петрографическое совещание (тез. докл.)», ч. 3. Свердловск, 1966.
- Борсук А. М. Неоген-четвертичная вулканоплутоническая формация Центрального Кавказа. Алма-Ата, изд-во «Наука», 1966.
- Быковская Е. В. К вопросу выделения прибрежной полосы развития вулканических пород Сихотэ-Алиния в самостоятельную структурную зону.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1964, 73, № 4.
- Быковская Е. В., Ротман В. К. Закономерности мезо-кайнозойского вулканизма Дальнего Востока СССР.— В кн. «Петрографические формации и проблемы петрогенезиса». Изд-во «Наука», 1964.
- Воробьева О. А., Самойлова Н. В., Сасиникова Е. В. Габбро-пироксенит-дунитовый пояс Среднего Урала.— Труды ПГЕМ АН СССР, 1962, вып. 65.
- Гамкредидзе П. Д. Геологическое строение Аджаро-Триалетской складчатой системы. Монография № 2. Тбилиси, изд-во АН ГрузССР, 1949.
- Гельман М. Л. О связи вулканической деятельности с интрузиями гранитоидов на западной Чукотке.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 9.
- Дзоцендидзе Г. С. Домоценовый эффузивный вулканизм Грузии. Тбилиси, изд-во АН ГрузССР, 1948.
- Дзоцендидзе Г. С. Петрографические провинции Закавказья.— Докл. сов. геол. к XXI сессии МГК. Проблема 13. Изд-во АН СССР, 1960.
- Егоян В. Л., Хайн В. Е. Роль и место ультраосновных интрузий в развитии земной коры.— Докл. АН СССР, новая серия, 1953, 91, № 4.
- Заварицкий В. А. Спилит-кратофириновая формация окрестностей месторождения Блявы на Урале.— Труды Ин-та геол. наук, 1946, вып. 71.
- Заридзе Г. М. Петрография магматических и метаморфических пород Грузии. Госгеолтехиздат, 1961.
- Золотов М. Г. Особенности мезозойских и кайнозойских материковых вулканических зон Хабаровского края и Амурской области.— В сб. «Проблемы вулканизма». Петропавловск-Камчатский, 1964.
- Иванкин П. Ф. Геология и вопросы генезиса полиметаллических месторождений Припутья. Госгеолтехиздат, 1957.
- Иванов С. Н. О происхождении и рудоносности главных вулканоплутонических формаций геосинклиналей (на примере Урала). Алма-Ата, изд-во «Наука», 1965.

- Изох Э. П.* Меловые и третичные интрузии Северного Сихотэ-Алиня и Нижнего Приамурья.— В кн. «Геология СССР. Хабаровский край». Госгеолтехиздат, 1965.
- Изох Э. П.* Гипербазит-габбро-гранитный формационный ряд и формация высокоглиноземистых гранитов. Новосибирск, изд-во «Наука», СО АН СССР, 1966.
- Ицкисон М. И., Красный Л. И.* Геотектонические особенности размещения мезозойских и кайнозойских вулканогенных образований на территории Дальнего Востока — В сб. «Проблемы вулканизма». Ереван, Изд-во АН Арм. ССР, 1959.
- Керимова Г. И.* Петрогенетические особенности мезозойских интрузивов северо-восточной части Малого Кавказа.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 5.
- Кизай В. А.* Магматизм Тетюхинского района. Изд-во «Наука», 1965.
- Котляр В. Н.* Тамбакский комплекс щелочных пород.— Изв. АН СССР, серия геол., 1945, № 2.
- Котляр В. Н.* Некоторые геологические типы интрузивно-эффузивных магматических комплексов кайнозоя. Научн. труды Моск. ин-та цветных мет. и золота, сб. 32, 1960.
- Красный Л. И.* Юрские и меловые гранитоиды в хребтах Становом, Джугджуре, Прибрежном и вопросы магматизма «внескладчатых областей». — Изв. высш. учебн. завед., геол. и разв., 1960, № 3.
- Кузнецов Е. А.* Габбровый массив к югу от р. Баранчи на Урале.— Труды ИГН АН СССР, петрограф. серия (34), 1950, вып. 116.
- Кузнецов Ю. А.* Геологическое строение центральной части Горного Алтая.— Материалы по геологии Зап.-Сиб. края, 1937, № 41.
- Кузнецов Ю. А.* Главные типы магматических формаций. Изд-во «Недра», 1964.
- Лебедев А. П.* Юрская вулканогенная формация Центрального Кавказа.— Труды ИГН АН СССР, петрограф. серия (33), 1950, вып. 113.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю.* Олонешкая диабазовая формация.— Труды С.-Пб. об-ва естествоиспыт., 1888, 19.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю.* Вулканическая область Центрального Кавказа между перевалами Рокским и Архотским.— В сб. «Геологические исследования в области перевальной железной дороги через Кавказский хребет», 1914.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю.* Проблема генезиса магматических пород и пути к ее разрешению. Изд-во АН СССР, 1934.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю.* Проблемы магмы.— Ученые записки ЛГУ, 1937, 3, № 17.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю.* Проблемы магмы.— Изв. АН СССР, серия геол., 1939, № 1.
- Луцицкий И. В.* Вулканизм и тектоника девонских впадин Минусинского межгорного прогиба. Изд-во АН СССР, 1960.
- Масуренков Ю. П.* Соотношение тектонических и вулканоплутонических процессов в плочной-четвертичной истории Центрального Кавказа. Алма-Ата, изд-во «Наука», 1966.
- Меняйлов А. А.* Проблемы образования базальтов.— Труды Якут. фил. СО АН СССР, серия геол., 1962, сб. II.
- Нагибина М. С.* Тектоника и магматизм Монголо-Охотского пояса.— Труды ГИН АН СССР, 1963, вып. 79.
- Нагибина М. С.* О тектонической природе и структурном положении Охотско-Катазиатского вулканического пояса.— В кн. «Вулканы и вулканоплутонические формации», т. II, 1966.
- Нагибина М. С.* Об эволюции тектонических условий проявления гранитоидного магматизма в процессе развития структуры земной коры.— В кн. «Вулканизм и тектогенез» (Докл. сов. геол. на XXIII сессии МГК. Проблема № 2). Изд-во «Наука», 1968.
- Нехорошев В. П.* Геология Алтая. Госгеолтехиздат, 1958.

- Остроумова А. С. Третичный вулканизм западного Даралагеца.— В кн. «Вопросы геологии Кавказа». Ереван, 1964.
- Паффенгольц К. Н. Геологический очерк Кавказа. Ереван, Изд-во АН АрмССР, 1959.
- Палов Ю. Н. Области сноса и седиментации в Верхояно-Колымской геосинклинали в пермский период.— Изв. АН СССР, серия геол., 1945, № 3.
- Рид Т. Граниты и граниты.— В сб. «Проблемы образования гранитов», ИЛ, 1950.
- Ронов А. Б. Некоторые общие закономерности развития колебательных движений материков (по данным объемного метода).— В сб. «Проблемы тектоники». Госгеолтехиздат, 1961.
- Руб М. Г., Макеев Б. В., Васильева Г. Л. Критерии комагматичности интрузивных, субвулканических и эффузивных пород на примере Мяо-Чанского района.— Изв. АН СССР, серия геол., 1964, № 1.
- Рудич К. Н. Магматизм хребта Сарычева. Госгеолтехиздат, 1959.
- Рудич К. Н. Вулкано-плутонические формации цепи Черского. Изд-во «Наука», 1966.
- Сергиевский В. М. Урал.— В сб. «Геологическое строение СССР», т. II. Магматизм. Госгеолтехиздат, 1958.
- Сиболов Н. Д. Глубинное строение и магматизм Урала.— В сб. «Второе Уральское петрографическое совещание». Тезисы докл., ч. I. Свердловск, 1966.
- Сперанская Н. М. О связи интрузивных образований с эффузивами на левобережье реки Нилгысы.— Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 8.
- Сперанская Н. М. Геология и петрография кислых эффузивов северного побережья Охотского моря со специальным обзором проблемы игнимбритов.— Материалы по геол. и полезн. ископ. Северо-Востока СССР, 1964, № 17.
- Спрингис К. Я. Тектоника Верхояно-Колымской складчатой области. Рига. Изд-во АН Латв. ССР, 1958.
- Схиртладзе Н. И. Постпалеогеновый эффузивный вулканизм Грузии. Монография № 8 Тбилиси, Изд-во АН Груз. ССР, 1958.
- Успенский Н. С. О генезисе конфокальных ультраосновных массивов Урала.— В кн.: «Петрология и минералогия некоторых рудных районов СССР». Госгеолтехиздат, 1952.
- Устиев Е. К. Мезозойский и кайнозойский магматизм северо-востока СССР.— Материалы по геол. и полезн. ископ. Северо-Востока СССР, 1949, вып. 4.
- Устиев Е. К. Охотский тектоно-магматический пояс и некоторые связанные с ним проблемы.— Сов. геология, 1959, № 3.
- Устиев Е. К. 1. Структурно-генетические ряды магматических формаций.— Докл. АН СССР, 1963, 149, № 2.
- Устиев Е. К. 2. Охотский структурный пояс и проблемы вулкано-плутонических формаций.— В сб. «Проблемы магмы и генезис изверженных пород». Изд-во АН СССР, 1963.
- Устиев Е. К. 3. Проблемы вулканизма — плутонизма. Вулкано-плутонические формации.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 12.
- Устиев Е. К. О составе родоначальных магм на примере меловых и палеогеновых формаций Охотского вулканического пояса.— Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 3.
- Устиев Е. К. Основные проблемы изучения вулкано-плутонических формаций и связанных с ними рудных месторождений.— В кн. «Вулкано-плутонические формации». Алма-Ата, Изд-во «Наука», 1966.
- Устиев Е. К., Шаталов Е. Т. Основные черты магматизма северо-западной части Тихоокеанского пояса.— Материалы к I Всес. конфер. по геол. и металлогении Тихоокеанск. рудн. пояса. Владивосток, 1960.
- Фаворская М. А. Верхнемеловой и кайнозойский магматизм восточного склона Сихотэ-Алиня.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1956, вып. 7.
- Фаворская М. А. 1. Принципы изучения эффузивных образований в процессе их картирования.— В кн. «Принципы геологического картирования эффузивных и интрузивных формаций». Госгеолтехиздат, 1960.

- Фаворская М. А. 2. Принципы изучения гранитоидных интрузий в процессе их картирования.— В кн. «Принципы геологического картирования эффузивных и интрузивных формаций». Госгеолтехиздат, 1960.
- Фогельман Н. А. Структурное положение и металлогенические особенности некоторых мезозойских вулканоплутонических формаций Восточного Забайкалья.— В кн. «Материалы симпозиума по вулканоплутоническим формациям и их рудоносности». Алма-Ата, изд-во «Наука», 1966.
- Фролова Т. И. Взаимоотношение эффузивных и интрузивных форм магматизма в процессе развития палеозойской эвгеосинклинали восточного склона Урала.— В кн. «Материалы симпозиума по вулканоплутоническим формациям и их рудоносности». Алма-Ата, изд-во «Наука», 1966.
- Хренов П. М., Комаров Ю. В., Бухаров А. А. и др. О вулканоплутонических поясах юга Восточной Сибири.— Докл. АН СССР, 1965, 160, № 6.
- Червяковский Г. Ф. Вулканоплутонические формации главной вулканогенной зоны восточного склона Урала.— В кн. «Материалы симпозиума по вулканоплутоническим формациям и их рудоносности». Алма-Ата, изд-во «Наука», 1966.
- Чернов В. И. К вопросу о возрасте и фациях порфировых интрузий северо-западной части Рудного Алтая.— Изв. АН СССР, серия геол., 1954, № 2.
- Шейнманн Ю. М. Некоторые черты развития складчатой структуры Азии.— Изв. высш. учебн. завед., геология и разведка, 1958, № 8.
- Шейнманн Ю. М. Великие обновления в тектонической истории Земли.— Междунар. геол. конгресс. XXI сессия. Докл. сов. геол., 1960.
- Шеляковников А. Д. О комагматичности некоторых интрузивных и эффузивных комплексов северо-западной части Восточного Саяна.— Материалы по геол. и полезн. ископ. Красноярского края, 1962, вып. 3.
- Шталь Н. В. 1. Вулканические формации Забайкалья.— В кн.: «Вулканические и вулканоплутонические формации», т. 2. Изд-во «Наука», 1966.
- Шталь Н. В. 2. Эффузивно-интрузивные формации Восточного Забайкалья и критерии их выделения.— В кн. «Материалы симпозиума по вулканоплутоническим формациям и их рудоносности». Алма-Ата, изд-во «Наука», 1966.
- Штилле Г. 1. Субсеквентный магматизм.— В кн. «Избранные труды». Изд-во «Мир», 1964.
- Штилле Г. 2. Введение в строение Америки.— В кн. «Избранные труды». Изд-во «Мир», 1964.
- Штейнберг Д. С. Основные проблемы магматизма и метаморфизма Урала.— Труды Горно-геол. ин-та Уральск. фил. АН СССР. Свердловск, 1963.
- Штейнберг Д. С., Фоминых В. Г. 1. Состав акцессорного титаномагнетита в различных генетических типах гранитоидов Урала, Докл. АН СССР, 1961, 139, № 5.
- Штейнберг Д. С., Фоминых В. Г. 2. О распределении элементов-примесей в титаномагнетитах Урала.— Докл. АН СССР, 1961, 139, № 6.
- Штрейс Н. С. Проблема связи магматизма и складчатости. Тезисы докл. на совещании «Проблемы связи тектоники и магматизма». М., 1967.
- Яковлев Г. Ф., Гончарова Т. Я. Субвулканические образования и медно-колчеданное оруденение Южного Урала.— В сб. «Второе Уральское петрографическое совещание». Тезисы докладов, ч. III. Свердловск, 1966.
- Buddington A. F. Granit emplacement with special reference to North America.— Bull. geol. Soc. Amer., 1959, 70, № 6.
- Kennedy W. K., Anderson E. M. Crustal layers and the origin of magmas.— Bull. volcanol., ser. II, 1938, 3.
- Kobayshi T. A. Sketch of Korean geology.— Amer. J. Sci., ser. 5, 1933, 28, № 156.
- Smith R. L. Ash flows. Bull. geol. Soc. Amer., 1960, 71, № 6.
- Süss E. La face de la terre, t. 3, 1921—1924. Paris.
- Tyrrrel G. W. Distribution of igneous rocks in space and time.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1955, 66.

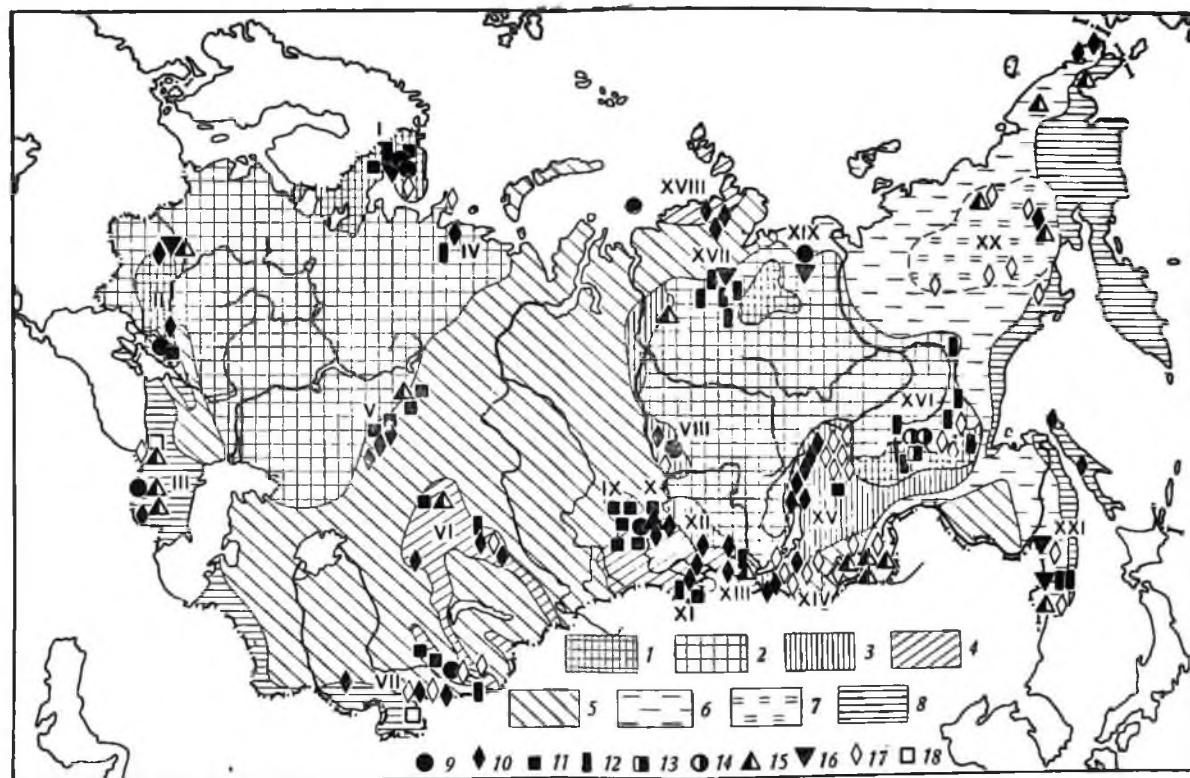
ГЛАВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

О. А. ВОРОБЬЕВА

История развития магматизма в земной коре показывает, что щелочные образования, необычные по составу и происхождению, имеют ограниченное распространение по сравнению с другими изверженными горными породами. В то же время для территории СССР, Швеции, Норвегии, Гренландии, Канады, Бразилии, африканского континента они являются важным элементом геологического строения.

В Советском Союзе после Великой Октябрьской социалистической революции были открыты новые щелочные провинции: Тувинская, Северо-Байкальская, щелочная провинция севера Сибирской платформы, щелочная провинция юго-восточного Памира и ряд щелочных массивов. Результаты исследований щелочных пород в СССР опубликованы в очень большом числе научных статей, ряде монографий и специальных сборников. Щелочным породам уделялось много внимания на всесоюзных петрографических совещаниях. Различные аспекты проблемы щелочных пород обсуждались на международных геологических конгрессах, особенно на XVII сессии, проходившей в СССР, и на XXI сессии в Скандинавских странах.

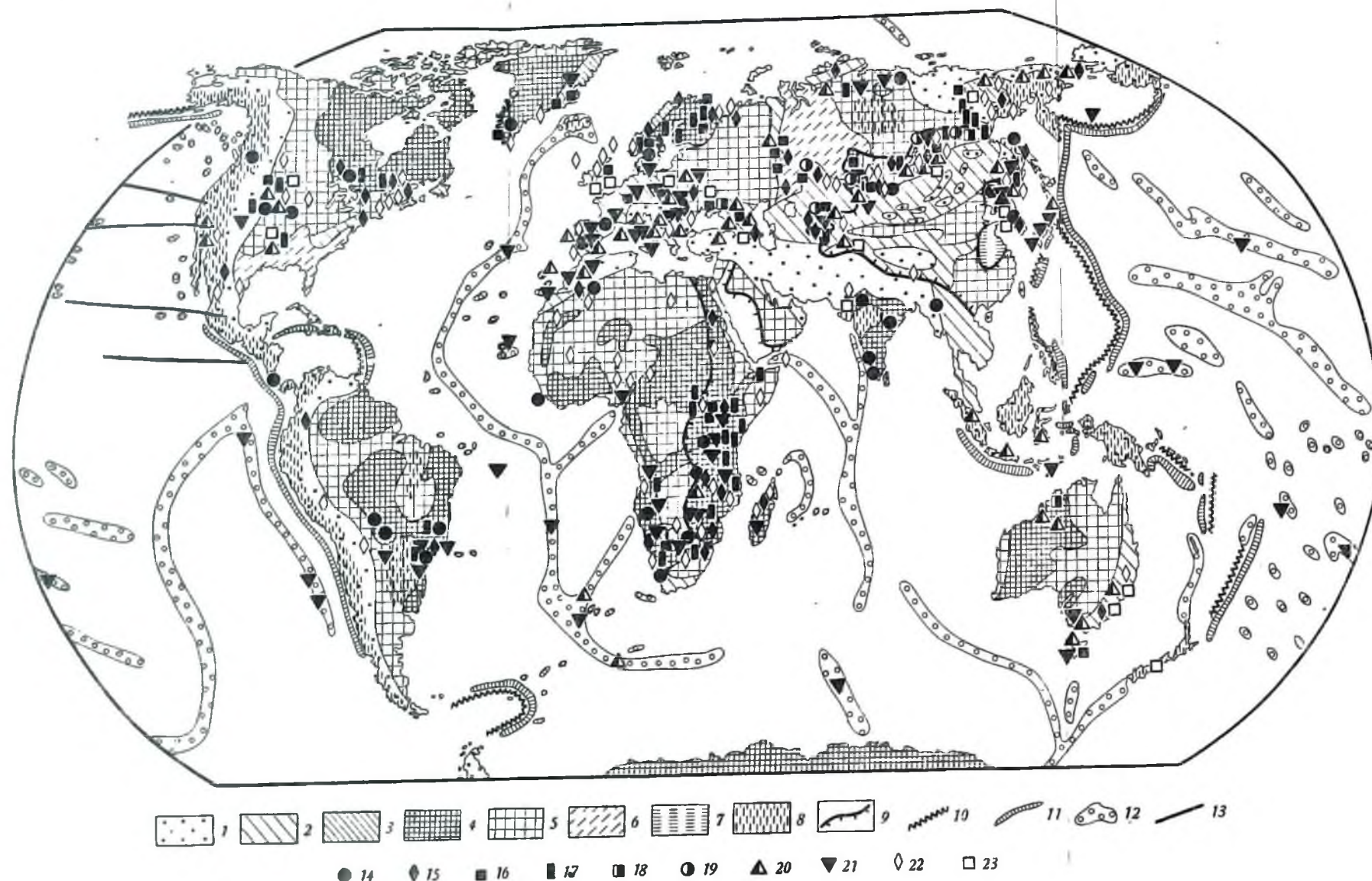
Советскими петрографами и геологами сделано много для познания вещественного состава щелочных пород и закономерностей развития щелочного магматизма в областях различного тектонического строения, для понимания процессов генезиса щелочных пород, выяснения характера и практической значимости сопутствующих полезных ископаемых (некоторых редких и редкоземельных элементов, нефелина, апатита, железных руд, слюды и др.). В эти исследования внесен посильный вклад петрографами ИГЕМ Академии наук СССР — О. А. Воробьевой, Р. М. Яшиной, Е. В. Свешниковой, Е. Д. Андреевой и В. А. Кононовой. Данные, полученные этой группой, положены в основу настоящей статьи, в которой мы касаемся двух, с нашей точки зрения, наиболее важных особенностей размещения и формирования щелочных пород.



Фиг. 1. Схема размещения щелочных пород СССР (тектоническая основа по В. В. Белоусову)

- 1 — докембрийские щиты;
- 2 — древние платформы;
- 3 — область байкальской складчатости;
- 4 — область каледонской складчатости;
- 5 — область герцинской складчатости;
- 6 — область мезозойской складчатости;
- 7 — Колымский срединный массив;
- 8 — области альпийской (кайнозойской для востока) складчатости;
- 9 — нефелиновые сyenиты;
- 10 — нефелиновые сyenиты в ассоциации с гранитами и щелочными сyenитами;
- 11 — нефелиновые сyenиты в ассоциации с габброидами;
- 12 — нефелиновые сyenиты в ассоциации с ультраосновными породами;
- 13 — лавитовые габброиды и калиевые ультраосновные породы;
- 14 — эгги и псевдотейцитоидные сyenиты;
- 15 — калиевые щелочные базальтоиды;
- 16 — натриевые щелочные базальтоиды, фонолиты, кефелиниты;
- 17 — щелочные граниты;
- 18 — щелочные габброиды.

Заказ № 5516



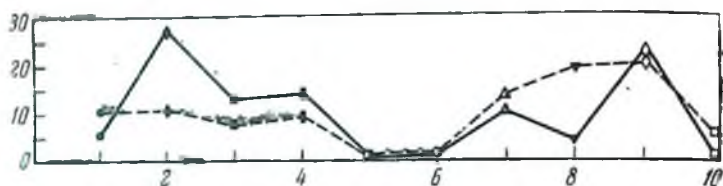
Фиг. 2. Схема размещения щелочных пород мира (тектоническая основа по В. В. Белоусову)

- 1— альпийские складчатые сооружения;
- 2— герцинские складчатые сооружения;
- 3— каледонские складчатые сооружения;
- 4— выходы докембрийского складчатого основания (щиты);
- 5— докембрийские платформы;
- 6— внутренние эпигерцинские впадины;
- 7— области палеогенового, неогенового и четвертичного опускания, связанных с океанизацией;
- 8— платобазальты и доугие породы, связанные с океанизацией;
- 9— граница области тектонической активизации;
- 10— островные дуги;
- 11— океанические рвы с максимальными глубинами;
- 12— океанические подводные валы и вулканы;
- 13— планетарные тектонические разрывы;
- 14— нефелиновые сиениты;
- 15— нефелиновые сиениты в ассоциации с гранитами и щелочными сиенитами;
- 16— нефелиновые сиениты в ассоциации с габброидами;
- 17— нефелиновые сиениты в ассоциации с ультраосновными породами;
- 18— лейцитовые габброиды и калиевые ультраосновные породы;
- 19— эпи- и псевдолейцитовые сиениты;
- 20— калиевые щелочные базальтоиды;
- 21— натриевые щелочные базальтоиды, фойолиты, нефелиниты;
- 22— щелочные граниты;
- 23— щелочные габброиды

Щелочные породы, привлекающие повышенный интерес петрографов многих стран, настолько разнообразны, что им принадлежит около одной трети названий изверженных горных пород. Собственно щелочными породами следует считать фельдшпатоидные разновидности, преимущественно нефелиновые, реже лейцитовые (нефелиновые сиениты, уртиты, ийолиты, фойолиты, нефелиниты, лейцитовые, эпи- и псевдолейцитовые породы и др.). В подчиненном положении находятся канкринитовые, содалитовые и анальцитовые щелочные породы. В широком понимании щелочными породами являются и те из них, в которых фельдшпатоидов или мало, или нет, но должны присутствовать щелочные (главным образом натриевые) пироксены и амфиболы. Такие щелочные породы (нефелинсодержащие п-щелочные сиениты, щелочные граниты, щелочные габброиды и др.) встречаются значительно чаще, чем фельдшпатоидные, среди которых наиболее распространены нефелиновые сиениты.

В доступных для наблюдений частях земной коры щелочные породы образуют специфические ассоциации. Наиболее характерные из них нанесены на сводные карты СССР (фиг. 1) и мира (фиг. 2), составленные автором и Е. В. Свешниковой. Выделенные ассоциации оказались устойчивыми в глобальном масштабе. Эта закономерность отражена и на специальном графике (фиг. 3), построенном на основании материалов по 420 пунктам распространения первично-магматических щелочных пород. Отражено их соотношение для территории СССР (сплошная линия) и мира (пунктирная линия). Обращает внимание преобладание на территории СССР щелочных интрузивных пород, особенно нефелиновых сиенитов в ассоциации с гранитами и щелочными сиенитами, в меньшей степени — с габброидами и ультраосновными породами. В мировом масштабе резко возрастает роль щелочных базальтов (натриевых и калиевых), по-видимому за счет океанического магматизма и щелочного вулканизма рифтовых систем. Вторая характерная особенность заключается в весьма незначительной роли среди щелочных пород СССР и мира лейцитовых, эпи- и псевдолейцитовых разновидностей.

Сводные карты распространения щелочных пород позволяют признать, что неотъемлемой чертой проявления щелочного магматизма является его приуроченность: а) к древним платформам (Восточно-Европейская, Сибирская, Северо-Американская, Бразильская, Африканская, Австралийская), а в их пределах — к докембрийским выступам и краевым частям; б) к зонам активизации платформ и рифтовым системам; в) к складчатым поясам (зоны завершённой складчатости и устойчивые блоки); г) в пределах океанов — к океаническим валам и хребтам. В областях завершённой складчатости внедрения щелочной магмы про-



Фиг. 3. Соотношение главных типов щелочных пород СССР (сплошная линия) и мира (пунктирная линия)

1—нефелиновые сиениты без явной связи с другими интрузивными ассоциациями, 2—нефелиновые сиениты в ассоциации с гранитами и щелочными сиенитами; 3—нефелиновые сиениты в ассоциации с габброидами; 4—нефелиновые сиениты в ассоциации с ультраосновными породами, ийолит-уртитам и карбонатитами; 5—лейцитовые габброиды, калиевые ультраосновные породы; 6—эпидейцитовые и псевдолейцитовые сиениты; 7—калиевые щелочные базальтоиды, лейцититы; 8—натриевые щелочные базальты, фонолиты, нефелиниты; 9—щелочные граниты и щелочные сиениты; 10—щелочные габброиды. На оси ординат—доля (в %) выделенных типов щелочных пород от общего числа их магматических тел

исходили в тот период, когда осуществлялась смена тектонического режима при переходе от складчатых дислокаций к сбросовым (блоково-складчатые структуры). Большинство щелочных интрузий тяготеют к областям палеозойской складчатости, а щелочной вулканизм был преимущественно развит в областях поздней тектонической активности.

На территории СССР находятся две крупные платформы, возникшие в древнем палеозое. Русская (Восточно-Европейская) и Сибирская, около которых в основном и сосредоточены щелочные породы (фиг. 1). Щелочной магматизм весьма разнообразен по формам проявления и захватил широкий диапазон времени: от протерозоя до верхнего палеозоя—Русская платформа и до мезозоя—Сибирская платформа.

Русская платформа как крупная тектоническая единица ограничена от каледонских и герцинских складчатых сооружений тектоническими поверхностями, имеющими значительную глубину заложения, возможно, уходящими в мантию Земли (Шатский, 1946). Видимо, тектонический режим данной платформы и складчатого обрамления благоприятно отразился на образовании самых крупных на Земле масс нефелиновых сиенитов, происхождение которых нами связывается с преобразованием вещества верхней мантии. Речь идет о Хибинском и Ловозерском нефелин-сиенитовых массивах. Площадь первого 1727 км², и к нему по величине приближается лишь бразильский фойяитовый массив Итатия площадью 1224 км² (Lamego, 1936).

Хибинский и Ловозерский интрузивы (Балтийский щит) и Ильмено-Вишневогорская миаскитовая зона (герцинский Урал) сформировались в верхнем палеозое, завершая развитие магматизма, который по своему химизму был существенно натриевым.

Протерозойские щелочные породы известны на докембрийских выступах (Балтийский и Украинский кристаллические щиты); их образование сопровождало начальную стадию развития уральской геосинклинали. На Балтийском щите (Кольский полуостров) большая площадь занята протерозойскими щелочными гранитами, но не они определяют тип собственно щелочного магматизма этого региона, а верхнепалеозойские хибинские и ловозерские нефелиновые сиениты.

На Сибирской платформе и в ее складчатом обрамлении щелочная магматическая деятельность сохранила значительную активность и в мезозое. Размещение щелочных пород здесь имеет свою специфику. Если на Русской платформе они сосредоточены на докембрийских выступах и в примыкающей герцинской структуре Урала, то для Сибирской платформы резко выделяются ее южное обрамление, Алданский щит и северная краевая часть. В щелочных провинциях южного обрамления (фиг. 1) хорошо представлены щелочные породы разновозрастных складчатых областей (байкальской, каледонской, герцинской, мезозойской). В области байкальской складчатости довольно широко развиты нефелиновые сиениты в ассоциации с гранитами и сиенитами и собственно щелочные граниты. В пределах зоны раннекаледонской (салаирской) складчатости формировались многочисленные интрузии нефелиновых сиенитов, ассоциирующие с дифференциатами габброндной (базальтовой) магмы — нагорье Сангилен в Туве и Кузнецкий Алатау. Лишь в Минусинской щелочной провинции, в Восточной Туве и Восточном Саяне возникли своеобразные ассоциации нефелиновых сиенитов с гранитами. Область герцинской складчатости характеризуется преимущественным развитием щелочных гранитов (Южно-Прибайкальская щелочная провинция). На магматизм области мезозойской складчатости наложили отпечаток калиевые щелочные базальтоиды.

В пределах самой Сибирской платформы щелочной магматизм проявился многообразно. Так, на Алданском щите известны лейцитовые, эпи- и псевдолейцитовые породы, а также очень интересные кольцевые массивы, сложенные щелочными, ультраосновными, основными породами, частично и карбонатитами. Не менее важной является и Маймеча-Котуйская провинция на северной окраине платформы с замечательной вулканоплутонической ассоциацией, включающей щелочные породы. После завершения поверхностного щелочно-базальтового вулканизма в этой провинции формировались сложные интрузивные тела, в которых тесно сопряжены щелочные и ультраосновные породы, а в некоторых присутствуют и карбонатиты.

При продвижении к северо-востоку от Сибирской платформы переходим в область только мезозойской складчатости, где щелочные породы меньше развиты и представлены главным обра-

зом мелкими телами щелочных гранитов, сосредоточенными преимущественно в краевых частях Колымского срединного массива (фиг. 1). В эффузивной серии появляются калиевые щелочные базальтоиды. Подобные ассоциации характерны и для дальневосточной (Приморской) провинции, находящейся тоже в области мезозойской складчатости, но вблизи кайнозойского подвижного пояса. В этой провинции имеются и натриевые щелочные базальтоиды, а среди интрузивных образований известны щелочные породы в ассоциации с ультраосновными.

Щелочной магматизм области альпийской складчатости наиболее полно представлен далеко за пределами Сибирской платформы — в Кавказской щелочной провинции. Здесь особый отпечаток на щелочной магматизм наложили лейцитовые лавы, эпи- и псевдолейцитовые породы в ассоциации с нефелиновыми сиенитами и щелочные габброиды.

В целом для территории СССР можно признать, что геолого-тектоническая обстановка той или иной складчатой области предопределяет ведущий тип щелочного магматизма. В более полном виде представлена та или иная ассоциация щелочных пород, но это не исключает многоэтапного развития щелочного магматизма и, следовательно, более сложных щелочных ассоциаций в пределах отдельных провинций, что и нашло отражение на схематической карте (фиг. 1).

Размещение абсолютного большинства интрузий щелочных пород контролируется тектонически ослабленными зонами. Так, например, крупнейшие щелочные интрузивы Балтийского щита (Хибинский и Ловозерский) приурочены к сложным тектоническим узлам, где региональные разломы пересекаются с очень протяженной тектонически ослабленной зоной, прослеживаемой (по геологическим и геофизическим данным) от Кольского полуострова, через Финляндию и Швецию, к Норвегии. Щелочные массивы Прибайкалья (Сыннур, Бурпала, Сайжинский, Гулхенский и др.) приурочены к пограничной области завершенной складчатости байкалид на их стыке с Сибирской платформой, расчлененной системой региональных разломов, продолжающихся и в глубь байкалид. Щелочные породы Маймеча-Котуйской провинции находятся в структурно-тектонической зоне перехода от Анабарской антеклизы к Тунгусской синеклизе, характеризующейся наличием многочисленных разломов. Интрузивные тела щелочных пород на территории Тувы, несомненно, связаны с разломами, которые возникли в начале кембрия и неоднократно оживлялись в связи с интенсивными позднекаледонскими и герцинскими орогеническими движениями.

В настоящее время вряд ли кто сомневается, что тектоника играет выдающуюся роль в развитии магматизма, в том числе и щелочного. Тектонические факторы влияют на физико-химические условия проявления магматических процессов и открывают

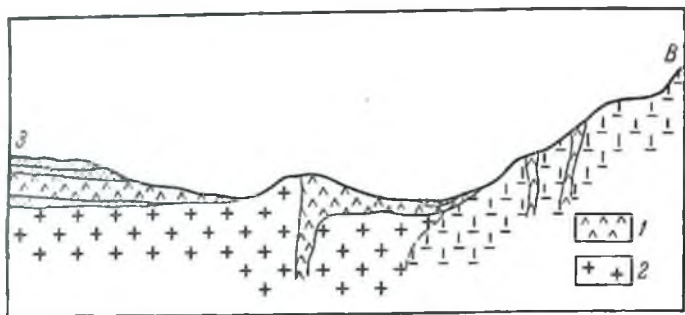
пути для перемещения магмы в земной коре, о чем свидетельствует преимущественная приуроченность щелочных интрузий к системам тектонических нарушений. Магма поступает, видимо, с больших глубин и, продвигаясь на все более и более высокие горизонты земной коры, образует локальные очаги, непосредственно питающие щелочные интрузии и эффузии. К сожалению, еще мало данных о глубинах заложения таких очагов и становления интрузий.

ГЛУБИНА И ФОРМА ПРОЯВЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНОГО МАГМАТИЗМА

Изучение формы, внутреннего строения, геологической позиции и положения в стратиграфическом разрезе вмещающих толщ позволяет разделить щелочные интрузии на глубинные и гипабиссальные, а среди последних выделить образования средних и малых глубин. Лучше исследованы щелочные интрузии, формировавшиеся в условиях платформенного или близкого к нему режима в областях завершённой складчатости. Щелочные породы слагают штокообразные, воронкоподобные, инъекционные согласные тела и трещинные интрузии линейного типа. Более редки, но очень интересны субвулканические, первичнорасслоенные (стратифицированные) интрузивы. Очень характерны для сложных интрузивов щелочных пород кольцевые структуры с центральным штоком и зонально-концентрическим расположением интрузивных фаз. Они известны как интрузии центрального типа и играют важную роль в формировании структур ряда месторождений полезных ископаемых (Хибинские апатитовые месторождения, карбонатитовые структуры и др.). В дальнейшем остановимся подробнее на таких структурах как индикаторах глубины формирования щелочных интрузий. Развитие щелочного магматизма начинается с самых верхних частей земной коры, где образуются вулканоплутонические формации и в ходе общего эндогенного процесса возникают интрузии и вулканические образования.

Щелочные вулканоплутонические формации

Рассматриваемые формации еще недостаточно изучены, но имеются почти на всех континентах, хотя занимают незначительные площади в отличие от формаций основной и кислой магмы. На основании личных наблюдений и обобщения большого литературного материала Е. В. Свешниковой (1966) впервые выполнена работа, посвященная вулканоплутоническим формациям щелочных магм. Отмечено, что на территории СССР они развиты в ряде районов: Маймеча-Котуйский район и Алдан на Сибирской платформе, Таласский Алатау в Тянь-Шане, Юго-Восточный Памир, Минусинский межгорный прогиб в Ал-



Фиг. 4 Геологические соотношения фонолитов и их интрузивных эквивалентов — фойянтов. Щелочная область Посус-де-Калдас (по Barbosa Os, 1936)

1—фонолиты; 2—фойянты

тае-Саянской складчатой области, западный склон Урала, Кольский полуостров, Закавказье, Северо-Восток СССР и Дальний Восток. Известны также щелочные вулканоплутонические формации рифтов Восточной Африки, западной и южной Австралии, Бразильской платформы, ряда районов Северной Америки, грабена Осло, Рейнского грабена, Средиземноморского вулканического пояса, Чешско-Силезской вулканической дуги и других районов центральной Европы.

Вулканические и интрузивные тела щелочных пород нередко сопряжены в единых структурах. Судя по многочисленным примерам, вулканические образования часто предваряют интрузии, хотя могут появиться и после них. Иногда щелочные комагматы значительно разобщены во времени — например, в районе Посус-де-Калдас (Barbosa, 1936) в Бразилии, где более древние фойянты прорываются молодыми фонолитами (фиг. 4). Большинство наиболее детально изученных ассоциаций щелочных вулканогенных и интрузивных образований связано с самыми верхними частями земной коры и их становление осуществлялось на глубине от первых сотен метров до 2—3 км с выходом магмы на поверхность.

Щелочные интрузии центрального типа

Это понятие было введено Е. М. Андерсеном (Anderson, 1936) для кольцевых и конических основных интрузий Шотландии, связанных единым магматическим центром. Интрузии центрального типа особенно характерны для щелочных пород, хотя они известны для производных ультраосновной, основной и гранитной магмы.

Становление кольцевых интрузий центрального типа происходит в верхних частях земной коры на глубине до 5 км, чаще 1—3 км; нередко имеет место непосредственная связь с поверхностью. Подобные интрузии известны во многих точках мира; причем приурочены они, преимущественно, к краям платформ, рифтовым системам, стабильным блокам или срединным массивам складчатых поясов. Согласно представлениям Е. В. Свешниковой (1968), разделяемым мною, магматические комплексы центрального типа образуются, вероятнее всего, в случае благоприятного сочетания следующих факторов: 1) периодически возобновляющейся связи с глубинными магматическими источниками; 2) возникновения промежуточных магматических очагов в верхней части земной коры; 3) образования приповерхностных кольцевых и конических разломов, достигающих уровня промежуточных (периферических) очагов на глубине примерно 4—6 км; 4) блоковых перемещений по кольцевым разломам, иногда до глубины¹ 4—5 км (при неоднократных подвижках блока вверх и вниз, амплитуда перемещений 0,5—2,0 км). Промежуточные (периферические) очаги питались из более глубоких магматических резервуаров, но наряду с этим магма могла подниматься непосредственно с больших глубин, о чем свидетельствуют поздние базальтовые кольцевые дайки.

Щелочной магматизм проявляется в кольцевых структурах вулканического и субвулканического характера. Из числа первых особый интерес представляют те, в которых щелочные породы ассоциируют с карбонатитами. В этом отношении выделяется восточноафриканская рифтовая система с неглубоким эрозионным срезом. Здесь известны многие вулканические аппараты с карбонатитами, сопровождаемыми эффузивными и интрузивными щелочными породами. Карбонатиты нередко находятся в типичных жерлах. Так, например, в Малави имеется до 10 таких жерл; половина из них сосредоточена вокруг вулкана Замба, а остальные расположены линейно. Наиболее крупной кольцевой структурой с карбонатитами является Сукулу (Уганда). Щелочные породы и карбонатиты присутствуют и в сложнзональных купольных структурах (Нкумба в Северной Родезии, Мбея в Танзании и др.). В восточном рифте Африки находится уникальный для щелочного магматизма вулкан Напак (King, 1949). Этот вулканический аппарат представлен лаво-туфовым кольцом, в центре которого имеется некк с ийолитовой пробкой (горная группа Локупой).

На территории СССР вулканические аппараты, подобные только что отмеченным, не известны; но довольно широко распространены субвулканические платформенные интрузии

¹ Верхняя часть магматического резервуара кольцевой структуры Тундулу находилась на глубине 3 км под мезозойской поверхностью.

центрального типа, в которых ультраосновные и щелочные породы тесно сочетаются с карбонатитами. Изучение таких ассоциаций началось в конце прошлого столетия в Фенноскандии (Фён в Норвегии и Альнэ в Швеции). Спустя несколько десятилетий интересные результаты получили при изучении рифтовой зоны Восточной Африки. Классическими областями развития платформенного щелочного магматизма в кольцевых, карбонатитоносных структурах центрального типа можно считать отдельные регионы Советского Союза. Выявлены и детально изучены многочисленные интрузии в северо-восточной части Балтийского щита (Карело-Кольский регион) и на Сибирской платформе (Маймеча-Котуйский регион и Алданский щит). Все они представляют собой многофазные образования с зонально-кольцевым строением. Центром каждой структуры чаще всего является ультраосновной шток (дуниты, оливиниты, перидотиты, пироксениты), окруженный кольцевыми и неполно-кольцевыми зонами щелочных пород (мельтейгиты, ийолиты, реже уртиты) и карбонатитов. Кольцевой структуре подчиняется и расположение продуктов метасоматических преобразований, включая фенитизированные вмещающие породы. Использование интрузивных контактов ультраосновных штоков более поздними щелочными расплавами и растворами, по-видимому, обусловило наличие весьма различных по составу пород в одних и тех же структурах неглубокого заложения и, как правило, небольших размеров. Наиболее ранними являются ультраосновные породы. Вероятно, с их контактными зонами совпадали более поздние вертикальные движения, сопровождавшиеся образованием разрывных нарушений типа кольцевых и конических разломов, использованных щелочными интрузиями. Привлекает внимание поведение пород различной щелочности. В большинстве случаев ийолиты относятся к более ранним и используют общую кольцевую структуру. Более поздние канкринит-нефелиновые сиениты чаще всего образуют секущие дайковые тела различных простираций. Не исключается, что щелочные магматические расплавы поступали с разных глубин и очаг интрузивной деятельности, возможно, перемещались.

Вызывают интерес глубины формирования субвулканических, платформенных интрузий центрального типа с карбонатитами, которые развиты на Балтийском щите и на Сибирской платформе. В ранние этапы формирования платформенных структур Балтийского щита уже были заложены крупные тектонические зоны, которые неоднократно оживлялись в эпохи карельского, каледонского и герцинского магматизма. Наиболее интенсивные движения по древним структурным единицам с заложением новых разломов происходили в среднем палеозое и сопровождалась щелочным магматизмом в большем объеме. В эпоху каледонского орогенеза сформировалась обширная группа сложных

интрузий центрального типа, представленных ультраосновными, щелочными породами и карбонатитами. Интрузивная деятельность захватила значительный диапазон времени (300—450 млн. лет). Большинство интрузий разместилось в толще архейских гнейсов (беломорская свита) и лишь отдельные прорвали карельские осадочно-вулканогенные образования. Результаты многолетних работ В. А. Кононовой и личные наблюдения автора позволяют присоединиться к мнению большинства исследователей о том, что в Карело-Кольском регионе Балтийского щита рассматриваемые интрузии центрального типа имеют субвулканический характер и относятся к образованиям различных глубин (от 1—2 до 3—5 км). На Турьем полуострове обнаружены эруптивные брекчии и неотчетливо выраженные некки, что указывает на близповерхностное становление интрузий.

В фундаментальной монографии А. А. Кухаренко с соавторами (1965) приводится ряд данных о глубинах формирования и о зависимости между глубиной становления отдельных массивов и степенью распространенности в них пород гипербазитовой, щелочной и карбонатитовой серий. В массивах больших глубин, предположительно не менее 3—4 км (Африканда, Лесная варака), преобладают гипербазиты. В массивах меньших глубин (Ковдорский, Вуорнярви) более или менее равноценную роль играют ультраосновные и щелочные породы. Близповерхностные массивы (Турий мыс, Озерная варака) сложены преимущественно щелочными породами и довольно широко распространены карбонатитами. Указанная зависимость между глубиной формирования массивов и их составом не может быть принята безоговорочно. Существует и иное представление, объясняющее различное соотношение главных типов пород глубиной эрозийного среза, к которому мы охотнее присоединяемся. Гипербазиты преобладают в наиболее глубоко эродированных массивах.

На севере Сибирской платформы (Маймеч-Котуйский регион) известно более 15 интрузивных тел центрального типа, тоже представленных ассоциацией щелочных и ультраосновных пород с карбонатитами, формировавшихся в мезозое. Они внедрялись после излияний щелочных, субщелочных и ультраосновных лав. Мощность кровли самой крупной интрузии — Гулинской, по предположительному определению Е. Л. Бутаковой (1956), 1000—1200 м, что соответствует гипабиссальным образованиям малых глубин; по петрографическим критериям породы интрузии относятся Е. Л. Бутаковой к переходной фации от малых к средним глубинам.

Многочисленные исследования щелочных интрузий центрального типа с карбонатитами на территории СССР и в восточно-африканской рифтовой системе показывают, что эти интрузии дают целую гамму от вулканических и близповерхностных до гипабиссальных образований малых и средних глубин, причем

последние преобладают. Следует оговорить одно очень интересное исключение — редкую ассоциацию карбонатитов с довольно крупным массивом канкринитовых сиенитов в Люэше, Конго (Meuser, Bethune, 1960). Этот массив, залегающий среди кристаллических сланцев системы Урунди, состоит из крупного центрального ядра, сложенного первичными канкринитовыми сиенитами (бусоритами) и окруженного почти непрерывным кольцом эгиринового сѣвита (кальцитовые карбонатиты). По Мейеру и Бетюну (1960), формирование массива Люэше происходило на глубоком уровне земной коры (возможно, 10—15 км) вне связи с поверхностными вулканическими явлениями, которая характерна для многих африканских месторождений карбонатитов, генетически сопряженных со щелочными породами. Зарождение карбонатитов кольцевых и конических структур на большей глубине (9 км) допускает и Эккерман (Eckermann, 1958) для месторождений щелочной области Альнэ в Швеции (при наличии карбонатитовых диатерм на более высоких уровнях земной коры).

В условиях платформенного режима возник и другой вид кольцевых структур центрального типа, представленный только собственно щелочными породами — нефелиновыми сиенитами, огромные массы которых уходят на значительные глубины. Интереснейшей интрузией, которая изучалась и автором, является крупный Хибинский щелочной интрузив. При его формировании имело место неоднократное внедрение нефелиновых сиенитов в общую структуру по кольцевым и коническим разломам с последовательным расположением интрузивных фаз от периферии к центральному ядру. По данным гравиметрии и сейсморазведки, самая ранняя периферическая (почти вертикальная) кольцевая интрузия хибинитов уходит на глубину до 7 км без признаков выклинивания, тогда как для фойяитовой интрузии (центральное ядро), связанной с блоковым опусканием, отмечается на глубине 4—5 км субгоризонтально залегающая подошва. Видимо, центр поздней интрузии находился на более высоком горизонте.

Несколько восточнее Хибинского щелочного массива находится в том же тектоническом узле и Ловозерский массив нефелиновых сиенитов (преимущественно лаявритов и фойяитов), который относится к несомненным субвулканам. Он застыл под кровлей щелочных эффузивов, входящих в состав ловозерской вулканогенно-осадочной свиты; внедрение огромной новой порции щелочной магмы, давшей нефелиновые сиениты, шло по тому же каналу, что и излияние лав. Более ранние эффузивы, состав которых изменяется от пирит-порфиритов до фонолитовых порфиров, тесно переслаиваются с осадочными породами верхнедевонского возраста, что указывает на проявление вулканизма в период осадконакопления (Елисеев, 1958). Кровля

Ловозерского массива почти полностью эродирована, но сохранились многочисленные пластообразные ксенолиты, в которых перемежаются вулканогенные и осадочные породы. Ксенолиты приурочены к определенным, довольно выдержанным горизонтам в аппикальной части массива, что может указывать на близость контакта с ловозерской свитой. Вершина колонны щелочного расплава находилась в 1—2 км (мощность ловозерской свиты) от девонской поверхности. По данным геофизических исследований, Ловозерский массив, занимающий в современном эрозионном срезе площадь 650 км², уходит на глубину до 8 км. Если присоединить обнаженную и частично эродированную часть, по крайней мере 2 км, то следует допустить, что нефелин-сиенитовая магма поступала из очага, находящегося на глубине не менее 10 км. Такая глубина является вполне реальной.

На Балтийском щите расположена также интересная щелочная провинция в районе Осло (Норвегия). Согласно Барту (Barth, 1954), в пермское время здесь была область сильнейшей тектонической нестабильности коры и магматической активности с широким проявлением щелочных и субщелочных эффузий и интрузий; центральное тело сиенитовых пород представляет собою вертикальную призму с сечением 40 км на 200 км и глубиной до 30 км. Как в Ловозерском массиве, так и в районе Осло магма, давшая интрузивные породы, поступала по тем же каналам, что и магма излияний, но более медленно и лишь до эффузивной покрывки. В том и другом случае интрузии, относящиеся к субвулканическому типу, характеризуются мощной колонной магматического материала, свидетельствующей о том, что структура в целом имеет глубинное заложение.

Щелочные интрузии областей завершенной складчатости

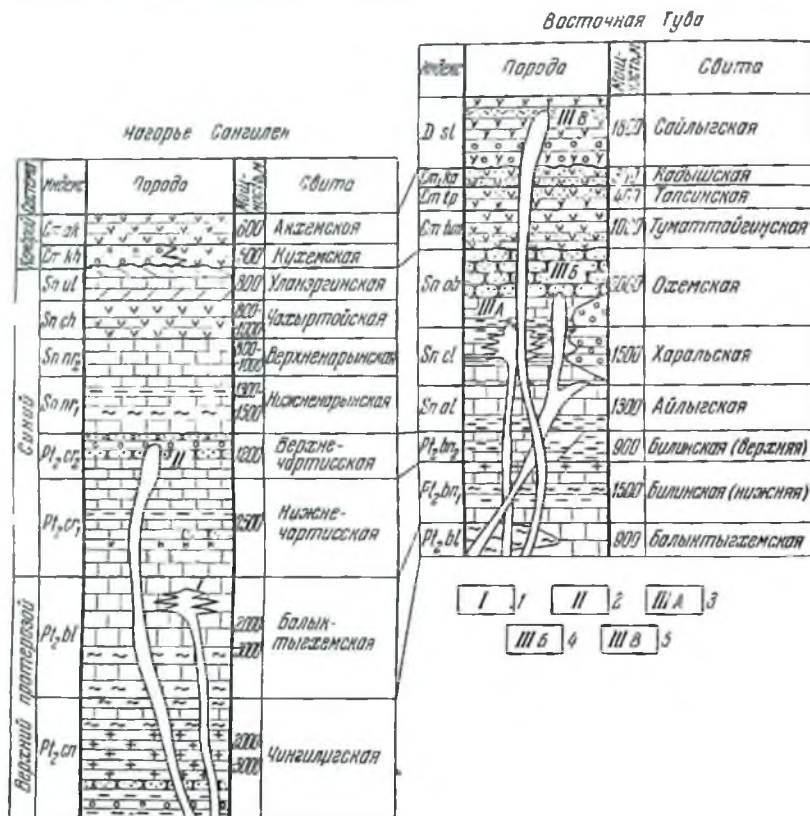
Каждая крупная тектоническая структура может быть ареной развития щелочного магматизма (Воробьева, 1960; Vorobieva, 1960), но главными являются платформы и области завершенной складчатости. В условиях завершенной складчатости возникают многочисленные интрузивные тела щелочных пород, формировавшиеся в разное время и на различных глубинах. В этом отношении интересные и наиболее обоснованные данные получены Р. М. Яшиной (1957, 1967) при изучении Тувинской щелочной провинции в пределах Алтае-Саянской складчатой области, которая формировалась длительное время, в течение байкальского, каледонского и герцинского этапов тектогенеза.

Основным элементом тектоники Тувы является складчатоблоковое строение, благоприятное для развития щелочного магматизма, захватившего интервал от силура до триаса и проявившегося по мере стабилизации разновозрастных складчатых зон.

Область ранней стабилизации — докембрийский сублатформенный массив Сангилен

Щелочные породы возникли в результате глубинной дифференциации габброидной магмы повышенной щелочности. Их внедрение происходило в два этапа — на границе силура и девона и в среднем карбоне — на различные глубинные уровни (фиг. 5).

Силур-девонские интрузии сненитового состава внедрялись в период заложения глубинных нарушений в тувинских салаиридах и сосредоточены в пределах блоков раннекаледонской



Фиг. 5. Сводные стратиграфические разрезы Тувы и положение в них щелочных и субщелочных интрузий

1 — щелочные снениты I этапа (силур-девон); 2 — фойалиты II этапа (средний карбон); 3 — граноснениты, снениты III этапа, первая интрузивная фаза (А); 4 — маскиты III этапа, вторая интрузивная фаза (Б); 5 — дайковые щелочные граниты III этапа, третья интрузивная фаза (В)

стабилизации. Р. М. Яшина, основываясь на сводном стратиграфическом разрезе нагорья Сангилен (фиг. 5) и учитывая мощность верхнепротерозойских отложений, считает, что формирование самых ранних щелочных интрузивов происходило на глубинах 7—8 км. Если принять во внимание толщину кембрия (более 1 км), имеющую локальное распространение, то глубина становления щелочных интрузий будет около 9 км. Такая значительная глубина становления интрузий, обычно инъекционного типа, соответствует и петрологическим наблюдениям. В контактных зонах интрузий проявилось магматическое замещение мраморов (иолитизация) с частичной ассимиляцией карбонатного вещества гибридным расплавом. Для магматических пород, представленных мельтейгитами, ийолитами, малиньитами, эгирин-геденбергитовыми нефелиновыми сненитами и ювитами, характерны пироксеновые минеральные фации. Широко распространен в щелочных породах первично-магматический кальцит. Следует отметить, что и послемагматические метасоматические процессы (нефелинизация, калишпатизация) были довольно высокотемпературными.

Щелочной магматизм следующего этапа проявился в среднем карбоне вдоль зоны Центрально-Сангиленского разлома. В связи с оживлением этого разлома в среднем палеозое щелочные интрузии фойяитового состава достигли более высоких горизонтов верхнепротерозойских отложений (фиг. 5); глубина формирования щелочных пород определяется в 4,5—5 км. На их более гипабиссальный характер по отношению к силур-девонским указывают: а) отсутствие магматического замещения в контактных зонах; б) развитие более низкотемпературных метаморфических процессов — фенитизация сланцевых толщ и перекристаллизация мраморов; в) преобладание среди магматических щелочных пород амфиболовых (гастингситовых) фаций нефелиновых сненитов и отсутствие в них первично-магматического кальцита; г) довольно низкотемпературные ранние послемагматические метасоматические изменения пород — микроклинизация и альбитизация.

Область поздней стабилизации — зона мобильного глубинного разлома Восточной Тувы

Субщелочной и щелочной магматизм проявился в течение перми и триаса. Его зарождение связано с процессами гранитизации карбонатно-сланцевых толщ синия; интрузивная деятельность протекала в три фазы, разделенные интервалами в 20—30 млн. лет (Яшина, 1966).

Первая фаза — образование субщелочных сненитов и граносненитов, пространственно ассоциирующих с сютохольскими гранитами и приуроченных к харальской свите в мощной толще

синия. Учитывая мощность перекрывающих толщ синия и кембрия в районе Дугдинского щелочного массива (девонские отложения здесь имеют локальное распространение) (фиг. 5), можно допустить, что сиенитовые и граносиенитовые интрузии формировались на глубине не менее 4 км. Для субщелочных пород этой фазы характерны порфировидные структуры и наличие амфибола, биотита и первичного олигоклаза в их минеральном составе.

Вторая фаза — собственно щелочные породы миаскитового типа, занимающие подчиненное положение по сравнению с породами первой фазы. Миаскиты, преимущественно амфибол-биотитовые, залегают среди мраморов Айлыгской свиты и сланцев харальской и охемской свит (фиг. 5). Становление миаскитовых интрузий происходило, видимо, на глубине от 3,5 до 5,5 км, но сам миаскитовый расплав, согласно Р. М. Яшиной, образовался значительно глубже (10—11 км), предположительно на уровне балыктыгхемской свиты. Поступление миаскитового расплава происходило вдоль тектонических разломов (дизъюнктивных узлов) позднегерцинского времени.

Третья фаза — образование щелочных гранитов дайковой серии (триасовых и более молодых), залегающих в сиенитовых и миаскитовых массивах и приуроченных к посленингузовым тектоническим нарушениям. Породы даек имеют обычно мелкозернистое или порфировидное сложение. Известно субвулканическое тело кварцевых порфиров и альбитофиров (Серлигхемский массив), залегающее среди эффузивно-терригенных отложений девона, выполняющих наложенные впадины. Наличие субвулкана свидетельствует о формировании пород на глубинах 1—1,5 км.

В целом глубины становления щелочных интрузий в Туве были различными. В пределах докембрийского срединного массива Сангилен, представляющего собой область ранней стабилизации, интрузии оказались наиболее глубинными. В период послекаледонского тектогенеза имели место продвижение в верхние горизонты земной коры салаирских глубинных разломов и поступление на более высокие уровни (4,5—5 км) щелочного расплава. На протяжении примерно 130 млн. лет (верхний силур — средний карбон) щелочной магматизм проявился дважды и на различных глубинах с изменением состава от сиенитового до фойейитового.

В зоне мобильного глубинного разлома Восточной Тувы (область поздней стабилизации) внедрение щелочных магм произошло только в конце палеозоя. Миаскитовый расплав образовался на значительной глубине, но интродировал в более высокие горизонты земной коры (3,5—5,5 км). Примерно на той же глубине (не менее 4 км) формировались субщелочные сиениты и граносиениты первой фазы, отделенные от миаскитов вто-

рой фазы интервалом времени около 20—30 млн. лет. Позднее мнаскинов внедрились дайки и образовались субвулканы щелочно-гранитоидных пород; причем глубины были наименьшими (1—1,5 км).

Магматические события, происходившие в зоне мобильного глубинного разлома Восточной Тувы, по характеру процессов во многом сближаются с теми, которые имели место в пределах Ильмено-Вишневогорской мнаскитовой зоны на Урале, хотя масштабы их не сопоставимы. В период орогенного развития Уральского подвижного пояса (средний карбон — пермь) формировались гранитные мигматит- и диопир-плутоны и произошло внедрение огромных масс мнаскинов.

Генетическая связь мнаскинов и гранитов признавалась почти всеми исследователями, но интерпретировалась по-разному. При возникновении комагматичных гранитов и мнаскинов допускались ассимиляция осадочного материала, магматическая эволюция при участии летучих составных частей, десиликация гранитной магмы при глубинном взаимодействии с известняками или вследствие выноса части кремнезема в виде кислых отщеплений.

В последние годы для объяснения генезиса вишневогорских мнаскинов были привлечены идеи о выплавлении эвтектоидных магм и гранитизации. Автор (Воробьева, 1963), признавая, что в твердой оболочке земной коры происходит локальное плавление ее вещества, обращается к этому процессу как к возможному пути образования уральских мнаскинов и синхронных им гранитов. Экспериментальные данные о характере плавления в гранитных и сиенитовых системах, экстраполируемые на глубины 20—25 км (Tuttle, Bowen, 1958; Wyllie, Tuttle, 1960), не исключают выборочного выплавления параллельно гранитного и мнаскитового эвтектоидных расплавов. Б. М. Роненсон (1966) впервые связал происхождение мнаскинов с процессами гранитизации в корневой системе вишневогорской структуры. На основании крупномасштабной геологической съемки Вишневогорского интрузива этот автор полагает, что глубина залегания апикальной части интрузива 4550 м (исходя из фактически замеренной мощности перекрывающих толщ); примерно такой же глубины достигали мелкие мнаскиновые интрузии в Туве, имеющие пермский возраст. Современным эрозионным срезом Вишневогорский массив вскрыт на глубину свыше 7 км. Следовательно, его корневые части находились на глубине около 12 км. Если допустить максимальное значение мощности перекрывающих толщ (11 500 м) по разрезам в осевых зонах смежных синклиналий, то глубина образования магматического расплава превысит 18 км.

Геологические данные Б. М. Роненсона и Р. М. Яшиной о рождении мнаскинового расплава на глубине до 20 км хорошо

согласуются. Вишневогорским мнаскитам, так же как и тувинским, предшествовали близкие по времени гранитондные породы, а поздняя фаза проявления гранитного магматизма осуществилась в обоих регионах после внедрения мнаскитовой магмы. Сопоставление тувинских и вишневогорских щелочных пород интересно и в другом отношении. В пределах уральской складчатой структуры образование мнаскитов является признанным классическим геосинклинальным типом проявления щелочного магматизма; это очень редкий случай образования больших масс абиссальных, синорогенных нефелиновых сиенитов.

Изменение состава щелочных пород в зависимости от тектонической обстановки их формирования характерно не только для Тувы. Одной из крупных и наиболее древних структур той же Алтае-Саянской складчатой области является и Кузнецкий Алатау. Здесь Е. Д. Андреевой (1967) исследовано около 20 массивов щелочных пород, которые по тектонической позиции впервые объединены в две группы, имеющие много общего с тувинскими. Отличие заключается в том, что обе группы характеризуют только девонский щелочной магматизм. В относительно стабильных блоковых структурах щелочные интрузивы представлены породами с наиболее высоким содержанием нефелина (фойяиты, серия ийолит-уртитов), внедрение магмы сопровождалось активным контактово-реакционным взаимодействием с вмещающими породами. В условиях тектонически напряженных межблоковых зон образовались менее щелочные интрузивные породы (мнаскиты).

В областях завершенной складчатости щелочной магматизм вообще более многообразен, чем на платформах. Здесь возникают сложные ассоциации щелочных и субщелочных пород, сопряженные с развитием основного и кислого магматизма. Однако остается неизменной одна особенность, а именно *степень щелочности пород снижается при переходе от более тектонически стабильных участков к более мобильным*. Основная причина, как нам представляется, кроется в том, что в условиях меньшей тектонической напряженности магматические расплавы сохраняют повышенную щелочность, а при усилении тектонической активности щелочи частично удаляются, видимо, с высокотемпературными растворами.

Щелочным магмам вообще свойственно исключительное накопление не только щелочей, но и летучих составных частей. Укажу на очень интересный активный вулкан в восточноафриканском рифте (Oldoinyo Lengai, Северная Танзания), лавы которого — фонолиты и меланефелиниты — обогащены фтором, углекислотой и водой (Dawson, 1962).

Изучение петрографами ИГЕМ особенностей проявления щелочного магматизма и сопутствующего ему щелочного метасоматоза в отдельных крупных регионах на территории СССР

(Тува, Кузнецкий Алатау, Енисейский кряж, Кольский полуостров, Урал, Украина и др.) дает основание допускать, что щелочные интрузии и сопровождающие их активные щелочные растворы имеют повышенное содержание не только щелочей, но и летучих компонентов (F, Cl, P, CO₂, H₂O). Если подъем щелочных магматических масс идет медленно, то легкоподвижная часть, своего рода авангард щелочных интрузий, венчающий поднимающуюся «колошну» магматического расплава, все более и более обособляется. Только в условиях быстро осуществившегося акта внедрения она может остаться в пределах интрузии. При других обстоятельствах во время продвижения магматического фронта на более высокие уровни земной коры щелочные растворы могут опережать поступление туда интродуцирующей магмы и вступать в реакцию с веществом вмещающих толщ, вызывая его метасоматическое перерождение вплоть до частичного плавления и перемещения вторично генерированного щелочного расплава. Вот почему процессы переработки вмещающих толщ могут проявляться без видимой связи со щелочными интрузиями.

Щелочной метасоматоз чаще всего выражается в явлениях «фенитизации» — сиенитизация, реже нефелинитизация. На основании личного посещения областей развития щелочного метасоматоза — Альнэ в Швеции (Воробьева, 1963₂) и Дитрэу в Румынии автор пришел к выводу, что в Альнэ фенитизация шла в пределах средних глубин. В Дитрэу метасоматическая переработка кристаллических сланцев имела место на более глубоком уровне с переплавлением пород и образованием значительных масс не только щелочных, но и нефелиновых сиенитов. На территории СССР и в других местах земного шара современная поверхность эрозии обнажает как собственно щелочные интрузии, так и зоны (контактные и тектонических нарушений) и даже целые области активного проявления щелочного метасоматоза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Щелочные породы известны во многих петрографических провинциях мира. Геологические и петрографические исследования, выполненные за годы существования Советского государства, показали, что территория СССР — одна из классических областей развития щелочного магматизма.

Важнейшие ассоциации щелочных пород имеют глобальное распространение.

Щелочные породы приурочены к определенным типам тектонических структур земной коры, главным образом к древним платформам и областям завершенной складчатости. Характерна преимущественная связь щелочных интрузий с системами крупных тектонических нарушений, которые и служили путями внед-

рения щелочной магмы во все геологические эпохи, особенно в палеозое и мезозое.

Значительные объемы щелочных расплавов и растворов зарождаются на больших глубинах, возможно в верхней мантии или базальтовом слое. Подъем расплавленного магматического материала из глубин Земли происходил на разные уровни земной коры. Движение магматического расплава может приостановиться на довольно большой глубине вследствие или закупорки каналов или, возможно, перемещения источника магмы или его истощения. Однако магматическая деятельность в целом не прекращалась благодаря образованию новых центров вдоль глубинных разломов — зоны очагового магматизма.

Щелочной магматизм проявлялся неоднократно и на разных глубинах как на платформах, так и в областях завершенной складчатости (стабилизация разновозрастных структур). При этом степень щелочности пород снижалась при переходе от более тектонически стабильных областей к более подвижным.

Поступление щелочных расплавов на дневную поверхность в форме потоков и экструзий осуществлялось в ограниченном масштабе. Иногда вулканические аппараты служили путями движения магмы щелочных интрузий с образованием субвулканических (близповерхностных) тел. Щелочные вулкано-плутонические формации, хотя и установлены на всех континентах, все же относительно редки.

Наиболее распространены гипабиссальные щелочные интрузивы центрального типа, формировавшиеся на малых и средних глубинах. Щелочные интрузивы абиссального характера, образовавшиеся на глубинах свыше 10 км, встречаются несравнимо реже.

В подавляющем числе случаев щелочные породы имеют магматическое происхождение и интрузивную форму залегания в земной коре. Внедрение активных щелочных магматических расплавов (и растворов) сопровождается глубокими преобразованиями в зонах контактов (процессы магматического замещения и щелочного метасоматоза). Эти преобразования, а также наложенный щелочной аутометасоматоз являются одной из главных причин многообразия щелочных пород и обуславливают их гетерогенную природу.

ЛИТЕРАТУРА

- Бутакова Е. Л. К петрологии Маймеча-Котуйского комплекса ультраосновных и щелочных пород. — Труды Ин-та геол. Арктики, 1956, 89.
Воробьева О. А. Щелочные породы СССР. — Докл. сов. геол. на XXI сессии Междунар. геол. конгресса. Проблема 13. Изд-во АН СССР, 1960.
Воробьева О. А. Проблема щелочного магматизма — В кн. «Проблемы магмы и генезиса изверженных горных пород». Изд-во АН СССР, 1963.

- Воробьева О. А.* 2. Проблема генезиса щелочных пород и карбонатитов. В кн. «Проблемы геологии на XXI сессии Международного геологического конгресса. Изд-во АН СССР, 1963.
- Елисеев Н. А.* Ловозерская свита.— В кн. «Геология СССР», т. XXVII, 1958.
- Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г., Багдасаров Э. А., Римская-Корсакова О. М., Нефсдов Е. И., Ильинский Г. А., Сергеев А. С., Абакумова Н. Б.* Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. Изд-во «Недра», 1965.
- Роненсон Б. М.* Происхождение мнаскитов и связь с ними редкометального оруденения.— В сб. «Геология месторождений редких элементов», Изд-во «Недра», 1966.
- Свешникова Е. В.* Вулкано-плутонические формации щелочных пород.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 9.
- Шатский Н. С.* Основные черты строения и развития Восточно-Европейской платформы.— Изв. АН СССР, серия геол., 1946, № 1.
- Яшина Р. М.* Щелочные породы Юго-Восточной Тувы.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 5.
- Яшина Р. М., Борисевич И. В.* Абсолютный возраст щелочных пород Восточной Тувы.— Труды XIII сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. Изд-во «Наука», 1966.
- Anderson E. M.* The dynamics of the formation of cone-sheets, ring-dykes and caldron-subsidences.— Proc. R. Soc. Edinburgh, 1935—1936, 56.
- Barbosa Oc.* Notes preliminares sobre oplanal to de Poçoc de Caldas e suas possibilidades Economicas.— Depart. Nac. Prod. Min., 1936, № 8.
- Barth T. F. W.* Studies on the igneous rock complex of the Oslo region.— XIV Provenance of the Oslo magmas, vid-Akad. Skr. Mat.-Nat. Klasse, 1964, № 4.
- Dawson J. B.* The Geology of Oldoinyo Lengai.— Bull. Volconol., 1962, 24.
- Eckermann H.* The alkaline and carbonatitic dykes of the Alnö formation on the mainland north west of Alnö Island Kungl — Vetenskap. Akademiens Handl., Fjärde serien, 1958, 7, № 2.
- King B. C.* The Napak area of Southern Karamoja, Uganda.— Geol. Surv. Uganda, 1949, mem. 5.
- Lamego A. R.* O massiço do Itatiaya e regiones circum-Dantes.— Serv. Geol. min Dep. Nac. Prod. Min., 1936, 88.
- Meyer A., Bethune P. de.* The Lueshe carbonatites (Kivu, Congo).— Internat. Geol. Congr. XXI session. Reports. Problem 13, 1960.
- Tuttle O. F., Bowen N. L.* Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_6\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$.— Geol. Sor. Amer., 1958, mem. 74.
- Vorobieva O. A.* Alkali rocks of the USSR. Internat. Geol. Congr. XXI session, Reports. Problem 13, 1960.
- Wyllie P. J., Tuttle O. F.* Melting the Earth's crust.— Intern. Geolog. Congr. Report of XXI session. Problem 13, 1960.

ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОЙ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

В. С. КОПТЕВ-ДВОРНИКОВ, М. Г. РУБ

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Под геохимической специализацией мы понимаем такие содержания рудообразующих или участвующих в рудообразовании элементов в изверженных горных породах, которые превышают их так называемые планетарные и региональные кларки. Эти содержания могут быть различными для разных регионов. Показателем специализации могут быть не только валовые содержания элементов, но и их содержание в отдельных породообразующих и аксессуарных минералах. Некоторые исследователи полагают, что можно говорить о геохимической специализации при увеличении содержаний элементов в 1,5—2 раза (Злобин и др., 1965; Гаврилин и др., 1966). Нам представляется, что такие изменения статистически установленных средних содержаний элементов-примесей достаточны для того, чтобы обратить на них внимание и признать наличие особых обстоятельств, их вызывающих. Геохимическая специализация изверженных пород и комплексов является следствием гетерогенности состава и строения отдельных участков земной коры и верхней мантии, в которых происходило магмообразование. Эта гетерогенность сказывается в наличии различных геохимических и металлогенических провинций, узлов, районов. Геохимическая неоднородность сред, в которых происходит образование магм, приводит к тому, что горные породы эффузивных и интрузивных комплексов одних и тех же петрографических формаций оказываются в разных регионах геохимически и металлогенически различными.

Для решения региональных петрологических задач большую роль должны играть фоновые содержания (ϕ), установление которых является первоочередной задачей. Эти фоновые содержания, которые иногда называют региональными кларками, позволяют более точно характеризовать особенности геохимии эффузивных и интрузивных комплексов в пределах отдельных структурно-фациальных зон регионов и их отдельных структур. Геохимическая специализация в пределах отдельного региона может быть монокронной и полихронной, т. е. может прояв-

ляться только в одном эффузивном или интрузивном комплексе или в комплексах разного возраста. Содержания отдельных элементов в количествах ниже средних или (при существующих методах) их отсутствие также представляют интерес, например для корреляции магматических комплексов.

Следует различать магматическую и послемагматическую геохимическую специализацию горных пород и их комплексов. Первая обусловлена составом магм ко времени их остывания, а вторая — послемагматическими процессами. По происхождению можно выделить следующие типы магматической специализации: 1) формационная (специализация исходной магмы), 2) вызванная процессами дифференциации магмы, 3) ассимиляционная.

По широте проявления в соответствующих комплексах магматическая специализация может быть подразделена на сквозную (в породах всех фаз и фаций эффузивных и интрузивных комплексов) и частичную, или локальную (в породах отдельных фаз и фаций — результат гибридизма или дифференциации).

В наших ранних работах (Коптев-Дворников, Руб, 1964) было указано, что металлогеническая специализация представляет частный случай геохимической.

В настоящей статье под металлогенической специализацией мы понимаем повышенные содержания соответствующих элементов в магме, которые при благоприятных физико-химических и геологических условиях делают возможным образование месторождений.

Зависимость образования месторождений от условий становления магматических тел подчеркивается и другими авторами (Таусов и др., 1966).

Металлогеническая специализация магмы обычно является комплексной. Например, для биотитовых лейкократовых гранитов типичны Sn, Ta, F или Sn, В или Sn, Be, F и т. д. Отражением металлогенической специализации магмы является широкое развитие послемагматических образований.

Если физико-химические и геологические условия, в которых происходит формирование определенной магматической формации или комплекса, благоприятны для рудообразования, то создается различие в содержаниях рудообразующих элементов (включая элементы летучих соединений) в магмах ранних и поздних фаз или субфаз. Это различие, которое устанавливается при изучении соответствующих пород, мы называем коэффициентом специализации или накопления.

В специализированных магматических комплексах рудообразующие элементы могут образовывать самостоятельные (акцессорные) минералы (акцессорно-минеральная специализация). С этим связано появление в гранитах акцессорных ко-

лумбита, ортита, ксенотима, монацита, апатита, касситерита, топаза, флюорита, турмалина, молибденита и др.

Акцессорные минералы различных гранитоидов резко различаются по содержанию элементов-примесей. Как показали исследования последних лет (Ляхович, 1967; Руб, 1960, 1964, 1967, 2; и др.), акцессорные минералы являются главными концентраторами рудообразующих элементов и могут служить индикаторами металлогенической специализации магматических комплексов. К другим индикаторам металлогенической специализации принадлежат также цветные минералы, в частности биотиты. Сочетания и содержания рудообразующих элементов в биотитах позволяют судить о характере и масштабах металлогенической специализации.

В последнее время появилась тенденция объяснять без достаточных на то оснований повышенные содержания акцессорных минералов проявлением послемагматических процессов. Против этого говорит широкое распространение «акцессорно-минеральной» специализации в стекловатых лавах Дальнего Востока, не подвергавшихся воздействию послемагматических процессов (Руб, 1964). Необходимо подчеркнуть, что в хорошо изученных гранитоидах геохимическая специализация (и тем более металлогеническая) всегда выражается в повышении содержания не одного, а нескольких элементов, включая и те из них, которые участвуют в переносе рудообразующих веществ при послемагматических процессах. Так, для палеозойских лейкократовых и аляскитовых гранитов Центрального Казахстана характерна редкометалльная геохимическая и послемагматическая специализация в отношении Be, W, Mo и F, а для аналогичных пород Дальнего Востока — в отношении Sn, Be, F или Sn и W. Постоянными элементами редкометалльных комплексов являются фтор и в более редких случаях бор. Не меньшее значение для гранитоидов повышенной основности и для лейкократовых гранитов, специализированных в отношении Mo (Центральный Казахстан), имеет сера. В других наших публикациях рассмотрены возможный механизм эманационно-ликвационной магматической дифференциации и его значение для специализации магм (Коптев-Дворников и др., 1960; Коптев-Дворников, 1961). Этим же вопросам был посвящен ряд экспериментальных исследований (Овчинников, 1960; Овчинников, Масленков, 1961; и др.). В последнее время появились факты, свидетельствующие о вертикальной зональности в распределении элементов и акцессорных минералов в интрузивных телах гранитоидов. Особенно показательны в этом отношении глубоко вскрытые интрузивы Памира, для которых нет основания говорить о роли послемагматических явлений в обогащении апикальных частей интрузивов некоторыми рудообразующими элементами. Для ряда районов Дальнего Востока и Центрального Казахстана есть основание

выделять вулканоплутонические ассоциации, в которых эффузивные формации липаритов и игнимбритов обнаруживают геохимическую, а комагматичные гранитоиды — металлогеническую специализацию.

Ряд фактов подтверждает общность источников кислых магм, давших эффузивные и интрузивные комплексы; однако надо подчеркнуть, что идея комагматичности неприменима для объяснения всех взаимоотношений эффузивных и интрузивных комплексов и должна основываться на очень тщательном геологическом анализе.

ОБЩИЕ ДАННЫЕ О ГЕОХИМИЧЕСКОЙ И МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОЙ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОЙ МАГМЫ

Наиболее подробно изучалась геохимическая специализация интрузивов, так как с интрузивным магматизмом более отчетливо связаны многочисленные рудопроявления; но породы многих интрузивов затронуты послемагматическими проявлениями. Поэтому несомненный интерес представляет изучение геохимии эффузивных пород, в частности кислых стекловатых лав без признаков наложенных процессов. Ярким примером, подтверждающим наличие металлогенической специализации магматических комплексов, является присутствие в эффузивных породах вкрапленников редкоземельных минералов, образовавшихся до остывания их основной стекловатой массы. До последнего времени эффузивным породам уделялось недостаточное внимание (Афанасьев, 1955, Ляхович, 1963; Коптев-Дворников и др., 1967); указания о наличии в них аксессуарных минералов (в том числе и редкоземельных) встречаются довольно редко. Имеются указания о наличии фенокристаллов чевкинита в стекле риолитового состава (Young, Powers, 1960), вкрапленников пироксена в андезитовых лавах вулкана Хакайдо в Японии (Вильямс и др., 1957), ортита в игнимбритах Северного Кавказа (Афанасьев, 1958). В риолитовых туфах Суматры в большом количестве присутствует ортит (Megel, 1948), а в вулканическом пепле Уганды установлен бетафит (Давидсон, 1956). В последние годы обнаружены вкрапленники чевкинита в пемзах Дальнего Востока (Финько, 1963). Как видно из приведенных данных, редкоземельные минералы ряда регионов присутствуют в эффузивных породах. Если учесть слабую изученность аксессуарных минералов эффузивных пород, то можно предполагать, что редкоземельные минералы, так же как и другие, содержащие редкие и рассеянные элементы, распространены в эффузивных породах значительно шире. Наличие отмеченных минералов в эффузивных породах в ряде случаев может представлять и практический интерес. Так, например, в риолитовых туфах штата Юта содержание бериллия достигает 0,25—1,5%. В. В. Ляхо-

вич (1967) приводит примеры таких содержаний молибдена, урана, циркония, бора и фтора в кислых лавах, которые превышают их кларки в десятки раз. Например, в липаритах обнаружено $7,5 \cdot 10^{-4}\%$ урана, 0,28 фтора и т. д. Для наших целей очень интересны данные, касающиеся пород из вулcano-плутонических ассоциаций.

М. Г. Руб (1964, 1967₁) на примере верхнемеловых липарит-гранитных ассоциаций, широко развитых на Северо-Востоке, показала, что перлиты, липариты и игнимбриты, так же как и комагматичные им граниты, содержат повышенное (по сравнению с кларком) количество фтора, олова, редкоземельных и других элементов. Среднее содержание фтора в кислых лавах 0,14% (1400 г/т), а в комагматичных им гранитах 0,17% (1700 г/т). Главным носителем фтора в липаритах и гранитах является биотит. Содержание фтора в биотитах липаритов и гранитов колеблется от 0,98 до 1,58%, в биотитах пегматитов оно 2,38%. Увеличение содержания фтора в биотитах наиболее поздних дифференциатов гранитной серии — пегматитах — свидетельствует о его накоплении в кислом остаточном расплаве.

Среднее содержание олова в липаритах 18,7 г/т, в гранитах первой фазы 25 г/т, а в гранитах заключительной субфазы 34 г/т. Таким образом, в липаритах содержание олова превышает его средние содержания в кислых породах в пять-шесть, а в гранитах — в 8—11 раз (Руб, 1967). Приведенные данные свидетельствуют о накоплении как фтора, так и олова в кислом остаточном расплаве.

Обработка результатов количественных спектральных анализов с применением методов математической статистики показала, что олово в породах липарит-гранитной серии распределено неравномерно, но степень этой неравномерности различна. Наиболее равномерное распределение олова характерно для кислых лав — перлитов и липаритов (коэффициент вариации не превышает 50), а наиболее неравномерное — для гранитов заключительной субфазы и мигматитов (коэффициент вариации более 80—90), при формировании которых большую роль играли процессы эманационной дифференциации.

Главными носителями олова в пороодообразующих минералах пород липарит-гранитной серии являются биотиты (от 50 до 450 г/т), а его главным концентратором — акцессорные минералы (циркон, ортит и др.).

Редкоземельные элементы цериевой и иттриевой групп также присутствуют в породах липарит-гранитной серии в количествах, в несколько раз превышающих кларковые. Повышенное количество фтора, олова и редкоземельных элементов в магме, давшей породы липарит-гранитной серии, нашло отражение в появлении в них таких сквозных акцессорных минералов, как ортит, ксенотим, фторапатит, монацит, флюорит. В перлитах и

игнимбритах присутствуют вкрапленники ортита, образовавшегося до кристаллизации вулканического стекла (Руб, 1964).

Редкоземельные минералы, образующие порфировые выделения в эффузивных породах, являются одними из индикаторов металлогенической специализации магматических комплексов. Обогащенность редкоземельными элементами характерна для кислых верхнемеловых вулкано-плутонических ассоциаций не только Северо-Востока, но и других участков Тихоокеанского пояса. Так, ортит обнаружен в перлитах Нежданковского месторождения в Приморье (кристаллы в основной стекловатой массе).

Примером первичной обогащенности магмы летучими являются кислые флюоритсодержащие шаровые лавы, обнаруженные в Приханкайском районе геологами Приморского геологического управления В. И. Кретовым и Г. Н. Семешко. Обогащенные фтором кислые лавы палеозойского возраста широко развиты в юго-восточной и южной частях Приханкайского района. Особенно обогащены фтором (до 7—8%) флюоритсодержащие шаровые лавы верхней части Владивостокской толщи, вскрытые в районе с. Абражеевки. Горизонты сферолитовых и шаровых лав здесь наблюдаются в толще фельзитов. Поперечник отдельных шаров колеблется от 2—3 см до 40—50 см; они состоят из чередующихся зон, отличающихся по содержанию кварца и полевых шпатов или по степени раскристаллизованности. Для фельзитов, сферолитовых и шаровых лав характерно высокое содержание кремнезема (75—77%) и окиси калия (5,5—6,5 до 8%). В центральных частях некоторых шаров наблюдается флюорит, образование которого, вероятно, связано как с кристаллизацией из обогащенного фтором магматического расплава, так и с процессами автопневматолита. Наличие обогащенных фтором кислых лав и флюоритсодержащих шаровых лав свидетельствует о богатстве магматического расплава фтором.

А. Х. Мнацаканян и Р. Т. Джрбашян (Акцессорные минералы и элементы... 1965) установили геохимическую преемственность ассоциаций микроэлементов для пород собственно эффузивной и субвулканической фаций Армении, но разновозрастные эффузивные комплексы отличаются по характеру металлогенической специализации.

Акцессорно-минеральная специализация вулканитов изучена еще недостаточно. Главной причиной этого является трудность извлечения акцессорных минералов (Ляхович, 1963). Весьма обычны в кислых лавах и их туфах циркон, апатит, касситерит, флюорит, турмалин и др.

Все изложенное выше позволяет утверждать, что геохимическая специализация, несомненно, — первичный признак магмы и является комплексной. В ходе интрузивного процесса про-

исходит перераспределение вещества с образованием рудных концентраций. Это перераспределение происходит в разные фазы формирования интрузивного комплекса и может носить характер дифференциации вещества с возникновением вертикальной зональности в интрузивных телах и обогащением их апикальных частей некоторыми элементами и акцессорными минералами как в магматическую, так и в послемагматическую стадию. Степень накопления каждого элемента на разных стадиях становления интрузивов определяется геохимическими особенностями исходной магмы, количеством и составом газовой фазы и особенностями геологических и физико-химических условий, в которых происходит формирование того или иного интрузива.

СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ ГРАНИТОИДНЫХ ИНТРУЗИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Работы ряда авторов подтверждают представления о том, что наибольшее количество рудопроявлений связано с многофазными интрузивными комплексами формации малых глубин. В полициклических зонах происходит неоднократное образование серий разновозрастных интрузивов и сопровождающих их рудопроявлений (Центральный Казахстан). В подвижных зонах и зонах тектоно-магматической активизации каждому циклу отвечает последовательная смена диоритов и гранодиоритов биотитовыми гранитами, а последних — лейкократовыми гранитами. Известны регионы с полихронной и монокронной металлогенической специализацией. Местами в одинаковой степени геохимически специализированные интрузивы сопровождаются рудопроявлениями только в пределах определенных структурно-фациальных зон (Гаврилин и др., 1966).

Формирование многофазных интрузивов в ряде регионов (Центральный Казахстан, Рудный и Горный Алтай, Средняя Азия, Малый Кавказ, Северо-Восток, Дальний Восток) завершалось образованием лейкократовых гранитов, жильных гранитов и разнообразных по составу даек. При становлении таких интрузивов рудообразование могло проявляться в три этапа. Ранний этап отвечает завершению процессов контактового метаморфизма (образование скарнов). Средний этап совпадает с возникновением даек жильных гранитов и характеризуется на ранних стадиях площадной грейзенизацией, фельдшпатизацией, а на поздних — образованием редкометальных кварцевых жил и грейзенов одной или нескольких стадий. Поздний этап проявляется после полного остывания интрузивов и совпадает с формированием даек, представленных гранит-порфиром, диорит-порфиритом, лампрофирами и др.; для этого этапа минерализации характерны несколько стадий средне- и низкотемпературной сульфидной минерализации.

Источники послемагматических растворов первых двух этапов размещены в нижних частях интрузивных тел, третьего этапа — в глубинных магматических очагах. В первом случае говорят о генетических связях рудопоявлений и интрузивов, во втором — о парагенетических. Наиболее отличаются по металлогеническим особенностям и роли рудопоявлений разных этапов интрузивы с резко выраженными признаками ассимиляции (гранодиориты, диориты, сиениты), для которых типичны рудопоявления первого и третьего этапов, и интрузивы лейкократовых гранитов и аляскитов, для которых характерны рудопоявления второго и третьего этапов (Дальний Восток), только второго (Центральный Казахстан) или только третьего этапа (Малый Кавказ). Послемагматические образования позднего этапа рассматриваются нами как продукты процессов, происходивших в разных частях глубоких камер гранитной магмы и в общем повторяющих схему развития интрузивов верхних структурных этажей; с ними связаны поздние скарны (Средняя Азия, Дальний Восток) и грейзены. Относительная ценность рудопоявлений иногда зависит от размеров интрузивов. Таким образом, можно говорить о разновозрастности послемагматических рудопоявлений гранитондов формации малых глубин, их прерывистости и размещении их источников на разных глубинах; это обуславливает в одних случаях генетические, а в других парагенетические связи с магматическими телами.

Как мы отмечали ранее (Коптев-Дворников и др., 1959), для гранитов формации малых глубин характерны неравномерное распределение элементов-примесей, дисперсия их содержаний. Содержание некоторых элементов в неизменных разностях пород изменяется в два-три раза. Эти данные подтверждены и развиты Л. В. Таусоном и другими геологами в книге «Вопросы геохимии изверженных горных пород и рудных месторождений Сибири» (1965). Низкие значения дисперсии характерны для неизменных пород главных интрузивных фаций массивов. Ее высокие значения обусловлены рядом причин, из которых должен быть указан гибризм; очень высокие значения дисперсии в гибридных породах. Вследствие гибризма в магме повышается концентрация одних элементов и понижается концентрация других. В обычных случаях, когда гибризм приводит к появлению расплавов гранодиоритового, диоритового и габбро-диоритового составов, он сопровождается накоплением Fe, Ti, V, Co, Ni, Cr, Mg, Ca и потерей K, Na, Be, Sn, W, Mo, F. По данным В. С. Коптева-Дворникова, к производным глубоко залегающих очагов гибридизированной гранитоидной магмы относятся многие золоторудные кварцевые жилы Казахстана. Другой причиной дисперсии концентраций элементов является эманационная дифференциация, обусловленная прежде всего перемещением летучих компонентов.

Процессы эманационной дифференциации особенно широко проявляются в многофазных гранитных интрузивах формирования малых глубин (Коптев-Дворников, 1961). Они начинаются с образования магмы и продолжаются в связи с изменениями давления, температуры и растворимости летучих при ее движении в верхние структурные ярусы и в течение всего времени ее остывания. Эманационная дифференциация вызывает изменение вещественного состава магмы, в результате чего появляются различия в составе пород. Результат эманационной дифференциации — вертикальная зональность в распределении элементов и акцессорных минералов в интрузивах, а также высокая дисперсия концентраций элементов-примесей, особенно в самых поздних дифференциатах.

Причиной повышения дисперсии концентраций (привнос или вынос) элементов в магматических породах могут быть также послемагматические наложенные процессы. Ряд данных о специализации гранитоидов по некоторым элементам приведен в сборнике «Металлогеническая специализация магматических комплексов» (1964). Ниже этот вопрос рассмотрен с учетом результатов более поздних исследований.

Олово. Специализация по олову характерна для сложных многофазных кислых интрузивных и вулcano-плутонических комплексов. В Мексике оловоносны кислые вулканические комплексы (риолитовая формация). Возраст оловоносных магматических комплексов варьирует от докембрийского до кайнозойского. Наиболее продуктивны мезозойские оловоносные магматические комплексы, с которыми связано более половины оловорудных месторождений мира.

Оловоносные магматические комплексы отмечаются как в пределах щитов и платформ, так и в складчатых областях. В основном они постскладчатые и приурочены к зонам крупных тектонических нарушений в областях тектоно-магматической активизации. Ранние интрузивы комплексов обычно представлены кварцевыми диоритами, гранодиоритами, праномонцититами; позже образовались нормальные биотитовые граниты, а затем лейкократовые и аляскитовые граниты. В оловоносных вулcano-плутонических ассоциациях наиболее ранними являются эффузивные и субвулканические породы. Содержание олова в породах оловоносных магматических комплексов колеблется от 10 до 60 г/т и более, достигая максимума в поздних наиболее кислых дифференциатах (в неоловоносных гранитах не более 3—5 г/т). Из породообразующих минералов таких гранитов максимальное количество олова содержит биотит (от 55 до 400 г/т). Содержание олова в калиевых полевых шпатах невелико; но так как их количество от общей массы породы достигает 50%, а количество биотита не превышает 3—5%, то в калиевых полевых шпатах содержится примерно столько же оло-

ва, сколько и в биотитах, или несколько больше (Руб, 1964). В тех разностях оловоносных гранитоидов, в которых главным цветным минералом является роговая обманка, в ней концентрируется олово (от 40 до 150 г/т). Но главными концентраторами олова в оловоносных гранитах являются акцессорные минералы. Даже при содержании касситерита 0,01% на его долю приходится примерно в десять раз больше олова, чем на все породообразующие минералы, составляющие 99,99% (Руб, 1964). Повышенное количество олова установлено в таких акцессорных минералах, как ортит, сфен, гранат, циркон, колумбит и др. Содержание олова в гранатах, цирконах и колумбитах оловоносных гранитов колеблется от сотых долей процента до 0,1—0,3%. Повышенное количество олова установлено также в турмалине, топазе, флюорите оловоносных гранитов.

Бериллий. Для бериллиеносных гранитов характерно лишь незначительное (в полтора-три раза) превышение содержания бериллия по сравнению с кларковым, что объясняется ограниченной возможностью изоморфного вхождения бериллия в структуры породообразующих силикатов (Беус, 1960; Заболотная и др., 1961). Бериллий концентрируется в плагиоклазах (не менее 80—85% бериллия неизмененных постмагматическими процессами гранитов) и в биотите (Беус, Диков, 1967).

По новым данным А. А. Беуса и Ю. П. Дикова (1967), геохимические провинции Советского Союза по содержанию бериллия можно разделить на три группы. Первая охватывает преимущественно докембрийские провинции, характеризующиеся средним содержанием бериллия в гранитах 3,4 г/т, т. е. более низким, чем кларковые содержания этого элемента¹. Во вторую группу объединяются провинции с содержанием бериллия в гранитах, близким к кларковому. К третьей, наиболее малочисленной группе относятся провинции преимущественно палеозойских и мезозойских гранитов с содержанием бериллия, превышающим его среднее содержание в гранитах. Максимальное содержание бериллия (в среднем 10 г/т) установлено в мусковитовых и двуслюдяных гранитах; концентратором, а часто и носителем основной массы бериллия в них является мусковит, содержащий бериллия от 10 до 95 г/т, в среднем 32 г/т бериллия (Беус, Диков, 1967). Для бериллиеносных гранитов характерны повышенные количества фтора; существует прямая корреляция содержаний бериллия и фтора. По И. Н. Говорову (1960), помимо наличия большого количества фтора, накоплению бериллия в некоторых особых геологических условиях благоприятствует ассимиляция бериллиеносными магмами углеродсодержащих пород (карбонатных, графитистых и углистых).

¹ Кларковые содержания бериллия в гранитах всех континентов по Гольдшмиду — 3,6 г/т, по А. А. Беусу и Ю. П. Дикову (1967) — 5 г/т.

Тантал и ниобий. Специализация в отношении тантала и ниобия может быть проиллюстрирована на примере мезозойских колумбитоносных гранитов Северной Нигерии, которые имеют большое промышленное значение; колумбит в них частью является, несомненно, магматическим аксессуарным минералом.

В альбитизированных и грейзенизированных гранитах содержание колумбита значительно выше (от 240 до 4490 г/м³, в среднем 300 г/м³). Последний является, вероятно, главным источником россыпных месторождений и добывается из выветрелых гранитов. Для гранитов Нигерии и других стран характерна прямая корреляция между содержаниями тантала и ниобия, с одной стороны, и фтора — с другой.

Редкоземельные элементы. Некоторые граниты заключительных фаз и субфаз сложных многофазных магматических комплексов характеризуются содержанием редкоземельных элементов цериевой или иттриевой групп, превышающим в несколько раз средние содержания этих элементов в кислых породах (Виноградов, 1962). При этом обычно в породах наблюдаются редкоземельные аксессуарные минералы (ортит, монацит, ксенотим и др.).

Фтор. Специализация гранитоидной магмы в отношении фтора особенно характерна для лейкократовых гранитов формации малых глубин, с которыми связаны редкометальные месторождения. Вокруг этих интрузивов иногда возникают первичные ореолы рассеивания фтора, ширина которых достигает 1 км (Центральный Казахстан). В рудоносных редкометальных гранитах содержание фтора превышает кларковое (Виноградов, 1962) в два-три раза.

Фтор концентрируется в цветных минералах, в частности в биотите. В многофазных магматических комплексах, по данным М. Г. Руб, постепенно увеличивается содержание фтора, возрастающее от биотитов ранних фаз (0,7—1%) к биотитам заключительных субфаз (1,5—2%); особенно высоко оно в биотитах перматитов (2,5%), что свидетельствует о магматическом генезисе этого элемента и накоплении его в кислом остаточном магматическом расплаве.

По сравнению с биотитами редкометальных гранитов биотиты золотоносных гранитоидов характеризуются более низким содержанием фтора (до 0,6%). Это позволяет предполагать, что при формировании редкометальных магматических комплексов фтор имел большее значение, чем при формировании золотоносных магматических комплексов.

Бор. Работы, посвященные специализации магматических комплексов в отношении бора (Барсуков, 1961, 1964; Лисицин, Хитров, 1962; Кузьмин, 1964; Руб, 1964; и др.), показали, что гранитоиды, с которыми генетически связаны эндогенные бора-

ты, содержат повышенное количество бора. В. Л. Барсуков (Барсуков, 1964; Барсуков, Дурасова, 1966) отмечает увеличение содержания бора в наиболее поздних кислых дифференциатах отдельных интрузивных комплексов; в породах ранних фаз содержание бора может приближаться к кларковому. Главными концентраторами бора являются полевые шпаты (главным образом плагиоклазы) и роговые обманки. Интересно, что в некоторых районах для гранитов характерна комплексная специализация в отношении бора и фтора. В качестве примеров можно привести среднепалеозойский магматический комплекс Приханкайского района, верхнемеловой липарит-гранитный комплекс Балыгычано-Сугойского района (Северо-Восток), палеозойские гранитоиды Корнуэлла (Англия и др.). В других районах отмечается обогащенность только фтором или только бором. Так, некоторые оловоносные магматические комплексы Африки характеризуются резко повышенным содержанием фтора при отсутствии или незначительном содержании бора, а другие, наоборот, отличаются резко повышенным содержанием бора и незначительным содержанием фтора в гранитах (Центрально-Африканский оловоносный пояс).

Для разных элементов при образовании месторождений, очевидно, необходимы различные уровни содержания определенных летучих. Это особенно сказывается на поведении бериллия и тантала, концентрация которых, как правило, связана с обогащением фтором.

Таким образом, возможность образования месторождений зависит не только от содержания рудных элементов в магме, но и от степени обогащения ее летучими.

Молибден, вольфрам, свинец, цинк. Для выводов о специализации магматических комплексов в отношении других элементов, в частности молибдена, вольфрама, свинца, цинка, имеется еще мало данных. По В. В. Ляховичу (1967), в гранитоидах Тырны-Аузского района отмечается повышенное по сравнению с кларковым содержание молибдена; молибден постоянно присутствует в биотите, а также в некоторых акцессорных минералах этих пород. Некоторые авторы (Казинин и др., 1962) отмечают, что молибденоносные гранитоиды отличаются умеренно-кислым составом; повышенные содержания молибдена особенно характерны для пород наиболее поздних этапов, содержащих акцессорный молибденит. По А. В. Рабиновичу, А. Н. Муравьевой и А. В. Жданову (1958), в гранитоидах Забайкалья, с которыми связано молибденовое оруденение, содержание молибдена не повышено.

В. В. Ляхович (1967) и Л. В. Таусон (1961) указывают, что повышенное содержание молибдена в гранитоидах районов молибденовых месторождений связано с наложенными послемагматическими процессами.

Еще меньше данных по содержанию в гранитоидах вольфрама, свинца, цинка и других элементов. З. В. Студеникова и другие геологи (1957) отмечают, что в вольфрамоносных гранитах Кавказа, с которыми связано вольфрамовое оруденение, содержание вольфрама превышает кларковое в полтора-два раза.

В породах гранитоидных интрузивных комплексов Центрального Казахстана и Дальнего Востока, с которыми связаны месторождения вольфрама, его содержания также повышены. В вольфрамоносных гранитоидах Казахстана содержание вольфрама в некоторых случаях достигает 37 г/т, что превышает его средние содержания в кислых породах (Виноградов, 1962) в 15 раз.

В последние годы получены новые данные о наличии специализации гранитоидов по свинцу. В гранитоидах варисских интрузивных комплексов Северного Тянь-Шаня, с которыми связаны свинцовые месторождения, содержание свинца превышает кларковое в два-три раза (Злобин и др., 1965; Гаврилин и др., 1966); с падением основности пород и ростом в них содержания калия содержание свинца возрастает. По Р. Д. Гаврилину и другим геологам (1966), специализация магматических образований в отношении свинца обусловлена его повышенным содержанием в родоначальной магме, механизмом образования магматических расплавов и условиями их эволюции.

В. А. Баскина установила содержание свинца, превышающее в два — десять раз кларковое, в верхнемеловых магматических комплексах Тетюхинского района (Приморье), с которыми связано свинцово-цинковое оруденение; повышенное содержание свинца характерно не только для интрузивных пород, но также и для комагматичных им эффузивных пород, что позволяет считать его присущим первичной магме.

СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ, ОСНОВНЫХ И УЛЬТРАОСНОВНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Согласно Ю. М. Шейнманну, Ф. Р. Апельсину и Е. А. Нечаевой (1961), щелочные породы обычно генетически связаны с другими породами нормального ряда и должны рассматриваться как производные одной и той же магмы. Названные авторы на основании обобщения литературных данных и личных наблюдений выделяют три генетически различные щелочные формации: ультраосновную щелочную, гранитоидную щелочную и щелочную габброидную. Известны также щелочные комплексы промежуточного состава, вероятно гибридные. С формацией ультраосновных щелочных пород связаны месторождения редких элементов, флогопита, вермикулита, титаномagnetита и фосфорного сырья. Наиболее поздними магматическими или послемагматическими образованиями являются карбонатиты,

с которыми в некоторых случаях связаны крупные месторождения ниобия и тантала с редкими землями. О. А. Воробьева отмечает, что носителями ниобия и других редких элементов в количествах, превышающих кларковые, является обширная группа нефелиновых пород, образующих своеобразные комплексы с ультрабазитами и карбонатитами. Для ультраосновных щелочных интрузивных комплексов характерно повышенное содержание фосфора, хлора и редких земель, преимущественно цериевой группы; характерны месторождения редких земель, преимущественно цериевой группы, ниобия и фосфора.

По А. И. Гинзбургу (1961, 1964), для пород гранитоидных щелочных комплексов характерно повышенное содержание редких земель иттриевой группы, молибдена и других элементов; многие месторождения характеризуются высокими концентрациями редкоземельных элементов иттриевой группы.

Щелочная габбронная формация изучена недостаточно, и поэтому мы на ней останавливаться не будем.

Специализация ультраосновных и основных пород также освещена очень мало. Как известно, главными акцессорными элементами ультраосновных пород являются Ti, Cr, Ni, Co, Pt (в дунитах), содержания которых повышены и иногда превышают кларковые. Эти элементы входят в виде изоморфной примеси в кристаллические решетки породообразующих и акцессорных минералов ультраосновных пород или чаще в самостоятельные минералы, которые могут накапливаться с образованием собственно магматических месторождений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имеющийся в настоящее время большой фактический материал свидетельствует о наличии геохимической и металлогенической специализации магматических комплексов в отношении олова, бериллия, тантала, ниобия, редкоземельных элементов, фтора, бора и других элементов. Обычно устанавливается прямая корреляционная связь между содержанием в породах рудообразующих элементов и летучих компонентов. Металлогеническая специализация или рудообразующая способность магматических комплексов определяется как повышенным содержанием рудообразующих элементов и летучих компонентов в магме, так и благоприятными физико-химическими условиями, в которых происходит становление данного магматического комплекса, приводившими к концентрации соответствующих элементов (для гранитов это главным образом процессы эманационной дифференциации). Так как рудоносными являются обычно многофазные магматические комплексы, то об этих условиях можно судить по разнице в содержаниях рудообразующих элементов и летучих компонентов в по-

родах ранних и поздних фаз комплекса. Показателем рудообразующей способности магматических комплексов является существенное увеличение содержания летучих компонентов и рудообразующих элементов в породах поздних фаз по сравнению с ранними. Помимо металлогенической специализации или рудообразующей способности магмы, для образования месторождений необходим еще ряд дополнительных условий (благоприятная структурная обстановка, характер вмещающей среды и др.).

Главными концентраторами присутствующих в магме рудообразующих элементов являются акцессорные минералы; они же могут служить индикаторами специализации магматических комплексов. Дальнейшее развитие исследований по специализации магматических комплексов позволит расширить научные основы прогнозирования новых месторождений полезных ископаемых, генетически связанных с проявлениями магматизма.

ЛИТЕРАТУРА

- Акцессорные минералы и элементы как критерии комагматичности и металлогенической специализации магматических комплексов. Изд-во «Наука», 1965.
- Афанасьев Г. Д. Проблема гранитондов и некоторые вопросы связанной с ними металлогении.— В сб. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Изд-во АН СССР, 1955.
- Афанасьев Г. Д. Геология магматических комплексов Северного Кавказа и основные черты связанной с ними минерализации.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1958, вып. 20.
- Аренс Л. Х., Либенберг У. Р. Геохимические исследования редких элементов южноафриканских минералов и пород.— В сб. «Редкие элементы в изверженных породах и минералах». ИЛ, 1952.
- Барсуков В. Л. К геохимии олова.— Геохимия, 1957, № 1.
- Барсуков В. Л. Некоторые вопросы геохимии бора.— Геохимия, 1961, № 7.
- Барсуков В. Л. О металлогенической специализации гранитных интрузий.— В кн. «Химия земной коры», т. 2. Изд-во «Наука», 1964.
- Барсуков В. Л., Дурасова Н. А. Металлоносность и металлогеническая специализация интрузивных пород районов развития сульфидно-касситеритовых месторождений (Мяо-Чан и Сихотэ-Алинь).— Геохимия, 1966, № 2.
- Барсуков В. Л., Павленко Л. И. Распределение олова в гранитондных породах.— Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3.
- Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. Изд-во АН СССР, 1960.
- Беус А. А., Диков Ю. П. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования. Изд-во «Недра», 1967.
- Бетехтин А. Г. О генетической связи гидротермальных образований с интрузиями.— В кн.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
- Вильямс Х., Тернег Ф., Гильберт У. Петрография. Введение в изучение горных пород в шлифах. ИЛ, 1957.

- Вопросы геохимии изверженных горных пород и рудных месторождений Сибири. Изд-во «Наука», 1965.
- Гаврилин Р. Д., Злобин Б. И. и др. Геохимия варисских интрузивных комплексов Северного Тянь-Шаня. Изд-во «Наука», 1966
- Гинзбург А. И. Типы месторождений редких элементов и их поисковые критерии.— В кн. «Геология месторождений редких элементов», вып. 24. Госгеолтехиздат, 1961.
- Гинзбург А. И. Особенности концентрации и рассеивания редких элементов в эндогенном процессе.— В кн. «Химия земной коры», т. 2. Изд-во «Наука», 1964
- Говоров И. Н. Грейзенизация известняков и интродуцирующих их гранитов.— В сб. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Госгеолтехиздат, 1960.
- Готман Я. Д. Интрузии оловорудных провинций.— В сб. «Геология олова» (Труды ИГН АН СССР, 1947, вып. 82).
- Давидсон К. Радиоактивные минералы в Британских колониях.— В сб. «Геология атомных сырьевых материалов». Изд-во АН СССР, 1956.
- Заболотная Н. П., Новикова М. И., Шацкая В. Т. Характерные черты группы молибденит-касситерит-вольфрамит-берилловых месторождений.— В сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 16. Госгеолтехиздат, 1961.
- Злобин Б. И., Певцова Л. А., Класова Н. С. Распределение свинца, цинка и металлогеническая специализация в варисских гранитоидах повышенной основности (центральная часть Тянь-Шаня).— Геохимия, 1965, № 7.
- Изох Э. П. Гипербазит-габбро-гранитный формационный ряд и формации высокоглиноземистых гранитов. Новосибирск, 1965.
- Изох Э. П., Кольдак Л. М., Насовская Г. И., Русс В. В. Позднемезозойские интрузии Центрального Сихотэ-Алиня и связь с ними оруденения.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1957, 21
- Ицкисон М. И. Распределение оловорудных месторождений в складчатых областях.— Сов. геология, 1958, № 1.
- Ицкисон М. И. Петрохимические особенности и металлогеническая специализация интрузивных комплексов (на примере Дальнего Востока).— Бюлл. ВСЕГЕИ, 1960, № 2.
- Казинин Ю. В. Гипотеза природы металлогенической специализации и некоторые ее минералого-геохимические аспекты.— Записки Всес. мин. об-ва, 1965, ч. 94, вып. 1.
- Казинин Ю. В., Александров Г. В., Павлова В. В. Признаки молибденоносных интрузий северо-восточной части Забайкалья.— В кн. «Материалы по петрологии гранитоидов Забайкалья», 1962.
- Коптев-Дворников В. С. О геологических условиях развития явлений дифференциации в гранитных интрузивных формациях малых глубин. Сов. геология, 1961, № 1.
- Коптев-Дворников В. С., Руб М. Г. О геохимической и металлогенической специализации магматических комплексов.— В кн.: «Металлогеническая специализация магматических комплексов». Изд-во «Недра», 1964.
- Коптев-Дворников В. С., Руб М. Г. и др. Закономерности формирования гранитных интрузий.— В кн. «Геохимия редких элементов». Изд-во АН СССР, 1959.
- Коптев-Дворников В. С., Руб М. Г. и др. Интрузивы гранитоидной формации малых глубин, поведение в их породах элементов-примесей и критерии генетических связей рудообразования с ними.— В сб. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Госгеолтехиздат, 1960.
- Коптев-Дворников В. С., Яковлева Е. Б. и др. Вулканогенные породы и методы их изучения (на примере краснокаменноизмененных вулканогенных пород Казахстана). Изд-во «Недра», 1967.
- Коржинский Д. С. Режим кислотности послемагматических растворов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 12.

- Котляр В. Н. О магматических комплексах и оруденении.— Сов. геология 1955, № 43.
- Котляр В. Н. Экструзивы, эффузивы и оруденение.— Изв. высших учебных зав., геол. и разведка, 1960, № 9.
- Критерии связи оруденения с магматизмом применительно к изучению рудных районов. Изд-во «Недра», 1965.
- Лисицын А. Е., Хитров В. Г. Распределение бора в минералах некоторых изверженных и метаморфических пород Среднего Урала.— Геохимия, 1962, № 3.
- Лугов С. Ф. Геологические особенности оловянно-вольфрамового оруденения Чукотки и вопросы поисков. Изд-во «Недра», 1965.
- Ляхович В. В. Акцессорные минералы эффузивных и субэффузивных пород.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 12.
- Ляхович В. В. Акцессорные минералы гранитоидов СССР.— Изд-во «Наука», 1967.
- Макарян Н. Г. О металлогенической специализации и некоторых типах тектоно-магматических комплексов.— Записки Всес. мин. об-ва, 1952, ч. 81, № 3.
- Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. Труды II Всес. петрограф. сов. Госгеолтехиздат, 1960.
- Металлогеническая специализация магматических комплексов. Изд-во «Недра», 1964.
- Овчинников Л. Н. Некоторые закономерности магматогенного рудообразования (по экспериментальным данным).— В кн. «Генетические проблемы руд». М., 1960.
- Овчинников Л. Н., Масленков В. Г. Экспериментальное изучение газового переноса в магматогенном рудообразовании.— В кн. «Первое Уральское петрографическое совещание». Свердловск, 1961.
- Рабинович А. В., Муравьева А. Н., Жданова М. В. Содержание молибдена в некоторых породах и интрузивных образованиях Забайкалья.— Геохимия, 1958, № 2.
- Руб М. Г. О петрогеохимических критериях связи оруденения с интрузиями.— Изв. АН СССР, серия геол., 1956, № 4.
- Руб М. Г. Гранитоиды Приханкайского района и основные черты их металлоносности.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 33.
- Руб М. Г. Значение акцессорных минералов для решения ряда вопросов петрологии и металлогении.— Сов. геология, 1964, № 1.
- Руб М. Г. 1. Черты сходства и различия верхнемеловых оловосносных магматических комплексов (на примере отдельных районов Тихоокеанского пояса).— Сов. геология, 1967, № 1.
- Руб М. Г. 2. Особенности вещественного состава и генезиса рудосносных вулканно-плутонических комплексов (на примере Балыгычано-Сугойского района).— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 4.
- Руб М. Г., Онихиловский В. В. и др. Гранитоиды Мяо-Чанского интрузивного комплекса и связанные с ними постмагматические образования. Изд-во АН СССР, 1962.
- Студеникова З. В. и др. К вопросу о распределении молибдена в интрузивных породах.— Геохимия, 1967, № 2.
- Тausон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах.— Изд-во АН СССР, 1961.
- Тausон Л. В. Геохимия редких элементов в изверженных горных породах и металлогеническая специализация магм.— В кн. «Химия земной коры», т. 2. Изд-во «Наука», 1964.
- Тausон Л. В. Рецензия на сборник «Металлогеническая специализация магматических комплексов.— Геол. рудных местор., 1966, № 3.
- Тausон Л. В., Кузьмин М. Н., Легейдо В. А. Сравнительное поведение олова в оловосносных и неоловосносных гранитах Восточного Забайкалья.— Геохимия, 1966, № 2.

- Фаворская М. А. О связи оловянного оруденения с магматизмом.— Изв. АН СССР, серия геол., 1955, № 4.
- Устиев Е. К. Проблемы вулканизма — плутонизма. Вулкано-плутонические формации.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 12.
- Шейнман Ю. М., Апелъцин Ф. Р. и Нечаева Е. А. Щелочные интрузии, их размещение и связанная с ними минерализация.— В сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 12—13 Госгеолтехиздат, 1961.
- Финько В. И. К вопросу о распространении редких и редкоземельных элементов и минералов в эффузивных породах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 11.
- Joung E., Power H. Chevkinite volcanic ash.— Amer. Min., 1960, 45, № 7—8.
- Merel H. Volcanic glass, Allanite and Zircon as characteristic minerals at the Toba at Sumatra, Coast.— J. Sediment. Petr., 1948, 18, № 1.

УСЛОВИЯ ОТДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ В ХОДЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ МАГМ

И. Д. РЯБЧИКОВ

ВВЕДЕНИЕ

Важная роль летучих компонентов в процессах метаморфизма, формирования интрузивных пород и эндогенного рудообразования признается в настоящее время большинством исследователей. Преобладающим летучим компонентом природных систем является вода, но ряд фактов свидетельствует о том, что в глубинных процессах в большинстве случаев участвует не чистая вода, а концентрированные растворы легко растворимых солей и в первую очередь хлористого натрия.

Как показывают гидрохимические исследования, минерализация подземных вод сильно возрастает с глубиной, что связано как с увеличением содержания солей, выщелачиваемых из горных пород, так и с вертикальной дифференциацией растворов по удельному весу (Валяшко, 1963). Поэтому следует ожидать, что на тех глубинах, где протекают процессы метаморфизма и анатексиса, водные растворы должны характеризоваться высокими концентрациями солей.

Данные по флюидным включениям в минералах гидротермальных контактово-метасоматических и пегматитовых месторождений и из магматических и метаморфических пород также свидетельствуют о высокой минерализации водных растворов, участвовавших в формировании этих природных объектов. Так, согласно Смитту (Smith, 1963), средняя концентрация растворов из флюидных включений в минералах гидротермального происхождения 25—30% (в пересчете на NaCl), а максимальная достигает значения 50%.

В последние годы в ряде районов земного шара были пройдены буровые скважины, из которых изливаются горячие воды, отлагающие на поверхности большие количества рудных минералов. Эти воды предположительно имеют магматическое происхождение (White a. o., 1963) и характеризуются чрезвычайно высокими концентрациями растворенных хлоридов калия и натрия.

На основании изучения минеральных парагенезисов некоторых рудных месторождений некоторые исследователи пришли к выводу о большой роли хлоридов в составе рудообразующих растворов (Крутов, 1960; Соколов, Павлов, 1964). Обобщение фактического материала по геологии железорудных месторождений Сибирской платформы их связи с трапповыми интрузиями и соленосными толщами и сравнение с другими трапповыми провинциями мира позволили высказать гипотезу о переносе железа при формировании железорудных месторождений Сибирской платформы в виде хлоридов (Павлов, 1958; Павлов, Цветков, Котлова, 1964; Соколов, Павлов, 1964).

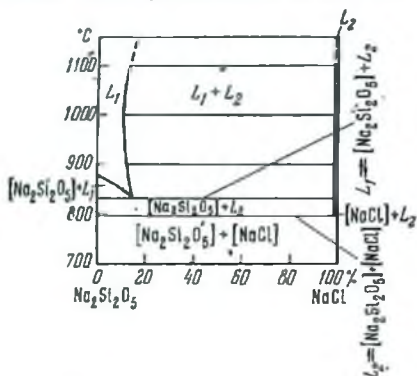
Эти данные и целый ряд других косвенных доказательств свидетельствуют о важной роли концентрированных водных растворов электролитов (и в первую очередь хлоридов щелочей) в эндогенном минералообразовании. Отсюда вытекает необходимость изучения равновесий в системах силикат — соль — вода для решения геологических проблем.

Большое значение систем подобного типа для минералогии и петрологии подчеркивалось в трудах В. А. Николаева (1953). Но выведенная им теоретическая диаграмма «тройной системы смешанного типа» не учитывает явления расслоения в жидком состоянии между силикатами и солевыми компонентами и потому, как будет показано ниже, не отражает особенностей природных систем. В настоящей статье приводятся результаты экспериментального изучения систем типа силикат — соль, силикат — соль — вода, разработки теоретических фазовых диаграмм с учетом полученных экспериментальных данных и приложение их к решению вопроса об условиях отделения флюидных растворов от кристаллизующейся магмы.

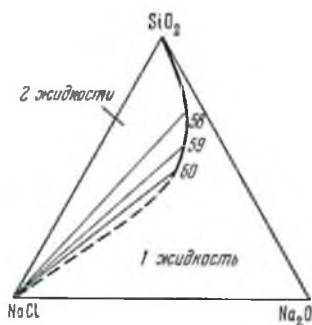
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ «СУХИХ» СИСТЕМ ТИПА СИЛИКАТ — NaCl

Данные для граничных бинарных систем типа порообразующий силикат — соль имеются в настоящее время в крайне незначительном количестве. Во многих системах силикат — сульфид, силикат — фторид, силикат — фосфат, силикат — карбонат и силикат — сульфат найдены широкие поля равновесий двух несмешивающихся жидких фаз (Григорьев, 1934; Лапин, 1949; Ольшанский, 1950; Ольшанский, 1957; Ершова, 1957; Фишер, 1954; Когарко, 1967; Tamman, Oelsen, 1930; Koster van Groos, Wyllie, 1966). Наиболее распространенным солевым компонентом природных систем является NaCl . В системе SiO_2 — NaCl Ольшанским была отмечена почти полная несмешимость жидкостей (Котлова и др., 1960). В дальнейшем нами было найдено, что поле расслоения в жидком состоянии охватывает значительную часть системы NaCl — Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2

(Рябчиков, 1963). Взаимная растворимость силикатных расплавов — аналогов природных магм в этой системе (эвтектик $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$; $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSiO}_4$ и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSiO}_4 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) и расплава хлористого натрия весьма невелика. Даже такое щелочное соединение, как дисиликат натрия, аналоги которого в природе отсутствуют, образует не смешивающуюся жидкость с хлористым натрием (фиг. 1), и лишь при дальнейшем повышении щелочности силикатного расплава поле расслоения в жидком состоянии исчезает (фиг. 2).



Фиг. 1. Фазовая диаграмма бинарного разреза $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{NaCl}$



Фиг. 2. Поле расслоения в жидком состоянии в системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ при 1100° . В поле кристаллизации SiO_2 — равновесие двух жидких фаз является метастабильным

Кроме работы с синтетическими силикатными системами, мы попытались также оценить размеры областей расслоения в жидком состоянии в смесях естественных горных пород с NaCl . Для этого были использованы образцы диабазы из трапповой интрузии, вскрытой Заярской опорной скважиной, нефелинового сиенита (луаврита) из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров) и гранита из массива Акчатау (Центральный Казахстан). 0,75 г силикатной породы в смеси с 10 г хлористого натрия помещали в корундовый тигель и выдерживались в течение 6 час. при температуре 1300°C . Для предотвращения улетучивания хлоридов тигель с навеской накрывали другим корундовым тиглем и помещали в третий более крупный тигель, который засыпали сверху окисью алюминия. С целью доказать установление равновесия проводили две параллельные плавки: в одном случае тонкоистертый порошок силикатной породы смешивали перед плавкой с хлористым натрием путем истирания в фарфоровой ступке в течение 1 часа, а в другом — хлористый натрий насыпали в тигель поверх предварительно

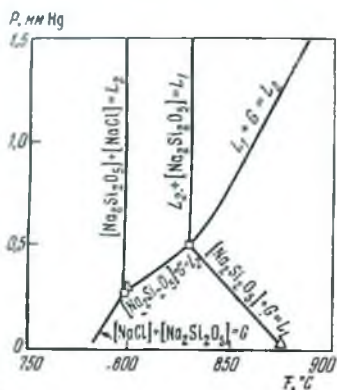
проплавленного слоя силикатного стекла. В первом случае возможно завышение содержания хлора в силикатном слое за счет захвата силикатным расплавом капелек хлоридной жидкости в ходе расслоения из перемешанной массы, а во втором равновесие достигается посредством диффузии Cl от поверхности раздела внутрь силикатного расплава и при недостаточно длительной выдержке возможно занижение концентрации хлора в силикатной жидкости. Анализы стекол параллельных плавок дали в случае диабазового и луявритового расплавов содержания хлора, совпадающие в пределах 0,1—1,02 и 1,00% (диабаз), 0,9 и 0,8% (луяврит). Для гранитного расплава вследствие его высокой вязкости нам не удалось достичь равновесия: в опыте с предварительно перемешанной шихтой мы получили величину 1,22% Cl, а в опыте без предварительного перемешивания — 0,15% Cl. Вторая величина представляется более реальной.

Таким образом, практически все системы типа порообразующие силикаты — NaCl характеризуются наличием поля несовместности силикатного и хлоридного расплавов. Присутствие воды не должно приводить к исчезновению подобных равновесий; поэтому аналогичные поля расслоения, несомненно, имеются и в системах типа порообразующие силикаты — соль — вода. Теоретическая тройная диаграмма «систем смешанного типа», которая, по мнению В. А. Николаева (1953), описывает равновесия с участием порообразующих силикатов, солей и воды, не предусматривает такой возможности и поэтому неприложима к анализу природных систем, содержащих наиболее типичный солевой компонент — NaCl.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ С РАССЛОЕНИЕМ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ В ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Для рассмотрения возможных путей кристаллизации систем типа силикат — соль — вода при различных давлениях необходимо построить теоретически P — T диаграммы рассматриваемых систем. Для этого в качестве исходных данных удобно использовать P — T проекции систем силикат — соль, характеризующихся, как указано выше, наличием области расслоения в жидком состоянии. P — T диаграммы бинарных систем такого типа рассмотрены достаточно подробно рядом авторов (Вичепег, 1918; Ниггли, 1946; Островский, 1956). Для них характерно наличие двух четырехфазных инвариантных точек, в одной из которых сосуществуют две жидкие фазы, одна кристаллическая и газообразная фаза, а в другой — две кристаллических, одна жидкая и газообразная фаза (см. фиг. 3). При прибавлении третьего компонента — воды — из этих инвариантных точек вы-

ходят моновариантные линии, в равновесиях которых участвуют те же фазы, что и в инвариантных точках бинарной системы. Если эти моновариантные линии пересекаются, появляется пятифазная инвариантная точка, в которой сосуществуют две жидких фазы, кристаллы силиката, кристаллы соли и газовая фаза.



Фиг. 3. P — T диаграмма системы $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — NaCl

Квадратами обозначены инвариантные точки бинарной системы, а треугольниками — инвариантные точки однокомпонентных систем. Диаграмма рассчитана с учетом данных, приведенных на фиг. 1 и с использованием температурной зависимости упругости паров NaCl (Kubaschewski, Evans, 1958)

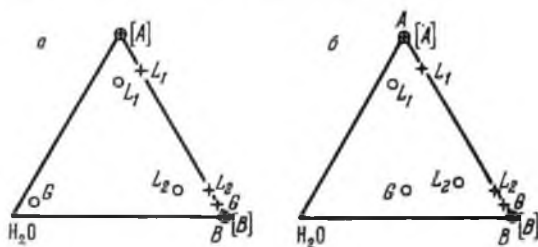
Вид P — T диаграммы зависит от соотношения между температурами плавления силиката и соли и от характера концентрационной схемы тройной системы, который определяет положение моновариантных линий тройной системы в пучках моновариантных линий граничной системы соль — вода и чередование моновариантных линий тройной системы вокруг пятифазной инвариантной точки.

Обозначим силикатный компонент A , солевой — B , жидкость, обогащенную силикатом, — L_1 , жидкость, обогащенную солью, — L_2 и газовую фазу — G . Рассмотрим сначала случай, когда силикат плавится при более высокой температуре, чем соль: $T_A^{n1} > T_B^{n1}$. В этом случае P — T диаграмма бинарной системы A — B должна иметь такой вид, как показано на фиг. 5—8 сплошными линиями (стабильные лучи моновариантных кривых бинарной системы) и пунктирными (метастабильные лучи тех же кривых).

Если концентрационная схема отвечает фиг. 4, a , то моновариантным линиям тройной системы, выходящим из инвариантных точек граничной системы A — B (обозначены на фиг. 5 и далее квадратиками), будут отвечать такие реакции: $L_1 = G + L_2 + [A]$ (выходит из более высокотемпературной инвариантной точки); $L_2 = [A] + [B] + G$ (выходит из более низкотемпературной точки).

Согласно предложенному нами правилу (Рябчиков, 1965), первая кривая вблизи инвариантной точки бинарной системы

должна располагаться между стабильным лучом моновариантной линии $L_2 + [A] = L_1$ бинарной системы $A-B$ и метастабильным лучом $G + [A] = L_1$ той же системы, а вторая моновариантная кривая тройной системы — вблизи граничной инвариантной точки между стабильным лучом $L_2 = [A] + [B]$ и метастабильным $G + [A] = L_2$, как показано на фиг. 5 и 7.



Фиг. 4. Два варианта концентрационных схем для тройной системы силикат (А) — соль (В) — вода
Кружками обозначены составы фаз тройной системы $A-B-H_2O$, а крестиками — бинарной системы $A-B$

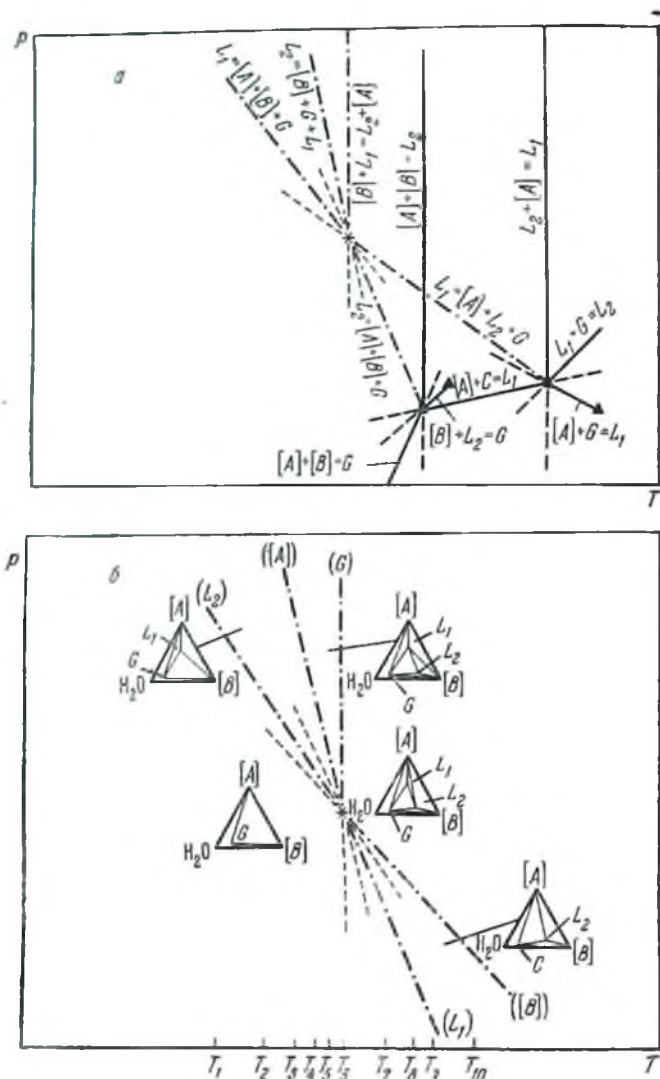
Если рассмотренные моновариантные линии $L_1 = [A] + L_2 + G$ и $L_2 = [A] + [B] + G$ пересекаются (см. фиг. 5) (а это возможно, если T_A^{nA} и T_B^{nA} различаются не слишком сильно), то появляется пятифазная инвариантная точка тройной системы (обозначенная на фиг. 5 звездочкой), из которой выходят еще три моновариантные линии. Уравнения моновариантных реакций запишут, согласно концентрационной схеме фиг. 4, а, в следующей форме:

$$\begin{aligned} L_1 &= [A] + [B] + G, \\ L_2 &= L + G + [B], \\ [A] + L_2 &= L_1 + [B]. \end{aligned}$$

Учитывая вид уравнений этих реакций, находим с помощью правила Скрейнмакенса (1948) взаимное расположение пяти моновариантных линий тройной системы, показанное на фиг. 5.

Если же T_A^{nA} значительно выше T_B^{nA} , то появление пятифазной инвариантной точки маловероятно. В этом случае моновариантная линия $L_1 = [A] + L_2 + G$, скорее всего, закончится в критической точке, где становятся тождественными газовая фаза и жидкость, бедная силикатным компонентом (фиг. 6, точка $L_2 \equiv G$), а линия $L_2 = [A] + [B] + G$ уходит в область низких температур. Такая $P-T$ диаграмма показана на фиг. 6.

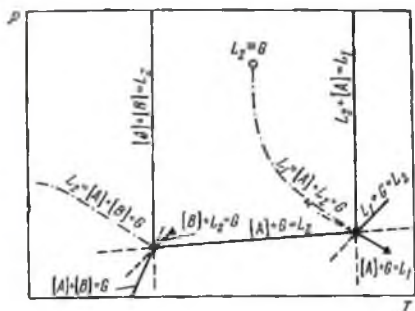
На фиг. 7 и 8 изображены схематические $P-T$ диаграммы, аналогичные фиг. 5 и 6 соответственно, но отвечающие концентрационной схеме, показанной фиг. 4, б. В этом случае форма



Фиг. 5.

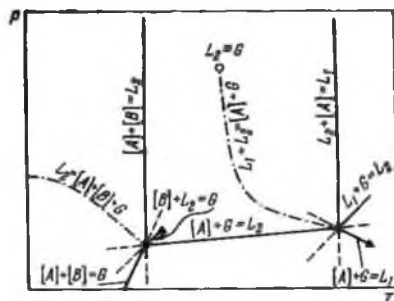
а. P—T диаграмма системы силикат (А)—соль (В)—вода при наличии пятифазной инвариантной точки. Диаграмма отвечает концентрационной схеме фиг. 4, а. А — кристаллы силиката, В — кристаллы соли; L_1 — жидкая фаза, обогащенная силикатным компонентом, L_2 — жидкая фаза, обогащенная соевым компонентом; G — газовая фаза. Треугольниками обозначены инвариантные точки однокомпонентных систем; квадратами — инвариантные точки бинарной системы А—В, а звездочкой — инвариантная точка тройной системы. Сплошными линиями обозначены стабильные лучи моновариантных линий бинарной системы А—В, пунктирами — их метастабильные лучи. Штрих-пунктирные линии — стабильные лучи моновариантных линий тройной системы А—В— H_2O , точечные линии — их метастабильные лучи.

б. Более детальное изображение участка P—T диаграммы вблизи пятифазной инвариантной точки (моновариантные линии обозначены по фазам, отсутствующим в их равновесиях). Диаграмма отвечает концентрационной схеме фиг. 4, б.



Фиг. 6. P — T диаграмма системы силикат (А) — соль (В) — вода, в которой отсутствует пятифазная инвариантная точка $[A] + [B] + L_1 + L_2 + G$

Обозначения те же, что и для фиг. 5
 $L_2 = G$ — критическая точка на моновариантной линии $L_1 - L_2 + G + [A]$, в которой газовая фаза и водно-хлоридная жидкость становятся тождественными



Фиг. 7. P — T диаграмма тройной системы силикат (А) — соль (В) — вода, в которой отсутствует пятифазная инвариантная точка $[A] + [B] + L_1 + L_2 + G$

Обозначения те же, что и на фиг. 5 и 6

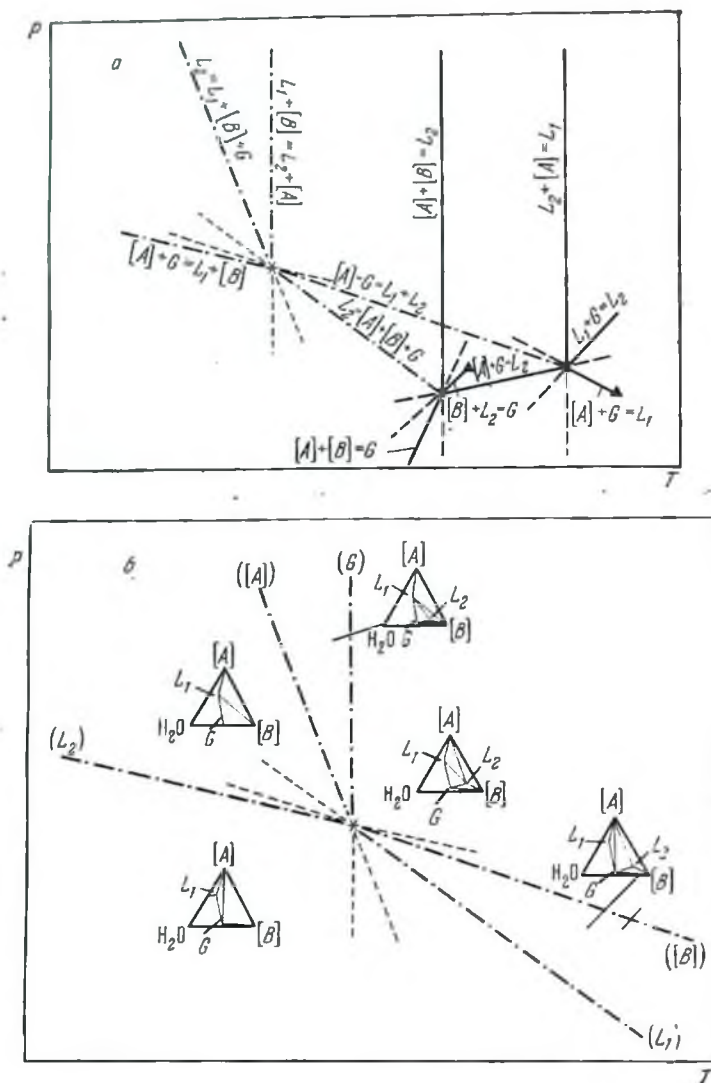
уравнений моновариантных реакций тройной системы оказывается несколько иной:

$$\begin{aligned} L_1 + L_2 &= [A] + G, \\ L_2 &= [A] + [B] + G, \\ [A] + G &= L_1 + [B], \\ L_2 &= L_1 + G + [B], \\ [A] + L_2 &= L_1 + [B]. \end{aligned}$$

Вследствие этого изменяется взаимное расположение моновариантных линий вокруг пятифазной инвариантной точки тройной системы (см. фиг. 8) и положение моновариантной линии $L_1 + L_2 = [A] + G$ в пучке моновариантных линий граничной бинарной системы $A-B$ (см. фиг. 7, 8).

Мы вывели четыре наиболее простых типа P — T диаграмм для систем силикат (А) — соль (В) — вода для случаев, когда $T_A^{PA} > T_B^{PB}$. Дальнейшие усложнения этих диаграмм, возникающие при появлении соединений, вырожденных равновесий, двучастных дивариантных полей приведут к появлению многих других типов P — T диаграмм. Рассмотрение их целесообразно проводить в связи с конкретными системами.

Для нахождения последовательностей фазовых изменений, происходящих в системах рассматриваемого типа при изменении температуры или давления, целесообразно для каждого конкретного случая строить серии изотермически-изобарических треугольных концентрационных диаграмм, пользуясь при этом приведенными выше P — T проекциями. На фиг. 9 изображены



Фиг. 8. P - T диаграммы, аналогичные диаграммам на фиг. 5, но отвечающие концентрационной схеме, показанной на фиг. 4, б

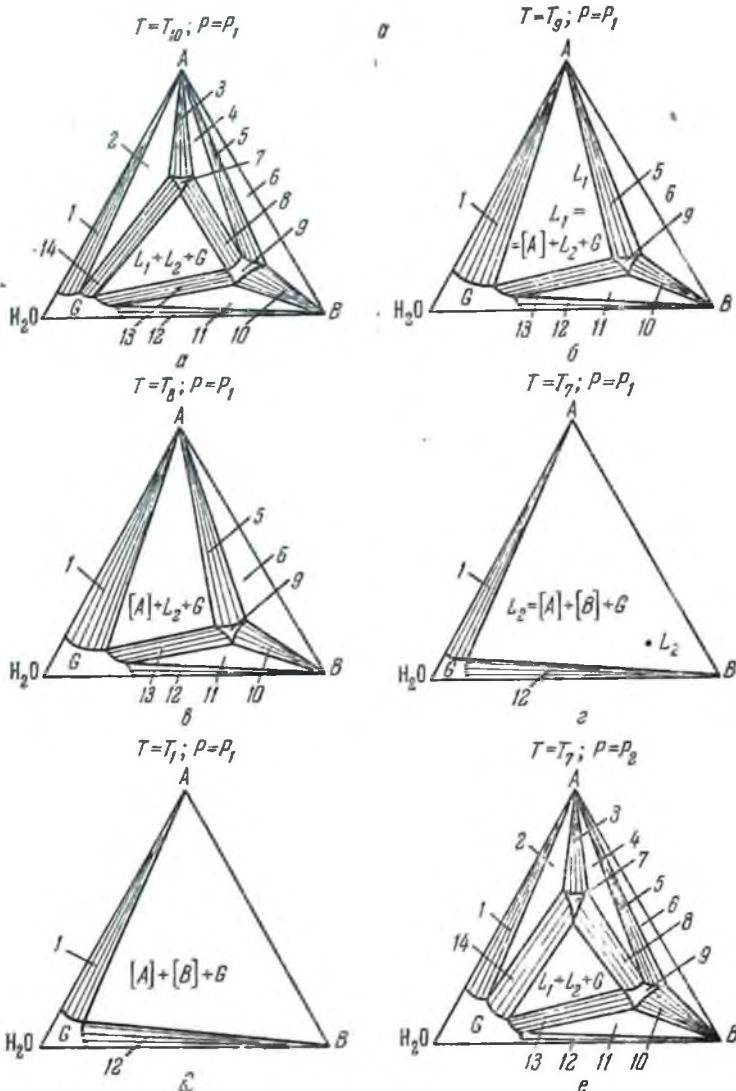
две такие серии, отвечающие изобарическому охлаждению или нагреванию в системе с P — T диаграммой при давлениях ниже и выше инвариантной точки. Из рассмотрения этих диаграмм следует, что при изобарической кристаллизации первоначально гомогенного силикатного расплава с преобладанием воды над соевым компонентом при давлении ниже инвариантной точки $[A] + [B] + L_1 + L_2 + G$ последовательность фазовых изменений будет такова (см. фиг. 9, a — d): $L_1 \rightarrow L_1 + [A] \rightarrow L_1 + [A] + G \rightarrow L_1 + L_2 + [A] + G \rightarrow [A] + G + L_2 \rightarrow [A] + G + L_2 + [B] \rightarrow [A] + [B] + G$, а при давлении выше инвариантной точки эта последовательность будет другой (см. фиг. 9 e — m): $L_1 \rightarrow L_1 + [A] \rightarrow L_1 + [A] + G \rightarrow L_1 + [A] + [B] + G \rightarrow [A] + [B] + G$. Аналогичные последовательности фазовых изменений могут быть выведены и для других диаграмм.

Из рассмотрения подобных последовательностей фазовых превращений видно, что в случае наличия на P — T диаграмме пятифазной инвариантной точки изобарическая кристаллизация при давлении ниже этой точки приведет к отделению от силикатного расплава водно-соевой жидкости, с последующей ее раскристаллизацией и образованием твердой соли, а при изобарической кристаллизации расплава того же состава при давлении выше инвариантной точки отделения водно-хлоридной жидкости не произойдет, и кристаллы соли будут выпадать непосредственно из силикатного расплава.

Если же пятифазная инвариантная точка на P — T диаграмме отсутствует (фиг. 6, 7), то такого изменения характера выделения кристаллов соевого компонента в зависимости от давления не происходит: во всех случаях эти кристаллы выпадают не из силикатного расплава, а из водно-соевой жидкости или из флюида, свойства которого могут непрерывно изменяться от свойств газовой фазы до соевого расплава (если давление выше критической точки $L_2 \equiv G$ на моновариантной линии).

В случаях P — T проекций, показанных на фиг. 5 и 6, фракционная дистилляция газовой фазы должна приводить к обогащению остаточного силикатного расплава соевым компонентом по сравнению с водой вплоть до достижения моновариантного равновесия или азеотропной точки, а в случае P — T диаграмм, изображенных на фиг. 7 и 8, — к обеднению остаточного силикатного расплава соевым компонентом вплоть до его полного удаления. Концентрации соевого компонента в более поздних порциях выделяющейся газовой фазы будут возрастать к концу процесса в первом случае, и падать — во втором.

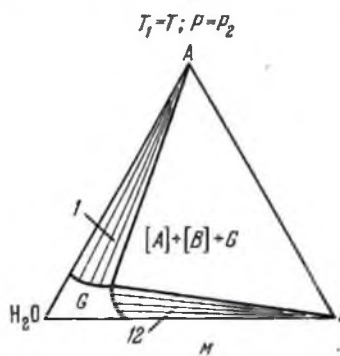
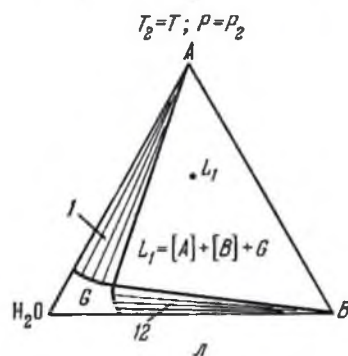
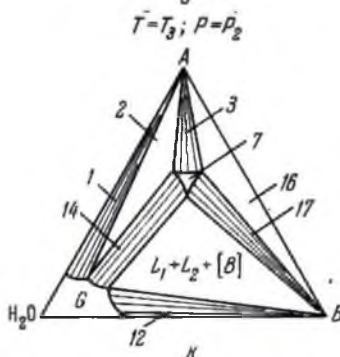
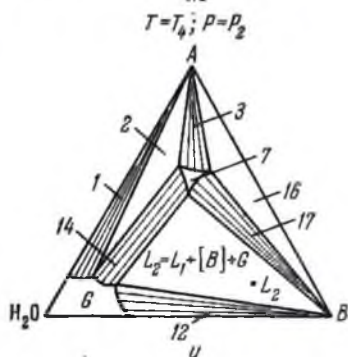
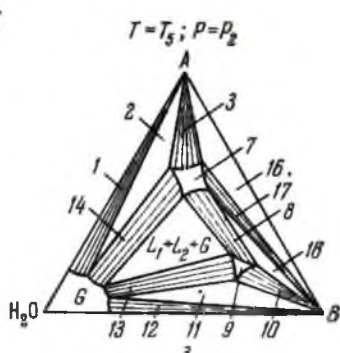
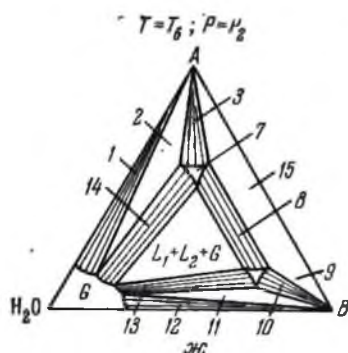
Описанные выше выведенные теоретически типы диаграмм состояния тройных систем с наличием области несовместности в жидкой фазе имеют определенные ограничения в приложении к реальным системам силикат — соль — вода вследствие возможности частичного гидролиза соевого компонента в газовой и



Фиг. 9. Серия качественных концентрационных диаграмм, показывающих смесь P — T проекцией

Диаграммы *a*—*д* отвечают изобаре при давлении ниже давления в пятифазной инвариант-вариантной точке. Температуры указанные около каждого концентра-

1 — $[A] + G$; 2 — $[A] + L_1 + G$; 3 — $[A] + L_1$; 4 — $[A] + L_1 + L_2$; 5 — $[A] + L_2$; 6 — $[A] + [B] + L_2$; 7 — L_1 ; $L_1 + [B] = L_2 + [A]$; 10 — $[A] + [B] + L_1$;



ну фазовых ассоциаций при изобарическом изменении температуры в системе типа фиг. 5

ной точке, а диаграммы $e - м$ относятся к давлению, более высокому, чем в этой инвариантной точке, соответствуют точкам, отмеченным на фиг. 5, б

8— L_1+L_2 ; 9— L_2 ; 10— $[B]+L_2$; 11— $[B]+G+L_2$; 12— $[B]+G$; 13— L_2+G ; 14— L_1+G ; 15— $[B]+L_1$; 16— $[B]+L_1+L_2$

жидких фазах. Это должно приводить к отклонению реальных систем от гипотетических трехкомпонентных. Например, строгое рассмотрение фазовых взаимоотношений в системе $\text{NaCl} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ окажется возможным только в рамках четверной взаимной системы Na^+ , H^+ , Si^{4+} , O^{2-} , Cl^- . Это приведет к тому, что размерность всех элементов P - T диаграмм повысится на единицу: инвариантные точки превратятся в линии, моновариантные линии — в дивариантные участки плоскости и т. д. Тем не менее взаимное расположение элементов P - T диаграммы, отвечающей концентрационному тройному сечению силикат — соль — вода, в принципе останется прежним, и предложенные выше диаграммы могут быть использованы для выяснения общей качественной схемы смены фазовых ассоциаций при изменении температуры и давления.

Как было показано ранее (Когарко, Рябчиков, 1961), гидролиз солевых компонентов сильно возрастает при повышении кислотности силикатов. Вследствие этого при рассмотрении систем силикат — соль — вода с участием кислых силикатов необходимо учитывать отклонение их поведения от гипотетических трехкомпонентных систем, а в случае щелочных силикатов гидролиз подавляется, и фазовые взаимоотношения могут достаточно точно описываться с помощью предложенных выше диаграмм.

Система $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

В качестве конкретного примера фазовых взаимоотношений в системе силикат — соль — вода нами были изучены некоторые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Для изучения этой системы применялись два автоклава объемом примерно по 10 см^3 каждый, которые соединялись стальным капилляром¹. В один из них помещали $5-7 \text{ см}^3$ воды и нагревали до какой-либо определенной температуры ниже критической точки воды (температура измерялась ртутным термометром). В этом автоклаве устанавливали равновесие между жидкостью и паром воды, что и определяло давление водяного пара во всей системе. Это давление вычислялось нами по данным об упругости насыщенного водяного пара (Вукалович, 1950). Во второй автоклав помещали платиновый тигель с исследуемой шихтой. Автоклав нагревался в тигельной печи с нихромовым нагревателем до температур, при которых устанавливаются интересующие нас равновесия ($700-800^\circ$). Температура этого автоклава измерялась при помощи $\text{Pt}-\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ термодпары, прокалиброванной по точкам плавления NaCl и Na_2SO_4 . В платиновый тигель загружалась шихта состава 30% $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и 70% NaCl в количестве 0,3 г и два-три монокристаллика NaCl .

¹ Установка этого типа использована по предложению И. А. Островского.

В конце опыта производилась закалка посредством опускания обоих автоклавов в сосуды с водой. Появление силикатной жидкости устанавливали по наличию стекла в закаленной пробе, а о возникновении хлоридного расплава можно было судить по изменению формы и исчезновению кристалликов NaCl.

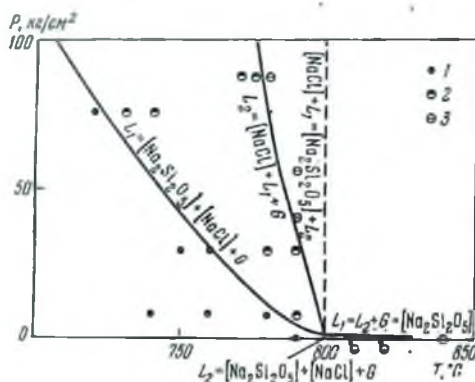
Кроме опытов в системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ было поставлено несколько контрольных экспериментов в системах $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$. По данным этих опытов, плавление $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ кг/см}^2$ происходит при $745 \pm 10^\circ\text{C}$, а согласно кривой Мореля и Ингерсона, этому давлению отвечает температура 755°C . Таким образом, в пределах точности эксперимента совпадение оказалось вполне приемлемым. Точки трехфазного равновесия $[\text{NaCl}] + G = L$ для системы $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ были получены нами в таком температурном интервале, который не изучался при предыдущих исследованиях этой системы (Keevil, 1942; Sourirajan, Kennedy, 1962). Нанесение полученных нами данных и результатов опытов Сурираджана и Кеннеди на один график позволяет получить общую плавную кривую. Проведенные эксперименты показали, что уже при давлении водяного пара 8 кг/см^2 повышение температуры приводит к появлению силикатного расплава (при температуре $783 \pm 10^\circ\text{C}$), находящегося в равновесии с кристаллами NaCl¹. Из рассмотрения приведенных выше $P - T$ диаграмм и их изобарических сечений видно, что это возможно только в том случае, если при давлении ниже 8 кг/см^2 расположена пятифазная инвариантная точка $[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + [\text{NaCl}] + L_1 + L_2 + G$. Сравнение температур появления силикатной жидкости в системе $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ с трехфазной кривой $[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + G = L$ системы $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ показывает, что прибавление NaCl к системе $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ существенно понижает температуры плавления кристаллов ди-силиката натрия. Все это говорит о том, что $P - T$ диаграмма системы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ относится к типу фиг. 5. $P - T$ диаграмма системы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ изображена на фиг. 10.

Положение инвариантной точки и моновариантных линий $([\text{NaCl}]) - L_1 = L_2 + [\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + G$ и $(L_1) - L_2 = [\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + [\text{NaCl}] + G$ намечено лишь ориентировочно — все они располагаются в области очень низких давлений. В силу того, что давление в наших опытах создавалось водяным паром, мы не могли изучить экспериментально положение моновариантной линии $(G) - [\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + L_2 = L_1 + [\text{NaCl}]$. Поскольку в этом равновесии не участвует газовая фаза, температуры его должны сравни-

¹ Опыты, проведенные нами при более низких давлениях, нельзя считать надежными, так как применявшиеся в нашей установке стальные капилляры, внутрь которых вставлялась нихромовая проволока, могли препятствовать в этих случаях выравниванию столь низких давлений водяного пара в обоих автоклавах.

тельно мало зависеть от давления. В связи с этим мы условно нанесли соответствующую моновариантную линию параллельно оси давления.

Последовательности смены фазовых ассоциаций при изобарической кристаллизации силикатных расплавов данной системы носят такой же характер, как и описанные выше фазовые превращения при охлаждении систем с P — T проекцией типа фиг. 9, т. е. кристаллизация дисиликата натрия при давлениях



Фиг. 10. P — T диаграмма системы NaCl — $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — H_2O , построенной по полученным нами экспериментальным данным $[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5]$ и $[\text{NaCl}]$ — кристаллы дисиликата натрия и хлористого натрия

L_1 —силикатный расплав; L_2 —хлоридно-водный расплав; G —газовая фаза. 1—экспериментальные точки, отвечающие фазовой ассоциации $[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5]+[\text{NaCl}]+G$; 2— $L_1+[\text{NaCl}]+G$; 3— L_1+L_2+G ; 4— $[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5]+L_2+G$

ниже инвариантной точки приводит к отделению наряду с газовой фазой водно-хлоридного расплава, который при дальнейшем охлаждении раскристаллизовывается с выделением паровой фазы и кристаллов NaCl , а охлаждение силикатного расплава того же состава при давлениях выше инвариантной точки вызывает на определенной стадии процесса выделение кристаллов NaCl непосредственно из силикатного расплава.

Система NaCl — гранит — H_2O

Рассмотренная выше система NaCl — $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — H_2O отличается необычайно низкой температурой плавления силикатного компонента ($T_{\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5}^{\text{пл}} = 875^\circ\text{C}$). Вследствие этого моновариантные линии $L_1=[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5]+L_2+G$ и $L_2=[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5]+[\text{NaCl}]+G$ пересекаются в пятифазной инвариантной точке. Все породообразующие силикаты имеют гораздо более высокие температуры плавления, поэтому пересечение вышеуказанных моновариантных линий на P — T диаграммах систем породообразующий силикат— NaCl — H_2O и появление инвариантной точки маловероятны. Моновариантные линии $L_1=[A]+L_2+G$ или $L_1+L_2=[A]+G$ ($[A]$ —кристаллические силикаты) должны заканчиваться в этом случае в критических точках, в которых газовая

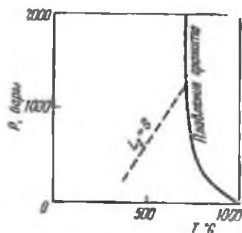
фаза становится тождественной водно-солевой жидкости, т. е. $P-T$ диаграммы рассматриваемых систем относятся к типам, изображенным на фиг. 6 или 8.

Для получения более детальных сведений по системам NaCl —породообразующий силикат— H_2O мы провели ряд опытов в изобарическом сечении системы NaCl —гранит— H_2O (при $P=1000 \text{ кг/см}^2$).

Полученные предварительные результаты свидетельствуют о том, что прибавление NaCl к смесям системы гранит—вода не слишком заметно изменяет температуры начала плавления силикатных минералов (не более, чем на 50° при содержании NaCl в сумме $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ до 20%). Отсюда, используя литературные данные для граничных систем, можно качественно судить о характере $P-T$ диаграммы системы NaCl —гранит— H_2O .

С этой целью на фиг. 11 нанесены в координатах $P-T$ критическая кривая системы NaCl — H_2O (Sourirajan, Kennedy,

Фиг. 11. Критическая кривая система NaCl — H_2O (пунктирная линия) (Sourirajan, Kennedy, 1962) и кривая плавления гранита в системе гранит— H_2O (сплошная линия) (Tuttle, Bowen, 1958), нанесенные на одну и ту же $P-T$ диаграмму)



1962) и кривая плавления гранита в системе гранит— H_2O (Tuttle, Bowen, 1958). Они пересекаются в точке 720° —1250 бар. Учитывая, что температуры силикатного ликвидуса в системах гранит— H_2O — NaCl и гранит— H_2O при равных парциальных давлениях воды вряд ли различаются больше, чем на 50° , можно сделать вывод, что гранитный расплав и кристаллы силикатов могут находиться в равновесии с хлоридно-водной жидкостью и газовой фазой до давлений примерно 1200—1300 бар.

ПРИЛОЖЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ К НЕКОТОРЫМ ПРОБЛЕМАМ ПЕТРОЛОГИИ И РУДОГЕНЕЗА

Проведенные экспериментальные исследования и анализ литературных данных показывают, что область несмешиваемости силикатного и хлоридного расплавов, найденная для сухой системы гранит— NaCl , должна продолжаться вплоть до достаточно высоких давлений водяного пара в системе гранит— NaCl — H_2O . Поскольку и вода и хлориды входят в состав природных гранит-

ных магм, кристаллизация их может при определенных условиях привести к отделению наряду с газовой фазой водно-солевой жидкости.

Конечно, состав летучей составляющей природных плутонических систем является значительно более сложным, чем в проведенных нами экспериментах. Наряду с хлоридами большую роль в магматических и постмагматических процессах играют фториды, CO_2 и H_2O . Одновременное присутствие в системе NaCl , H_2O и CO_2 значительно расширяет пределы температур и давлений, при которых могут находиться в равновесии жидкий водно-солевой раствор и газ (Takeouchi, Kennedy, 1965), вследствие чего наличие всех трех перечисленных выше компонентов в силикатном расплаве повышает вероятность раздельного обособления водно-солевого раствора и газовой фазы в ходе кристаллизации по сравнению с системами без CO_2 . Аналогичную роль будет, по всей вероятности, играть и H_2S , так как растворимость сероводорода в воде так же, как и растворимость CO_2 , падает от прибавления NaCl (Козинцева, 1965).

Фториды, подобно хлоридам, образуют широкие поля несмешиваемости с силикатными расплавами (Ольшанский, 1957; Ершова, 1957; Когарко, 1967; Мелентьев, 1967). Поэтому в тройных системах типа силикат — фторид — вода также должны существовать широкие поля равновесий двух жидких фаз и пара. Основное отличие систем, содержащих фтористые соли и воду, состоит в том, что растворимость фторидов в воде при повышенных температурах очень низка, вследствие чего в тройных системах силикат — фторид — вода кристаллизация фтористых минералов будет происходить из силикатного или водно-фторидного расплава при температурах магматической стадии или близких к ним (Когарко, 1961). Однако растворимость фторидов резко повышается в достаточно концентрированных водных растворах хлоридов щелочей (Равич, Валяшко, 1965; Аникин, Шушканов, 1963), вследствие чего фазовые равновесия в водно-силикатно-солевых системах, содержащих одновременно хлориды и фториды, будут качественно такими же, как и в изученных нами силикатно-водно-хлоридных системах. Иными словами, переход значительных количеств фторидов в жидкий водно-солевой раствор оказывается возможным только при наличии в системе хлоридов.

Резюмируя сказанное, можно отметить, что в природных системах, содержащих одновременно хлориды, фториды, CO_2 и H_2S , равновесия силикатного расплава, водно-солевого раствора и газа могут реализоваться, по-видимому, в более широких интервалах температуры и давления, чем в изученных нами более простых системах.

Реальность процесса отделения от магмы наряду с газом второй жидкой фазы, являющейся концентрированным солевым ра-

створом, подтверждается интересными наблюдениями Реддера (Roedder, Coombs, 1965). Им описаны граниты, минералы которых содержат два типа первичных флюидных включений: одни из них гомогенизируются при нагревании в газовую фазу, а другие содержат при комнатной температуре наряду с жидким раствором и газовым пузырьком кристаллы галита и гомогенизируются при нагревании в жидкую фазу. Аналогичные включения описаны В. Ф. Лесняком (1965) в фенокристаллах кварца из кварцевых порфиров Закавказья и в кварцах из пустоток в апикальной части эльджуртинских порфировидных гранитов.

Имеются все основания предполагать, что газовые включения и включения концентрированных солевых растворов в минералах гранитоидов являются остатками газовой фазы и водно-солевой жидкости, которые, согласно приведенным выше соображениям, могут непосредственно отделяться от кристаллизующейся магмы.

К настоящему времени появились экспериментальные данные, показывающие, что многие рудные минералы растворяются в концентрированных водных растворах хлоридов в значительно больших количествах, чем в чистой воде при прочих равных условиях. Например, согласно данным А. Ф. Бориной (1963), растворимость CaMoO_4 при температуре 350° возрастает на четыре порядка при переходе от чистой воды к 38%-ному раствору NaCl .

Это означает, что прибавление хлоридов щелочей к воде сильно понижает коэффициенты активности многих рудных компонентов (вследствие образования комплексов или из-за тенденции к формированию менее ассоциированных соединений). Отсюда следует, что водно-солевая жидкая фаза должна обладать высокой экстракционной способностью по отношению ко многим рудным компонентам, накапливающимся в остаточном силикатном расплаве после кристаллизации основной массы порообразующих минералов. Вынос этой фазы за пределы интрузива может явиться причиной отделения и переноса рудного вещества.

Перенос ряда рудных компонентов осуществляется особенно интенсивно в растворах, содержащих фтор. Это доказано для олова (Барсуков, Волосов, 1967) и, вероятно, справедливо также для вольфрама и молибдена. Как указывалось выше, переход фторидов в водно-солевой жидкий раствор, отделяющийся от кристаллизующейся магмы, возможен именно благодаря присутствию в системе достаточного количества хлоридов. Этот вывод согласуется с данными по составу флюидных включений в минералах оловянных, вольфрамовых и молибденовых месторождений. Так, средняя величина отношения Cl/F в водных втяжках из минералов ряда сульфидно-касситеритовых месторождений, по данным Т. М. Суцевской, В. Л. Барсукова и Т. А. Трусиковой (1966), близка к 22, а в минералах вольфрамовых месторождений составляет 1,2 (Суцевская, Иванова, 1967). Высокая кон-

центрация хлоридов в минералообразующих растворах молибденового месторождения Тырны-Ауз подтверждается нахождением галита и сильвина в многофазных включениях в кварцах и флюоритах данного месторождения (Лесняк, 1965). Даже в водных вытяжках из флюорита грейзеновых месторождений хлор в ряде случаев преобладает над фтором (Хитаров, 1965). Из сказанного ясно, что наличие в магме хлоридов играет важную роль для выноса даже тех рудных компонентов, перенос которых осуществляется преимущественно в форме фтористых соединений.

В момент отделения от кристаллизующейся магмы и газовая фаза и водно-солевая жидкость должны быть в равновесии с минералами гранита. При дальнейшем понижении температуры равновесия между флюидными фазами и минералами смещаются, вследствие чего в зависимости от отношения количеств флюида и кристаллов либо существенно изменится состав флюида, либо ранее существовавшая ассоциация кристаллических фаз заменится на новую.

Так как газовая фаза значительно более подвижна, чем водно-солевая жидкость, при продвижении в ранее остывшие более холодные участки интрузива и во вмещающие породы газовая фаза должна в большинстве случаев обгонять водно-солевую жидкость и достигать зоны, где равновесие между флюидными фазами и ассоциациями кристаллов отсутствует.

Учитывая результаты опытов Хемли (Hemley, 1959; Hemley, Jones, 1964) и проведенных нами термодинамических расчетов (Рябчиков, 1967), можно предположить, что при понижении температуры равновесия газовой фазы с силикатами сместятся таким образом, что начнется выщелачивание сильных оснований. Особенно отчетливо это должно проявиться при конденсации или уплотнении газовой фазы (Коржинский, 1960).

Отношение солевых компонентов (NaCl, KCl и др.) к кислотным (HCl и др.) в водно-солевой жидкости должно быть значительно выше, чем в газовой фазе. Поэтому, при попадании водно-солевой жидкости в участки пород, предварительно измененных в результате реакций с конденсированной газовой фазой, может происходить фиксация сильных оснований. Одновременно может начаться выделение рудных минералов из водно-солевой жидкости, которая, как указывалось выше, является вероятной средой переноса многих рудных компонентов.

Ожидаемая на основании изложенных выше соображений смена процессов кислотного изменения более щелочной стадией и отложением рудных минералов довольно типична для многих постмагматических месторождений, связанных с гранитоидами (Коржинский, 1958, 1960 и др.). Обычно наблюдающийся площадной характер процессов кислотного изменения и приуроченность оруденения к более узким зонам можно связать с различной подвижностью газовой фазы и водно-солевой жидкости.

Работа выполнена в Лаборатории эксперимента при высоких давлениях и температурах ИГЕМ АН СССР. Автор признателен И. А. Островскому и Г. А. Соколову за ценные предложения и критические замечания.

ВЫВОДЫ

1. В системе $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ имеется широкое поле равновесия несмешивающихся силикатной и хлоридной жидкостей с газовой фазой. $P-T$ диаграмма этой системы характеризуется наличием пятифазной инвариантной точки $[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5]+[\text{NaCl}]+L_1+L_2+G$. Кристаллизация расплава одного и того же исходного состава в системах этого типа может при одном (более низком) давлении привести к отделению от силикатного расплава несмешивающейся хлоридной жидкости, а при другом (более высоком) — к непосредственной кристаллизации NaCl из силикатного расплава без предварительного отделения солевой жидкости. Возможно, подобное различие путей кристаллизации при разных давлениях найдет применение при интерпретации некоторых природных процессов в рамках систем силикат — сульфид — вода, силикат — фосфат — вода и т. д.

2. Система гранит — NaCl характеризуется ничтожной взаимной растворимостью несмешивающихся силикатной и хлоридной жидкостей. Поле равновесия двух жидких фаз и газовой фазы при температурах силикатного ликвидуса должно продолжаться в системе гранит — $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ вплоть до давлений водяного пара порядка 1200—1300 кг/см². Отделение на поздних стадиях кристаллизации гранитной магмы концентрированного водно-солевого жидкого раствора, экстрагирующего многие рудные компоненты, возможно, является причиной выноса рудного вещества.

3. Последовательное воздействие на вмещающие породы сначала газовой фазы, обогащенной кислотными летучими компонентами, а затем водно-солевой жидкости, обогащенной рудными компонентами, может объяснить смену стадии кислотного изменения боковых пород этапом фиксации щелочей и выделения рудных минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Аникин И. Н., Шушканов А. Д. Определение растворимости флюорита в водных растворах электролитов. — Кристаллография, 1963, 7, № 1.
- Барсуков В. Л., Волосов А. Г. Геохимический метод прогноза оруденения на глубингу и обнаружения слепых рудных тел на сульфидно-касситеритовых месторождениях. — Геохимия, 1967, № 11.
- Беус А. А. Геохимический анализ процессов высокотемпературного постмагматического метасоматоза и минералообразования в гранитоидах. — В сб. «Химия земной коры», т. 1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Борина А. Ф. Водно-солевые растворы при высоких давлениях и температурах как возможная среда переноса рудных элементов в гидротермальных процессах. — Геохимия, 1963, № 7.

- Валышко М. Г. Генезис рассолов осадочной оболочки.— В сб. «Химия земной коры», т. 1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Вукалович М. П. «Термодинамические свойства воды и водяного пара». Машгиз, 1950
- Гварикова С. Н., Юдин И. М. Метасоматическая зональность медно-молибденовых руд месторождений Коуирад и Карабас.— Геол. рудн. месторожд., 1966, 8, № 5
- Григорьев Д. П. Несмешивающиеся силикатные расплавы, близкие по составу к естественным горным породам.— Записки Всерос. мин. об-ва, 1964, 64.
- Ершова З. П. Равновесие несмешивающихся жидкостей в системах типа $\text{MeF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.— Геохимия, 1957, № 4.
- Когарко Л. И. Поле расслоения в системе Na, Al, SiO, F.— Докл. АН СССР, 1967, 176, № 4.
- Козирко Л. Н., Рябчиков И. Д. Содержание галондных соединений в газовой фазе в зависимости от химизма магматического расплава.— Геохимия, 1961, № 12
- Коржинский Д. С. Гидротермальная кислотно-щелочная дифференциация.— Докл. АН СССР, 1958, 122, № 2.
- Коржинский Д. С. Кислотность — щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов. Изд-во АН СССР, 1960
- Котлова А. Г., Ольшанский Я. И., Цветков А. И. Некоторые закономерности расслоения в двойных силикатных и боратных системах.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 2.
- Крутов Г. А. О роли галондного процесса в образовании контактово-метасоматических месторождений.— Вестн. МГУ, серия 4, Геология, 1960, № 6.
- Лапин В. В. О ликвации некоторых фосфор- и фторсодержащих силикатных расплавов.— Труды ИГН АН СССР, 1949, вып. 106, петрогр. серия, № 30.
- Лесняк В. Ф. Некоторые данные о стадийности рудообразования и агрегатном состоянии растворов, выявленные по включениям в минералах.— В сб. «Минералогическая термометрия и барометрия». Изд-во «Наука», 1965.
- Мелентьев Б. Н., Делицин Л. М., Мелентьев Г. Б. Сосуществование двух жидких фаз при высоких температурах. Система фтористый литий — альбитовое стекло.— Докл. АН СССР, 1967, 175, № 1.
- Ниггели П. Магма и ее продукты. Госгеолиздат, 1946.
- Николаев В. А. К вопросу о генезисе гидротермальных растворов и этапах глубинного магматического процесса.— В сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождений» Изд-во АН СССР, 1953.
- Ольшанский Я. И. Итоги экспериментальных исследований сульфидно-силикатных систем.— Труды ИГН АН СССР, 1950, вып. 121, петрограф. серия, № 36.
- Ольшанский Я. И. Равновесие двух фаз в простейших фторсиликатных системах.— Докл. АН СССР, 1957, 114, № 6.
- Островский И. А. Исследования по минералообразованию в некоторых силикатных расплавах под давлением водяного пара и водорода.— Труды ИГЕМ, 1956, вып. 1.
- Павлов Д. И. Анзасское магнетитовое месторождение и участие хлора в его формировании. Изд-во «Наука», 1964.
- Павлов Н. В. Вопросы генезиса эндогенных магнетитовых руд Тунгусской синеклизы Сибирской платформы.— Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 9.
- Павлов Н. В., Цветков А. И., Котлова А. Г. О выносе железа при взаимодействии траппового расплава с NaCl.— Геол. рудн. месторожд., 1964, 6, № 6.
- Равич М. И., Валышко В. М. Растворимость фторида натрия при повышенных температурах.— Ж. неорг. химии, 1965, 10, № 1.
- Рябчиков И. Д. Экспериментальное изучение распределения щелочных элементов между несмешивающимися силикатными и хлоридными расплавами.— Докл. АН СССР, 1963, 149, № 5.

- Рябчиков И. Д. Новый прием построения P — T диаграммы вблизи инвариантных точек граничных систем.— Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 10.
- Рябчиков И. Д. Термодинамические расчеты направленности метасоматических процессов.— Геол. рудн. месторожд., 1967, 9, № 6.
- Скрейнмакерс Ф. А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия, ИЛ, 1948.
- Соколов Г. А., Павлов Д. И. Об источниках и роли хлора в магматогенном рудообразовании.— В кн. «Проблемы генезиса руд», 1964.
- Суцневская Т. М., Барсуков В. Л., Трускова Т. А. Состав минералообразующих растворов оловорудных месторождений Мяо-Чана — Геохимия, 1966, № 8.
- Суцневская Т. М., Иванова Г. Ф. О составе минералообразующих растворов некоторых вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья (по данным газовой-жидких включений) — Геохимия, 1967, № 9.
- Фишер Р. Несмешимость расплавов, содержащих окислы тяжелых металлов, силикаты и фосфаты и значение несмешимости для геохимии и учения о рудных месторождениях.— В сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования» ИЛ, 1954.
- Хитаров Д. Н. Результаты исследования химического состава газожидких включений во флюоритах из грейзенов — В сб. «Минералогическая термометрия и барометрия» Изд-во «Наука», 1965.
- Burnham C. W., Jahns R. H. Experimental studies of pegmatite genesis and the solubility of water in granite magmas.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1968, 69, № 12.
- Hemley J. J. Some mineralogical equilibria in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.— Amer. J. Sci., 1959, 257.
- Hemley J. J., Jones W. R. Chemical aspects of hydrothermal alteration with the emphasis on hydrogen metasomatism.— Econ. Geol., 1964, 59, № 4.
- Koster van Groos A. F., Wyllie P. J. Liquid immiscibility in the system $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$ to 1 kilobar.— Amer. J. Sci., 1966, 264.
- Keevil N. B. Vapour pressure of aqueous solutions at high temperatures.— J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, № 4.
- Kubaschewski O., Evans E. L. Metallurgical thermochemistry. Pergamon Press, 1958.
- Morey G., Ingerson E. The system water-sodium silicate.— Amer. J. Sci., 1938, 35.
- Røedder E., Coombs D. S. Immiscibility in granitic melts, indicated by fluid inclusions in ejected granitic blocks from Ascension Island volcanic breccias.— Trans. Amer. Geoph. Un., 1965, 46, № 1.
- Smith F. G. Physical geochemistry — Addison—Wesley, 1963.
- Sourirajan S., Kennedy G. The system $H_2O-NaCl$ at elevated temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1962, 260, № 2.
- Tamman G., Oelsen W. Die Reaktionen beim Zusammenschmelzen von Glassäulen.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1930, 193, № 3.
- Tuttle O. F., Bowen N. L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-SiO_2-H_2O$.— Geol. Soc. Amer. Mem., 1958, 74.
- White D. E., Anderson E. T., Grubbs D. K. Geothermal brine well, mile-deep drill hole may tap ore-bearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism.— Sci., 1963, 139, № 3558.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$

В. А. ЖАРИКОВ, И. П. ИВАНОВ, В. И. ФОНАРЕВ,
Т. Н. ДЮЖИКОВА, В. М. ШМОНОВ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение равновесий в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ представляет интерес для решения ряда петрологических проблем и, в первую очередь, для выяснения $T - P$ условий образования контактовых роговиков, пегматитов, грейзенов, вторичных кварцитов и пород околорудного метасоматизма.

Равновесия в этой системе многократно и с различных позиций привлекали внимание экспериментаторов, но главная масса исследования посвящена главным образом изучению простых краевых систем $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ и $Al_2O_3 - SiO_2$. Здесь следует отметить прежде всего работы Роя и Осборна (Roy, Osborn, 1952, 1954), Кеннеди (Kennedy, 1955, 1959), Карра и Файфа (Carr, Fyfe, 1960), Карра (Carr, 1962), Арамаки и Роя (Aramaki, Roy, 1963), Н. Н. Хитарова и др. (1963), Альтхауса (Althaus, 1966), Вейла (Weill, 1966), Ньютона (Newton, 1966). В системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ преимущественно исследовалась реакция дегидратации мусковита (Yoder, Eugster, 1955; Segnit, Kennedy, 1961; Velde, 1963, 1965, 1966, Crowley, Roy, 1964; Evans, 1965 и др.). Широко известны также работы Грюнера (Gruner, 1944) и Хемли (Hemley, 1959) продолженные недавно Бернемом и Шейдом (Burnham, Shade, 1966) по изучению влияния отношения KCl/HCl на равновесие реакций в этой системе.

В табл. I систематизированы главные результаты (для умеренных давлений) проведенных исследований. Сопоставление этих данных показывает, что главные экспериментальные работы проведены по реакциям дегидратации мусковита (I и II), пирофиллита (III) и диаспора (VI); при этом изобарическая температура реакций в различных исследованиях отличается на $55-155^\circ$. Точно так же различаются и продукты реакций. Что касается остальных реакций (IV—X), то данные по ним единичны и также противоречивы (как, например, три взаимоисключающие варианта реакции дегидратации каолинита, приведенные в табл. I). Отмеченные неувязки, помимо определенных экспериментальных трудностей, связаны и с тем, что отдельные реакции изучались различными исследователями с различными методическими подходами и возможностями.

Таблица 1

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
В СИСТЕМЕ $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

№ реак- ции	Ре- ак- ция	T, °C	P атм	Ав- тор	№ ре- ак- ции	Реакция	T, °C	P атм	Ав- тор	№ ре- ак- ции	Ре- ак- ция	T, °C	P атм	Ав- тор
I	$Ms \rightleftharpoons Kfs + Kp + H_2O$	665	1000	1	IV	$Ph \rightleftharpoons Kp + Kfs + H_2O$	475	987	14	VII	$Kfs \rightleftharpoons Bm + Ph + H_2O$	405	1974	11
		715	2000				485	1974				350—355	1000	16
		690	1000	2										
		703	2000											
		660	987	3										
		687	1974											
		636	987	4										
II	$Ms + Kfs \rightleftharpoons And (Csl, Mnt) + H_2O$	650	1000	1	V	Нижний предел синтеза андалузита	450	136—340	8	VIII	$Kfs \rightleftharpoons Ts + Ph + Mont + H_2O$	405	1000	7,8
		675	2000				450	680	15			402	2000	
		665	987	5			450 (420)	1000	16					
		690	1974											
		520	987	4										
		600	1974											
		675	987	6										
III	$Ph \rightleftharpoons And (x-And, Al_2SiO_5) + H_2O$	575	680	7,8	VI	$Ms \rightleftharpoons Kp + H_2O$	415	1000	17	IX	$Kfs + Kp (Csl) \rightleftharpoons Ts + H_2O$	400	1000	10
		577	1770				416	2000						
		575	987	9			404	1000	7					
		600	1974				405	2000	8					
		580	1000	10			400	1000	10	X	$Kfs + Kfs (Csl) \rightleftharpoons Ph + H_2O$			
		572	1253	11			360	987	18					
		570	1974				375	1974						
		495	987	12			360	?	19			390	1974	13
		510	1974				365	987	20					
		490	1974	13			368	1974						
		483	987	14			373	987	14					
		495	1974				388	1974						

1—Yoder, Eugster 1955; 2—Crowley, Roy, 1964; 3—Velde, 1963, 1965; 4—Evans, 1965; 5—Segnitt, Kennedy, 1961; 6—Burnham, Shade, 1966; 7—Roy, Osborn, 1952; 8—Roy, Osborn, 1954; 9—Kennedy, 1955; 10—Sand, Roy, Osborn, 1957; 11—Aramaki, Roy, 1963; 12—Winkler, 1965; 13—Althaus, 1966; 14—Matsushima, Kennedy, Akella, Haygarth, 1967; 15—Roy, 1954; Henley, 1959; 17—Ervin, Osborn, 1951; 18—Kennedy, 1959; 19—Fyfe, Hollander, 1961; 20—Neuhaus, Helde, 1965.

Примечание. Здесь и далее приняты следующие условные обозначения: *Анд* — андалузит, *х-Анд* — адалузит, *Бм* — бемит, *Гс* — гидральсит, *Дс* — диансор, *Кв* — кварц, *Кр* — корунд, *Кб* — кристаллит, *Ка* — каолинит, *Кн* — кичит, *Кш* — калиевый полевой шпат, *Монт* — монтмориллонит, *Мс* — мусковит, *Му* — муллит, *Пф* — пиррофиллит, *Сил* — силлимит, *Сл* — сандинит, *Ха (Ал)* — алюминивый хлорит.

Все это побудило нас провести систематическое экспериментальное исследование минеральных равновесий в диапазоне температур $290-760^{\circ}\text{C}$ при $P=1000 \text{ кг/см}^2$ и в свете этих данных, используя результаты других экспериментальных исследований и определенных термодинамических констант, рассчитать и построить общую $T-P$ диаграмму системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Проведенная работа — часть разностороннего исследования этой системы, проводимого совместно Лабораторией экспериментального метасоматизма ИГЕМ АН СССР и Лабораторией экспериментальной минералогии и петрологии ИФТТ АН СССР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ $T=290-760^{\circ}\text{C}$ и $P=1000 \text{ кг/см}^2$

Методика и техника эксперимента

Опыты проводили на модифицированном экзоклаве, основа конструкции которого описана ранее (Сыромятников и др., 1962). Исследуемую навеску (обычно 15–30 мг) загружали в золотую ампулу диаметром 3 мм, длиной 40 мм и толщиной стенки 0,2 мм. Ампулу герметизировали и затем помещали в реактор объемом 10–11 см³, изготовленный из сплава ЭИ-437Б.

Внешним нагревателем для реактора служила печь сопротивления. Конструкцию печи подбирали с таким расчетом, чтобы полностью исключить градиент температуры вдоль оси реактора, в той его части, где располагается ампула с навеской. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой в комплекте с электронным потенциометром марки ЭПП-09. Ошибка измерений не превышала $\pm 5^{\circ}$. Термопары систематически калибровались по трем точкам: точке кипения дистиллированной воды (100°C), точке кипения серы ($444,6^{\circ}\text{C}$) и точке плавления химически чистой поваренной соли ($800,6^{\circ}\text{C}$). Давление измеряли трубчатым манометром марки СВ с точностью $\pm 20 \text{ кг/см}^2$.

В режиме опыта температура и давление поддерживались на заданном уровне автоматически. Регулирование температуры осуществлялось позиционно с помощью отдельной регулирующей термопары (в комплекте с вторичным прибором) по схеме включено — выключено. Горячий спай этой термопары помещали у спирали нагревателя. Давление поддерживали на заданном уровне с помощью специального датчика с фотоспротивлением, смонтированного на манометре, который связан с редуктором механического пресса экзоклава. Общий вид установки показан на фиг. 1.

Длительность опытов варьировала от 12 до 326 час. и определялась их назначением (изучение равновесий или кинетики

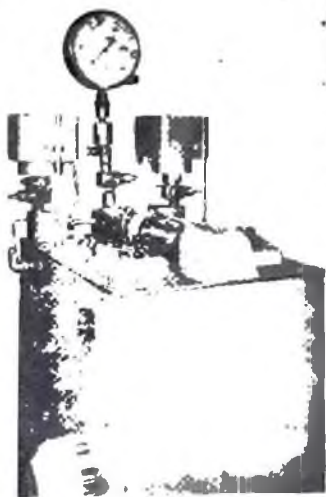
реакций). Закалка полученных продуктов осуществлялась быстрым удалением нагревателя и охлаждением реактора холодной водой.

В качестве исходной шихты использовали искусственные смеси, приготовленные по методике Роя (Roy, 1956), Гамильтона и Мак-Кензи (Hamilton, MacKenzi, 1960), с некоторыми изменениями. Источником K_2O служили растворы нитрата калия, предварительно перекристаллизованного; источником алюминия — металлический алюминий особой чистоты, который предварительно промывали несколько раз в кислоте и растворяли в предварительно очищенной и перегнанной азотной кислоте. Для ускорения растворения алюминия в раствор помещали пластинку из платины.

В полученном растворе азотнокислого алюминия определяли содержание алюминия весовым методом. Этот раствор затем использовали для приготовления смесей. В качестве источника кремнезема использовали аморфную кремнекислоту марки Vasker, тщательно растертую до размера зерен менее 5—8 мк. Для некоторых смесей аморфная кремнекислота приготавливалась из этилортосиликата (этилового эфира ортокремневой кислоты) марки ТУО-ЭЗ № 48—65 (классификации ЧДА). Чтобы получить тонкодисперсный осадок чистой кремнекислоты этилортосиликат подвергали гидролизу смесью аммиака и этилового спирта. После промывки и высушивания этого осадка в нем определяли содержание воды. Хранение порошка осуществлялось таким образом, чтобы кремнекислота сохраняла постоянную влажность.

Для получения однородных смесей использовали два способа: введения K_2O и Al_2O_3 из раствора в осадок аморфной кремнекислоты и смешение всех трех компонентов в растворе с последующим соосаждением.

Приготовление смесей по первому способу осуществлялось следующим образом. Рассчитывали состав необходимой смеси и переводили на сухую навеску. После этого отмеренные количества растворов нитратов калия и алюминия смешивали и переносили в платиновую чашку, где находилось отвешенное количество порошка кремнекислоты. Содержимое осторожно, но тщательно



Фиг. 1. Общий вид установки

перемешивали и смесь медленно высушивали на водяной бане, затем досушивали в сушильном шкафу и прокалывали в муфельной печи, постепенно поднимая температуру до 600° С для удаления нитратов. В тех смесях, где удаление нитратов шло очень медленно, смесь дополнительно тщательно растирали со спиртом и снова прокалывали при 600° С.

Полученные смеси обладали хорошей однородностью, были тонкодисперсны и имели аморфное строение (что проверялось для каждой смеси рентгеновским анализом). Указанным способом было приготовлено 11 исходных смесей. Для получения смесей СА-1, СА-2, СА-3, СА-7, СА-9, СА-16, СА-17 и СА-18 использовали кремнекислоту марки Васкер, а для получения смесей СО-19, СО-20, СО-21 — кремнекислоту, осажденную из этилортосиликата. Все смеси были проанализированы на содержание K_2O , Al_2O_3 и SiO_2 (их составы показаны в табл. 2).

Таблица 2

СОСТАВЫ ИСХОДНЫХ СМЕСЕЙ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ПРИ ИЗУЧЕНИИ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

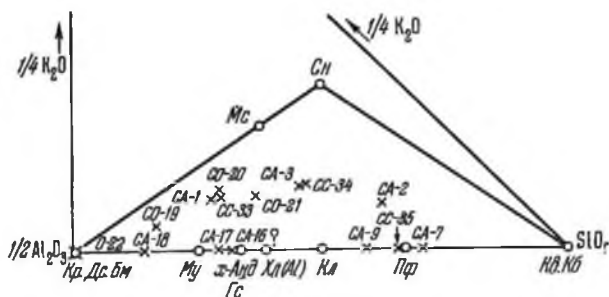
№ п/п	Обозначение смеси	Вос. %*			Мол. %		
		K_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	Al_2O_3	SiO_2
1	СА-1	4,76	62,53	32,32	4,2	51,0	44,8
2	СА-2	3,95	26,83	68,45	2,9	18,2	78,9
3	СА-3	5,78	41,57	53,13	4,7	30,0	65,3
4	СА-7	—	26,26	73,81	—	17,3	82,7
5	СА-9	—	37,37	62,80	—	26,0	74,0
6	СА-16	—	61,00	36,23	—	51,0	49,0
7	СА-17	—	67,18	32,82	—	54,7	45,3
8	СА-18	—	82,79	15,47	—	75,9	24,1
9	СО-19	2,13	77,83	19,00	2,1	69,3	28,7
10	СО-20	5,25	59,08	34,01	4,6	47,8	47,6
11	СО-21	4,91	52,12	42,78	4,1	40,1	55,8
12	СС-33	4,87	60,07	35,07	4,2	48,1	47,7
13	СС-34	5,94	39,89	54,17	4,7	28,8	66,5
14	О-22	—	100,00	—	—	100	—
15	СС-35	—	30,50	69,50	—	20,5	79,5

* Данные химического анализа.

При приготовлении смесей вторым способом этилортосиликат как источник кремнекислоты использовался непосредственно в виде раствора. Необходимый объем этилортосиликата растворяли в нескольких миллилитрах этилового спирта в полиэтиленовой посуде. Затем в эту посуду приливали отмеренные количества азотнокислого калия и азотнокислого алюминия (с избытком азотной кислоты). Оптимальные условия для гидролиза создава-

ли при pH среды ниже 3. Для полноты гидролиза добавляли избыток воды. Полученный раствор тщательно перемешивали и оставляли на сутки при комнатной температуре в закрытой полиэтиленовой посуде. Образовавшийся гель переносили в платиновую чашку и высушивали на водяной бане (при быстром нагреве возможно разбрызгивание материала). Высушенную смесь растирали до состояния пудры и далее прокаливали в муфеле (как было описано выше) и анализировали. Таким способом были приготовлены смеси СС-33 и СС-34, составы которых показаны в табл. 2. Следует отметить, что эти смеси обладают большой реакционной способностью. Ввиду тонкодисперсного характера синтезируемых в процессе эксперимента фаз для их диагностики использовали главным образом рентгеновский метод. Порошковые рентгенограммы снимались в камерах диаметром 57,3 и 86 мм на Fe-излучении. Дифрактограммы получены на дифрактомере УРС-50 ИМ на Си-излучении с Ni-фильтром. Кроме того, применяли электронографический анализ и ИКС. В меньшей степени использовали петрографический метод.

Нами было проведено 230 опытов при давлении 1000 кг/см² в температурном интервале 290—760° С со смесями, различающимися по соотношению K₂O : Al₂O₃ : SiO₂. Часть опытов проведена со смесями, не содержащими K₂O.



Фиг. 2 Синтезированные фазы и использованные составы
исходных смесей (в мол.%)

Таблица 3

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ СИСТЕМЫ $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$
 ПРИ $T=290-760^\circ C$ И $P_{общ}=P_{H_2O}=1000 \text{ кг/см}^2$.

Смесь	Эксп.	$T, ^\circ C$	Время, часы	Навеска, мг	Полученная ассоциация
СА-1	300	760	72	60	Сн, Му, Кр
	4	750	24	25	Сн, Му, Кр
	338	740	47	30	Сн, Му, Кр
	3	730	24	25	Сн, Му, Кр
	67	690	48	25	Сн, Му, Кр, х-Анд
	70**	680	48	25	Сн, Му, Кр
	363	680	47	15	Мс, Сн, Му, х-Анд, Кр
	83	670	48	15	Мс, Му, х-Анд, Кр
	79	660	48	15	Мс, Му, х-Анд, Кр
	69	650	48	25	Мс, Му, х-Анд, Кр
	137	580	168	15	Мс, х-Анд, Кр, Кб
	149**	570	132	15	Мс, х-Анд, Гс, Кр*, Кб
	117	560	163	15	Мс, х-Анд, Гс, Кр*, Кб
	128	550	168	15	Мс, х-Анд, Гс, Кр*
	308	550	21	30	Мс, х-Анд, Гс
	197	550	45	30	Мс, х-Анд, Гс
	305	550	87	30	Мс, х-Анд, Гс, Кр*
	194	550	168	30	Мс, х-Анд, Гс, Кр
	191	550	238	30	Мс, х-Анд, Гс, Кр, Кб
	188	550	326	30	Мс, х-Анд, Гс, Кр, Кб
	95	540	168	15	Мс, х-Анд, Гс, Кр
	106	540	168	15	Мс, х-Анд, Гс, Кр*
	68	530	48	25	Мс, х-Анд, Гс, Кр*
	170	460	168	15	Мс, х-Анд*, Гс
	78	450	48	15	Мс, х-Анд*, Гс
	181	450	168	15	Мс, х-Анд*, Гс
	178	430	168	15	Мс, Гс*, Бм
	103	420	168	15	Мс, Гс*, Бм
	99	410	168	15	Мс, Бм
	82	400	48	15	Мс, Бм
	93	400	168	15	Мс, Бм
	125	380	169	15	Мс, Бм
	100	370	169	15	Мс, Бм
	91	360	168	15	Мс, Бм
	84	340	167	15	Мс, Бм
СС-33	337	740	47	30	Сн, Му, х-Анд, Кр
	302	720	47	30	Сн, Му, х-Анд, Кр
	314	710	48	30	Сн, Му, х-Анд, Кр
	311	700	47	30	Сн, Му, х-Анд, Кр

Таблица 3 (продолжение)

Смесь	Опыт	T, °C	Время, часы	Навеска, мг	Полученная ассоциация
CC-33	346	690	47	30	Mc, My, x-Анд, Кр
	344	680	47	30	Mc, My, x-Анд, Кр
	366	670	47	30	Mc, My, x-Анд, Кр
	340	660	47	30	Mc, x-Анд, Кр
	334	650	72	15	Mc, x-Анд, Кр
	331**	640	95	15	Mc, x-Анд, Кр
	185	620	168	15	Mc, x-Анд, Кр, Кб
	310	550	21	30	Mc, x-Анд, Гс, Кр*? Кб*?
	199	550	45	30	Mc, x-Анд, Гс, Кр*?, Кб
	307	550	87	30	Mc, x-Анд, Гс, Кр, Кб
	196	550	168	30	Mc, x-Анд, Гс, Кр, Кб
	193	550	238	30	Mc, x-Анд, Гс, Кр, Кб
	190	550	326	30	Mc, x-Анд, Гс, Кр, Кб
	183	450	168	15	Mc, x-Анд, Гс
	325	430	168	15	Mc, x-Анд, Гс
	323	410	168	15	Mc, x-Анд, Гс, Бм*
	348	400	162	15	Mc, x-Анд, Гс, Бм*
	351	390	162	15	Mc, x-Анд*, Гс, Бм*
	354	380	162	15	Mc, x-Анд*, Гс, Бм*
	357	360	160	15	Mc, Бм
CO-20	161	630	120	15	Mc, x-Анд, Кр
	159***	590	163	15	Mc, x-Анд, Кр
	195	550	168	30	Mc, x-Анд, Гс, Кр?, Кб?
	153***	480	167	15	Mc, x-Анд, Гс
	148**	420	132	15	Mc, x-Анд*, Бм
	145**	410	132	15	Mc, x-Анд*, Бм
CO-19	165	660	54	15	x-Анд, My, Кр
	169***	460	168	15	Гс, Кр, Кб
	179***	430	168	15	Mc*, Гс, Бм
	167***	420	168	15	Mc, Гс* (?), Бм
CC-33 +11,8% Кр	349	400	162	17	Mc, x-Анд*, Гс, Бм*, Кр
	352	390	162	17	Mc, x-Анд*, Гс, Бм*, Кр
	355	380	162	17	Mc, x-Анд*, Гс, Бм, Кр
	358	360	160	17	Mc, Бм, Кр
O-22	168***	420	168	30	Бм
CA-3	175	650	168	15	Mc, x-Анд*, Кв
	333	640	95	15	Mc, x-Анд*, My, Хл (IA)*, Кв
	162	630	120	15	Mc, x-Анд, Хл (AI)*, Кб

Таблица 3 (продолжение)

Смесь	Опыт	Т, °С	Время, часы	Навеска, мг	Полученная ассоциация
CA-3	186	620	168	15	Мс, х-Анд, Му*, Хл, (Al)*, Кб
	172	610	168	15	Мс, х-Анд*, Хл (Al), Кб
	73**	605	48	25	Мс, хл (Al), Кб
	154	480	167	15	Мс, х-Анд*, Гс, Хл (Al)
	328	450	168	15	Мс, Гс, Хл (Al), Кб
	326	430	168	15	Мс, Гс, Кб*
	143**	410	132	15	Мс, Гс, Кб*?
	123	380	169	15	Мс, Гс*, Кб*?
	140**	370	132	15	Мс, Гс*, Кл
	101**	370	169	15	Мс, Кл
	404	370	166	15	Мс, Кл
	120	360	169	15	Мс, Кл
	97	350	168	15	Мс, Кл
	89	340	168	15	Мс, Кл
CC-34	304	720	47	30	Сн, Му, Кв
	316	710	48	30	Сн, Му, х-Анд, Кв
	313	700	47	30	Сн, Му, х-Анд, Кв
	347	690	47	30	Мс, Сн, Му, х-Анд, Кв
	345	680	47	30	Мс, Сн, Му, х-Анд, Кв
	367	570	47	30	Мс, Сн, Му, х-Анд, Кв
	341	660	47	30	Мс, Сн, Му, х-Анд, Кв
	336	650	72	15	Мс, Му, х-Анд, Кв, Кб
	329	450	168	15	Мс, Гс, Кб
	327	430	168	15	Мс, Гс, Хл (Al), Кб
	324	410	168	15	Мс, Гс, Кб
	353	390	162	15	Мс, Гс, Кб
	356	380	162	15	Мс, Гс, Кб*
CO-21	187	620	168	15	Мс, Му, Хл (Al)* Кб
	350	400	162	15	Мс, Бм
	359	360	160	15	Мс, Кл, Бм
CA-2	303	720	47	30	Сн, Му, х-Анд, Кв
	315	710	48	30	Сн, Му, х-Анд, Кв
	312	700	47	30	Сн, Му, х-Анд, Кв
	71**	680	48	25	Сн, Му, х-Анд, Кв
	88	680	167	15	Сн, Му, х-Анд, Кв
	109	670	168	15	Сн, Му, х-Анд, Кв
	77	660	48	15	Мс, Му, х-Анд, Кв
	164	660	54	15	Мс, Му, х-Анд, Кв
	335	650	72	15	Мс, Му*, х-Анд, Кв
	332**	640	95	15	Мс, х-Анд*, Хл (Al), Кб

Таблица 3 (продолжение)

Смесь	Опыт	T, °C	Время, часы	Навеска, мг	Полученная ассоциация
CA-2	173	610	168	15	Mc, x-Анд *, Кв, Кб
	72**	605	48	25	Mc, Хл (Al), Кб
	158	590	163	15	Mc, x-Анд *, Хл (Al), Кб
	138	580	168	15	Mc, x-Анд *, Гс *, Хл (Al), Кб
	150**	570	132	15	Mc, x-Анд *, Гс, Хл (Al), Кб
	76	550	48	15	Mc, x-Анд *, Гс, Хл (Al), Кб
	127	550	168	15	Mc, x-Анд, Гс, Хл (Al), Кб
	86	540	166	15	Mc, Гс, Хл (Al), Кб
	184	530	168	15	Mc, Гс, Хл (Al), Кб
	81	500	48	15	Mc, Гс, Хл (Al) *, Кб
	104	420	168	15	Mc
	114	340	165	15	Mc
CC-35	377	540	164	16	My, Пф *, Кб
	401	530	164	16	My, Пф, Гс, Хл (Al), Кб
	374	520	164	16	My, Пф, Гс, Хл (Al), Кб
	398	510	164	16	My, Пф, Гс, Хл (Al), Кб
	381	500	164	16	Пф, Гс, Кб
	395	490	164	16	Пф, Гс, Кб
	371	480	164	16	Пф, Гс, Кб
	392**	470	164	16	Пф, Гс, Кб
	406	370	165	15	Пф, Кб?
CA-9	176	650	168	15	My, Кв
	151**	570	132	15	My *, x-Анд *, Гс, Хл (Al) *, Кб [Кр]
	116	560	163	15	My *, Гс, Хл (Al) *, Кб [Кр]
	364	540	65	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	379	540	164	15	Пф *, Гс, Хл (Al), Кб
	156	530	167	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб, Кр
	403	530	164	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	376	520	164	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	400	510	164	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	382	500	164	15	Пф, Гс, Кб
	397**	490	164	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	394	470	164	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	330**	450	168	15	Пф, Гс, Кб *
	144**	410	132	15	Пф, Бм
	124	380	169	15	Пф, Бм *
	102	370	169	15	Пф, Бм *
	121	360	169	15	Пф, Кл *, Бм *
	93	350	168	15	Пф, Кл
	90	340	168	10	Пф *, Кл

Таблица 3 (продолжение)

Смесь	Опыт	T, °C	Время, часы	Навес- ка, мг	Полученная ассоциация
CA-9	407	340	168	15	Пф, Кл
	454	330	168	15	Пф, Кл
	460	330	168	15	Пф, Кл
	456	310	168	15	Пф, Кл
	458	290	168	15	Кл
CA-7	160	590	163	15	Му, Гс*, Кб, Кв
	118	580	163	15	Му, Гс*, Кб, Кв
	115	560	163	15	Му, Гс, Кб, Кв, [Кр]
	129	550	168	15	Гс, Кб, [Кр]
	96	540	168	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб, [Кр]
	378	540	164	15	Пф*, Гс, Кб
	155	530	167	15	Пф, Хл (Al), Кб
	402	530	164	15	Пф, Хл (Al)*
	131	520	168	15	Пф, Кб
	375	520	164	15	Пф, Кб
	399	510	164	15	Пф, Кб
	130	500	168	15	Пф, Кб
	380	500	164	15	Пф, Кб
	396	490	164	15	Пф, Кб
	372	480	164	15	Пф, Кб
	393**	470	164	15	Пф, Гс, Кб
	146**	420	132	15	Пф, Кб
	94	400	168	15	Пф, Кб*
	92	360	168	15	Пф, Кб*
	113	340	165	15	Пф
CA-16	110	670	168	15	Му, х-Анд*, Кр, Кб
	177	650	168	15	Му, Кр, Кб, Кв?
	163	630	120	15	Му, Гс*, Кр, Кб
	174	610	168	15	Му, Гс*, Кр, Кб, Кв
	107	540	168	15	Гс, Кр, Кб
	365***	540	65	100	Гс, Кр, Кб
	132	520	168	15	Гс, Хл (Al), [Кр]
	147**	420	132	15	Гс, Пф? Бм
	141**	370	132	15	Гс, Пф, Бм
	122***	360	169	15	Пф, Кл, Бм
CA-17	119	580	163	15	Му, х-Анд, Гс*, Кр, Кб
	157***	530	168	15	х-Анд, Гс*, Кр, Кб
	152***	480	167	15	х-Анд, Гс

Таблица 3 (окончании)

Смесь	Опыт	T, °C	Время, часы	Навеска, мг	Получаемая ассоциация
CA-18	111	670	168	15	Му, Кр
	139	580	168	15	Му, х-Анд, Кр
	108	540	168	15	МуР, х-Анд, Кр
	133***	520	168	15	х-Анд, Кр
	126***	490	168	15	х-Анд, Кр
	171***	460	168	15	х-Анд, Кр, Бм
	182***	450	168	15	Гс?, Бм
	105***	420	168	15	Бм
	112***	340	165	15	Бм

* Сходы фазы.

** Ампула разгерметизирована.

*** рН раствора после опыта 1-3.

Примечание. [Кр] — фаза обнаружена только на электрограммах.

1954; Yoder, Eugster, 1955; Aramaki, Roy, 1963; сб. «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов», 1965). Рентгеновская характеристика большинства синтезированных нами фаз приведена в табл. 4. Диагностика мусковита, бемита, каолинита и кварца обычно не представляет затруднения и они в табл. 4 не включены.

Результаты проведенных опытов по исследованию системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ представлены в табл. 3. Остановимся на краткой характеристике синтезированных фаз.

Калиевый полевой шпат синтезирован из смесей CA-1, CC-33 при 680° C и выше, из смеси CA-2, CC-34 при 670° C и выше. При более низких температурах фигуративная точка калиевого полевого шпата лежит за коннодой *Mc — Kв* и, естественно, он отсутствует при выбранных составах смесей. Судя по данным других исследователей, калиевый полевой шпат устойчив в пределах всего интервала температур (290—760° C). По своим свойствам синтезированный калиевый полевой шпат относится к «высокому» санидину.

Мусковит легко образуется в широком интервале температур от 340 до 680° C. Детальные исследования мусковита нами не проводились, но предварительные данные выявили ряд интересных особенностей.

Во всех опытах с высокоглиноземистыми составами смесей (CA-1, CO-20, CC-33) получена только модификация *1M*, переходящая при более низких температурах в модификацию с неупорядоченной структурой *1Md*. Четкая температурная граница перехода между ними не наблюдается и она, по-видимому, зависит от структурных особенностей смесей. В опытах со смесями,

Таблица 4
МЕЖПЛОСКОСТНЫЕ РАССТОЯНИЯ ФАЗ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СИСТЕМЕ
 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

133°			67°			132°			155°		
d_{α}	l	Фаза	d_{α}	l	Фаза	d_{α}	l	Фаза	d_{α}	l	Фаза
5,57	10	$x-An\delta$	5,60	2	$x-An\delta$	13,77	4	$X_l (Al)$	13,78	4	$X_l (Al)$
4,14	4	$x-An\delta$	5,39	6	My	8,98	10	Gc	9,21	9	$Пф$
3,98	9	$x-An\delta$	4,24	6	Cn	6,84	2	$X_l (Al)$	4,62	7	$Пф,$ $X_l (Al)$
3,78	3	$x-An\delta$	3,97	2	$x-An\delta$	4,47	9	Gc	4,43	9	$Пф,$ $X_l (Al)$
3,49	6	Kp	3,95	3	Cn	4,56	3	$X_l (Al)$	4,26	7	$Пф,$ $X_l (Al)$
3,35	8	$x-An\delta$	3,79	8	Cn	3,42	10	Gc	4,05	10	$\beta-кб$
2,75	10	$x-An\delta$	3,62	2	Cn	2,97	2	Gc	3,41	6	$Пф,$ $X_l (Al)$
2,59	3	$x-An\delta$	3,56	2	Cn	2,85	4	Gc	3,16	4	$Пф,$ $X_l (Al)$
2,55	8	Kp	3,48	8	Kp	2,43	9	Gc	3,14	6	$\beta-кб$
2,53	5	$x-An\delta$	3,46	8	Cn	2,29	4	Gc	3,07	9	$Пф$
2,38	7	Kp	3,42	9	My	2,08	9	Gc	2,94	5	$Пф$
2,34	5	$x-An\delta$	3,39	9	My	2,03	6	Gc	2,85	7	$\beta-кб$
2,23	8	$x-An\delta$	3,33	10	$Cn, x-An\delta$	1,913	1	Gc	2,57	7	$Пф$
2,22	6	$x-An\delta$	3,28	8	Cn	1,847	8	Gc	2,54	8	$Пф$
2,15	6	$x-An\delta,$ Kp	3,26	5	Cn	1,811	6	Gc	2,49	8	$\beta-кб$
2,15	5	$x-An\delta$	3,22	10	Cn	1,771	8	Gc	2,42	8	$Пф$
2,08	8	Kp	3,00	6	Cn	1,596	6	Gc	2,36	3	$\beta-кб$
2,00	4	$x-An\delta$	2,90	4	Cn	1,487	5	Gc	2,16	4	$Пф$
1,950	5		2,89	7	Cn, My	1,472	7	Gc	2,08	7	$Пф$
1,861	4	?	2,77	2	$x-An\delta$	1,452	6	Gc	2,01	2	$\beta-кб$
1,841	4	$x-An\delta$	2,76	3	Cn	1,433	2	Gc	1,930	4	$\beta-кб$
1,768	7	$x-An\delta$	2,69	7	My	1,406	8	Gc	1,873	5	$\beta-кб$
1,740	7	Kp	2,59	5	$Cn, x-An\delta$	1,381	8	Gc	1,841	5	$Пф$
1,733	8	$x-An\delta$	2,55	10	Kp	1,337	3	Gc	1,691	6	$\beta-кб$
1,600	8	Kp	2,54	9	My	1,277	7	Gc	1,654	3	$Пф$
1,555	8	$x-An\delta$	2,43	4	My				1,634	3	$\beta-кб$
1,530	6	$x-An\delta$	2,38	5	Kp				1,610	3	$\beta-кб$
1,469	3	?	2,32	1	$x-An\delta$				1,531	2	$\beta-кб$
1,438	5	$x-An\delta$	2,29	5	My				1,493	8	$Пф, \beta-кб$
1,404	6	K	2,23	1	$x-An\delta$				1,472	4	$Пф$
1,400	1	?	2,21	9	$My, x-An\delta$						
1,387	8	$x-An\delta?$	2,17	4	$Cn, x-An\delta$						
1,374	9	Kp	2,12	6	My						
			2,09	9	Kp, My						
			2,01	1	Cn						

Таблица 4 (окончание)

133°			67°			132°			155°		
d_{α}	I	Фаза	d_{α}	I	Фаза	d_{α}	I	Фаза	d_{α}	I	Фаза
			1,971	2	Кр?						
			1,933	2	?						
			1,892	2	Му						
			1,851	2	?						
			1,839	3	Му, х-Анд						
			1,793	6	Сн						
			1,730	6	Кр						
			1,697	4	Му						
			1,601	9	Кр						
			1,525	8	Му, х-Анд						
			1,502	2	Кр						
			1,460	2	Му						
			1,441	5	Му						
			1,425	1	Му						
			1,406	6	Кр, Му						
			1,375	7	Кр, Му						
			1,332	3	Кр, Му						
			1,277	5	Кр, Му						
			1,263	5	Му						

* Номер опыта.

Примечание. Межплоскостные расстояния измеряли по дифрактограммам, снятым на Си-излучении с Ni-фильтром; их интенсивности оценивали визуально по порошкограммам (Fe-излучению).

богатыми кремнеземом (СА-2), получена модификация $2M_1$; $1M$; $3T$; $1Md$ (?). Иногда в одном и том же образце наблюдается смесь поли типов мусковита $1M+2M_1$ (обр. 184). При температурах ниже примерно $450-480^\circ$, по-видимому, образуется гидромусковит. Это отражается в увеличении ширины базальных рефлексов на рентгенограммах и их диффузности. На ИКС-поглощения низкотемпературных слюдов в отличие от высокотемпературных обнаруживаются заметные пики в области 3350 и 1750 см^{-1} , указывающие на присутствие свободной воды и, возможно, ионов гидроксония; присутствие последнего говорило бы о переменности содержания K^+ в синтезированных нами слюдах. Однако все эти данные носят предварительный характер и требуют дальнейшего уточнения.

Корунд легко синтезируется из смесей, богатых глиноземом. В калневых смесях (СА-1, СО-20, СС-33) в заметных количествах образуется при $T=580^\circ$ и выше. При более низких температурах (до 540°) присутствуют лишь следы этой фазы. В смесях

с самым высоким содержанием глинозема и с небольшим содержанием K_2O (СО-19) или без нее (СА-18) корунд легко кристаллизуется при температурах более 450° .

Бемит образуется в опытах с глиноземистыми смесями в нижнем интервале температур. Верхняя температурная граница синтеза бемита заметно зависит от состава и структурных особенностей смесей. Так, например, в опытах со смесями близкого состава, но разной структуры (СА-1 и СС-33, см. опыты 178, 323, табл. 3) верхняя температурная граница синтеза отличается на $20^\circ C$ и оказывается выше у смесей с наименьшей реакционной способностью. В высококремнеземистых смесях бемит был обнаружен только в виде следов (опыты 124, 121 и 102).

На рентгенограммах бемит обычно характеризуется чрезвычайно широкими диффузными рефлексамн. Например, базальный рефлекс $020 \text{ } \theta = 6,11^\circ$ проявляется на порошкограммах в виде полосы в области $2\theta \approx 16,5-18,5^\circ$, а на дифрактограммах — в виде простого повышения фона в этой области или широкого пика. Такой характер отражений может свидетельствовать как о чрезвычайно малой величине зерен синтезированного бемита, так и о неупорядоченности или дефектности его структуры. С другой стороны, синтезированный нами из чистого глинозема бемит (опыт. 168) дал на рентгенограммах очень четкие рефлексы. Это обстоятельство, видимо, может говорить о влиянии кремнезема на кристаллизацию бемита в системе $H_2O-K_2O-SiO_2-Al_2O_3$. Предположение о вхождении кремнезема в бемит было высказано Арамаки и Роем (Aramaki, Roy, 1963), которые объясняли этим большую устойчивость бемита в поле его метастабильности.

Муллит кристаллизуется из смесей, содержащих K_2O при температурах более $650^\circ C$, и как исключение получен в опытах 186 и 187 из смесей СА-3 и СО-21 при $T=620^\circ C$. Из смесей, не содержащих K_2O , муллит начинает синтезироваться с температуры $560^\circ C$ (смеси СА-7, СА-18) и даже $510^\circ C$ (смесь СС-35).

Х-андалузит, по данным порошкового рентгеновского анализа (табл. 4), полностью отвечает андалузитоподобной фазе, описанной Карром и Файфом (Carr, Fyfe, 1960), а также Арамаки и Роем (Aramaki, Roy, 1963); по рентгеновской характеристике эта фаза близка к природному андалузиту. Поэтому до последнего времени она определялась всеми исследователями как андалузит. На основании детального структурного анализа Арамаки и Рой (Aramaki, Roy, 1963) пришли к выводу, что эта синтетическая фаза, названная ими AS(H)-II, имеет структуру, отличную от структуры природного андалузита, и поэтому не может быть с ним отождествлена. Химический состав фазы предполагается этими авторами аналогичным составу природного андалузита или, возможно, отличается несколько большим со-

держанием глинозема и присутствием небольшого количества воды.

Х-андалузит был получен нами при температурах от 380 до 740°С; однако условия его синтеза сильно зависят от состава и структурных особенностей исходных смесей. Лучше всего он кристаллизуется из высокоглиноземистой соосажденной смеси СС-33. В опытах со смесями, богатыми кремнеземом (СА-2, СА-3), в заметных количествах х-андалузит образуется только выше температур 620—640°С, в более низкотемпературных продуктах наблюдается в виде следов. Точно так же и в опытах со смесями без K_2O х-андалузит весьма легко синтезируется в богатых глиноземом смесях, но присутствует в виде следов или практически не обнаруживается (не улавливается рентгеновским анализом) в продуктах, полученных из смесей, богатых кремнеземом. Показательно в этом отношении сопоставление опытов со смесями СА-16, СА-17 и СА-18 (см. табл. 3). В опытах со смесью СА-16 х-андалузит практически отсутствует, за исключением опыта 116. В опытах со смесью СА-18 х-андалузит получен в больших количествах в интервале температур 460—580°С. При использовании смеси СА-17, промежуточной по составу, х-андалузит синтезирован во всех трех опытах, но его количество заметно уменьшилось в опыте 152 при $T = 480^\circ C$. Все это показывает, что для образования х-андалузита благоприятны условия высокой активности глинозема.

Гидральсит представляет синтетическую фазу, неизвестную в природных условиях. Точный состав и структура его пока не установлены. Рой и Осборн (Roy, Osborn, 1954) предполагают, что гидральсит относится к слоистым гидроалюмосиликатам состава $2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ и метастабилен во всем интервале температур.

Синтезированная нами фаза по рентгеновской характеристике полностью отвечает гидральситу. Он легко диагностируется по первому интенсивному рефлексу $d = 8,91-8,98$ и характерным рефлексам $d_a = 1,845$ (интенсивность около 8), $d_a = 1,807-1,811$ (интенсивность около 6) и $d_a = 1,767-1,770$ (интенсивность около 9).

Гидральсит синтезирован практически из всех использованных нами смесей. Исключение составляют высокоглиноземистые смеси СА-18 и СА-17. В опытах с первой смесью гидральсит вообще не был получен в различных количествах, а в опытах со второй смесью уже при температуре 530°С обнаруживается лишь в виде следов. Температурные пределы синтеза гидральсита зависят от состава и структуры исходной шихты (табл. 3). Так, в калийсодержащих смесях он не синтезируется выше 570—580°С (опыты 149, 138), в то время как в смесях без K_2O возникает еще при температуре 590° (опыты 151, 160), а иногда и выше (опыт 163).

Наиболее легко гидральсит синтезируется из смеси $CA=16$, отвечающей его предполагаемому составу. Здесь он получен в интервале температур $370-630^{\circ}C$. Эти данные могут служить косвенным подтверждением предположения Роя и Осборна (Roy, Osborn, 1954) о составе гидральсита.

Al-хлорит синтезирован при экспериментальном исследовании системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ нами впервые. Он диагностирован (табл. 4) по интенсивному базальному рефлексу 001 с $d \approx 13,8$ Å, а также по более слабым отражениям 002 с $d_a \approx 7$ Å (проявляется не во всех случаях), 003 с $d_a = 4,6$ Å и 004 с $d_a = 3,46$ Å. Термическая и химическая обработка, насыщение глицерином позволяют достаточно уверенно отнести синтезированную фазу к минералам группы хлорита¹.

Согласно Бриндли и Гиллери (Brindley, Gillery, 1956), диоктаэдрические Al-хлориты имеют теоретическую формулу $Al_{4+x}Si_{4-x}Al_xO_{10}(OH)_8$. В наших опытах Al-хлорит синтезирован из смесей CA-2, CA-3, CA-7, CA-9 и CC-34 в присутствии α -кristобалита (см. табл. 3). Он был также получен из смеси CA-16 в отсутствие свободного кремнезема и не наблюдался в опытах со смесью CA-17. Эти данные позволяют предполагать, что молярное отношение Al_2O_3/SiO_2 у синтезированной нами фазы располагается в пределах $0,5 < Al_2O_3/SiO_2 \leq 1$, что соответствует $0 < X \leq 1,2$. Минимальный ионный заряд слоев (X) у хлоритов должен быть больше 0,5 и меньше 2 (Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, 1965). Работы Бридона (Brydon a. o., 1961, Мюллера (Muller, 1963), Судо и Сато (Sudo, Sato, 1966) показали, что у природных алюминиевых хлоритов $0,7 < X < 1,3$. Исходя из этого, можно принять, что в нашем случае $0,5 < X \leq 1,2$. При построении треугольников составов (фиг. 2) нами условно принята формула хлорита $Al_{4,26}Si_{3,2}Al_{0,8}O_{10}(OH)$ или $(3,8Al_2O_3 \cdot 4,8SiO_2 \cdot 6H_2O)$. Это отвечает составу одного из природных хлоритов с $X=0,8$ (Muller, 1963). Al-хлорит синтезирован в интервале температур $430-640^{\circ}C$.

Каолинитом синтезированный нами глинистый минерал назван условно ввиду трудности более точного определения. Для подтверждения сделанной диагностики полученной фазы на основании рентгеновского и электронографического анализа было проведено прокалывание образца (опыт 97) при температуре $550^{\circ}C$. Повторная рентгеновская съемка показала исчезновение в прокаленном образце рефлексов глинистого минерала. Это обстоятельство свидетельствует, что синтезированная фаза, несомненно, относится к группе глинистых минералов и не мо-

¹ Более подробно синтезированный Al-хлорит будет описан в отдельной публикации.

жет быть дикиитом, для которого подобная обработка не приводит к разрушению.

Глинистый минерал синтезирован в опытах со смесью СА-3 при 290—370°С, со смесью СА-9 при 290—360°С со смесью СО-21 при 360°С.

Пирофиллит синтезирован нами только в смесях, не содержащих K_2O . Все наши попытки, так же как и усилия других исследователей, получить пирофиллит в смесях с существенным содержанием K_2O оказались неудачными. Как показывают наши данные и опыт других экспериментаторов (Gruner, 1944, Hemley, 1959), для образования пирофиллита необходимы весьма высокая кислотность или очень низкое отношение K^+/H^+ .

Пирофиллит образуется в интервале температур 310—540°С. Он диагностируется по очень интенсивным базальным рефлексам 002 и 006 с d соответственно 9,16—9,5 Å и 3,06—3,10 Å, а также по характерным отражениям с $d_a=2,57$ Å (интенсивность около 7) и $d_a=2,54$ (интенсивность около 8).

Любопытной особенностью синтезированных пирофиллитов является линейное изменение величины базальных межплоскостных расстояний в зависимости от температуры образования. Так, для обр. 92 (360°С), 94 (400°С), 130 (500°С), 131 (520°С) и 155 (530°С) значения рефлексов 002 и 006 соответственно равны 9,51 и 3,10; 9,47 и 3,09; 9,29 и 3,07; 9,23 и 3,07. Для обр. 96 (540°С) $d_{006}=3,06$.

Эта зависимость, возможно, может служить показателем температуры образования пирофиллитов.

Кристобалит в синтетических продуктах представлен низко-температурной β -формой. Образуется в широком интервале температур 360—640°С. При температурах ниже 420°С кристаллизация его заметно замедляется особенно в смесях, приготовленных на основе аморфного кремнезема.

Кварц образуется лишь при высоких температурах (выше 580°С) преимущественно из смесей, богатых кремнеземом.

Обсуждение результатов опытов

Определение условий равновесия фаз

Определение условий стабильности — метастабильности фаз, полученных при экспериментальных исследованиях, всегда, как известно, представляет определенные трудности. Эти трудности возникают в связи с тем, что кристаллизация фаз в экспериментальных условиях в значительной степени зависит от кинетических факторов — энергии активации образования зародышей и роста фаз, скорости реакции и т. д. Поэтому для установления условий равновесной кристаллизации нами использовались несколько термодинамических и кинетических признаков.

Прежде всего определялось соответствие синтезированных продуктов правилу фаз. В условиях проведенных экспериментов число компонентов (K) равно: $K=3$ (K_2O , Al_2O_3 , SiO_2) и $K=2$ (Al_2O_3 , SiO_2); вода в избытке и присутствует в виде самостоятельной фазы; $P=const$, $T=var$; соответственно $n=K+1-\Phi$.

Далее тщательно исследовались со смесями разного состава реакции появления или исчезновения фаз [например, $K_{пл} + K_p + (H_2O) = Mc$; $x-Анд + (H_2O) = K_p + Пф$ и т. д.] и реакции, отвечающие изменению триангуляции диаграммы состав — парагенезис [например, $K_{пл} + Анд + (H_2O) = Mc + K_3$].

Наконец, в процессе экспериментальной работы проводили специальные исследования кинетики реакций. Суждение о стабильности — метастабильности фаз (и ассоциаций) по кинетическим характеристикам основывалось на изменении количества синтезированных фаз — в зависимости от времени опыта (при постоянной температуре) и в зависимости от температуры (при постоянном времени опыта). Последний опосредованный способ оценки кажется нам весьма интересным и перспективным. Его преимущества, в частности, и в том, что не требуется проведения специальных особо длительных опытов.

Оценка стабильности по изменению количества синтезированных фаз в зависимости от температуры основывается на известных соотношениях скорости реакции и температуры. Увеличение скорости реакции с температурой (в экспоненциальной зависимости) вызывает определенные изменения количества стабильных и метастабильных фаз в зависимости от температуры опыта и температуры равновесия реакции. Отметим некоторые важные для наших целей закономерности¹ (часть из них иллюстрирует фиг. 3):

1. При достаточной продолжительности опыта количество стабильной фазы с увеличением температуры возрастает или остается постоянным, а количество метастабильной фазы уменьшается (фиг. 3а).

2. При переходе фазы с увеличением температуры из области стабильности в область метастабильности на кривой количество фазы — температура кинетической диаграммы при малой продолжительности опыта возникает максимум, а при большой — перегиб (фиг. 3б). В первом случае возникает некоторая неопределенность в установлении температуры перехода ($t_{пер}$): максимум может фиксироваться как при $t=t_{пер}$, так и при $t>t_{пер}$. Во втором случае $t_{пер}$ определяется по перегибу кривой (фиг. 3).

3. При малой продолжительности опытов и в небольшом интервале температур при повышении температуры могут увели-

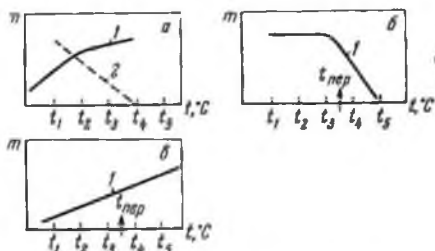
¹ Более подробно этот вопрос излагается в работе Фонарева В. И. «Кинетическое изучение фазовых равновесий в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ » (Труды VIII Всес. сов. по экспер. и тех. минер. и петрограф., 1969).

чиваться количества и стабильной и метастабильной фазы (фиг. 3, а). Такие данные не дают оснований для суждений об условиях равновесия. Естественно, что отмеченные признаки справедливы только для фаз постоянного состава.

Малая величина нанески, тонкая раскристаллизация и практическая невозможность разделения фаз вынуждают воспользоваться для определения их количества относительными признаками, в качестве которых нам служили интенсивности характерных рефлексов фаз на рентгенограммах (I). Естественно, что

Фиг. 3. Схематические кривые количество фазы (m) — температура (t , °C)

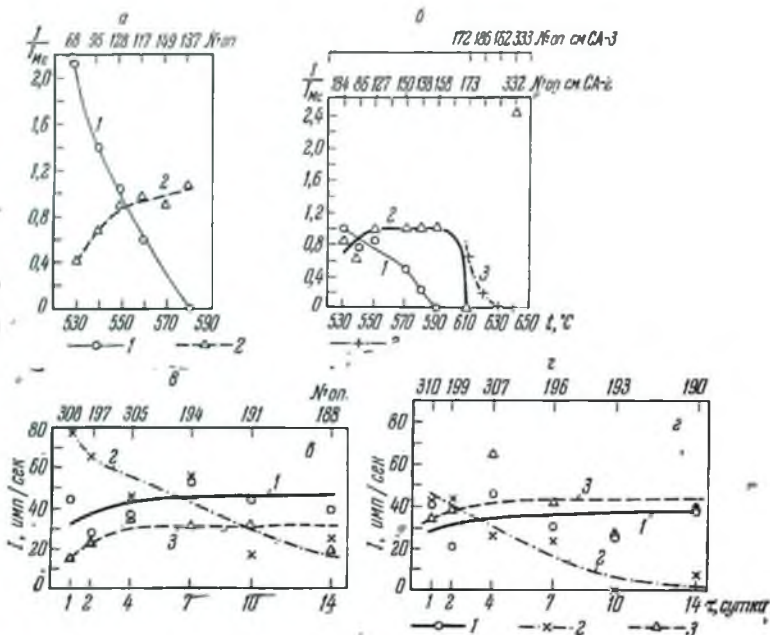
а — стабильная (1) и метастабильная (2) фазы; б — переход фазы из области стабильности в область метастабильности при температуре $t_{пер}$; в — переход фазы из области метастабильности в область стабильности в опытах малой продолжительности при температуре $t_{пер}$



таким путем нельзя сравнивать количества разных фаз, но общая картина изменения количества одной и той же фазы в зависимости от температуры (времени) оказывается достаточно объективной (Хейкер, Зевин, 1963, Бобров и др., 1965). Необходимо отметить, что при дифрактометрической съемке особое внимание было нами уделено сохранению ее условий полностью постоянными для каждой сравниваемой серии образцов и обеспечивающими минимум искажения формы и высоты пиков, по которым производились определения.

Используя указанные методы, удалось достаточно уверенно определить условия равновесной кристаллизации синтезированных фаз. Из их числа три фазы — бемит, гидральсит и β -кристобалит — являются метастабильными во всем интервале температур. Метастабильность бемита убедительно показана в работе Файфа и Годвина (Fyfe, Godwin, 1962). Они провели серию опытов различной длительности при разных температурах и давлениях и установили, что поле синтеза бемита с течением времени уменьшается; это позволило им сделать вывод о его метастабильности. К этому же заключению пришли Кеннеди (Kennedy, 1959), Матсусима с соавторами (Matsushima et al., 1967) и др. Также хорошо изучены и соотношения в системе SiO_2 , где β -кристобалит (низкотемпературный) является метастабильной формой во всем интервале температур и давлений (Торопов и др., 1965, 1966).

Изучение поведения гидральсита в наших опытах подтверждает представления Арамаки и Роя (Aramaki, Roy, 1963) о его метастабильности. На фиг. 4а, б приведены кривые интенсив-



Фиг. 4. Кинетические кривые интенсивность отражения — температура (а, б) и интенсивность отражения — время (в, г)

а — опыты со смесью СА-1: 1 — гидральсит $I = \frac{i_{001}^{Гс}}{i_{001}^{Mc}}$, 2 — х-андалузит $I = \frac{i_{110}^{x-Анд}}{i_{001}^{Mc}}$;

б — опыты со смесью СА-2 и СА-3: 1 — гидральсит в опытах со смесью СА-2 $I = \frac{i_{001}^{Гс}}{i_{001}^{Mc}}$;

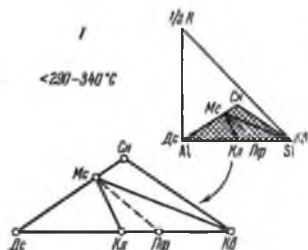
2 — Al-хлорит в опытах со смесью СА-2 $I = \frac{\lambda I(Al)}{i_{001}^{Mc}}$, 3 — Al-хлорит в опытах со смесью

СА-3; в — опыты со смесью СА-1; г — опыты со смесью СС-33 при $T=550^\circ\text{C}$: 1 — мусковит $I = \frac{i_{001}^{Mc}}{i_{001}^{Гс}}$ имп/сек; 2 — гидральсит $I = \frac{i_{001}^{Гс}}{i_{001}^{Гс}}$ имп/сек, 3 — х-андалузит $I = \frac{i_{110}^{x-Анд}}{i_{001}^{Гс}}$ имп/сек.

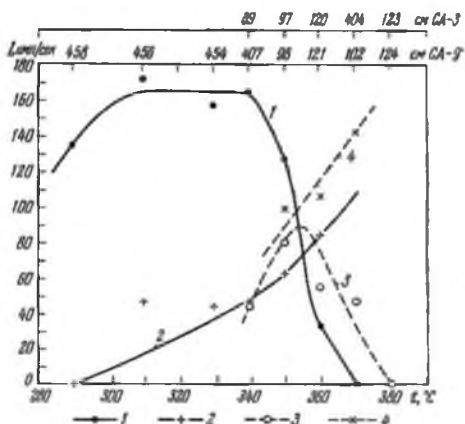
ность отражения — температура, показывающие соотношения гидральсита с х-андалузитом (фиг. 4, а) и с Al-хлоритом (фиг. 4, б), а на фиг. 4, в, г — кривые интенсивность отражения — время опыта при температуре 550°C для исходных смесей СА-1 (фиг. 4, в) и СС-33 (фиг. 4, г). Кривые интенсивность отражения — время и интенсивность отражения — температура однозначно показывают уменьшение количества гидральсита с увеличением времени опытов и с увеличением температуры, что типично для поведения метастабильной фазы.

*Равновесные ассоциации в интервале 290—760° С
и $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$*

Наибольшие трудности для анализа представляют наиболее низкотемпературные ассоциации. Малые скорости кристаллизации приводят к тому, что за ограниченное время опытов часть вещества остается в аморфном состоянии и возникают только две или даже одна (как, например, в опытах 113, 114) кристаллические фазы. Впрочем не исключена возможность уменьшения числа фаз, связанного с переменностью состава фазы, с образованием различного типа смешаннослойных структур и т. д.



Фиг. 5. Фазовые равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $T=290-340^\circ C$. Нижний треугольник — изученная часть диаграммы, построенной в атомных (молекулярных) процентах с единичными количествами $\frac{1}{2} K$, $\frac{1}{2} Al$ и $\frac{1}{2} Si$ (или $\frac{1}{4} K_2O$, $\frac{1}{4} Al_2O_3$ и $\frac{1}{4} SiO_2$ соответственно)



Фиг. 6. Кривые интенсивность отражения — температура ($T=7$ суток)

1 — каолинит (опыты со смесью СА-9)

$I = I_{001}^{KAl}$ имп/сек; 2 — пирофиллит (опыты со смесью СА-9) $I = I_{001}^{Pф}$ имп/сек; 3 — каолинит (опыты со смесью СА-3) $I = I_{001}^{KAl}$ имп/сек; 4 — му-
сковит (опыты со смесью СА-3) $I = I_{001}^{Mc}$ имп/сек

Наиболее низкотемпературные ассоциации из изученных нами показаны на диаграмме фиг. 6, представляющей обычную диаграмму состав — парагенезис, на которой для удобства в качестве единичных количеств взяты различные атомные количества элементов: $\frac{1}{2} K$, $\frac{1}{2} Al$, $\frac{1}{2} Si$ (или соответственно молярные количества окислов: $\frac{1}{4} K_2O$, $\frac{1}{4} Al_2O_3$ и $\frac{1}{4} SiO_2$). В дальнейшем мы везде будем пользоваться изученной нами частью диаграммы (нижний рисунок), не воспроизводя всего треугольника.

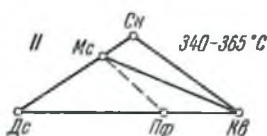
Поскольку пирофиллит не был нами получен в смесях, содержащих K_2O , то коноды с пирофиллитом проведены пунктиром. Однако, как мы отмечали выше, при высокой кислотности растворов пирофиллит, несомненно, находится в равновесии в показанных ассоциациях.

Равновесные ассоциации, представленные на диаграмме 1 (фиг. 5) устойчивы в интервале 290 (наиболее низкая температура наших опытов) — $340^\circ C$.

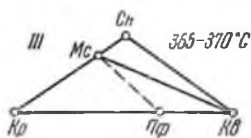
При температуре выше $340^\circ C$ становится неустойчивым каолинит. Метастабильность каолинита выше этой температуры четко видна на кривой интенсивность отражения — температура (фиг. 6) для опытов со смесью СА-9. График показывает, что количество каолинита до $340^\circ C$ не меняется с температурой и резко падает в интервале $340-370^\circ C$ (сплошная линия). Опыты со смесью СА-3 показывают присутствие максимума на кривой $I - I$ для каолинита (пунктирная линия) при $T = 355^\circ C$ (фиг. 6). Такая форма кривой, как было указано, может свидетельствовать о недостатке времени эксперимента и смещении максимума в сторону более высоких температур по сравнению с истинными температурами перехода ($T_{пер} < 355^\circ C$). Можно предполагать, что реакция дегидратации каолинита протекает в общем случае следующим образом:



Эта реакция, по-видимому, справедлива для краевой системы $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Для системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ остается известная неопределенность в связи с тем, что пирофиллит не был синтезирован нами из смесей, содержащих K_2O .

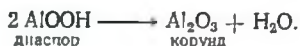


Фиг. 7. Фазовые равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ в интервале температур $340-365^\circ C$



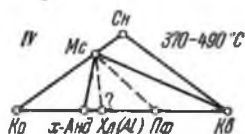
Фиг. 8. Фазовые равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ в интервале температур $365-370^\circ C$

На диаграммах II (фиг. 7) и III (фиг. 8) представлены минеральные равновесия в интервалах температур $340-365$ и $365-370^\circ C$. Диаграммы II и III разделяет реакция:



Эта реакция многократно и тщательно изучалась экспериментаторами. Особо следует указать на работы Матсусима с авторами (Matsushima, Kennedy а. о, 1967) и Нейхауза и Хайде (Neuhaus, Heide, 1965). Казалось разумным не повторять их специальных исследований и воспользоваться полученными данными. Согласно Кеннеди (Kennedy, 1959), температура реакции при $P=1000$ бар — $360 \pm 5^\circ \text{C}$, по Нейхаузу и Хайде (Neuhaus, Heide, 1965), $T=365^\circ \text{C}$ при $P \approx 1000$ атм. Мы приняли температуру реакции 365°C при $P \approx 1000$ атм.

Фиг. 9. Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $370-490^\circ \text{C}$



Следующая ступень фазовых равновесий характеризуется появлением х-андалузита — диаграмма IV (фиг. 9). Х-андалузит устанавливается в следах по порошковым диаграммам в продуктах, полученных при температуре 380°C (опыты 351, 354, смесь СС-33 и 352, 355, смесь СС-33+Кр). При повышении температуры опыта количество х-андалузита увеличивается, и с температуры 400°C характерные рефлексы его четко фиксируются на дифрактограммах. При температуре 360°C (опыт 375, смесь СС-33) х-андалузит обнаружен не был. Следовательно, нижняя температура его устойчивости может быть принята $370^\circ \text{C} \pm 10^\circ$.

Возникновение х-андалузита протекает, по-видимому, по реакции:

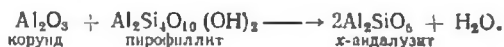


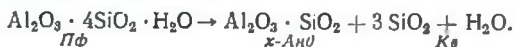
Диаграмма IV охватывает очень широкий интервал температур: $370-490^\circ \text{C}$. Начиная с $430-450^\circ \text{C}$, преимущественно в опытах с кремнеземистыми смесями (СС-34, СА-2, СА-3, СА-7, СА-9), обнаруживается Al-хлорит. Но очевидно, что полученная нами граница синтеза Al-хлорита не является границей его термодинамической устойчивости, которая не достигнута вследствие влияния кинетических факторов. Если принять, что состав синтезированной нами фазы полностью отвечает идеальному составу диоктаэдрических хлоритов (Brindley, Gillery, 1956), то даже при крайних значениях x , равных 0,5 и 2, единственно возможной реакцией ее образования является реакция $\text{Ди} + \text{Кл} \rightarrow \text{Хл}(\text{Al}) + \text{H}_2\text{O}$. Так как Al-хлорит при предполагаемом нами составе является сильно гидратированной фазой, то легко провернуть, что с повышением температуры все остальные реакции с его участием должны приводить к его дегидратации с выделением H_2O . Природные данные также свидетельствуют о

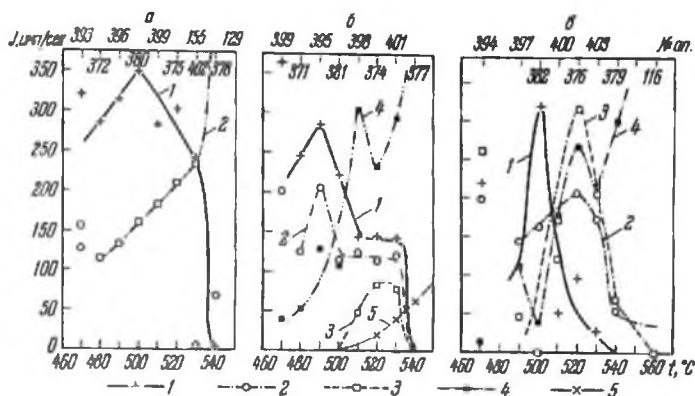
значительно более низкой температуре устойчивости Al-хлорита (Brydon et al., 1961; Müller, 1963; Sudo, Sato, 1966), чем найденная нами граница его синтеза. Поэтому можно предполагать, что Al-хлорит должен образовываться при температурах, более низких, чем температура дегидратации каолинита (340°С).

К сожалению, кроме приведенных выше самых общих рассуждений в нашем распоряжении в настоящее время нет более точных данных (экспериментальных или термодинамических) для установления истинной температуры образования Al-хлорита. Однако недостаточная изученность состава и структуры этой синтетической фазы не позволяет нам принять изложенные соображения за единственно верные. Поэтому на диаграмме IV (фиг. 9) коннода $Mc \rightarrow Хл(Al)$ показана пунктиром. Также пунктиром здесь показана коннода $Mc - Пф$. Нами специально не изучалось влияние рН среды и отношения K^+/H^+ на термодинамическую устойчивость пирофиллита. Но отсутствие его даже в продуктах длительных опытов со смесями, содержащими K_2O , в то время как он весьма «охотно» кристаллизуется в системе $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ при очень низких температурах (310°С), может свидетельствовать о невозможности его образования в условиях со сравнительно высоким отношением K^+/H^+ .

Исключение может составлять только область самых низких температур. Интервал 370—490°С ограничивается температурой разложения пирофиллита в краевой системе $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Как видно из табл. 3, пирофиллит был нами синтезирован от 310 до 540°С в опытах с разными по составу смесями: СА-7, СА-9, СС-35 и, соответственно, в ассоциации с различными фазами. Результаты кинетических опытов, проведенных нами для установления температуры его устойчивости, представлены на фиг. 10. Мы не имеем возможности останавливаться на обсуждении всех полученных данных. Но совершенно очевидно, что пирофиллит неустойчив выше температуры 490°С (фиг. 10, б). Несмотря на то, что найденные для пирофиллита кривые $I-t$ обладают максимумами (см. выше), можно полагать, что эта температура (490°С) достаточно близка к температуре его дегидратации. На это указывает весьма небольшая разница (10°) в положении максимумов на графиках $I-t$ для опытов с использованными смесями СА-7 (фиг. 10, а), СА-9 (фиг. 10), СС-35 (фиг. 10, б), обладающими значительными различиями в составе и особенно структуре. Для метастабильной фазы в этом случае следовало бы ожидать гораздо большую разницу в положении экстремумов, что и демонстрируется кривыми $I-t$ для гидральсита (фиг. 10, б, в).

Дегидратация пирофиллита, по-видимому, может протекать только в результате реакции:



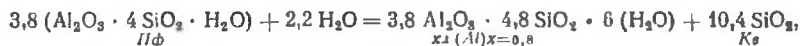


Фиг. 10. Кривые интенсивность отражения — температура ($T=7$ суток)

а — опыты со смесью СА-7; б — опыты со смесью СС-35; в — опыты со смесью СА-9:

1 — пиррофиллит $I = I_{003}^{ПФ}$ имп/сек; 2 — гидроальзит $I = I_{011}^{Гг}$ имп/сек, 3 — Al-хлорит $I = I_{001}^{Х(Al)}$ имп/сек, 4 — кристобалит $I = I_{101}^{Кб}$ имп/сек, 5 — муллит $I = I_{110}^{Му}$ имп/сек

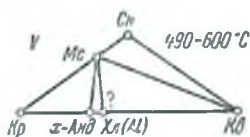
Al-хлорит, полученный в опытах со смесями СА-7 и СА-9 при температурах выше 490°C , вероятно, носит метастабильный характер; в противном случае аналогично рассмотренному выше разложение пиррофиллита должно было бы протекать по реакции:



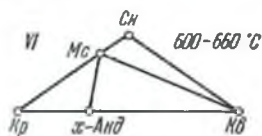
т. е. с повышением температуры происходила бы реакция гидратации, что противоречит общим термодинамическим зависимостям реакций гидратации от температуры. Поэтому в присутствии пиррофиллита (в нашем случае в опытах со смесями, не содержащими K_2O), Al-хлорит должен дегидратироваться при более низкой температуре, чем пиррофиллит, т. е. ниже 490°C . Такая температура в краевой системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ нами установлена не была, и этот вопрос требует дополнительного изучения.

Диаграмма V (фиг. 11) характеризует верхний температурный интервал устойчивости Al-хлорита в системе, содержащей K_2O , т. е. в отсутствие пиррофиллита. Из графика фиг. 4, б ясно видно, что количество Al-хлорита в опытах со смесью СА-3, возрастая от 530 до 550°C , остается практически постоянным вплоть до температуры 590°C и при $T=610^{\circ}\text{C}$ падает до нуля. В опытах со смесью СА-3 относительное количество Al-хлорита довольно резко падает в интервале температур $610\text{—}640^{\circ}\text{C}$, т. е. он ведет себя здесь как метастабильная фаза. Отсюда можно

сделать вывод о стабильности Al-хлорита до температуры 600°С. Появление его в опыте 332 в столь больших количествах и за сравнительно короткое время — 95 час. после его исчезновения при $T=610^{\circ}\text{C}$ (опыт 173) — представляет собой аномальное явление. Оно может быть объяснено только быстрым метастабильным ростом фазы при большой температуре в условиях открытой



Фиг. 11. Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 490–600°С



Фиг. 12. Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 600–660°

ампулы. Сравнение опытов 127 и 76 смесь (СА-2) продолжительностью соответственно 168 и 48 часов показало, что количество Al-хлорита в них практически не меняется [1 хл (Al)/1 Мс-1]. Это служит дополнительным доказательством стабильности Al-хлорита. Температура 600°С определяет реакцию дегидратации Al-хлорита в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$:



Диаграмма VI (фиг. 12) характеризует фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 600–660°С.

При температуре 660°С происходит реакция:



Эта реакция, единственная из изученных, которая отвечает не появлению или исчезновению какой-либо фазы, а изменению равновесных ассоциаций сосуществующих фаз. Если до температуры 660°С (диаграмма VI) в равновесии находятся трехфазовые ассоциации $\text{Мс} + \text{Кр} + \text{х-Анд}$, $\text{Мс} + \text{х-Анд} + \text{Кв}$ и $\text{Мс} + \text{Кпш} + \text{Кв}$, то при температуре выше 660°С (диаграмма VII, фиг. 14) вместо двух последних стабильны ассоциации $\text{Мс} + \text{Кпш} + \text{х-Анд}$ и $\text{Кпш} + \text{х-Анд} + \text{Кв}$, где мусковит сохраняется только в безкварцевых ассоциациях.

Рассматриваемая реакция и температура ее равновесия устанавливаются по смене стабильных фаз в трехфазовых ассоциациях и кинетическим кривым в опытах со смесью СА-2, СА-3,

СС-34, исключаяющих одновременную термодинамическую устойчивость мусковита и санидина, х-андалузита и муллита. Как видно из графика фиг. 13, а, в опытах со смесью СС-34 количество мусковита уменьшается в интервале температур 660—700°С.

Фиг. 13. Кривые интенсивности отражения — температура ($T = 2$ суток)

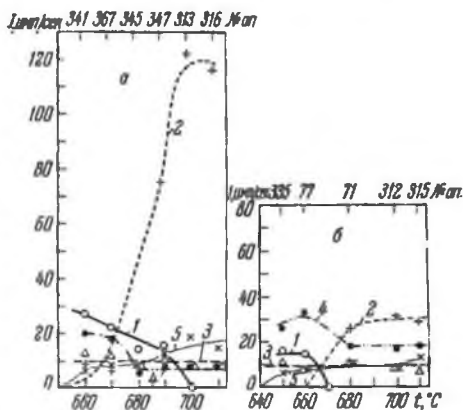
а — опыты со смесью СС-34;
б — опыты со смесью СА-2.

1 — мусковит $I = \frac{I_{001}^{Mc}}{I_{001}^{Cn}}$ имп/сек,

2 — санидин $I = \frac{I_{001}^{Cn}}{I_{001}^{Mc}}$ имп/сек,

3 — х-андалузит $I = \frac{I_{110}^{x-And}}{I_{110}^{Kv}}$ имп/сек, 4 — кварц $I = \frac{I_{001}^{Kv}}{I_{110}^{Mc}}$ имп/сек,

5 — муллит $I = \frac{I_{110}^{Mu}}{I_{110}^{Mc}}$ имп/сек.

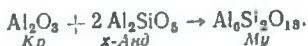


Здесь же наблюдается значительное увеличение количества санидина. Очевидно, что выше температуры 660°С мусковит термодинамически неустойчив. Этот вывод подтверждается опытами со смесью СА-2 (см. табл. 3, фиг. 13, б). Здесь мусковит в постоянном количестве прослеживается до 660°С и отсутствует при 670°С, где появляется санидин. Поведение муллита на фиг. 13 не позволяет сделать однозначного вывода о его стабильности — метастабильности. Как было отмечено выше, при недостаточной продолжительности опыта количество метастабильной фазы может увеличиваться с температурой. Но практически постоянное в обоих случаях содержание х-андалузита — фазы более низкотемпературной, чем муллит — позволяет однозначно решить вопрос о стабильности именно х-андалузита, а не муллита, по крайней мере до температуры 710°С (верхняя из использованных нами температур в этой серии опытов). Следует отметить, что уменьшение количества кварца в интервале температур 660—680°С (фиг. 13) при его постоянном содержании в опытах при более высоких температурах, по-видимому, отражает его расход в результате написанной выше реакции дегидратации мусковита.

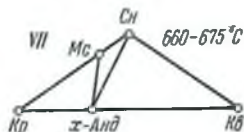
Диаграмма VII (фиг. 14) характеризует верхний температурный интервал образования мусковита (в бескварцевых ассоциациях). При температуре 675°С происходит разложение мусковита на санидин и корунд:



при близкой температуре происходит также образование муллита:

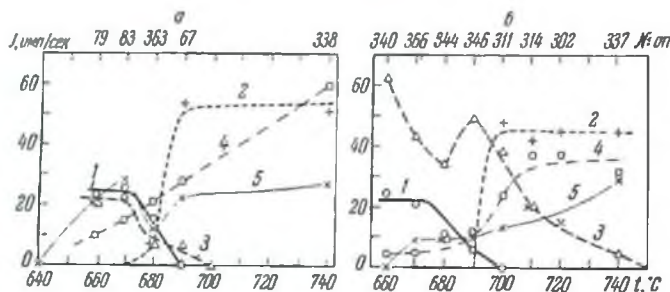


Температура равновесия этих реакций устанавливается по данным обычных и специальных кинетических опытов. На



Фиг. 14. Фазовые равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_3-H_2O$ в интервале температур 660—675°C

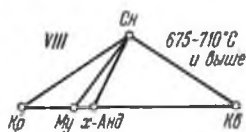
фиг. 15 представлены графики $I-t$ для опытов со смесями СА-1 и СС-33, так же, как и в предыдущем случае исключаящими одновременную стабильность мусковита и сандина, х-андалузита и муллита. Из этих графиков отчетливо видно, что дегидратация мусковита происходит при температуре 675°C. Если в опытах со смесью СА-1 санидин непосредственно сменяет мусковит при $T=680^\circ C$ (опыт 363), то в опытах со смесью СС-33 он появляется сразу в больших количествах только при $T=700^\circ C$. Отсутствие сандина здесь при более низких температурах (совершенно очевидная метастабильность мусковита при $T=680^\circ C$ и выше), по-видимому, объясняется кинетическими факторами.



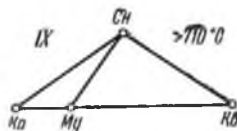
Фиг. 15. Кривые интенсивности отражения — температура ($T=2$ суток)

а — опыты со смесью СА-1; б — опыты со смесью СС-33. 1 — мусковит $I = I_{001}^{Mc}$ имп/сек, 2 — санидин $I = I_{203}^{Cn}$ имп/сек (опыты со смесью СС-33) и $I = I_{002}^{Cn}$ имп/сек (опыты со смесью СА-1), 3 — х-андалузит $I = I_{110}^{x-Анд}$ имп/сек, 4 — корунд $I = I_{110}^{Kr}$ имп/сек, 5 — муллит $I = I_{110}^{Mu}$ имп/сек

Полученные на графиках $J-t$ (фиг. 15) минимумы для муллита (фиг. 15, а) и х-андалузита (фиг. 15, б) при $T=680^\circ\text{C}$ не могут быть объяснены простой случайностью в зависимости от условий эксперимента. По-видимому, такие формы кривых отражают сложные взаимоотношения кристаллизующихся в процессе эксперимента фаз из аморфного материала в рассматриваемом исключительном случае, когда при близкой температуре (в интервале $670-690^\circ\text{C}$) происходят две независимо параллельные реакции. Х-андалузит устойчив до $T=670^\circ\text{C}$, где его количество в опытах со смесью СА-1 (фиг. 15, а) не меняется. Таким образом, температура равновесия реакции $x\text{-Анд} + \text{Кр} \rightarrow \text{Му}$ лежит где-то в интервале $670-690^\circ\text{C}$.



Фиг. 16. Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $675-710^\circ\text{C}$



Фиг. 17. Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при температурах, более высоких, чем 710°C

Диаграммы VIII (фиг. 16) и IX (фиг. 17) характеризуют наиболее высокотемпературные интервалы. Диаграммы различаются реакцией разложения х-андалузита в присутствии кварца:



Точное установление температуры равновесия этой реакции нуждается в дополнительных опытах, но во всяком случае очевидно, что она лежит не ниже 710°C .

Подведем некоторые главные итоги проведенной экспериментальной работы:

1. Изучены температуры фазовых равновесий в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в интервале $290-760^\circ\text{C}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ выделены соответствующие температурные ступени.

2. Охарактеризован температурный интервал стабильности х-андалузита ($370-710^\circ\text{C}$ и выше).

3. Установлены верхние температурные границы устойчивости каолинита (340°C) и пирофиллита (490°C). Для пирофиллита обнаружилась зависимость изменения базальных межплоскостных расстояний с температурой.

4. Намечена нижняя температурная граница устойчивости муллита.

5. Установлена температура дегидратации мусковита: 660°C в ассоциации с кварцем, 675°C в ассоциации с корундом.

6. Впервые синтезирован Al-хлорит и определена температура его гидратации в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ($600^\circ C$).

7. Подтверждена метастабильность гидральсита.

ОБЩАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$
ПРИ T ДО $1000^\circ C$ И $P_{H_2O}=P_{общ}$ ДО $10\,000\text{ кг/см}^2$

Схема диаграммы

Проведенное экспериментальное изучение реакций в системе в зависимости от температуры при давлении 1000 кг/см^2 и наличие достаточного количества термодинамических данных по главным фазам системы дают возможность попытаться составить общую $T-P$ диаграмму системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.

Рассмотрим сначала принципиальную схему строения диаграммы. Ограничимся следующими фазами системы: калиевый полевой шпат (*Кпш*), мусковит (*Мс*), корунд (*Кр*), диаспор (*Дс*), муллит (*Му*), андалузит (*Анд*), каолинит (*Ка*), пирофиллит (*Пф*) и кварц (*Кв*), исключив из рассмотрения Al-хлорит, поскольку для него неясны состав и $T-P$ поле устойчивости. В пределах температур до $1000^\circ C$ и давлений до $10\,000\text{ кг/см}^2$, помимо перечисленных фаз, устойчивы еще две полиморфные разновидности Al_2SiO_5 — силлиманит (*Сил*) и кианит (*Кн*), которые необходимо включить в рассмотрение. Кроме того, кварц присутствует в этом диапазоне $T-P$ в двух формах — высокотемпературной (α -кварц) и низкотемпературной (β -кварц). Три-мидит и возможный расплав опущены.

Таким образом, в выбранном диапазоне $T-P$ располагаются поля стабильности двенадцати фаз. Число виртуальных инертных компонентов в системе — три: K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 . Вода — вполне подвижный компонент, так как находится в избытке и режим ее определяется температурой и давлением. Отсюда, согласно правилу фаз: $n=K+2-\phi=5-12=-7$. Рассматриваемая система относится к семивариантной трехкомпонентной мульти-системе. Легко подсчитать, что в такой системе число невариантных точек $h=C_{K+2-n}^{K+2-n}=792$. Число моновариантных линий $l=C_{K+2-n}^{K+1-n}=495$. Система содержит $p-(1-n)!$ вариантов при формальном построении. Очевидно, что формальное построение полной диаграммы системы — по меньшей мере неблагоприятная задача.

Легко предвидеть, что моновариантная линия $\alpha\text{-Кв} \rightleftharpoons \beta\text{-Кв}$ будет отделять равновесия по форме полиморфной разновидности кварца, не вызывая появления каких-либо особых равновесий. Отсюда можно принять кварц как одну фазу, учитывая его полиморфизм в зависимости от $T-P$ равновесия. Тогда при

числе фаз $\phi = 11$ будем иметь: $n = K + 2 - \phi = -6$, $h = C_{K+1-n}^{K+2} = 462$ инвариантных точек по пяти фаз в каждой и $l = C_{K+2-n}^{K+1} = 330$ моновариантных линий, отвечающих равновесию четырех фаз. В соответствии с топологией диаграмм каждая моновариантная линия проходит через $l - n = 7$ инвариантных точек.

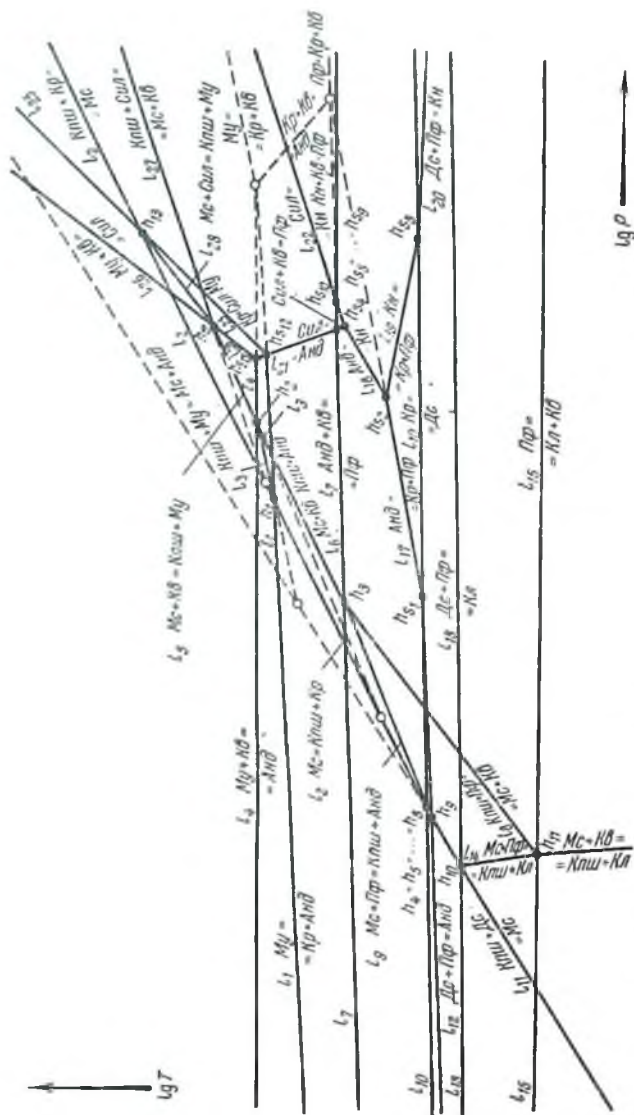
Расположение фигуративных точек рассматриваемых фаз на диаграмме составов отличается тем, что все фазы, кроме *Кпш* и *Мс*, находятся на линии $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, причем фигуративные точки *Кр* и *Дс*, а также *Анд*, *Сил* и *Кн* совпадают. Такая особенность в составах реагирующих фаз приводит: а) к существованию в системе значительного числа сингулярных (вырожденных) инвариантных и моновариантных равновесий, б) к вырождению равновесий с индифферентными фазами в систему с $K-1$ компонентами. Так, все равновесия без калиевого полевого шпата [*Кпш*]¹ с индифферентным мусковитом тождественны равновесиям без мусковита [*Мс*] с индифферентным калиевым полевым шпатом; но только одно равновесие из каждой такой пары может быть стабильным. Все эти равновесия вырождены в том отношении, что они приводят к равновесиям в системе с $K=2$ (Al_2O_3 , SiO_2). Общее число таких инвариантных равновесий $h = C_{11}^4 - C_6^3 = 378$; они вырождаются в 126 инвариантных стабильных и метастабильных равновесий.

Кроме того, совпадение составов трех фаз — *Анд*, *Сил*, *Кн* — приводит к дальнейшему вырождению части системы с $K=2$ в систему с $K=1$ (Al_2SiO_5). Таких равновесий шесть; все они вырождаются в одну инвариантную точку: *Анд—Сил—Кн*.

При построении схемы диаграммы будем руководствоваться стабильными экспериментально изученными реакциями, которые отвечают определенным моновариантным линиям диаграммы с общими термодинамическими и парагенетическими соотношениями (относя априори к метастабильной, например, ассоциацию муллита и каолинита) и топологическими свойствами диаграмм. Естественно, что принятый вариант диаграммы определяется экспериментальными и термодинамическими граничными условиями.

На фиг. 18 приведена схема общей $T-P$ диаграммы системы $\text{K}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. Схема построена в следующей последовательности: а) определены инвариантные и моновариантные равновесия в системе из девяти фаз (без *Сил* и *Кн*), но с обязательным присутствием *Мс* и *Кпш*; б) определены равновесия в той же системе фаз, но сводящейся к двухкомпонентной системе с индифферентным *Мс* или *Кпш*; в) выбрано (в соответствии с экспериментальными данными) положение инвариантной точки

¹ В квадратных скобках, как и принято, мы обозначаем отсутствующие фазы: [*Кпш*] — равновесия без *Кпш*.



Фиг. 18. Схема $T-P$ диаграммы системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (в координатах $\lg T - \lg P$).
Объяснения — в тексте

Таблица 5

СТАБИЛЬНЫЕ НОНВАРИАНТНЫЕ ТОЧКИ И МОНОВАРИАНТНЫЕ ЛИНИИ T—P
 ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

Нонвариантные точки		Моновариантные линии	
Обозначения	Нонвариантные ассоциации	Моновариантные реакции	Обозначения
h_1	$Kp, My, Анд, Кпш, Mc$	$Kp + Анд \rightleftharpoons My [Кпш] [Mc]$ $Mc \rightleftharpoons Кпш + Kp [My] [Анд]$ $Mc + Анд = Кпш + My [Kp]$	l_1 l_2 l_3
h_2	$My, Анд, Кв, Кпш, Mc$	$Mc + Анд = Кпш + My [Кв]$ $Анд = My + Кв [Кпш] [Mc]$ $Mc + Кв = Кпш + My [Анд]$ $Mc + Кв = Кпш + Анд [My]$	l_3 l_4 l_5 l_6
h_3	$Анд, Пф, Кв, Кпш, Mc$	$Mc + Кв = Кпш + Анд [Пф]$ $Пф = Анд + Кв [Кпш] [Mc]$ $Mc + Кв = Кпш + Пф [Анд]$ $Mc + Пф = Кпш + Анд [Кв]$	l_6 l_7 l_8 l_9
h_4	$Kp, Дс, Анд, Кпш, Mc$	$Mc = Кпш + Kp$	l_2
h_5	$Kp, Дс, Пф, Кпш, Mc$	$Дс = Kp$	l_{10}
h_6	$Kp, Дс, My, Кпш, Mc$	$Mc = Кпш + Дс$	l_{11}
h_7	$Kp, Дс, Кл, Кпш, Mc$		
h_8	$Kp, Дс, Кв, Кпш, Mc$		
h_9	$Дс, Анд, Пф, Кпш, Mc$	$Mc = Кпш + Дс [Анд] [Пф]$ $Mc + Пф = Кпш + Анд [Дс]$ $Дс + Пф = Анд [Кпш] [Mc]$	l_{11} l_9 l_{12}
h_{10}	$Дс, Кл, Пф, Кпш, Mc$	$Mc = Кпш + Дс [Пф] [Кл]$ $Кл = Дс + Пф [Кпш] [Mc]$ $Mc + Пф = Кпш + Кл [Дс]$	l_{11} l_{13} l_{14}
h_{11}	$Кл, Пф, Кв, Кпш, Mc$	$Mc + Кв = Кпш + Пф [Кл]$ $Mc + Пф = Кпш + Кл [Кв]$ $Кл + Кв = Пф [Кпш] [Mc]$ $Mc + Кв = Кпш + Кл [Пф]$	l_8 l_{14} l_{15} l_{16}
h_{S_1}	$Kp, Дс, Анд, Пф (+Mc)$	$Дс = Kp [Анд] [Пф]$ $Дс + Пф = Анд [Kp]$ $Kp + Пф = Анд [Дс]$	l_{10} l_{12} l_{17}
h_{S_2}	$Kp, Анд, Кн, Пф (+Mc)$	$Kp + Пф = Анд [Кн]$ $Кн = Анд [Kp] [Пф]$ $Kp + Пф = Кн [Анд]$	l_{17} l_{18} l_{19}

Таблица 5 (окончание)

Но́вария т ы́ точки		Моновариантные линии	
Обозначение	Но́вария т ы́ ассоциаций	Моновариантные реакции	Обозначение
h_{S_1}	$Kp, Dc, Kn, Pf (+Mc)$	$Kp+Pf=Kn [Dc]$ $Dc=Kp+[Kn] [Pf]$ $Dc+Pf=Kn [Kp]$	l_{10} l_{10} l_{20}
h_{S_1} h_{S_1} $h_{S_1}^*$	$Kp, Анд, Сил, Kn (+Mc)$ $Kв, Анд, Сил, Kn (+Mc)$ $Dc, Анд, Сил, Kn (Mc)$	$Kn=Анд$ $Анд=Сил$	l_{18} l_{21}
$h_{S_1}^*$ $h_{S_1}^*$ h_{S_1}	$My, Анд, Сил, Kn (+Mc)$ $Kл, Анд, Сил, Kn (+Mc)$ $Pф, Анд, Сил, Kn (+Mc)$	$Kn=Сил$	l_{32}
$h_{S_{11}}$	$Сил, Kn, Pф, Kв (+Mc)$	$Kn=Сил [Pф] [Kв]$ $Pф=Kn+Kв [Сил]$ $Pф=Сил+Kв [Kn]$	l_{23} l_{23} l_{24}
$h_{S_{11}}$	$Анд, Сил, Pф, Kв (+Mc)$	$Pф=Сил+Kв [Анд]$ $Pф=Анд+Kв [Сил]$ $Анд=Сил [Pф] [Kв]$	l_{24} l_7 l_{21}
h_{S_2}	$Kp, My, Анд, Сил (+Mc)$	$Анд=Сил [Kp] [My]$ $Kp+Анд=My [Сил]$ $Kp+Сил=My [Анд]$	l_{21} l_1 l_{25}
$h_{S_{11}}$	$My, Анд, Сил, Kв (+Mc)$	$Анд=Сил [My] [Kв]$ $Анд=My+Kв [Сил]$ $Сил=My+Kв [Анд]$	l_{21} l_4 l_{26}
h_{12}	$My, Сил, Kв, Kпш, Mc$	$Сил=My+Kв [Mc] [Kпш]$ $Mc+Kв=Kпш+My [Сил]$ $Mc+Kв=Kпш+Сил [My]$ $Mc+Сил=Kпш+My [Kв]$	l_{36} l_5 l_{37} l_{38}
h_{13}	$Kp, My, Сил, Kпш, Mc$	$Mc+Сил=Kпш+My [Kp]$ $Mc=Kпш+Kp [My] [Сил]$ $Kp+Сил=My [Mc] [Kпш]$	l_{38} l_3 l_{25}

* Стабильные сингулярные но́вария т ы́ точки, с которыми совпадают метастабильные.

Примечание. Символом h обозначены обычные но́вария т ы́ точки; h_S — сингулярные но́вария т ы́ точки с идентифицируемыми фазами. С каждой такой точкой, как мы уже отмечали, совпадают метастабильная точка с другим калибровым миноралом ($Kпш$).

Анд — Сил — Кн и внесены стабильные равновесия с учетом силлиманита и кианита. Для облегчения чтения диаграммы на ней показаны только некоторые наиболее характерные метастабильные неинвариантные точки и моновариантные линии. Координаты диаграммы: $\lg T$ и $\lg P$; в этих координатах моновариантные линии на диаграмме близки к прямым; диаграмма представляет только схему, так как масштаб ее для наглядности не выдержан.

В табл. 5 приведены стабильные неинвариантные и моновариантные равновесия системы; обозначения в таблице соответствуют таковым на диаграмме. Эта таблица поясняет и дополняет диаграмму (фиг. 18).

Сделаем два дополнительных замечания. Прежде всего обратим внимание на две особые сингулярные неинвариантные точки: $h_4 = h_5 = \dots = h_8$ и $h_{s_4} = h_{s_5} = \dots = h_{s_8}$. Они интересны тем, что представляют совокупность неинвариантных точек, трансформированных в одно сингулярное неинвариантное равновесие. Для точек $h_4 = \dots = h_8$ индифферентны алюмосиликатные фазы и система вырождена в двухкомпонентную: $Al_2O_3 - KAlSi_3O_8$; для точек $h_{s_4} = \dots = h_{s_8}$ система вырождена в однокомпонентную (Al_2SiO_5) с индифферентными *Кр*, *Кв*, *Дс*, ..., *Пф* (по одной в каждой из точек) и *Мс* в каждой точке. Интересно, что в особую сингулярную точку трансформированы как стабильные, так и метастабильные равновесия.

Второе замечание относится к равновесию $Кв + Кр$. Нетрудно видеть из диаграммы, что стабильность и метастабильность ассоциации $Кв + Кр$ определяется положением точки *Анд — Сил — Кн* ($h_{s_4} = \dots = h_{s_8}$): расположение ее при более высоких значениях P , чем принято на диаграмме, приводит к стабильности ассоциации $Кв + Кр$. К обсуждению этого вопроса мы вернемся в дальнейшем при расчете $T - P$ диаграммы системы.

Термодинамические расчеты и построение $T - P$ диаграммы системы

Сопоставляя моновариантные равновесия $T - P$ диаграммы (см. схему фиг. 18), нетрудно выделить среди них два типа равновесий: равновесия, отвечающие реакциям между фазами, не содержащими воду ($My = Кр + Анд$; $Анд = Сил$ и т. д.), и равновесия, отвечающие реакциям гидратации — дегидратации ($Мс + Кв = Кпш + Анд + H_2O$; $Кр + Пф = Анд + H_2O$ и т. д.).

Условием равновесия реакции, как известно, является $\Delta G^r = 0$ и $d\Delta G^r = 0$ (где ΔG^r — свободная энергия реакции). Напишем полное выражение $d\Delta G^r$:

$$d\Delta G^r = -\Delta S^r dT + \Delta V^r dP = 0. \quad (1)$$

Для реакций между фазами, не содержащими воду, член $\Delta V^r dP$, очевидно, равен $\Delta V_S^r dP$, где ΔV_S^r — изменение мольных объемов твердых фаз. Тогда (1) выразится как]

$$d\Delta G^r = -\Delta S^r dT + \Delta V_S^r dP = 0. \quad (2)$$

Для реакции гидратации — дегидратации член $\Delta V^r dP$ включает, очевидно, не только мольные объемы твердых фаз, но и мольный объем воды: V_{H_2O} . Выделяя его в отдельный член, получим выражение свободной энергии реакции дегидратации:

$$d\Delta G^r = -\Delta S^r dT + \Delta V_S^r dP + V_{H_2O} dP. \quad (3)$$

Свободная энергия реакции при изменении температуры от T_0 до T и давления от P_0 до P равна:

$$\Delta G_{T,P}^r - \Delta G_{T_0,P_0}^r = -\int_{T_0}^T \Delta S^r dT + \int_{P_0}^P \Delta V_S^r dP + \int_{P_0}^P V_{H_2O} dP = 0. \quad (4)$$

При расчетах удобно принять $P_0 = 1 \text{ атм}$. Тогда, пренебрегая изменением объемов твердых фаз с изменением давления (что вполне допустимо ввиду малой сжимаемости твердых фаз), член

$\int_{1 \text{ атм}}^P \Delta V_S^r dP = \Delta V_S^r (P - 1 \text{ атм})$ представим как $\overline{\Delta V}_S^r P$ (так как

$\Delta V_S^r \cdot 1 \text{ атм}$ — величина очень малая). Значения $\int_{1 \text{ атм}}^P V_{H_2O} dP = \Delta G^{H_2O}$

могут быть вычислены исходя из экспериментальных данных Кеннеди и Холсера (Kennedy, 1957; Holser, Kennedy, 1958, 1959). Мы воспользуемся расчетами, сделанными Писториусом и Шарпом (Pistorius and Sharp, 1960) и В. В. Доливо-Добровольским (1965). Нако-

нец, член $-\int_{T_0}^T \Delta S^r dT$ раскрывается через трехчленное степенное выражение зависимости теплоемкости от температуры в виде:

$$\begin{aligned} \Delta S_T^r &= \Delta S_{T_0}^r + \Delta a^r \ln \frac{T}{T_0} + \Delta b^r (T - T_0) - \Delta c^r \frac{1}{2} \left[\frac{1}{T_0^2} - \frac{1}{T^2} \right] = \\ &= \Delta S_{T_0}^r + \Delta a^r A_S + \Delta b^r B_S - \Delta c^r C_S, \end{aligned} \quad (5)$$

где A_S , B_S , C_S — коэффициенты, значения которых ясны из формул.

В результате получим следующие расчетные формулы:

а) для реакций между фазами, не содержащими воду:

$$\Delta G_{T,P}^r = \Delta G_{T_0,P=1}^r - [\Delta S_{T_0}^r (T - T_0) + \Delta a^r A_g + \Delta b^r B_g - \Delta c^r C_g] + \Delta V_S^r P = 0; \quad (6)$$

б) для реакции гидратации — дегидратации:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_{T_0,P=1} - [\Delta S_{T_0}(T - T_0) + \Delta a' A_g + \Delta b' B_g - \Delta c' C_g] + \Delta V_S P + \Delta G_p^{H_2O} = 0, \quad (7)$$

где A_g , B_g , C_g — коэффициенты, соответственно равные:

$$A_g = T \ln T - T - T \ln T_0 + T_0; \quad B_g = \frac{(T - T_0)^2}{2},$$

$$C_g = \frac{T}{2(T_0)^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{T_0}.$$

В табл. 6 приведены использованные при расчетах стандартные термодинамические величины рассматриваемых фаз системы. Эти данные (исключая пирофиллит) заимствованы из последних справочников и оригинальных работ. Для пирофиллита стандартная энтропия и коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ были вычислены нами ранее (Фонарев, 1967).

Таблица 6
СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ФАЗ
СИСТЕМЫ $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ РАСЧЕТАХ

Фаза, формула	S_{298}^0 , кал/ моль-град	V , см ³ /моль	C_p^{298}	Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT - cT^{-1}$			Автор
				a	b · 10 ³	c · 10 ⁻⁶	
Вода H ₂ O (газ)	45,11	18,1	8,02	7,17	2,56	-0,08	1
β-Кварц SiO ₂	10,0	22,7	10,62	11,22	8,2	2,7	1; 2
Корунд Al ₂ O ₃	12,18	25,6	18,88	22,08	8,97	5,23	1; 2
Диаспор AlOОН	8,43	17,8	12,61	10,43	7,6	—	2; 3; 4
Муллит Al ₆ Si ₂ O ₁₃	60,8	132,6	77,94	—	—	—	2; 5
Андалузит Al ₂ SiO ₅	22,28	51,6	29,34	41,22	6,24	12,22	2; 3; 6
Силлиманит Al ₂ SiO ₅	22,97	49,0	29,31	39,30	8,04	11,02	2, 3, 6
Кинанит Al ₂ SiO ₅	20,02	43,3	29,10	41,05	6,98	12,46	2; 3; 6
Каолинит Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	48,53	99,0	58,62	57,47	35,3	7,87	2; 5; 7; 8
Пирофиллит Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	63,3	127,0	73,40	75,63	24,87	8,56	2; 9
Калиевый полевоый шпат (санидин) KAlSi ₃ O ₈	52,5	109,0	48,62	63,83	12,90	17,05	2; 3; 10
Мусковит KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	69,0	142,0	76,8	97,56	26,38	25,44	2; 11; 12

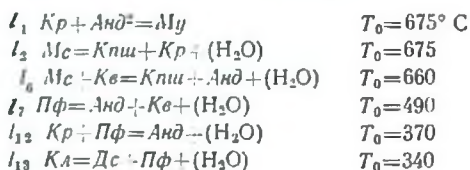
1—Краткий справочник физико-химических величин, 1965; 2—Николаев, Дольво-Добровольский, 1961; 3—Kelley, King, 1961; 4—Кузнецов, 1956; 5—Wagman и др., 1966; 6—Pankratz, Kelley, 1964; 7—Бабушнин и др., 1965; 8—King, Weller, 1961; 9—Фонарев, 1967; 10—Kelley, 1949; 11—Weller, King, 1963; 12—Pankratz, 1964.

Для муллита термодинамические данные (кроме, по-видимому, S_{298}) очень ненадежны, а различные значения коэффициентов a , b и c настолько противоречивы, что использовать их невозможно¹.

Для всех фаз наименее надежной является величина ΔG_{298} , ошибки в ее определении, достигающие десятков килокалорий, представляют главное препятствие достоверному использованию расчетов, основанных на стандартных величинах.

Напротив, проведение экспериментальных исследований по T — P условиям моновариантных реакций дает данные о свободных энергиях реакции при высоких температурах, которые служат надежным основанием для последующих расчетов. Нам представляется, что сочетание экспериментальных исследований с прогнозирующими и контролирующими термодинамическими расчетами должно составлять основу исследования минеральных равновесий.

В результате экспериментальных исследований нами получены при $P = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2 \approx 1000 \text{ атм}$ температуры равновесия следующих моновариантных реакций:



Намечена температура равновесия реакции (I_4) $\text{Анд} = \text{Му} + K\text{в} > 710^\circ \text{C}$. Согласно исследованиям Нейхауза и Хайде (Neuhaus, Heide, 1965), для реакции $\text{Дс} = Kp + (\text{H}_2\text{O})$ принята $T = 365^\circ \text{C}$ (при $P = 1000 \text{ атм}$). Эти данные достаточны для расчета и построения части $T = P$ диаграммы без силлиманита и кианита (т. е. точек h_1 , h_2 , h_3 , $h_4 = \dots = h_8$, h_9 , h_{10}).

Нами были приняты и использованы две схемы расчета.

1. Расчет $\Delta S_{T_0}^r$ по формуле (5) из стандартных величин: $S_{298}^\circ \text{K}$, a , b , c или определение $\Delta S_{T_0}^r$ из значений S_{T_0} минералов, полученных различными расчетами из данных реакции. Определение $\Delta G_{T_0, P=1}$ по

¹ Мы не смогли, к сожалению, ознакомиться с последней работой Панкратца и др. (Pankratz a. o., 1963), в которой, судя по ссылкам, приведены новые данные для муллита.

² В настоящее время соотношение между природным андалузитом и синтетическим х-андалузитом недостаточно ясно. Мы полагаем, что х-андалузит является переходной формой андалузита; найденный нами экспериментально (при $P_{\text{общ}} = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$) температурный интервал устойчивости х-андалузита близко соответствует условиям стабильности природного андалузита. Поэтому при дальнейших расчетах нами использованы термодинамические данные для андалузита [S_{298} ; уравнение $C_p = f(T)$; V].

формулам (6) или (7) (при этом $\Delta G_{T,P} = 0$ и энтропийный член равен нулю, так как $T = T_0$). Расчет $\Delta G_{T,P=1}$ при любой необходимой температуре, исходя из полученных величин $\Delta G_{T_0,P=1}$ и ΔS_{T_0} по формулам (6) или (7) соответственно без объемных членов; для некоторых реакций без изменения содержания воды или в небольшом интервале температур $\Delta G_{T,P=1}$ рассчитывалась по упрощенной формуле

$$\Delta G_{T,P=1} = \Delta G_{T_0,P=1} - \frac{\Delta S_{T_0} + \Delta S_{T_0}^*}{2} (T - T_0). \text{ Определение равновесных}$$

значений P для температуры T по формулам (6) или (7), где $\Delta G_{T,P} = 0$, а сумма $\Delta G_{T_0,P=1}$ и энтропийного члена, естественно, равна $\Delta G_{T,P=1} = \Delta V_S P + \Delta G_{P=1}^{\text{H}_2\text{O}}$ или $\Delta G_{T,P=1} = \Delta V_S P$; интерполяция величин P — согласно линейной зависимости между $\lg P$.

2. Вторая схема расчета отличалась тем, что величина $\Delta S_{T_0}^*$ не рассчитывалась, а использовались величины ΔS_{298}^* , a , b и c непосредственно для расчета ΔG_{T_0} . Выразив ΔG_T и ΔG_{T_0} через ΔG_{298}^* , ΔS_{298}^* и члены температурной зависимости, легко получить расчетную формулу:

$$\Delta G_{T,P=1} - \Delta G_{T_0,P=1} = -[\Delta S_{298}^* (T - T_0) + \Delta a' (A_{gT} - A_0) + \Delta b' (B_{gT} - B_0) - c' (C_{gT} - C_0)]^* \quad (8)$$

Остальные расчеты этим способом проводились аналогично первой схеме.

Объем статьи не позволяет нам привести подробные выкладки достаточно обширных и трудоемких расчетов. Ограничимся самыми необходимыми сведениями и пояснениями.

1. $T = 675^\circ\text{C}$ (948°K) ($P = 1000 \text{ атм}$) — температура равновесия одновременно двух невариантных реакций: $I_1 (Kp + \text{Анд} = \text{Му})$ и $I_2 [\text{Mc} = \text{Кпи} + \text{Анд} + (\text{H}_2\text{O})]$. Следовательно, $T = 675^\circ\text{C}$ (948°K), $P = 1000 \text{ атм}$ — координаты невариантной точки $h_1 = Kp, \text{Му}, \text{Анд}, \text{Кпи}, \text{Mc}$.

К сожалению, мы уже отмечали, у нас отсутствует надежное уравнение $C_p = f(T)$ для муллита. Восполняя этот пробел, мы рассчитали значения энтропии муллита при температурах $675-800^\circ\text{C}$ ($948-1073^\circ\text{K}$), основываясь на экспериментальных данных Вейла (Weill, 1966), определившего ΔG образования муллита из оксидов ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) при $T = 800$ и $T = 1010^\circ\text{C}$ ($\Delta G_{800} = -2229 \text{ кал/моль}$, $\Delta G_{1010} = -2784 \text{ кал/моль}$), и используя уравнение $C_p \equiv f(T)$ для Kp и Kv (табл. 6). Получены следующие значения энтропии муллита: $S_{1073^\circ\text{K}}^{\text{Му}} \equiv 195,40 \text{ э. е.}$, $S_{1013^\circ\text{K}}^{\text{Му}} \equiv 189,16 \text{ э. е.}$, $S_{993^\circ\text{K}}^{\text{Му}} = -185,97 \text{ э. е.}$,

$$^* A_g = T \ln T - T - T \ln 298,16 + 298,16; B_g = \frac{(T - 298,16)^2}{2};$$

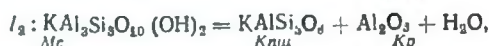
$$C_g = \frac{T}{2(298,16)^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{298,16}.$$

$S_{973^\circ\text{K}}^{My} = 182,75$ э. е., $S_{949^\circ\text{K}}^{My} = 179,48$ э. е., которые и использованы в дальнейших расчетах (интерполяция внутри интервалов линейная)¹.

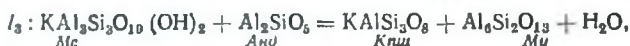
Для невариантной точки h_1 уравнения моновариантных линий и главные исходные термодинамические данные следующие:



$$\Delta S_{949^\circ\text{K}}^{\text{I}_1} = 2,92 \text{ э. е.}, \Delta V_S = 3,8 \text{ см}^3/\text{моль}, \Delta G_{949^\circ\text{K}}^{\text{I}_1} = -92 \text{ кал/моль};$$



$$\Delta S_{949^\circ\text{K}}^{\text{I}_2} \equiv 35,99 \text{ э. е.}, \Delta V_S^{\text{I}_2} = -7,4 \text{ см}^3/\text{моль}, \Delta G_{949^\circ\text{K}}^{\text{I}_2} \equiv -12\,241 \text{ кал/моль},$$

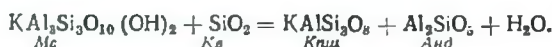


$$\Delta S_{949^\circ\text{K}}^{\text{I}_3} = 38,90 \text{ э. е.}, \Delta V_S^{\text{I}_3} = -3,6 \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$\Delta G_{949^\circ\text{K}}^{\text{I}_3} = -12\,333 \text{ кал/моль}.$$

Рассчитанные равновесные значения для моновариантных линий приведены в табл. 7.

2. Вторая невариантная точка — $h_2 = My, Анд, Kв, Kпш, Mc$ может быть получена при пересечении линий I_3 и I_4 или I_3 и I_6 . Поскольку нами точнее определена температура реакции, отвечающей линии I_6 (660°C), точка h_2 построена путем пересечения линий I_3 и I_6 . Исходные данные линии I_6 .



$$\Delta S_{933^\circ\text{K}}^{\text{I}_6} = 36,05 \text{ э. е.}, \Delta V_S^{\text{I}_6} = -4,1 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ (с } \beta\text{-кварцем)},$$

$$\Delta V_S^{\text{I}_6} = -5,2 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ (с } \alpha\text{-кварцем)}, \Delta G_{933^\circ\text{K}}^{\text{I}_6} = -12\,075 \text{ кал/моль}.$$

T — P равновесные данные — в табл. 7.

Для большей точности определим положение невариантной точки аналитически на основании обязательного равенства $\Delta G_{T,P}^{\text{I}_6} = \Delta G_{T,P}^{\text{I}_3}$. Здесь $\Delta G_{T,P}^{\text{I}_6} = \Delta G_{T,P=1}^{\text{I}_6} + \Delta V_S^{\text{I}_6}$, аналогично и $\Delta G_{T,P}^{\text{I}_3}$. Легко убедиться, что это равенство справедливо при $T = 740^\circ\text{C}$ (1013°K) и $P = 2600$ атм:

$$\begin{aligned} \Delta G_{1013^\circ\text{K}, 2600 \text{ атм}}^{\text{I}_6} &= G_{1013^\circ\text{K}, 1 \text{ атм}}^{\text{I}_6} + \Delta V_S^{\text{I}_6} P = \\ &= \Delta G_{1013^\circ\text{K}, 2600 \text{ атм}}^{\text{I}_3} = \Delta V_{1013^\circ\text{K}, 1 \text{ атм}}^{\text{I}_3} + \Delta V_S^{\text{I}_3} P = 15\,085 \text{ кал}. \end{aligned}$$

Соответственно $P_{H_2O} = 2600$ атм и $\Delta G_{1013^\circ\text{K}, 2600 \text{ атм}}^{H_2O} = 15\,085 \text{ кал/моль}$.

¹ Для оценки надежности полученных величин таким же путем по данным Вейла о значениях свободной энергии образования андалузита была рассчитана энтропия андалузита $S_{1073^\circ\text{K}}^{Анд} = 66,63$. Расчет энтропии с учетом $C_p = f(T)$ дает значение $S_{1073^\circ\text{K}}^{Анд} = 67,83$. Совпадение вполне удовлетворительное.

Таблица 7

РАВНОВЕСНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ T И P РАЗЛИЧНЫХ МОНОВАРИАНТНЫХ ЛИНИЙ
СИСТЕМЫ $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

Лин. диаг.	T°, C	$P, \text{ атм}$	Лин. диаг.	T°, C	$P, \text{ атм}$
$I_1: Kp + 2And = My$	675	1000	$I_6: Mc + K\phi = K_{плш} + And + H_2O$	660	1000
	644	1		386	1
	660	500		400	8
	700	1800		500	60
	739	3085		550	150
	(750)	(3440)		700	1700
$I_2: Mc = K_{плш} + Kp + H_2O$	675	1000	$I_4: 3 And = My + K\phi$	740	2600
	348	1		712	1
	400	7		723	1000
	500	46		733	2000
	600	300		746	3060
	700	1461		(750)	(3440)
	750	2730			
	800	4500			
$I_3: Mc + 2And = K_{плш} + My + H_2O$	675	1000	$I_5: Mc + 0,666 K\phi = K_{плш} + 0,333 My + H_2O$	740	2600
	700	1501		750	2850
	720	2000		760	3130
	740	2620			
	(750)	(2900)			
$I_7: П\phi = And + 3 K\phi + H_2O$	490	1000	$I_{10}: 2 Dc = Kp + H_2O$	370	1398
	300	7		390	2009
	330	15		400	3702
	380	50		420	5625
	420	132		450	9080
	450	262	$I_{11}: 1,5 Dc + 0,25 П\phi And + H_2O$	361	750
	480	713		205	1
	500	1320		250	8
	510	1733		300	33
	540	3230		350	273
	550	3740			
	560	4220			

Т а б л и ц а 7 (продолжение)

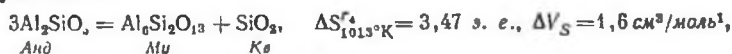
Линия	T°, C	$P, атм$	Линия	T°, C	$P, атм$
$I_{17}: \Pi\phi + 3 Kp = 4 \Lambda n\partial + H_2O$	370	1000	$I_{18}: K\lambda = Dc + 0,5 \Pi\phi + H_2O$	340	1000
	(200)	(2)		170	1
	(300)	51		200	6
	(350)	475		250	23
	361	750		300	60
	400	1764		320	118
	420	2395		350	2040
	445	3170		360	4595
	(450)	(3334)			
$I_{10}: 2 Dc = Kp + H_2O$	365	1000	$I_{10}: 1,5 Dc + 0,25 \Pi\phi = K\lambda + H_2O$	409	4470
	210	1		415	6105
	300	28		420	7575
	340	178		425	9000
	361	750			
$I_{19}: K\lambda + 2 K\phi = \Pi\phi + H_2O$	135	1	$I_{21}: \Lambda n\partial = C_{\text{шл}}$	520	4000
	160	5		550	3855
	200	30		600	3630
	210	48		650	3430
	215	444		700	3285
		9160		739	3085
	220	1832		746	3060
	225	6490		(750)	(3045)
		5070			
$I_{18}: K\lambda = \Lambda n\partial$	520	4000	$I_{24}: \Pi\phi = C_{\text{шл}} + 3 K\phi + H_2O$	551	3850
	445	3170		560	4347
	450	3230		570	4990
	480	3570			
	500	3780			
$I_{22}: K\lambda = C_{\text{шл}}$	520	4000	$I_{23}: \Pi\phi = K\lambda + 3 K\phi + H_2O$	570 580	4990 6912
	550	4590			
	600	5580			
	650	6560			
	700	7540			
$I_{19}: 3 Kp + \Pi\phi = 4 K\lambda + H_2O$	445	3170			
	440	3390			
	420	4120			
	408	4470			
	(390)	(5017)			

Таблица 7 (окончание)

Линия	T°, C	$P, атм$	Линия	T°, C	$P, атм$
$I_{23}: Kp + 2 C_{sil} = My$	739	3065	$I_{23}: Mc + Kc =$ $= K_{ши} + C_{sil} + H_2O$	765	3285
	750	3240		800	5030
	800	3940		850	7940
	850	4660		900	11 320
	900	5410			
$I_{23}: 3 C_{sil} = My + Kc$	746	3060	$I_{23}: Mc + 2 C_{sil} =$ $= K_{ши} + My$	765	3285
	750	3105		770	3430
	800	3750		777	3619
	850	4425			
	900	5120			

Примечание. Подчеркнуты исходные точки, от которых проводился расчет; в скобках — метастабильные $T-P$ координаты кривых; $T-P$ координаты метастабильных линий Анд — Кн и C_{sil} — Кн поставлены по экспериментальным данным Ньютона (Newton, 1966).

Исходя из значений неинвариантной точки $h_2 = My$, Анд, Кв, Кши, Mc , $T = 740^{\circ}C$ ($1013^{\circ}K$) и $P = 2600$ атм, рассчитаем моновариантную линию:

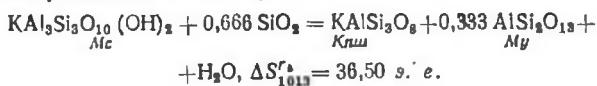


$$\Delta G_{1013^{\circ}K}^{\circ} = 88,10 \text{ кал/моль}.$$

Равновесные $T-P$ данные — в табл. 7.

Обратим внимание на следующее. В экспериментальной части мы указывали, что температура этой моновариантной реакции при $P = 1000 \text{ кг/см}^2 \approx 1000 \text{ атм}$ не ниже $710^{\circ}C$. Расчет показывает величину $T = 723^{\circ}C$ при 1000 атм , что, по-видимому, соответствует или очень близко к экспериментальной температуре равновесия и показывает достаточную достоверность использованных в расчете термодинамических данных, в том числе и по муллиту.

Моновариантная линия I_5 :

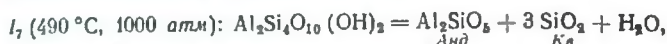


¹ В расчетах всех высокотемпературных реакций принята соответственно высокотемпературная форма кварца (α -кварц).

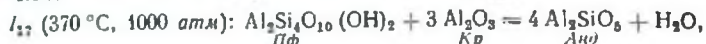
$$\Delta V_S^{\text{I}} = -4,7 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad \Delta G_{1013}^{\text{I}} = -14\,768 \text{ кал/моль}.$$

$T-P$ данные — в табл. 7.

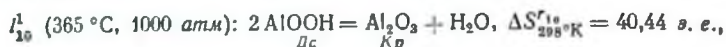
Рассчитаем теперь другие моновариантные кривые, по которым получены экспериментальные данные [эти кривые рассчитаны с использованием уравнения (8)]:



$$\Delta S_{300^\circ\text{K}}^{\text{I}} = 34,09 \text{ э. е.}, \quad \Delta V_S^{\text{I}} = -7,3 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad \Delta G_{743^\circ}^{\text{I}} = -9093 \text{ кал/моль}.$$

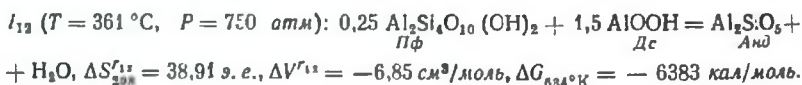


$$\Delta S_{370^\circ\text{K}}^{\text{I}} = 34,42 \text{ э. е.}, \quad \Delta V_S^{\text{I}} = 2,6 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad \Delta G_{643^\circ\text{K}} = -6942 \text{ кал/моль}.$$



$$\Delta V_S^{\text{I}} = -10 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad \Delta G_{638^\circ\text{K}} = -6519 \text{ кал/моль}.$$

Пересечение моновариантных линий l_{17} и l_{10} образует сингулярную инвариантную точку $h_S = Kp + Дс + Анд + Пф (+ Мс)$. Координаты точки $T = 361^\circ\text{C}$, $P = 750 \text{ атм}$. Как мы уже отмечали, с этой точкой совпадает сингулярная метастабильная точка $Kp + Дс + Анд + Пф (+ Кпш)$ с индифферентным калневым полевым шпатом. Кроме моновариантных линий l_{17} и l_{10} (сингулярная линия), через h_S проходит направленная в область низких температур и давлений линия l_{12} :

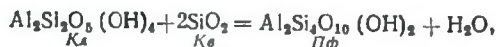


Следующая реакция дегидратации отвечает моновариантной линии

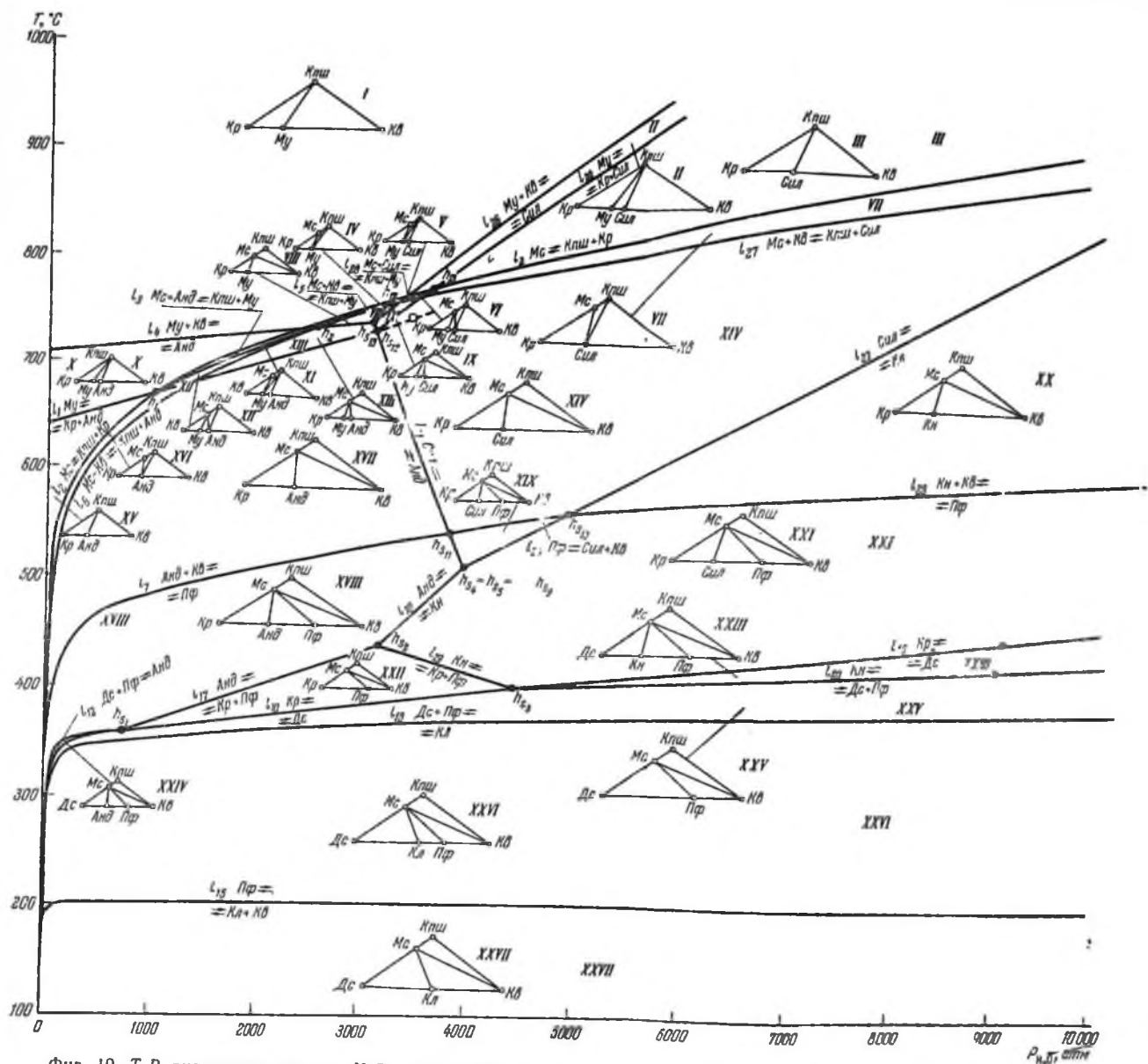


$$\Delta G_{628^\circ\text{K}}^{\text{I}} = -6133 \text{ кал/моль}.$$

В задачу нашей экспериментальной работы не входило изучение интервала температур ниже 290°C . Поэтому нам представлялось интересным оценить нижний предел ($T-P$) устойчивости пирофиллита расчетным путем. Образованию пирофиллита, очевидно, отвечает реакция l_{15} :



¹ Линия Kp -Дс рассчитана, исходя из точки равновесия (365°C , 1000 атм), определенной по экспериментальным данным Нейхауза и Хайде (Neuhaus, Heide, 1965).



Фиг. 19. T - P диаграмма системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ в диапазоне температур 200—900° C и давлений 1—10 000 атм.
Объяснения — в тексте

$T =$
Р.
рым
таны

$\Delta S'_2$
 I_2

$\Delta S'_1$
 I_{10}

П
ляри
Коор,
с это
Кр+,
левый
ляри
ких т
 $I_{12} (T$

$+ H_2O$

С
линии
 I_{13}

+

В :
чение
ставл;
чивост
лита,

Л
определ
Heide, 1

$$\Delta S^{\circ} = 39,91 \text{ э. е.}, \quad \Delta V_S^{\circ} = -17,26 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

При расчете реакции нами были использованы только те термодинамические данные, которые могли быть получены из обсуждаемой $T-P$ диаграммы. Это делалось с целью объективного определения места реакции l_{15} в рассматриваемом $T-P$ регионе относительно всех других реакций. При расчете использовались данные для реакции: l_{13} : $Kл = 0,5 \text{ Пф} + \text{Дс} + \text{H}_2\text{O}$; l_{10} : $2\text{Дс} = Kр + \text{H}_2\text{O}$; l_7 : $\text{Пф} = \text{Анд} + 3Kв + \text{H}_2\text{O}$, а также реакции образования пирофиллита из окислов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и андалузита из окислов $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{SiO}_5$.

Для последней реакции были взяты данные Вейла (Weill, 1966): $\Delta G_{300^\circ\text{C}}^{\text{Анд.ок}} = -1317 \text{ кал/моль}$.

Расчет проводился по следующей схеме:

$$\Delta G_{T,P}^{r_1} \equiv \Delta G_{T,P}^{r_1^0} + 0,5 \Delta G_{T,P}^{r_1^1} + 0,5 \Delta G_{T,P}^{\text{Пф.ок}},$$

$$\Delta G_{T,P}^{\text{Пф.к}} \equiv \Delta G_{T,P}^{\text{Пф}} - 4\Delta G_{T,P}^{K\theta} - \Delta G_{T,P}^{Kр} - 4\Delta G_{T,P}^{\text{H}_2\text{O}},$$

$$\Delta G_{T,P}^{\text{Анд.ок}} \equiv \Delta G_{T,P}^{\text{Анд}} - 4\Delta G_{T,P}^{Kр} - \Delta G_{T,P}^{K\theta},$$

$$\Delta G_{T,P}^{r_2} \equiv \Delta G_{T,P}^{\text{Анд}} + 3\Delta G_{T,P}^{K\theta} + \Delta G_{T,P}^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{T,P}^{\text{Пф}},$$

$$\Delta G_{T,P}^{\text{Анд.ок}} - \Delta G_{T,P}^{r_1} \equiv -\Delta G_{T,P}^{Kр} - 4\Delta G_{T,P}^{K\theta} - \Delta G_{T,P}^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G_{T,P}^{\text{Пф}} = \Delta G_{T,P}^{\text{Пф.ок}}.$$

При $T = 490^\circ\text{C}$ и $P = 1 \text{ атм}$ нами было ранее получено $\Delta G_{490^\circ\text{C}, 1 \text{ атм}} = -9093 \text{ кал/моль}$. По формуле (8) найдено $\Delta G_{25^\circ\text{C}, 1 \text{ атм}}^{r_1} = +7450 \text{ кал/моль}$ (с использованием данных Вейла, 1966). $\Delta G_{25^\circ\text{C}, 1 \text{ атм}}^{\text{Анд.ок}} = -1415 \text{ кал/моль}$. Отсюда $\Delta G_{25^\circ\text{C}, 1 \text{ атм}}^{\text{Пф.ок}} = -8865 \text{ кал/моль}$. Затем по формуле (8) при $T = 300^\circ\text{C}$ и $P = 1 \text{ атм}$ определено, что $\Delta G_{300^\circ\text{C}, 1 \text{ атм}}^{\text{Пф.ок}} = +521 \text{ кал/моль}$, а $\Delta G_{300^\circ\text{C}, 1 \text{ атм}}^{r_1^1} = -4509 \text{ кал/моль}$, $\Delta G_{300^\circ\text{C}, 1 \text{ атм}}^{r_1^0} = -3718 \text{ кал/моль}$ (последние две величины получили исходя из найденных экспериментально условий равновесия реакций l_{13} и l_{10}) отсюда: $\Delta G_{300^\circ\text{C}, 1 \text{ атм}}^{r_1} = -6107 \text{ кал/моль}$. Далее рассчитывали уже по общей схеме [по формуле (8)].

Равновесные $T-P$ координаты этой моновариантной линии так же, как и всех других, приведены в табл. 7.

Если нанести рассчитанные кривые на $T-P$ диаграмму (см. далее фиг. 19) и сопоставить эту диаграмму со схемой рассматриваемой системы (фиг. 18), то можно видеть, что на $T-P$ диаграмме не нашли отражение серия стабильных точек и линий: неинвариантные точки h_3 , $h_4 = h_5 = \dots = h_8$, h_9 , h_{10} , h_{11} , моновариантные линии l_8 , l_9 , l_{11} , l_{13} , l_{14} , l_{16} . Эти равновесия, как показано на схеме (фиг. 18), располагаются в области более низких давлений, нежели рассчитанные моновариантные равновесия.

Очевидно, рассматриваемые равновесия не имеют никакого практического значения, и мы оставим их без внимания (хотя теоретически в интервале давлений от 1 атм до 0 возможны все эти равновесия).

Дальнейший расчет и построение диаграммы в области более высоких давлений и температур связаны с проблемой полиморфных превращений $Анд \rightleftharpoons Сил \rightleftharpoons Кн$.

Эта проблема постоянно затрагивается экспериментальными и теоретическими исследованиями. В табл. 8 систематизированы главные данные по $T-P$ координатам тройной точки и моновариантных линий равновесия (большинство исследователей дает их в виде прямых линий, и приведенный в табл. 8 наклон позволит легко их построить).

Нетрудно видеть, как разноречивы сведения о $T-P$ полях устойчивости и линиях равновесия полиморфных разновидностей Al_2SiO_5 . Это объясняется известными объективными трудностями: очень малая энтропия реакции полиморфных переходов Al_2SiO_5 вызывает очень широкие поля перекрытия линий равновесных реакций. Вместе с тем из таблицы отчетливо видна тенденция «дрейфа» тройной точки в последних исследованиях в область меньших давлений.

При расчете $T-P$ диаграммы системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ мы приняли координаты точки по данным Ньютона (Newton, 1966). При этом мы руководствовались следующими соображениями. В соответствии с нашими экспериментальными данными тройная точка должна быть расположена выше по температуре нижней кривой равновесия андалузита [$l_{17}: Kp + Pf \rightleftharpoons Анд + (H_2O)$]. Эта кривая имеет достаточно крутой наклон, и поэтому тройная точка не может быть ниже $T=410^\circ$ при $P=2000$ атм, $T=430^\circ$ при $P=2500$ атм, $T=450^\circ$ при $P=3000$ атм, $T=470^\circ$ при $P=4000$ атм и т. д. Далее, тройная точка не может располагаться при весьма высоких давлениях, так как в этом случае оказалась бы стабильной точка $Kp, My, Анд, Kв$, координаты которой: $T=750^\circ C$, $P=3440$ атм, и, соответственно, стабильными равновесия $My \rightarrow Kв + Kp$; $Анд \rightarrow Kв + Kp$ и ассоциация $Kв + Kp$.

Единственной тройной точкой, координаты которой удовлетворяли бы рассмотренным условиям, оказалась тройная точка Ньютона (Newton, 1966), полученная им на основании экспериментального исследования моновариантных равновесий $Кн = Сил$ и $Кн = Анд$. Координаты этой точки $-T=520^\circ C$ и $P=4000$ атм — и приняты нами для неинвариантной точки $h_{S_4} = h_{S_5} = \dots = h_{S_7}$: $Анд, Сил, Кн$.

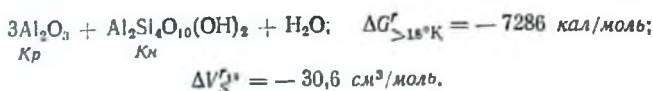
В соответствии с экспериментальными данными Ньютона приняты равновесные $T-P$ координаты линий l_{18} ($Кн, Анд$) и l_{22} ($Кн, Сил$) (см. табл. 7 и фиг. 19).

На пересечении рассчитанных выше линий l_{17} и l_{18} располагается сингулярная неинвариантная точка h_{S_2} , $Kp, Анд, Кн, Pf (+ Mc)$ с

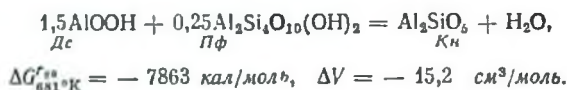
Таблица 8
T — P ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ Al_2SiO_5
(обзор исследований)

Исследователи (в хронологическом порядке)	Координаты тройной неинвариантной точки		Наклоны монвариантных линий			Примечания
	T°, C	P, атм	$SiAl = And$	$SiAl = Kfs$	$And = Kfs$	
Clark a. o., 1957	270	8125	—0,046	0,074— 0,109	0,094	Экспериментально определено только положение кривой $SiAl = Kfs$. При $T = 1000^\circ C$ $P = 17\ 983$ атм. При $T = 1300^\circ C$ $P = 20\ 726$ атм
Clark, 1961	—	—	—	0,077	—	Экспериментальные данные в интервале 1000—1500 °C и давлении 16 779—23 687 атм. Получено $P = 4,1+13,2 \cdot 10^{-2} T^\circ C$
Skinner a. o., 1961	—	—	—0,057	0,048	0,079	Наклоны линий рассчитаны при 25° C
Хитаров и др., 1963	390	9000	—0,047	0,076	—	Экспериментальные данные от $P = 16\ 000$ атм и ниже и при $T = 400—875^\circ C$
Bell, 1963	300	7896	—0,064	0,081	0,101	Экспериментальные данные в интервале $T = 175—750^\circ C$ и $P = 1480—13\ 522$ атм
Althaus, 1966	—	—	—0,006	—	—	Экспериментальные данные при $T = 590^\circ C$, $P = 6909$ атм; $T = 620^\circ C$, $P = 1974$ атм
Weil, 1966	410	2369	От —0,074 до —0,240	0,056	0,087	Расчетные данные в интервале $T \approx 200—1500^\circ C$ и $P \approx 0—20\ 000$ атм
Holm, Kleppa, 1966	432	5823	От —0,094 до —0,209	0,052	0,078	Расчетные данные от $P \approx 21\ 000$ атм и ниже и $T \approx 1230^\circ C$ и ниже
Newton, 1966	—	—	—	0,057	—	Наклоны линий рассчитали в интервале $T = 470—1600^\circ C$ и $P \approx 3290—23\ 250$ атм, используя экспериментальную точку перехода $T = 750^\circ C$ и $P = 7994$ атм
Newton, 1966	520	4000	—0,117	0,059	0,095	Экспериментально определены положения линий $And = Kfs$
Matsushima a. o., 1967	—	—	—	0,046	—	Экспериментальные данные при $T = 500^\circ C$, $P = 2467$ атм; $T = 1000^\circ C$, $P = 13\ 324$ атм
Althaus, 1967	595	6415	—0,013	0,0287	0,158	Экспериментальные данные в интервале $T = 400—750^\circ C$ и $P = 500—10\ 650$ атм

координатами $T = 445^\circ$, $P = 3170$ атм. В точке h_{S_1} начинается стабильная часть еще одной моновариантной линии l_{19} ($T = 445^\circ$ C, $P = 3170$ атм):



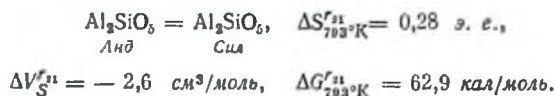
Характерно, что эта линия имеет отрицательный наклон на $T-P$ диаграмме, что приводит, естественно, к пересечению ее с линией l_{10} с образованием невариантной точки h_{S_2} : Kp , Dc , Kn , $Пф$ (+ Mc) с координатами $T = 408^\circ$, $P = 4470$ атм. В этой точке равновесие $Kp + Пф = Kn + (H_2O)$ сменяется равновесием l_{20} ($T = 408^\circ$ C, $P = 3170$ атм):



Это равновесие практически почти не зависит от давления (см. табл. 7).

Линия $Анд = Сил$ ($h_{S_4} = \dots = h_{S_5}$) не исследовалась специально Ньютоном. Он нанес ее на диаграмму, основываясь на данных работы Эванса по изучению инверсии равновесия $Mc + Kв \rightleftharpoons Knш + Анд$ в равновесия $Mc + Kв \rightleftharpoons Knш + Сил$ (см. ниже).

Сопоставление кривой $Анд = Сил$ Ньютона с расчетной кривой, вычисленной, исходя из последних термодинамических данных по полиморфным минералам Al_2SiO_5 , полученных Панкратцем и Келли (Pankratz, Kelley, 1964), показывает очень существенные расхождения. Мы сочли целесообразным остановиться на расчетной кривой $Анд = Сил$ (l_{21}): $T = 520^\circ$ C, $P = 4000$ атм):



Расчетные данные приведены в табл. 7. Поскольку линия имеет крутой отрицательный наклон к оси P , нами, естественно, учтено изменение ΔS реакции с T , и линия несколько увеличивает свою крутизну с увеличением температуры.

Пересечение моновариантной линии l_{21} ($Анд = Сил$) с рассчитанными выше моновариантными линиями l_7 , l_1 и l_3 приводит к появлению новых невариантных и моновариантных равновесий с силиманитом.

На пересечении l_{21} с l_7 — стабильная сингулярная точка $h_{S_{11}}$ [$Анд$, $Сил$, $Пф$, $Кв$ (+ Mc) с координатами $T = 551^\circ$ C, $P = 3850$ атм].

Моновариантная линия l_{21} начинается в этой точке:



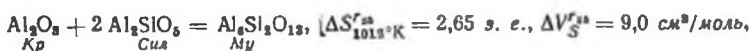
$$\Delta G_{834^\circ\text{К}}^{r,ss} = -11263 \text{ кал/моль}, \quad \Delta V_S^{r,ss} = -9,9 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

На пересечении этой моновариантной линии с l_{22} располагается сингулярная неинвариантная точка $h_{5,1}[\text{Сил}, \text{Кн}, \text{Пф}, \text{Кв}(+\text{Мс})]$ с координатами $T = 570^\circ\text{С}$, $P = 4990 \text{ атм}$. Из нее выходит моновариантная линия l_{23} :

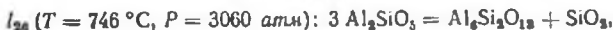


$$\Delta G_{833^\circ\text{К}}^{r,ss} = -11314 \text{ кал/моль}, \quad \Delta V_S^{r,ss} = -15,6 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Рассмотрим минеральные равновесия с силлиманитом в самой высокотемпературной части диаграммы. Пересечение линии l_{21} ($\text{Анд} = \text{Сил}$) с линиями l_1 ($\text{Кр} + \text{Анд} = \text{Му}$) и l_4 ($\text{Анд} = \text{Му} + \text{Кв}$) приводит к появлению сингулярных неинвариантных точек: $h_{5,1}[\text{Кр}, \text{Му}, \text{Анд}, \text{Сил}(+\text{Мс})]$ с координатами $T = 739^\circ\text{С}$, $P = 3085 \text{ атм}$ и $h_{5,1}[\text{Му}, \text{Анд}, \text{Сил}, \text{Кв}(+\text{Мс})]$ с координатами $T = 746^\circ\text{С}$, $P = 3060 \text{ атм}$ — и линий моновариантных равновесий муллита (+Кв или Кр) с силлиманитом (l_{25} : $T = 739^\circ\text{С}$, $P = 3085 \text{ атм}$):



$$\Delta G_{1019^\circ\text{К}}^{r,ss} = 672 \text{ кал/моль}.$$



$$\Delta S_{1019^\circ\text{К}}^{r,ss} = 2,76 \text{ э. е.}, \quad \Delta V_S^{r,ss} = 9,4 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad \Delta G_{1019^\circ\text{К}}^{r,ss} = 696 \text{ кал/моль}.$$

В свою очередь пересечение линий равновесий муллита и силлиманита (l_{26} и l_{25}) с линиями равновесия мусковита (l_5 и l_2) дает еще две неинвариантные точки но уже не сингулярные: $h_{12} = \text{Му}, \text{Сил}, \text{Кв}, \text{Кпш}, \text{Мс}$ с координатами $T = 765^\circ\text{С}$ и $P = 3285 \text{ атм}$ и $h_{13} = \text{Кр}, \text{Му}, \text{Сил}, \text{Кпш}, \text{Мс}$ с координатами $T = 777^\circ\text{С}$ и $P = 3615 \text{ атм}$ и две моновариантные линии: l_{27} и l_{28} .



$$\Delta G_{1039^\circ\text{К}}^{r,ss} = -15659 \text{ кал/моль}.$$



$$\Delta G_{1039^\circ\text{К}}^{r,ss} = -16453 \text{ кал/моль}.$$

Равновесные значения T и P , как и прежде, показаны в табл. 7. Отметим, что проведенные расчеты и построения дают вполне удовлетворительную сходимость: линия l_{28} , вычисленная независимо для контроля из неинвариантной точки h_{13} ($T=777^\circ\text{C}$, $P=3615$ атм), практически точно совпала с первоначальным расчетом.

В соответствии с приведенными расчетами и построена общая $T-P$ диаграмма системы.

Обсуждение $T-P$ диаграммы. Некоторые петрологические выводы

Предлагаемая общая $T-P$ диаграмма системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ приведена на фиг. 19. Кроме рассмотренных выше неинвариантных и моновариантных равновесий, каждое дивариантное поле охарактеризовано дополнительно треугольной диаграммой дивариантных фазовых равновесий, которые тождественны обычным диаграммам состав — парагенезис и построены так же, как и показанные выше. Дивариантные поля и соответствующие им диаграммы помечены римскими цифрами.

Предлагаемой $T-P$ диаграммой впервые делается попытка представить общую $T-P$ характеристику всех стабильных минеральных равновесий системы в диапазоне $T=200-900^\circ\text{C}$ при $P_{\text{общ}}=P_{\text{H}_2\text{O}}\equiv 1-1000$ атм, исключая появление жидкой фазы — расплава, возможного в высокотемпературной части диаграммы.

Отметим некоторые общие особенности диаграммы. На диаграмме четко выделяются поля стабильности главных безводных и водных силикатов алюминия: муллита, андалузита, силлиманита, кианита, пирофиллита и каолинита. Для андалузита и пирофиллита устанавливаются и верхняя и нижняя температурные границы. Четко устанавливаются различия в $T-P$ условиях реакций с избытками кварца и корунда. Для мусковитовых реакций $\text{Ms}+\text{Kv}\rightarrow\text{Kpsi}+\text{Анд}$ (или Сил , или Му) и $\text{Ms}\rightarrow\text{Kpsi}+\text{Кр}$, для муллита и андалузита $\text{Кр}+\text{Анд}\rightarrow\text{Му}$ и $\text{Ан}\rightarrow\text{Му}+\text{Кв}$ (и, соответственно, $\text{Кр}+\text{Сил}\rightarrow\text{Му}$, $\text{Сил}\rightarrow\text{Му}+\text{Кв}$). Характерно в связи с этим достаточно обширное поле равновесия $\text{Му}+\text{Анд}$, расширяющееся в область малых давлений.

Можно достаточно определенно утверждать, что ассоциация корунд+кварц метастабильна в охарактеризованном диаграммой диапазоне T и P . Мы уже отмечали, что поле $\text{Кв}+\text{Кр}$ могло бы располагаться только между полями Анд и Сил (в случае расположения тройной точки Al_2SiO_5 в области весьма высоких давлений), что противоречит последним экспериментальным данным (Weill, 1966; Newton, 1966).

Сопоставим теперь данные $T-P$ диаграммы с отдельными равновесиями, экспериментально изученными различными исследователями.

Как мы отмечали выше, изучались различные реакции дегидратации мусковита: $Ms \rightarrow Kпш + Kp + (H_2O)$ (Yoder, Eugster, 1955; Evans, 1965; Crowley, Roy, 1964; Velde, 1963, 1966), $Ms + Kв \rightarrow Kпш + Анд + H_2O$ (Evans, 1965) и $Ms + Kв \rightarrow Kпш + Кн + (H_2O)$ (Evans, 1965), $Ms + Kв \rightarrow Kпш + Сил + (H_2O)$ (Yoder, Eugster, 1955; Evans, 1965; Burhan, Shade, 1966), $Ms + Kв \rightarrow Kпш + Му + (H_2O)$ (Segnit, Kennedy, 1961), — в различных диапазонах давлений (от 500 до 8000 атм). Как можно видеть из $T-P$ диаграммы, только равновесие $Ms \rightleftharpoons Kпш + Kp + (H_2O)$ стабильно во всем интервале давлений. Наша кривая (l_2) ближе всего располагается к экспериментальной кривой Иодера и Эйгстера, которая проходит параллельно нашей кривой, но ниже на 10° .

Равновесия кварца и мусковита с калиевым полевым шпатом и одним из силикатов алюминия в соответствии с $T-P$ диаграммой не могут быть стабильны во всем интервале давлений. Экспериментальные данные по этим реакциям были противоречивыми: для одних и тех же T и P различные исследователи приводили разные схемы реакции. Прозорливее всех в этом отношении оказался Эванс (Evans, 1965) в своем выводе о том, что реакция $Ms + Kв \rightarrow Kпш + Анд + H_2O$ стабильна до $P = 2500$ бар, а при больших давлениях стабильно равновесие $Ms + Kв \rightarrow Kпш + Сил + H_2O$ (реакция $Ms + Kв \rightarrow Kпш + Кн + H_2O$, по Эвансу, метастабильна). Однако данные Эванса исключают возможность реакции $Ms + Kв \rightarrow Kпш + Му$, изученной Сегнитом и Кеннеди (Segnit, Kennedy, 1961). Эванс (Evans, 1965), отмечая это противоречие, считает реакцию $Ms + Kв \rightleftharpoons Kпш + Му$ метастабильной.

В соответствии с предложенной $T-P$ диаграммой равновесие l_6 [$Ms + Kв \rightleftharpoons Kпш + Анд + (H_2O)$] стабильно до $P = 2600$ атм ($T = 740^\circ C$); далее в интервале давлений от 2600 ($T = 740^\circ C$) до 3285 атм ($T = 765^\circ C$) устойчиво равновесие l_5 : $Ms + Kв \rightleftharpoons Kпш + Му + H_2O$. Выше 3285 атм должно быть стабильно равновесие l_{27} : $Ms + Kв \rightleftharpoons Kпш + Сил + H_2O$ (до тех температур и давлений, где равновесие l_5 или l_{27} перекрывается полем плавления в данной системе).

Отметим неожиданное совпадение наших данных и Эванса по верхнему (по давлению) пределу стабильности равновесия l_6 : 2600 атм и 2500 бар соответственно; но Эванс дает существенно более низкие температуры равновесия (на $120-150^\circ$), сильно отличающиеся от данных других исследователей и наших.

Это связано с различиями в исходных материалах и методике установления равновесия.

В соответствии с $T-P$ диаграммой равновесие l_5 , изучавшееся Сегнитом и Кеннеди (Segnit, Kennedy, 1967), может быть стабильно в небольшом интервале сравнительно высоких температур и давлений.

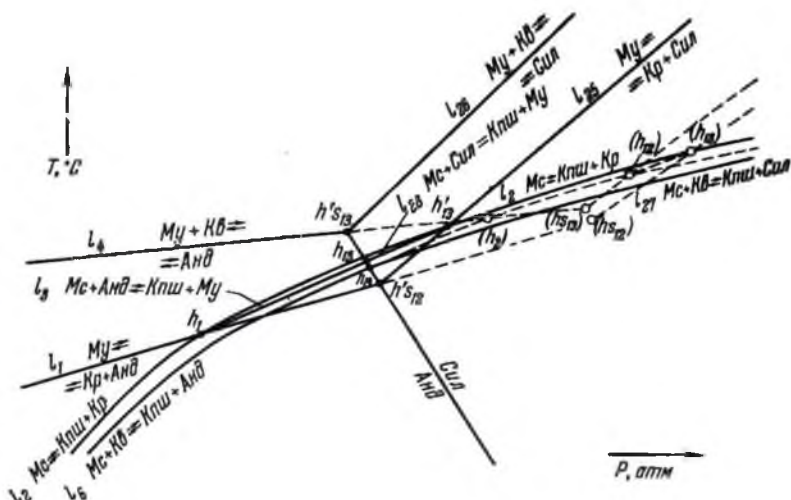
Вопрос о зависимости от давления трех рассмотренных (l_6 , l_5 и l_{27}) реакций разложения мусковита (с кварцем) тесно связан с положением в системе тройной точки Al_2SiO_5 ($h_{S_1} = \dots = h_{S_2}$) и линии l_{21} ($Анд - Сил$). Нетрудно представить (см. фиг. 19), что в случае более пологого наклона линии l_{21} или в случае расположения тройной точки ($h_{S_1} = \dots = h_{S_2}$) в области меньших давлений линия l_{21} пересечет линии l_4 , l_3 , l_6 и l_1 левее точки h_2 (см. схему фиг. 18), исключая тем самым стабильность точки h_2 и равновесия l_5 . Собственно точка Эванса — $P \approx 2500$ бар и $T \approx 530^\circ C$ — смены модификации Al_2SiO_5 в реакции разложения мусковита и кварца послужили Ньюто-ну (Newton, 1966) основанием для проведения линии $Анд = Сил$.

На фиг. 20 представлена схема этого варианта высокотемпературной части $T-P$ диаграммы системы. Вместо точек h_2 и h_{12} здесь стабильны точки h_{14} ($Анд, Сил, Кв, Кпш, Мс$) и h_{15} ($Кр, Анд, Сил, Кпш, Мс$, метастабильно равновесие l_5 , расширено поле $Сил$ за счет полей $Му$ и $Анд$). Этот вариант диаграммы вполне правомочен с топологических позиций; и дальнейшие исследования покажут, какой из предложенных вариантов отвечает действительности. Заметим попутно, что изучение полей стабильности равновесий l_2 , l_5 , l_{27} , имеющих существенную ΔS реакции, несомненно, — один из перспективных путей выявления положения линии $Анд = Сил$.

Мы остановились на первом варианте (фиг. 19), основываясь на последних термохимических данных андалузита и силлиманита (Panikratz, Kelley, 1964), в соответствии с которыми рассчитана и проведена нами линия $Анд = Сил$. В настоящее время, оценивая всю совокупность данных, первый вариант диаграммы (фиг. 19) представляем пока более аргументированным.

Кроме рассмотренных равновесий, диаграмма выявляет и такие равновесия с мусковитом: l_3 [$Мс + Анд \rightleftharpoons Кпш + Му + (H_2O)$], l_{28} [$Мс + Сил \rightleftharpoons Кпш + Му + (H_2O)$]. Однако они столь незначительно по температуре отличаются от главных равновесий, что экспериментально обнаружить их очень сложно.

Верхняя температурная граница пиррофиллита экспериментально исследовалась как реакция: $Пф \rightleftharpoons Му + Кв + (H_2O)$ (Roy, Osborn, 1954; Kennedy, 1955; Sand, Roy, Osborn, 1957; Carr, Fyfe, 1960; Carr, 1962); $Пф \rightleftharpoons Анд$ ($x-Анд$, $As(H)-II$) + $Кв + (H_2O)$ (Winkler, 1965; Carr, 1962; Aramaki, Roy, 1963; Althaus, 1966); $Пф \rightarrow Сил + Кв + H_2O$ (Matsushima, Kennedy a. o., 1967) и $Пф \rightarrow Кн + Кв + H_2O$ (Matsushima, Kennedy a. o., 1967).



Первая реакция (с образованием муллита), несомненно, является метастабильной. Остальные реакции стабильны; причем соответственно полю стабильности полиморфной разновидности Al_2SiO_5 будут возникать андалузит, силлиманит или киннит. Интересно отметить, что равновесие I_{23} [$\text{Pf} \rightleftharpoons \text{Kн} + \text{Кв} + (\text{H}_2\text{O})$] экспериментально изучали Матсусима, Кеннеди и другие геологи (Matsushima, Kennedy и др., 1967), начиная с давлений, больших 6,5—7 кбар. При более низких давлениях намечается разложение пиррофиллита на силлиманит и кварц. Это согласуется с полученными нами расчетом значениями давлений точки $h_{S_{10}}$ (~5900 атм), хотя приводимая Матсусима и др. кривая располагается при несколько меньших температурах (на 40—50° ниже наших кривых).

Различные исследователи дают существенно разнящиеся $T-P$ значения равновесия I_7 : $P\phi = And + Kfs + (H_2O)$ (см. табл. 1). Наши экспериментальные данные и кривая практически совпадают с результатами последних исследований (Winkler, 1965; Althaus, 1966, 1967; Matsushima a. o., 1967).

Отметим, наконец, что рассчитанная нами кривая нижней температурной границы устойчивости пиррофиллита проходит при существенно более низких температурах, чем экспериментальная кривая Алтхауса (Althaus, 1966; см. табл. 1).

Предложенная $T-P$ диаграмма системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ дает возможность наметить схему главных минеральных фаций алюмосиликатных пород.

Можно выделить следующие фации и субфации (римские цифры в скобках соответствуют полям $T-P$ диаграммы, фиг. 19):

- А. Муллитовая фация (I, IV, VIII):
 - АА — собственно муллитовая субфация (I),
 - (АБ) — мусковит-муллитовая субфация (IV, VIII).
- Б. Муллит-андалузитовая фация (X—XIII):
 - БА — муллит-андалузитовая субфация (X),
 - (ББ) — мусковит-муллит-андалузитовая субфация (XI—XIII).
- В. Муллит-силлиманитовая фация (II, V, VI, IX):
 - ВА — муллит-силлиманитовая субфация (II),
 - (ВБ) — мусковит-муллит-силлиманитовая субфация (V, VI, IX).
- Г. Силлиманитовая фация (III).
- Д. Мусковит-силлиманитовая фация (VII, XIV, XIX):
 - ДА — мусковит-силлиманит-корундовая субфация (VII),
 - ДБ — мусковит-силлиманит-кварцевая субфация (XIV),
 - (ДВ) — пиррофиллит-мусковит-силлиманитовая субфация (XIX).
- Е. Ксаниитовая фация (XX, XXI, XXIII):
 - ЕА — мусковит-ксаниитовая субфация (XX),
 - ЕБ — пиррофиллит-мусковит-ксаниитовая субфация (XXI),
 - ЕВ — диаспор-пиррофиллит-ксаниитовая субфация (XXIII).
- Ж. Андалузитовая фация (XV—XVIII, XXIV):
 - ЖА — собственно андалузитовая субфация (XV),
 - ЖБ — мусковит-андалузитовая субфация (XVI и XVII),
 - ЖВ — пиррофиллит-андалузитовая субфация (XVIII),
 - ЖД — диаспор-пиррофиллит-андалузитовая субфация (XXIV).
- З. Пиррофиллитовая фация (XXII, XXV):
 - ЗА — корунд-пиррофиллитовая субфация (XXII),
 - ЗБ — диаспор-пиррофиллитовая субфация (XXV).
- И. Каолинит-пиррофиллитовая фация (XXVI).
- К. Каолинитовая фация (XXVII).

$T-P$ диаграмма (фиг. 19) дает возможность охарактеризовать условия существования каждой из выделенных фаций и субфаций относительно температуры и давления. Но приложение этих характеристик к истолкованию природных парагенезисов всегда должно учитывать принципиальные отличия и особенности природных систем.

¹ В скобках показаны фации, маловероятные в природных условиях (объяснение см. далее в тексте).

Природные минеральные системы, как известно, относятся к существенно более сложным системам, чем экспериментальные. Эта сложность прежде всего проистекает вследствие более сложного состава минералов, наличия в них различных изоморфных примесей, которые, естественно, определенным образом влияют на поля устойчивости минералов. Усложнение природных минеральных равновесий и изменение полей устойчивости природных парагенезисов связано также с тем, что реакции минералообразования протекают при участии сложных по составу водных растворов. Наконец, очень важно, что природные минеральные системы существуют в условиях, когда давление на твердую фазу существенно отличается (всегда больше) от давления на водный раствор или флюид. Различие давлений на твердую фазу и флюид сказывается прежде всего на реакциях дегидратации, приводя к существенному понижению температур дегидратации в природных условиях по сравнению с теми экспериментальными данными, где $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$.

Попытка количественного учета отмеченных усложнений природных систем и соответствующая корректировка полученной $T-P$ диаграммы выходят за рамки настоящей работы и будет сделана нами особо. Но уже сейчас можно предполагать главные ожидаемые изменения.

Понижение (по температуре) кривых устойчивости мусковита (I_2 , I_6 , I_{27} и др.) приведет к исчезновению ассоциаций $My + Ms$ и, соответственно, субфаций АБ, ББ, ВБ (эти субфации обозначены в скобках) и расширению вниз по температуре полей собственно андалузитовой субфации и силлиманитовой (без мусковита) фации. Возможно появление ассоциации кшанита и калневого полевого шпата (без мусковита).

Понижение температуры дегидратации пирофиллита приведет к исчезновению ассоциации пирофиллита и силлиманита и субфации ДВ (тоже обозначена в скобках). Наконец, обнаружится общее понижение температурных границ всех фаций, ограниченных реакциями дегидратации.

Нетрудно видеть, что эти изменения вызовут частичное изменение $T-P$ диаграммы, изменение $T-P$ координат отдельных равновесий; но общее принципиальное строение диаграммы сохранится.

Если сопоставить выделенные фации с обычными, эмпирическими, метаморфическими фациями (Тернер, Файф, Ферхуген, 1962; Winkler, 1965, и др.), то нетрудно видеть, что муллитовая и муллит-андалузитовая фации соответствуют санидинитовой метаморфической фации, а силлиманитовая фация — гранулитовой метаморфической фации. Мусковит-силлиманитовая и мусковит-кшанитовая фации охватывают все разновидности амфиболитовой фации. Андалузитовая фация соответству-

ет метаморфическим фациям пироксеновых и роговообманковых роговиков и т. д. Однако более подробную и точную характеристику $T-P$ условий метаморфических фаций с позиции $T-P$ диаграммы уместно будет сделать в дальнейшем, после составления петрологической схемы диаграммы, учитывающей отмеченные выше особенности природных систем.

ЛИТЕРАТУРА

- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мchedлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов.— Изд-во лит. по строительству, 1965.
- Бобров Б. С., Горбатый Ю. Е., Эпельбаум М. Б. Рентгенографические исследования изменений фазового состава вермикулита при нагревании.— В сб. «Вермикулит». Стройиздат, 1965.
- Доливо-Добровольский В. В. Термодинамический расчет реакций метаморфизма с учетом воды и уголекислоты.— В сб. «Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР». Изд-во «Наука», 1965.
- Краткий справочник физико-химических величин.— Изд-во «Химия», 1965.
- Кузнецов С. И. Производство глинозема.— Металлургиздат, 1956.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основа теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Изд-во «Мир», 1965.
- Сыромятников Ф. В., Иванов И. П., Макарова А. П. Новая конструкция этаклава и ее возможности по экспериментированию в условиях закрытой и открытой систем при температуре до $800-1000^{\circ}\text{C}$ и давлений до $1000-1200\text{ кг/см}^2$.
- Торопов Н. А., Барзакровский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем, вып. 1. Изд-во «Наука», 1965.
- Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. ИЛ, 1962.
- Фонарев В. И. Термодинамические константы пирофиллита.— Геохимия, 1967, № 12.
- Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963.
- Хитаров Н. И., Пугин В. А., Джао Бин, Слуцкий А. Б. Соотношения между андалузитом, кинантитом и sillimanитом в условиях умеренных температур и давлений.— Геохимия, 1963, № 3.
- Althaus E. Die Bildung von Pyrophyllit und Andalusit zwischen 2000 und 7000 Bar H_2O -Druck.— Naturwiss., 1966, 53, № 4.
- Althaus E. Die Phasengrenze Andalusit/Sillimanit.— Naturwiss., 1966, 53, № 5.
- Althaus E. The Triple Point Andalusite-Sillimanite-Kyanite. An Experimental and Petrologic Study.— Contr. min. and Petrol., 1967, 16, № 1.
- Aramaki S. A., Roy R. A. A new polymorph of Al_2SiO_5 and further studies in the system $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.— Amer. Min., 1963, 48, № 11-12.
- Bell P. M. Aluminum silicate system: experimental determination of the triple point.— Science, 1963, 139, № 3559.
- Brindley G. W., Gillerly F. H. X-ray identification of chlorite species.— Amer. Min., 1956, 41.
- Brydon J. E., Clark J. S., Osborn V. Dioctahedral chlorite.— Canad. Min., 1961, 6, № 5.
- Burnham C. W., Shade J. W. Hydrolysis equilibria in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (Abstract).— Geol. Soc. Amer., Program 1966. Annual Meetings, 1966.
- Carr R. M. Synthesis fields of some aluminium silicates — Further studies.— Geoch. Cosmohim. Acta, 1963, 27, № 2.

- Carr R. M., Fyfe W. S. Synthesis fields of some aluminium silicates.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1960, 21.
- Clark S. P., jr. A redetermination of equilibrium relations between kyanite and sillimanite.— *Amer. J. Sci.*, 1961, 259, № 9.
- Clark S. R., jr. Experimental determination of kyanite-sillimanite equilibrium relations of high temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1957, 255, № 9.
- Crowley M. S., Roy R. A. Crystalline solubility in muscovite and phlogopite groups.— *Amer. Min.*, 1964, 49, № 3—4.
- Ervin G., Osborn E. F. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$.— *J. Geol.*, 1951, 59, № 4.
- Evans B. W. Application of reaction-rate method to the breakdown equilibria of muscovite plus quartz.— *Amer. J. Sci.*, 1965, 263, № 8.
- Fyfe W. S., Godwin L. H. Further studies on the approach to equilibrium in the simple hydrate systems. $\text{MgO—H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$.— *Amer. J. Sci.*, 1962, 260.
- Fyfe W. S., Hollander M. A. Equilibrium dehydration of diaspore at low temperatures.— *Amer. J. Sci.*, 1964, 262, № 6.
- Gruner I. W. Hydrothermal alteration of feldspars in acid solutions between 300°C and 400°C.— *Econ. Geol.*, 1944, 39.
- Hamilton D. L., Mackenzi W. S. Nepheline solid solution in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2$.— *J. Petrol.*, 1960, 1, № 1.
- Hemley J. J. Some mineralogical equilibria in the system $\text{K}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$.— *Amer. J. Sci.*, 1959, 257.
- Holm J. L., Kleppa O. J. The thermodynamic properties of the aluminium silicates.— *Amer. Min.*, 1966, 51, № 11—12, 1966.
- Holser W. T., Kennedy G. C. Properties of water. Part IV. Pressure-volume-temperature-relations of water in the range 100-1400 bars.— *Amer. J. Sci.*, 1958, 256, № 10.
- Holser W. T., Kennedy G. C. Properties of water. Part V. Pressure-volume-temperature-relations of water in the range 400-1000°C and 100-1400 bars.— *Amer. J. Sci.*, 1959, 257, № 1.
- Kelley K. K. High temperature heat-content, heat capacity and entropy data for inorganic compounds.— *U. S. Bur. Mines, Bull.*, 1949.
- Kelley K. K., King E. G. Contributions to the data on theoretical metallurgy XIV. Entropies of the elements and inorganic compounds.— *U. S. Bur. Miner. Bull.*, 1961.
- Kennedy G. C. Pyrophyllite-sillimanite-mullite equilibrium relations to 20000 bars and 800°C (Abstract).— *Geol. Soc. Amer.*, 1955, 66, № 12, part 2.
- Kennedy G. C. Properties of water. Part I. Pressure-volume-temperature-relations in the steam to 1000°C and 100 bars pressure.— *Amer. J. Sci.*, 1957, 255, № 10.
- Kennedy G. C. Phase relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ at high pressures and temperatures.— *Amer. J. Sci.*, 1959, 257.
- King E. G., Weller W. W. Low-temperature heat capacities and entropies at 298, 15° K of diaspore, kaolinite, dickite and halloysite.— *Bur. Mines Rept. Invest. U. S. Dept. Interior*, 1961, № 5810.
- Matsumura S., Kennedy G. C., Akella J., Haygarth J. A study of equilibrium relations in the systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$.— *Amer. J. Sci.*, 1967, 265, № 1.
- Muller G. Zur Kenntnis di-oktaedrischer Vierschicht-Phyllosilikate (Sudoit-Reihe der Sudoit chlorit-Gruppe).— *Internat. Clay. Conf., Stockholm*, 1963, 1.
- Neuhaas A., Heide H. Hydrothermaluntersuchungen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ (1) Zustandsgrenzen und Stabilitätsverhältnisse von Bohmit, Diaspor und Korund im Druckbereich >50 bar.— *Ber. Dtsch. keram. Ges.*, 1965, 42, № 5.
- Newton R. C. Kyanite-sillimanite equilibrium at 750°C.— *Science*, 1966, 151, № 3715.
- Newton R. C. Kyanite-andalusite equilibrium from 700°C to 800°C.— *Science*, 1966, 153, № 3732.

- Pankratz L. B.* High-temperature heat contents and entropies of muscovite and dehydrated muscovite.—Bur. Mines, Rept. Invest. U. S. Dept. Interior, 1964, № 6371.
- Pankratz L. B., Kelly K. K.* High-temperature heat contents and entropies of andalusite, kyanite and sillimanite.—Bur. Mines, Rept. Invest. U. S. Dept. Interior, 1964, № 6370.
- Pankratz L. B., Weller W. W., Kelley K. K.* Low-temperature heat capacity and high-temperature heat-content of mullite.—Bur. Mines, Rept. Invest. U. S. Dept. Interior, 1963, № 6287.
- Pistorius C. W., Sharp W. E.* Properties of water. Part VI. Entropy and Gibbs free energy of water in the range 10–10 000°C and 1–250 000 bars.—Amer. J. Sci., 1960, 258.
- Powder diffraction file. American society for testing and materials, 1963.
- Roy D. M.* Hydrothermal synthesis of andalusite.—Amer. Min., 1954, 39.
- Roy R. A.* Aids in hydrothermal experimentation: II. Methods of making mixtures for both «dry» and «wet» phase equilibrium studies.—J. Amer. Cer. Soc., 1956, 39, № 4.
- Roy R. A., Osborn E. F.* Studies in the system alumina-silica-water. Problems of clay and laterite genesis.—Symposium Ann. Meet. Amer. Inst. Min. Metall. Engineers, 1952.
- Roy R. A., Osborn E. F.* The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$.—Amer. Min., 1954, 39.
- Sand C. B., Roy R. A., Osborn E. F.* Stability relations of some minerals in the $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ system.—Econ. Geol., 1957, 52.
- Segnit R. E., Kennedy G. C.* Reactions and melting relations in the system muscovite-quartz at high pressures.—Amer. J. Sci., 1961, 259, № 4.
- Skinner B. I., Clark S. P., Appleman D. E.* Molar volumes and thermal expansions of andalusite, kyanite and sillimanite.—Amer. J. Sci., 1961, 259, № 9.
- Sudo T., Sato M.* Dioctahedral chlorite.—Internat. Clay Conf., 1966, 1.
- Velde B.* Upper stability of muscovite.—Ann. Rept. Carn. Inst. Year Book, 1963.
- Velde B.* Experimental determination of muscovite polymorph stabilities.—Amer. Min., 1965, 50, № 3–4.
- Velde B.* Upper stability of muscovite.—Amer. Min., 1966, 51, № 5–6.
- Wagman D. D., Evans W. H., Helow I., Parker V. B., Beiley S. M., Schumm R. H.* Selected values of chemical thermodynamic properties. Part 2.—Nat. Bur. Stand., technical note, 270–2. Washington, 1966.
- Winkler H. G. F.* Die Genese der metamorphen Gesteine S. 162 ff. Berlin—Heidelberg—New York: Springer, 1965.
- Weill D. F.* Stability relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ system calculated from solubilities in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Na}_3\text{AlF}_6$ system.—Geochim. Cosmochim. Acta, 1966, 30, № 2.
- Weller W. W., King E. G.* Low-temperature heat capacities and entropies at 298, 15° K of muscovite.—Bur. Mines, Rept. Invest. U. S. Dept. Interior, 1963, № 6282.
- Yoder H. S., jr., Eugster H. P.* Synthetic and natural muscovites.—Geochim. Cosmochim. Acta, 1955, 8.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МИНЕРАЛОГИИ

Ф. В. ЧУХРОВ

ВВЕДЕНИЕ

Минералогия имеет многовековую историю, но особенно быстро она развивалась за последние десятилетия в связи с огромными сдвигами в области методов изучения вещества. Общеизвестно выдающееся значение рентгеновского метода в расшифровке кристаллической структуры минералов и их диагностике. Весьма ощутимым становится значение электронографии. Для решения некоторых структурных вопросов использована нейтронография. Быстрое развитие характерно для электронной микроскопии, в которой все более существенную роль начинает играть точная диагностика отдельных частиц, изучаемых как в суспензионных препаратах, так и в агрегатах (реплики с извлечением, тонкие срезы). Применение декорирования, использование эффекта муара и вторичной дифракции указывают на дополнительные возможности электронной микроскопии в установлении структурных особенностей изучаемых веществ; этому же способствует использование высоковольтных электронных микроскопов (до 1 млн. в).

Применение электронного микрозонда уже сыграло большую роль в определении состава тонких выделений минералов и изучении их однородности; его значение усиливается при одновременном использовании катодолюминесценции. Представляют интерес данные о рентгеновском макроанализаторе, который калиброван для количественного определения общего содержания железа, марганца, титана, кальция и калия в прозрачных шлифах железо-магнезиальных силикатов с локальностью 0,1—1,0 мм. Этот прибор несравненно более дешевый, чем электронный микрозонд, но менее универсальный и не дающий столь же большого разрешения, все же может найти применение для определения состава некоторых минералов в агрегатах без их разрушения (Don Hermes, Ragland, 1967).

В области микроскопии, основанной на использовании видимого света, проделана большая методическая и теоретическая работа, результаты которой имеют значительную ценность для определения оптических констант. В изучении непрозрачных минералов большую роль стало играть использо-

вание отражательной способности и сходящегося света. Для характеристики минералов приобрело значение определение их микротвердости. Продемонстрированы возможности изучения непрозрачных минералов с помощью инфракрасной микроскопии. Последние исследования (Toubeau, 1967) свидетельствуют об ошутимом, хотя и медленном накоплении данных, получаемых с помощью этого метода.

Весьма быстро определилась значительная эффективность инфракрасных спектров поглощения, которые играют важную роль в выяснении отдельных вопросов конституции минералов и могут служить основой их диагностики. Перспективным является и использование отражения лучей инфракрасной и видимой областей спектра. Спектры поглощения в видимой области послужили основой расшифровки характера примесей в ряде минералов. На отдельных примерах показано значение спектров поглощения поляризованного света для уточнения некоторых деталей структуры минералов (Burns, Strens, 1967; Farrell, Newnham, 1967). Оптическая спектроскопия оказалась на новой ступени технического оснащения. Многообещающим в этой области является применение лазера. Люминесцентные методы позволили накопить обширный материал, значение которого будет возрастать с решением вопросов о природе свечения и его гашения. Термический анализ продолжает занимать почетное место в ряду других методов изучения минерального вещества. Его ценность существенно возросла вследствие значительных успехов в разработке общих теоретических основ и в создании более совершенной аппаратуры, позволяющей использовать малые количества вещества, вести нагревание в атмосфере различных газов, а также осуществлять сопряженную запись кривых, характеризующих изменение разных свойств минералов. К сожалению, возможности непосредственной регистрации структурных изменений вещества в процессе нагревания все еще не стали широко доступными.

Морфология кристаллов пополнилась новым разделом — микрорельефом граней; показана возможность морфологического изучения кристаллов, наблюдаемых на электронно-микроскопических снимках. Идет поиск путей применения для решения вопросов минералогии методов радиоспектроскопии.

К методическим задачам, решение которых будет способствовать изучению минералов, можно отнести использование отражения электронов для структурных исследований, термический анализ при отрицательных температурах, более широкое использование активационного анализа и спектров атомной абсорбции при изучении состава минералов и т. д. Применение ряда методов все еще ограничивается относительно большим весом проб, которые необходимы для исследования; поэтому раз-

работка методик, позволяющих изучать микроколичества материала, продолжает сохранять первостепенное значение. Методы, которые могут быть использованы для изучения минерального вещества, имеют выдающееся значение для развития не только геологических, но и ряда других наук, имеющих дело с веществом земной коры (геофизика, горное дело, обогащение и переработка руд, синтез минералов). Развитие минералогии в последние десятилетия привело к решению ряда вопросов и определило содержание дальнейших исследований в ее отдельных областях.

Рассмотрим некоторые проблемы минералогии наших дней, решение которых создает основы ее дальнейшего развития и имеет непосредственное значение для решения различных вопросов практической деятельности человека.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ

Прогресс в познании структуры минералов является общеизвестным. В нашей стране выдающаяся роль в развитии структурной или кристаллохимической минералогии принадлежит Н. В. Белову и его ученикам. Особенно велики их достижения в структурном анализе силикатов (Белов, 1967). Вместе с тем строение плохо окристаллизованных минералов все еще не освещено с необходимой детальностью.

В последний период оживился интерес к изоморфизму в минералах. Н. В. Беловым (Белов, Литвинская, 1966) введено понятие о доменном изоморфизме, примером которого может служить вхождение гематита в рутил в виде отдельных блоков; условием доменного изоморфизма является одинаковая анионная упаковка минерала-хозяина и минерала, слагающего в нем отдельные блоки. В. И. Лебедев (1967) обратил внимание на значение для понимания изоморфных замещений атомов и ионов орбитальных атомных и ионных радиусов, которые были рассчитаны на основе квантово-механических уравнений Уэбером и Кроммером (Waber, Cromer, 1965). Орбитальные атомные радиусы близки к эффективным атомным радиусам, но ионные орбитальные радиусы резко отличаются от эффективных ионных радиусов. В. И. Лебедев справедливо подчеркнул, что изоморфизм обусловлен «как свойствами атомов, так и свойствами их соединений, а также термодинамической обстановкой образования последних». Близость размеров орбитальных радиусов рассматривается как одно из важнейших условий изоморфизма, а причиной его считается большая экзотермичность образования изоморфных смесей в сравнении с индивидуализированными соединениями.

Термодинамический подход к изоморфизму рассмотрен также другими авторами (Киркинский, Ярошевский, 1967).

Уточнены представления о влиянии на изоморфизм температуры (Киркинский, 1965; Рябчиков, 1965) и высказаны новые идеи о зависимости изоморфных замещений от давления (Киркинский, 1966; Щербина, 1967). Необычные замещения, пока еще не получившие должного объяснения, обнаружены в некоторых минералах методом электронного парамагнитного резонанса; таковы, например, замещения $Mn^{2+} \rightarrow K^{+}$ в апофиллите и $Mn^{2+} \rightarrow W^{6+}$ в шеелите (Magfunin a. o., 1966). Важнейшими задачами дальнейших исследований в области изоморфизма в минералах следует считать экспериментальную проверку теоретических представлений о влиянии на изоморфные замещения температуры, давления и других факторов, дальнейшую разработку энергетики изоморфизма, накопление данных о доменном изоморфизме, уточнение роли в изоморфных замещениях орбитальных радиусов ионов.

Представления о полиморфизме оказались значительно расширенными прежде всего в результате открытия ряда новых модификаций, в том числе образующихся при высоких температурах и давлениях. Помимо широко известных коусита и стишовита, впервые полученных в лабораторных условиях и позже обнаруженных в природе, доказано возникновение при высоких давлениях новой модификации двуокиси титана и совсем недавно — модификации двуокиси циркония (Бенделлиани и др., 1967). Для характеристики полиморфизма представляет большой интерес изучение его зависимости от характера среды минералообразования. Значительную ценность имеют данные о связи структуры отдельных модификаций и особенностей их состава.

Существенным вкладом в наши представления о структурном разнообразии отдельных веществ является развитие представления о политипии. Рядом авторов проделана весьма важная работа по обоснованию возможности существования политипных модификаций отдельных минералов, но эти обоснования являются структурно-геометрическими и не позволяют делать прогнозы о нахождении теоретически возможных политипных модификаций в природе и их стабильности. Из теоретически возможных политипных модификаций в природе установлены далеко не все. Например, структурно-геометрически обосновано существование пяти политипов молибденита (Звягин, Соболева, 1967), но изучение большого количества образцов из месторождений разных генетических типов позволило обнаружить в природе лишь две из них ($2H$ и $3R$) (Чухров и др., 1968).

Первостепенный интерес имеет проблема факторов полиморфизма. Дж. В. Смит и Х. С. Йодер (1965) пришли к заключению, что возникновение тех или иных полиморфных модификаций слюд в значительной степени зависит от их состава, но вместе с тем этими авторами на примере мусковита установлено, что одна политипная модификация может переходить в другую при

изменении температуры. Хотя результаты исследований Смита и Йодера известны с 1956 г. и этот же вопрос был рассмотрен рядом других авторов, роль состава в политипизме минералов с переменными соотношениями компонентов (слюды, хлориты) в полной мере не является ясной, хотя некоторые авторы склонны приписать ему решающую роль (Roy, 1962). Как показывают данные о политипах некоторых минералов постоянного состава (каолиниты, молибденит), факторами политипизма могут быть лишь условия минералообразования. По-видимому, более правильно говорить не об универсальных факторах политипизма, а о возникновении политипов определенных веществ. На очереди стоит выяснение соотношения роли в политипизме температуры, давления, стабильности условий кристаллизации и особенностей состава минералообразующей среды. Ждет решения вопрос о термодинамических характеристиках разных политипов одного и того же вещества.

Детализации представлений о кристаллохимических особенностях минералов во многом способствовало углубление идей об упорядоченных и неупорядоченных структурах, которые свойственны ряду минералов, в том числе полевым шпатам. Несмотря на накопление фактического материала, генетическое значение степени упорядоченности в минералах все еще нельзя считать достаточно ясным. Это справедливо и для полевых шпатов. Фергусон в 1960 г. (Ferguson, 1960) подчеркнул, что в зависимости от содержания натрия образуются различные низкотемпературные калишпаты — от ортоклаза (мало натрия) через промежуточный микроклин к максимальному микроклину. Если калиевый полевой шпат охлаждается медленно в присутствии существенных количеств натрия, то при распаде твердого раствора образуется микроклин. К сожалению, определение степени триклинности калиевых полевых шпатов далеко не всегда сопровождается определением содержания натрия. Совсем недавно И. Е. Каменцев и В. В. Гордиенко (1966) показали, что степень триклинного упорядочения в калиевых полевых шпатах зависит от количества рубидия в них; при содержании более 2,5% Rb_2O калиевые полевые шпаты из пегматитов являются моноклинными (ортоклазами), а при содержании ниже 0,9 Rb_2O — максимальными микроклинами. Тормозящее влияние на упорядочение в калиевых полевых шпатах оказывает также цезий (Гордиенко, Каменцев, 1967). Из приведенных данных следует, что рентгеновскую степень триклинности калиевых полевых шпатов нельзя однозначно рассматривать как отражение их структурного состояния в процессе триклинного упорядочения. Об этом же говорят данные о получении чисто калиевого полевого шпата со слабой рентгеновской триклинностью при температуре 500° (Euler, Hellner, 1960), а также новые данные о нахождении в некоторых породах низкотемпературного (140—

175°) микроклина (Бакуменко, Долгов, 1966). Несомненно, что для решения проблемы упорядоченности в минералах, в том числе и в полевых шпатах, необходимо их всестороннее изучение с сопоставлением данных различных методов.

Большую проблему в современной минералогии образуют вопросы о формах вхождения воды в минералы. Исследованиями ряда авторов с бесспорностью доказано наличие в минералах как молекулярной воды, так и гидроксильных групп; определение этих двух форм воды в минералах осуществимо с помощью инфракрасной спектроскопии. Можно говорить о возросшей роли этого метода для определения различия в структурном положении гидроксильных групп в силикатах (Ledoux; White, 1966). Для молекулярной воды установлено, что помимо определенных позиций в кристаллической решетке она может находиться в каналах структуры, как в неолитах, берилле (открытые каналы), диоптазе (закрытые каналы) или в промежутках между пакетами, как в ряде слоистых силикатов (монтмориллонит, вермикулит и др.). Для объяснения дефицита катионов в ряде минералов выдвинуто допущение о вхождении в них оксония; к таким минералам отдельными авторами отнесены гидрослюда, вермикулиты, гизингерит, пирохлор, ярозиты и др.

Я. Кубиш (Kubisz, 1966) высказал предположение о существовании тригидратов и гексагидратов оксония (H_9O_4^+ и $\text{H}_{15}\text{O}_7^+$) в двенадцати минералах — кислых солях из группы сульфатов, арсенатов, ванадатов и силикатов, большей частью со слоистой структурой, содержащих кристаллизационную воду или воду в межпакетных промежутках. Но из-за отсутствия однозначных методов определения оксония вопрос о нем и его гидратах в минералах остается открытым. Розенквист (Rosenquist, 1963), изучавший гидрослюда с применением дейтерирования и обработки водой, содержащей тритий, нашел, что их состав может быть объяснен замещением межслоевых катионов молекулами воды без участия оксония. Ямамото и Накахира (Jamatoto, Nakahira, 1966) обнаружили до 1,77% $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ в изученных ими серицитах из западной части Японии, в которых анализами устанавливался дефицит щелочных катионов. Это интересное открытие является новым аргументом против представления о роли оксония, по крайней мере в некоторых минералах из группы слюд.

Более обоснованным является развитие в последние годы представление о замещении некоторых тетраэдрических групп, например, SiO_4 и PO_4 группами $(\text{OH})_4$ в островных силикатах и фосфатах, хотя вполне достоверная методика непосредственного определения гидроксидов в таких позициях не разработана. Замещения этого типа с достаточной вероятностью допускаются для гидрогранатов, коффинита, торогуммита, апатита, крадаллита, грифита и др. Проблематичным остается замещение групп $(\text{OH})_4$ кремнекислородных тетраэдров в слоистых силика-

тах, например, в монтмориллоните и антигорите; вероятность подобных замещений отмечена Мак-Конеллом (McConnell, 1963). Тот же автор пришел к заключению, что в минералах с сочлененными алюмоокислородными, фосфорно-кислородными или кремнекислородными тетраэдрами дефицит Al, P, Si может восполняться протонами (H^+) с образованием анионов ($H_3O_2^-$); существование таких анионов принимается для анальсита, кегонита (фосфат Zn, Ca, Al) и визента (фосфорсодержащий цеолит).

Для решения вопросов о структурном положении воды, гидроксильных и водорода в различных минералах необходимы специальные исследования с применением нейтронографии и ядерного магнитного резонанса.

СОСТАВ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

Важнейшим вопросом конституции ряда минералов является валентность некоторых элементов, особенно при их совместном нахождении (железо, марганец, ванадий, хром и др.). Прогресс в этой области незначителен; возможности рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии используются совершенно недостаточно. Привлекают внимание работы, выполненные в Пенсильванском университете, где для определения валентности и координации железа, хрома и никеля использованы оптические спектры поглощения, интерпретация которых основана на приложении теории кристаллического поля (White, Keester, 1966; Berkes, White, 1966; Ulmer, White, 1966). Новые и достоверные анализы выдвигают на передний план вопрос о постоянстве состава и свойств минералов из разновозрастных ассоциаций. Во многих случаях состав минералов одной стадии минерализации меняется в пределах месторождения или рудного тела (ильменорутил, вольфрамиты, слюды, хромиты, турмалины и др.), а иногда и в пределах образца. Появляются новые данные, свидетельствующие о неодинаковом составе различных частей одного и того же выделения минерала (Чуриков, 1959; Robinson et al., 1963), в том числе микроскопически различных зон его кристаллов (Springer et al., 1964; Ильин и др., 1966; Panagos, Otlemann, 1966 и др.). Такое различие в одних случаях отражает особенности кристаллизации, а в других — проявление процессов различных изменений в минералах после их образования. Несомненное значение имеет дальнейшее накопление материалов, которые позволят более определенно охарактеризовать генетическое значение изменения состава минерала в минеральных телах и в пределах его монокристалльных выделений.

Еще до появления электронного микроскопа и микрозонда внимание минералогов привлекала однородность выделений минералов. В настоящее время, когда применение названных приборов стало доступным относительно многим, мож-

но говорить о бесспорных успехах в разграничении примесей минерала, входящих в его решетку и содержащиеся в механических включениях. Например, с помощью микрозонда в черном касситерите обнаружены тончайшие включения вольфрамита, рутила, гематита и ильменита (Доломанова и др., 1966) в меггените — включения галенита (Fredericksson, Andersen, 1964) и т. д. Перспективность использования для изучения однородности выделений минералов электронной микроскопии показана работами, выполненными в ИГЕМ АН СССР; их некоторые результаты освещены в сборнике «Типоморфизм минералов». Возможности непосредственного изучения тончайших включений в минералах, включая непрозрачные, значительно усилятся с более широким применением микротомирания.

Весьма ощутимые сдвиги имеются в изучении различных свойств минералов. Выяснение природы окраски минералов приводит к выводу о разнообразии ее причин. Наряду с вхождением красящих примесей в кристаллическую решетку определилось значение для окраски тонких включений, что характерно, например, для касситерита. Продемонстрирована на новых примерах зависимость окраски от координации соответствующих ионов. Более определенными стали представления о роли микродефектов и воздействия на минералы природной радиации. Для объяснения окраски ряда минералов использована теория электрического поля (Fyfe, 1964). Однако предстоит еще большая работа для уточнения имеющихся представлений о роли различных факторов в окрашивании отдельных минералов с использованием методов оптики и радиоспектроскопии.

В связи с решением задач минералогии, физики и геофизики значительно углубилось изучение магнитных свойств минералов, особенно магнитной восприимчивости, которая отдельными исследователями использована для определения содержания железа и марганца в минералах или их смесях (Vernon, 1961; Petruk, 1965; Вальтер, Еременко, 1963). Предложена методика визуального наблюдения магнитных превращений в минералах на флюоресцирующем экране (Blackman et al., 1957). Появились отдельные работы о связи непостоянства магнитных свойств с изменением соотношения отдельных минералов в минерале (Барсанов, Колесников, 1966). Изучение магнетизма оказалось весьма существенным для определения механизма окисления в титаномагнетите (O'Reilly, Banerjee, 1967). На основе данных об остаточном магнетизме гематита в докембрийских полосчатых рудах Западной Африки сделаны выводы об их происхождении (Gross, Strangway, 1961). Хануш и Крс (Hanuš, Krs, 1965) пришли к заключению, что многие минералы, которые немагнитны, как химически чистые соединения, могут быть магнитными при вхождении примесей в их решетку (аналогия с искусственными ферритами).

Значительное внимание, которое было уделено люминесценции минералов, позволило накопить огромный фактический материал, но природа активаторов свечения и его гашения все еще не выяснена для многих минералов; существуют и большие затруднения в объяснении различий в люминесцентных свойствах одних и тех же минералов даже в пределах одного месторождения (Тарашан, 1966). Не является ясной и распространенность безактиваторного свечения, которое отмечено, например, для содалита (Аникина и др., 1967). Термолюминесценция и ее генетическое значение продолжают оставаться одним из вопросов, представляющих интерес для широкого круга специалистов.

ОБРАЗОВАНИЕ И ИЗМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛОВ В ПРИРОДЕ

Этот раздел минералогической науки своим развитием в наибольшей степени обязан трудам советских ученых, но отдельные вопросы генезиса минералов и их превращений с большой детальностью освещены зарубежными исследователями. Накопленные материалы о природных минеральных ассоциациях и возрастных взаимоотношениях минералов этих ассоциаций продолжают оставаться одной из задач генетической минералогии; ее решение имеет большое значение для понимания формирования минеральных месторождений. В однозначном толковании последовательности минералообразования большую роль будут играть определения абсолютного возраста минералов. Их значение возрастает по мере снижения абсолютных содержаний радиоактивных элементов в минералах, используемых в настоящее время для определений. Кроме того, круг таких элементов может быть расширен. В частности, все еще не вошли в обиход определения возраста по рению (рениево-осмиевый метод). Целеустремленная методическая работа по определению абсолютного возраста различных минералов заслуживает большого внимания. Она обещает с течением времени привести к однозначному суждению о последовательности образования минералов и их ассоциаций. Решение этой большой и сложной проблемы будет иметь огромное значение для минералогии и учения о полезных ископаемых.

В последние годы выявлен новый тип природных процессов минералообразования — действие ударной волны или удара при падении на земную поверхность метеоритов. В некоторых метеоритных кратерах за рубежом установлены впервые полученные в искусственных условиях новые плотные модификации кремнезема — коусит и стишовит. В 1966 г. была описана (Rahmdohr, 1966) плотнейшая модификация железа — эпсилон-железо, которое обнаружено в виде мелких сферических частиц в каньоне Дябло (США); в соответствии с данными экспериментальных исследований (Takahashi, Bassett, 1964), воз-

никновение этой модификации железа связывается с высокими давлениями, создаваемыми ударной волной. Быстрая механическая трансформация плагиоклаза, как показано совсем недавно (Bunch и др., 1967), характерна также для образования маскеллинита в породах некоторых метеоритных кратеров Канады; давление удара при падении метеоритов здесь, по-видимому, составляло более 50 кбар. Некоторые минералы метеоритов под действием давления удара могут вместо монокристалльных зерен давать агрегаты зерен, преимущественно однообразно ориентированных (Jaeger Lipschutz, 1967). Отдельные минералы метеоритов, например, алмазы, возможно, возникают при столкновении твердых космических тел. Обнаружение на территории СССР минералов, возникающих путем трансформации при действии давления удара и их детальное изучение имело бы несомненный интерес для более полной характеристики этого своеобразного процесса минералообразования.

Сложным и мало освещенным вопросом генетической минералогии является изменение состава и свойств эндогенных минералов в течение длительного периода их существования при воздействии на них гидротермальных растворов различного состава и происхождения. Одним из таких изменений является гидролиз. В зоне гипергенеза прогрессирующий гидролиз иногда исключает образование определенных кристаллических фаз. Примерами могут служить аллофаны и оксикерчениты. Весьма сложен вопрос о роли в образовании и преобразовании минералов фактора времени; его разработка — одна из задач генетической минералогии. Большой интерес представляют накопление данных о перекристаллизации выделений минералов и углубление теории этого процесса.

Существенные результаты получены при изучении метамиктности минералов. Помимо установления общих причин метамиктизации (воздействие альфа-лучей радиоактивного распада на решетку минералов со слабыми межатомными связями), было показано, что этот процесс может сопровождаться распадом вещества на составляющие его окислы и выносом отдельных компонентов. Однако все еще нет ясности в условиях, определяющих различную природу продуктов метамиктного распада одного и того же минерала и вынос той или иной части из них; не изучена зависимость состава и свойств минералов от длительности их существования в метамиктном состоянии; неясными являются результаты воздействия на метамиктные минералы повышенных температур и гидротермальных растворов, включая нагретые вадозные воды.

Представление о топотаксических реакциях, при которых ориентировка новообразованного продукта контролируется структурой и кристаллографической ориентировкой исходного вещества, пока проиллюстрировано лишь ограниченным

количеством примеров. Введение понятия о гетеротактических структурах — структуры эпитактических срастаний и топотактических превращений (Kleber, 1964) — говорит об усилении внимания к вопросам возникновения взаимно ориентированных фаз. Мало освещено замещение одних минералов другими, имеющими структуру того же типа с сохранением деталей внутреннего строения зерен. Примером может служить замещение сфалерита станином и халькопиритом (Генкин, 1954).

Концепции о роли коллоидов в образовании минеральных агрегатов получили решающее подкрепление как в экспериментах, так и в новом тщательно изученном природном материале. Некоторые из них имели целью воспроизведение коллоидных и метаколлоидных агрегатов, сопоставимых с природными. В лабораторных условиях с бесспорностью доказано, что натечные агрегаты возникают при выделении коллоидных осадков; кристаллизация в них является более поздним процессом (Фекличев, 1967). Желательно проведение подобных исследований для выяснения первичных структурно-текстурных особенностей коллоидных осадков различных веществ и их изменения в процессах перекристаллизации под действием различных факторов. Ярким подтверждением роли коллоидов в образовании натечных агрегатов типа стеклянной головы в природе является обнаружение в таких агрегатах стибнодоуфренуазита в Боливии (Burkart, Baumann а. о., 1966).

Важнейшей проблемой современной минералогии является типоморфизм минералов. К главнейшим задачам в этой области относится создание геотермометров и геобарометров. Помимо выявления значения так называемых типоморфных минералов, характерных только для ассоциаций, возникающих в определенных условиях минералообразования, все большее внимание привлекает изучение типоморфных особенностей минералов, образующихся в различных условиях. Это направление наиболее полно развивается в работах советских исследователей. Его традиционный подход — изучение морфологии выделений минералов, особенно кристаллов — сохраняет свое значение. Продуктивность этого пути особенно ярко иллюстрируется многочисленными публикациями по циркону. Большая работа, отражающая попытки найти связи между условиями образования и физическими свойствами минералов, не дала весьма значительных результатов, но ее продолжение кажется вполне обоснованным. Более определенные выводы сделаны о зависимости от условий образования состава минералов. Широкую известность получили так называемые геотермометры Офтедала (содержание скандия в биотите), Баддингтона (титан в магнетите), Кулеруда (железо в сфалерите) и др. В советской литературе подчеркнуты условная значимость этих критериев и необходимость учета различных факторов для формулировки достаточно достоверных выво-

дов. В последние годы определилось новое направление исследований по типоморфизму минералов — структурный типоморфизм (Франк-Каменецкий, Каменцев, 1967). К важнейшим вопросам структурного типоморфизма относится выяснение генетического значения полиморфов. Для его познания сделано еще очень мало. С наибольшей определенностью пока можно говорить о типоморфном характере полиморфов минералов из группы слюд. Одной из проблем структурного типоморфизма является изучение условий образования структур одного и того же вещества, отличающихся по степени упорядоченности.

Несмотря на известные успехи в понимании зависимости изоморфных замещений от давления и температуры, в применении к отдельным минералам необходимо провести большую работу для создания надежных представлений о связи между условиями минералообразования (температура, давление, химизм среды) и соотношениями между отдельными элементами, занимающими одни и те же позиции в кристаллической решетке, например, между алюминием и кремнием в тетраэдрической координации в слюдах. Для кварца указано возможное типоморфное значение так называемых микропримесей (железо, алюминий, кальций, магний, натрий) (Франк-Каменецкий, Каменцев, 1967). Заслуживают продолжения работы по определению температур образования кварца на основе изотопных отношений кислорода (Донцова, Наумов, 1967). Интересны данные об изотопных отношениях кислорода в сосуществующих минералах регионально метаморфизованных пород, особенно в паре магнетит — кварц, которую предложено использовать для изотопной геотермометрии; в этой паре фракционирование изотопов кислорода значительно больше, чем во многих других изученных парах минералов (Garlick, Epstein, 1967). Остается открытым вопрос об использовании для геотермометрии изотопных отношений других элементов в минералах. Перспективна разработка геотермометров и геобарометров, основанных на составе сосуществующих фаз (Лутц, 1967). Возможно использование для этой цели сверхструктур твердых растворов (Перчук, 1967).

Помимо изучения отдельных особенностей минералов, образующихся при различных условиях, в генетической минералогии сохраняется свое значение разработка представлений о типоморфных минералах, которые возникают только при определенных условиях. В связи с этим стоит дальнейшее уточнение факторов полиморфизма. Большое значение имеет также проблема сохранения структуры полиморфных модификаций при изменении условий, прежде всего при понижении температуры. Например, как подчеркнул Арнольд (Arnold, 1967) на основании изучения образцов пирротина из 82 месторождений Европы, Африки и Америки, мы все еще не можем отличать гексагональные пирротины, образовавшиеся как таковые и путем полиморфного

превращения высокотемпературного моноклинного пирротина. Более того, Райтом и Лаврингом (Wright, Lovering, 1967) высказано допущение о возможности образования моноклинного пирротина при низких температурах, если в минералообразующих растворах имеется некоторый дефицит железа.

Несомненно, что при изучении типоморфизма отдельных минералов могут быть получены более ценные данные при использовании комплекса методов, что все еще не отражено во многих исследованиях. Поиски новых и совершенствование известных путей геотермометрии и геобарометрии должны быть в числе главных задач работ по типоморфизму минералов.

Роль экспериментальных исследований в решении генетических вопросов минералогии не может быть преуменьшена. Помимо определения физико-химических параметров среды минералообразования, они могут охарактеризовать возможные условия возникновения морфологических особенностей минеральных выделений, включая структуры замещения одних минералов другими с образованием псевдоморфоз, которое на основании данных экспериментов рассмотрено лишь отдельными авторами (Glover, Sippel, 1962). Экспериментальным путем должно быть также изучено возникновение эпитактических сростаний и смешаннослойных образований. Следует ожидать, что с усилением и углублением эксперимента представится возможным создать научные основы нахождения в природе новых минеральных видов с указанием ассоциаций, в которых они наиболее вероятны; до настоящего времени открытие новых минералов продолжает быть делом случая.

Значение топоминералогических исследований для генетической минералогии очевидно. Подготовка обобщающих работ по минералогии отдельных регионов сыграет существенную роль в сравнительном анализе данных об особенностях минералов в генетически сходных и различных ассоциациях.

ВОПРОСЫ ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Использование минералов человеком играло и продолжает играть выдающуюся роль в его разнообразной деятельности. По мере развития технологии число используемых минералов возрастало, в частности в связи с расширением круга практически важных элементов. Выдающееся значение приобрели минералы-концентраторы редких элементов. Свойства некоторых минералов оказались незаменимыми в ряде областей техники; растущая потребность в таких минералах вызвала к жизни промышленность искусственного получения кварца, корунда, селитры (для оптических приборов), алмаза, слюды, ряда искусственных красителей (гриннокит, крокоит, малахит, азурит, лазурит, рутил) и т. д. В составе искусственно получаемых огнеупоров главная

роль принадлежит муллиту, кристобалиту, периклазу, корунду. Получены интересные результаты по синтезу асбестов (Федосеев и др., 1966). В технике радио и телевидения применяются синтетические ферриты со шпинелевой структурой. Цеолиты, которые долго не привлекали внимание как полезные ископаемые, оказались прекрасными молекулярными ситами; возникло промышленное производство этих минералов, ставших и объектами детальных физико-химических и структурных исследований (см. сборник «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», 1965).

Развитие минерального синтеза при разнообразных условиях, включая высокие давления, позволит подойти к выявлению новых веществ со свойствами, ценными для разных практических целей. Как показывают данные о модификациях кремнезема, искусственные продукты могут в некоторых отношениях выгодно отличаться от природных веществ того же состава.

Детальное изучение свойств ряда слоистых силикатов, включая глинистые минералы, привлекло внимание физико-химиков и минералогов; их совместными усилиями создана основа для все более широкого применения глинистого вещества в многочисленных отраслях промышленности (Grim, 1960; Chambers, 1967). Получены разнообразные комплексы глинистых минералов и органических веществ, на использование которых предложено большое число патентов (Nahin, 1963). Выявилось значение вермикулита как ценного легкого наполнителя.

Несомненно, что роль в промышленности природного минерального вещества или продуктов тех или иных воздействий на него может быть значительно расширена; основой для этого должно быть всестороннее изучение свойств минералов, их направленного изменения, а также выяснение условий синтеза, при которых ценные качества минерала могут проявиться в максимальной степени. Большое внимание должно быть уделено тем воздействиям на минерал, которые способны изменять его свойства, важные для тех или иных процессов обогащения или извлечения минерала из руд. Значительный интерес для флотации представляет развитие идей о зависимости флотируемости минералов от их структур, изменении свойств поверхности минеральных частиц вследствие ионной адсорбции (Plaksin, 1960; Плаксин, 1966; Плаксин, Солнышкин, 1966; Blazy, 1966) и закрепления флотационных реагентов на минеральных частицах. Поиски новых путей эффективного обогащения полезных ископаемых полностью оправдывают изучение полупроводниковых свойств различных минералов, катодной поляризации поверхности их частиц, дислокаций в их кристаллической решетке, действия на минералы ультразвука и т. д.

Примером значения глубокого познания свойств минералов и выяснения возможности их регулирования является изучение так называемых текучих глин («квик-клей»), которые распространены

ны в Швеции и Норвегии. Особенностью этих глин является способность расплываться при увлажнении с образованием оползней. Этой способностью обладают лишь те глины, из которых вымыт натрий, адсорбированный частицами иллита при их осаждении в морской воде. При строительстве пресноводного водоема в районе Сан-Франциско для предохранения от утечки воды его дно и стенки были покрыты монтмориллонитовой глиной; однако утечка воды продолжалась до тех пор, пока эта глина не была обработана натрием (стабилизация глинистых частиц поглощенным натрием) (Bjerrum, Rosenquist, 1956; Grim, 1960). Показано также, что закрепление неустойчивых глинистых пород может быть осуществлено вследствие «принудительного» минералообразования. Примером может служить работа Н. В. Титкова и его соавторов, которые предложили для закрепления неустойчивых глинистых пород стенок буровых скважин использовать действие постоянного тока; главную роль в этом процессе играет возникновение новых минералов (гибсит, кальцит, гидрогетит и др.) (Титков, Петров, Неретина, 1964).

Минералогические поиски полезных ископаемых, значение которых было в 1940 г. ярко обрисовано А. Е. Ферсманом, продолжают играть важнейшую роль в работах по открытию новых месторождений. Эффективность метода иллюстрируется выдающимся значением пироба и пикроильменита для обнаружения коренных месторождений алмазов. Можно надеяться, что прогресс в познании типоморфизма минералов россыпей значительно увеличит ценность минералогического метода поисков коренных месторождений некоторых типов.

Особенностью развития минералогии в современный период является тенденция к дифференциации с обособлением отдельных областей. Причиной этого следует считать усиливающееся разнообразие задач в области изучения минералов, которое в свою очередь определяется взаимодействием минералогии с другими геологическими науками, обогащением ее фактами и идеями из сопредельных областей физики и химии, а также потребностями непрерывно развивающейся техники. В дальнейшем можно ожидать разделения минералогии на ряд минералогических наук.

ЛИТЕРАТУРА

- Аникина Л. И., Добролюбовская Т. С., Карякин А. В. О природе люминесценции содалита.— *Геохимия*, 1967, № 2.
Бакуменко Н. Р., Долгов Ю. А. О низкотемпературном микроклине.— В сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Новосибирск, изд-во «Наука», 1966.
Берсанов Г. Б., Колесников Л. В. О магнитных свойствах франклинита.— Докл. АН СССР, 1966, 171, № 1.
Белов Н. В., Литвинская Г. П. Новые представления об изоморфных замещениях.— *Вестн. МГУ*, 1966, № 6.

- Белов Н. В. Структурный анализ силикатов и их кристаллохимия в СССР.— В сб. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования». Изд-во «Наука», 1967.
- Бенделлиани Н. А., Попова С. В., Верещагин Л. Ф. О новых модификациях ZrO_2 и HfO_2 , полученных при высоких давлениях.— Геохимия, 1967, № 6
- Вальтер А. А., Еремко Г. К. Об измерении магнитной восприимчивости минералов.— В сб. «Теоретические и генетические вопросы минералогии и геохимии». Киев, 1963.
- Генкин А. Д. Унаследование двойникового строения минералов при замещении.— Записки Всес. мин. об-ва, 1954, ч. 83, вып. 2.
- Доломанова Е. И., Лидер В. В., Рожанский В. Н. Состав микроминералов, включенных в касситерите, по данным точечного рентгеноспектрального анализа.— Записки Всес. мин. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 2.
- Донцова Е. И., Наумов Г. Б. Определение температур образования гидротермальных кварцев по изотопному отношению кислорода.— Геохимия, 1967, № 5.
- Гордиенко В. В., Каменцев Н. Е. Влияние крупных катионов рубидия и цезия на процесс упорядочивания структуры калиевых полевых шпатов.— В сб. «Минералогия и геохимия», вып. 2. Изд-во ЛГУ, 1967, в. 2.
- Звягин Б. Б., Соболева С. В. К полиптики молибденита.— Кристаллография, 1967, 12, вып. 1.
- Ильин Н. П., Абакиров Ш. А., Юркина К. В. Изучение зональных кристаллов ферритрита методом рентгеноспектрального микроанализа.— Геохимия, 1966, № 8.
- Каменцев Н. Е., Гордиенко В. В. Влияние примеси рубидия на Al—Si упорядоченность в калиевом полевом шпате.— Тезисы докладов Междунар. кристаллогр. конгресса. Изд-во «Наука», 1966.
- Киркинский В. А. Влияние температуры на границы изоморфной смесимости.— Геохимия, 1965, № 4.
- Киркинский В. А. О некоторых закономерностях поведения изоморфных примесей под давлением.— Геохимия, 1966, № 3.
- Киркинский В. А., Ярошевский А. А. Физико-химический аспект изоморфизма.— Записки Всес. мин. об-ва, 1967, ч. 96, вып. 5.
- Лебедев В. И. Энергетические и размерные закономерности изоморфизма в минералах.— В сб. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования». Изд-во «Наука», 1967.
- Лутц Б. Г. К вопросу о термометрировании и барометрировании геологических процессов по сосуществующим парам минералов.— Сб. «Редкие элементы в породах различных метаморфических формаций». Изд-во «Наука», 1967.
- Перчук Л. Л. Возможности использования сверхструктур твердых растворов для создания эффективных минералогических термометров и барометров.— Докл. АН СССР, 1967, 174, № 4.
- Плаксин И. Н. Некоторые вопросы теории и технологии взаимодействия реагентов с минералами.— В сб. «Флотационные свойства полупроводниковых минералов». Изд-во «Наука», 1966.
- Плаксин И. Н., Солнышкин В. И. Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах. Изд-во «Наука», 1966.
- Рябчиков Н. Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. Изд-во «Наука», 1965.
- Смит Дж. В., Людер Х. С. Экспериментальные и теоретические исследования полиморфизма слюд.— В сб. «Вопросы геологии и минералогии слюд». Изд-во «Мир», 1965.
- Таращан А. Н. Спектры люминесценции синтетических аналогов минералов.— В сб. «Итоги науки. Геохимия, минералогия и петрография». Изд-во ВИНТИ, 1966.
- Титков Н. И., Петров В. П., Неретина А. Я. Формирование минералов и структур при электрохимическом закреплении неустойчивых горных пород. Изд-во «Наука», 1964.

- Федосеев А. Д., Григорьев Л. Ф., Макарова Т. А. Волокнистые силикаты. Природные и синтетические асбесты. Изд-во «Наука», 1966.
- Фекличев В. Г. Синтез нового вида натечных агрегатов нерастворимых продуктов химических реакций в истинных растворах.— В сб. «Экспериментальные исследования в области минеральных и геохимических редких элементов». Изд-во «Наука», 1967.
- Франк-Каменецкий В. А., Каменцев И. Е. Микронизоморфизм и условия образования кварца.— В сб. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования». Изд-во «Наука», 1967.
- Чуриков В. С. Некоторые особенности химического состава вольфрамитов.— В сб. «Материалы по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии». Изд-во АН СССР, 1959.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Ермилова Л. П., Соболева С. В., Хитров В. Г. Политипы молибденита и их нахождение в рудах.— Геол. рудн. местор., 1968, № 2.
- Щербина В. В. О влиянии давления на изоморфные замещения.— В сб. «Проблемы кристаллохимии минералов». Изд-во «Наука», 1967.
- Arnold R. G. Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotite.— *Canad. Min.*, 1967, 9, pt. 1.
- Berkes J. S., White W. B. The optical spectra of nickel in alkali tetraborate glasses.— *Physics and chemistry of solids*, 1966, 7, N 6.
- Bijerrum L., Rosenquist I. T. Some experiments with artificially sedimented clays.— *Geotechnique*, 1956, 6.
- Blackman M., Haigh G., Lisgarten N. D. A new method of observing magnetic transformations.— *Nature*, 1957, 179, N 45573.
- Blazy P. Essai de synthèse sur les modes d'adsorption ionique en flottation.— *Min. Deposita*, 1966, 1, N 1.
- Bunch T. E., Cohen A. J., Dence M. R. Natural terrestrial maskelynite.— *Amer. Min.*, 1967, 52, N 1-2.
- Burkart-Baumann J., Otteman J., Amstutz G. C. Neue Beobachtungen an den röntgen-amorphen Sulfiden von Cerro de Pasco, Peru.— *N. Jb. Min., Monatsh.*, 1966, H. 12.
- Burns G., Strens R. G. J. Structural interpretation of polarized absorption spectra of the Al-Fe-Mn-Cr epidotes.— *Min. Mag.*, 1967, 36, N 278.
- Chambers G. P. C. The colloidal and surface properties of clay minerals.— *Chemistry and Industry*, 1967.
- Don Hermes O., Ragland P. C. Quantitative chemical analysis of minerals in thin-section with the X-ray macroprobe.— *Amer. Min.*, 1967, 52, N 3-4.
- Euler R., Hellner E. Über hydrothermal hergestellten Kalifeldspat mit schwacher «Triklinität».— *Fortschr. Min.*, 1960, 38, H. 2.
- Farrell E. F., Newnham R. E. Electronic and vibrational absorption spectra in cordierite.— *Amer. Min.*, 1967, 52, N 3-4.
- Ferguson R. B. The low-temperature phases of the alkali feldspars and their origin.— *Canad. Min.*, 1960, 6, pt. 4.
- Fredericksson K., Andersen Ch. A. Electron probe analyses of copper in meneghinite.— *Amer. Min.*, 1964, 49, N 9-10.
- Fyfe W. S. *Geochemistry of solids*.— McGraw-Hill Co., 1964.
- Garlick C. D., Epstein S. Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally metamorphosed rocks.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, 31, N 2.
- Glover E. D., Sippel R. F. Experimental pseudomorphs: replacement of calcite by fluorite.— *Amer. Min.*, 1962, 47, N 9-10.
- Grim R. Some applications of clay mineralogy.— *Amer. Min.*, 1960, 45, N 3-4.
- Gross W. H., Strangway D. W. Remanent magnetism and the origin of hard hematites in precambrian banded iron formation.— *Econ. Geol.*, 1961, 56, N 8.
- Hanus V., Krs M. Some minerals as new natural models of ferrites.— *Pure Appl. Geophys.*, 1965, 62, N 3.
- Jaeger R. R., Lipschutz M. E. Pressure history of some iron meteorites.— *Nature*, 1967, 213, N 5080.

- Jamamoto T., Nakahira M.* Ammonium ions in sericites.— *Amer. Min.*, 1966, **51**, N 11-12.
- Kleber W.* Über heterotaktische Gefüge.— *N. Jb. Min., Monath.*, 1964, H. 9—11.
- Kubiss J.* On the existence of hydronium hydrates $H_3O_4^+$ and $H_{15}O_7^+$ in minerals.— *Min. Mag.*, 1966, **35**, N 276.
- Ledoux R. L., White J. L.* Infrared studies of the hydroxyl groups in intercalated kaolinite complexes.— *Proc. 13. Nation. conf. on clays and clay minerals*, 1966, Pergamon Press.
- Marjunn A. S., Berchou L. V., Mineeva R. M.* La résonance paramagnétique électronique de l'ion VO_3^{3+} dans les sphène et l'apophyllite et de l'ion Mn^{2+} dans le trémolite, l'apophyllite et la scheelite.— *Bull. Soc. fr. min. crist.*, 1966, **89**, N 2.
- Connell D. C. Mc.* Hydrogen ion incorporation in crystals.— *Science*, 1963, **141**, N 3576.
- Nahin P. G.* Perspectives in applied organo-clay chemistry.— *Proceed. Nation. confer. on clays and clay minerals*, 1963, Pergamon Press.
- Panagos A., Ottemunn J.* Chemical differentiation of chromite grains in the nodular-chromite from Rodiani (Greece).— *Min. Deposita*, 1966, **1**, N 1.
- Petruk W.* Relationship between the specific magnetic susceptibility and the iron plus manganese content of chlorite. *Canad. Min.*, 1965, **8**, pt. 3.
- Plaksin J. N.* Study of superficial layers of flotation reagents on minerals and the influence of the structure of minerals on their interaction with reagents.— *Intern. Min. Process. Congress*, 1960, London.
- Rahmdohr P.* Die Eisenkugeln der Umgebung des Canyon Diablo-Kraters.— *Chemie der Erde*, 1966, **25**, H. 4.
- O'Reilly W., Banerjee K.* The mechanism of oxidation in titanomagnetites: a magnetic study.— *Min. Mag.*, 1967, **36**, N 277.
- Robinson S. C., Loveridge W. D., Rimsaite J., van Peteghem J.* Factors involved in discordant ages of euxenite from a Grenville pegmatite.— *Canad. Min.*, 1963, **7**, pt. 3.
- Rosenquist I. Th.* Studies in position and mobility of the H atoms in hydrous micas.— *Proceed. XI Nation. conf. on clays and clay min.*, 1963, Pergamon Press.
- Roy R.* The preparation and properties of synthetic clay minerals. Genèse et synthèse des argiles.— *Centre Nation. Rech. Scientif.*, Paris, 1962.
- Springer G., Schachner-Korn D., Long J. V. P.* Metastable solid solution relations in the system FeS_2 — CoS_2 — NiS_2 .— *Econ. Geol.*, 1964, **59**, N 3.
- Toubeau G.* Optical properties of wolframite in the infra-red.— *Min. Abstracts*, 1967, **18**, N 2.
- Takahashi T., Bassett W. A.* High pressure polymorphs of iron.— *Science*, 1954, **145**, N 3631.
- Ulmer G. C., White W. B.* Existence of chromous ion in the spinel solid solution series $FeCr_2O_4$ — $MgCr_2O_4$.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1966, **49**, N 1.
- Vernon R. H.* Magnetic susceptibility as measure of total iron plus manganese in some ferromagnesian silicate minerals.— *Am. Min.*, 1961, **46**, N 9—10.
- Waber J. T., Cromer D. T.* Orbital radii of atoms and ions.— *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, N 12.
- White W. B., Keester K. L.* Optical absorption spectra of iron in the rock-forming silicates.— *Amer. Min.*, 1966, **51**, N 5—6.
- Wright J. B., Lovering J. F.* Electron probe microanalysis and geothermometry of sphalerite in the Moke Creek sulphide lead, Wakatipu, Queenstown.— *Amer. Min.*, 1967, **52**, N 3—4.
- Yumamoto T., Nakahira M.* Ammonium ions in sericites.— *Amer. Min.*, 1966, **51**, N 11—12.

ВОЗМОЖНОСТИ И ЗНАЧЕНИЕ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В РЕШЕНИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Г. С. ГРИЦАЕНКО

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что значение и широта применения каждого метода определяются теми возможностями, которые он открывает для получения надежной информации об исследуемых с его помощью объектах. В свою очередь возможности метода зависят как от степени совершенства используемой аппаратуры и уровня техники препарирования, так и от глубокого знания объектов и правильного подбора методических приемов, отвечающих специфике изучаемых образцов и задачам исследования. Естественно, что каждый метод в процессе своего развития претерпевает ряд существенных изменений, что сказывается на его возможностях, характере получаемой информации и круге решаемых задач.

Среди современных методов исследования электронная микроскопия занимает особое место. Это обусловлено тем, что электронный микроскоп является единственным прибором, который позволяет видеть и фиксировать такие тонкие особенности микро- и макрообъектов, которые другими методами либо совсем не выявляются, либо устанавливаются косвенным путем.

Когда в электронном микроскопе впервые удалось увидеть изображения тонкодисперсных частиц минералов (Eitel a. o., 1939), появилась возможность совершенно по-новому подойти к их изучению. С тех пор прошло почти 30 лет, в электронной микроскопии минералов совершился переход на качественно новую ступень: от теневых изображений, позволявших судить лишь об очертаниях, размерах и относительной толщине отдельных частиц, до глубокого проникновения в тончайшие особенности минералов, вплоть до строения кристаллических решеток и их дефектов.

Успехи электронной микроскопии обусловлены рядом причин, главные из которых — создание приборов высокого класса и совершенствование методик исследования и техники препарирования. Обе эти причины взаимосвязаны и существенно влияют друг на друга: чем более совершенным является прибор, тем более тонкими должны быть методики исследования и тем большие

требования предъявляются к качеству препаратов. Поэтому прогресс в приборостроении повлек за собой развитие методики исследования и техники препарирования. А все это вместе взятое позволило сильно расширить круг изучаемых объектов.

Многообразие свойств и химического состава минералов требует применения практически всех известных в электронной микроскопии методик, вариаций и сочетания которых определяются спецификой изучаемого материала и задачами исследования. В число их входят методики суспензий, реплик (простых, прицельных, с извлечением), ионного травления, ультратонких срезов, декорирования (вакуумного, химического, электрического), муара, дифракционного контраста, микродифракции, электронного зондирования. В применении к минералам эти методики описаны и рассмотрены на конкретных примерах в специальной работе (Грицаенко и др., 1969), и поэтому здесь нет необходимости на них подробно останавливаться. Что касается задач исследования, к решению которых может быть привлечена электронная микроскопия (включая микродифракцию), то их список достаточно велик. Примерами могут быть: изучение формы частиц (включая микрокристалломорфологию), их размеров, кристаллографической ориентировки, структурной неоднородности и других морфологических и структурных особенностей частиц, находящихся по своей величине за пределами разрешения световой оптики; установление степени вещественной однородности и выявление неоднородности минералов, в том числе изучение структур распада твердых растворов и изменений минералов (особенно в их начальных стадиях), выяснение вопроса (в совокупности с другими методами) о формах вхождения редких и рассеянных элементов в минералы; исследование зародышей кристаллов и характера перекристаллизации, двойникования и др.; изучение микротопографии, дефектов и других деталей атомарных или близких к ним размеров на поверхностях граней, плоскостей спайности и изломов минеральных индивидов и выяснение связи этих особенностей с кристаллической структурой минералов; наблюдение периодичности, сверхпериодичности и дефектов кристаллических решеток минералов прямым и косвенным методами и т. д.

Возможности и значение электронной микроскопии в решении минералогических задач освещаются в настоящей статье по результатам исследований, опубликованным в отечественной и зарубежной литературе. В качестве конкретных примеров используются данные, полученные в лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ АН СССР.

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ МИНЕРАЛОВ

В изолированном виде целесообразно изучать индивиды и сростки тонкодисперсных минералов, которые при диспергации в жидких средах или при сухом препарировании легко разделяются по границам соприкосновения без существенного нарушения формы частиц. Характер и степень полноты получаемой при этой информации зависят от применяемых методик исследования. Так, при изучении на просвет частиц, тем или иным способом нанесенных на пленки-подложки [в качестве примера здесь приводится галлуазит (Чухров, Звягин и др., 1966), табл. I], можно видеть очертания частиц в проекции на плоскость изображения, некоторые детали их внутреннего строения и расщепления кристаллитов.

Однако при таком изучении многие важные особенности строения кристаллитов (направление кристаллографических осей, взаимная ориентировка трубок, направление роста отдельных зон и др.) остаются невыявленными. И здесь на помощь собственно электронной микроскопии приходит микродифракция, которая позволяет не только вычислять периоды решеток и получать те или иные сведения о структуре минералов, но дает возможность изучать особенности и закономерности строения кристаллитов (табл. I, в, г). Для изучения огранки изучаемых частиц и для получения их наивозможно полных характеристик, кроме съемки на просвет и микродифракции, требуется еще и применение методики реплик. Эффективность такого сочетания методик была показана на примере ряда минералов: каолинита и, в частности, его изменения под действием кислых растворов с образованием эпитаكتически расположенных частиц фэйр-кля (Oberlin Tchoubar, 1960, 1961); альбита и его превращения под действием воды, содержащей углекислоту (Oberlin, Tchoubar, 1963; Tchoubar, 1965), галлуазита (Звягин и др., 1966). На примере галлуазита особенно наглядно было показано, что каждая из методик позволяет осветить лишь отдельные особенности изучаемого объекта. Сочетание же методик позволяет получить наиболее полную характеристику каждой конкретной частицы.

Реплики могут быть получены как с отдельных частиц (табл. II, а), так и с их агрегатов. Последний вариант используется для изучения взаимного расположения кристаллитов, и, кроме того, он наиболее удобен для выявления тонкого строения их поперечных сечений, так как среди индивидов, слагающих агрегаты, имеется больше вероятности найти такие сечения. Одно из таких сечений, почти перпендикулярное оси кристаллита галлуазита, показано на табл. II, б (Грицаенко и др., 1969); в нем проявлены характерные для галлуазита секториальность и дискретно-зональное строение кристаллитов. Видно, что не все секторы построены одинаково, местами наблюдается нарушение

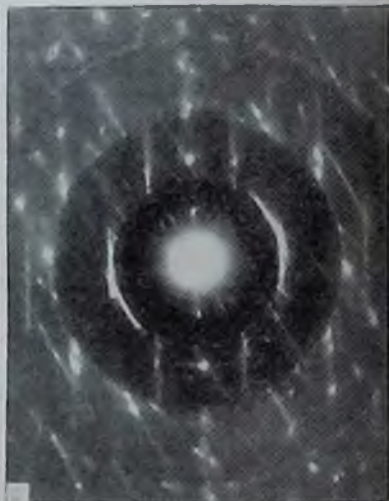
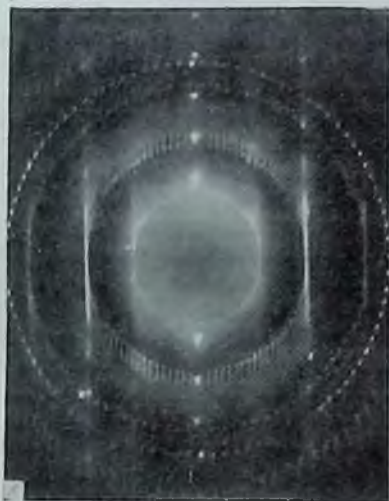


Табл. 1. Галлуазит— снимок на просвет.

а — кристаллиты обычные; *б* — расщепленный кристаллит микродифракционные картины; *в* — от кристаллита, состоящего из нескольких зон с разными кристаллографическими направлениями удлинения; *г* — от расщепленного кристаллита (Горшков, 1965)



Табл. II. Галлуазит

а — внешняя форма кристаллитов (реплика с отдельных частиц); *б* — поперечное сечение отдельного кристаллита (стрелками показано расщепление зон роста; Грицаенко и др. 1969)

взаимной параллельности зон, их расщепление на две и на три (показано стрелками), причем новообразованные боковые зоны симметричны по отношению к плоскости, проходящей перпендикулярно исходной зоне. Факт расщепления одной зоны на несколько позволяет объяснить наличие как четного, так и нечетного числа внешних граней кристаллитов.

Съемка на просвет, микродифракция и угольное напыление в сочетании с селективным растворением фаз применяются также при расшифровке состава минеральных смесей. Если же всех этих методик оказывается недостаточно, то на помощь привлекается электронография. В качестве примеров можно указать на изучение смесей селадонита с диоктаэдрическим слюдоподобным минералом модификации 1М (Дорфман и др., 1965), минералов-примесей, обуславливающих окраску карналлита (Горшков, 1964), сростков метаотенита с каолинитом (Грицаенко и др., 1969).

Создание микроскопов высокого разрешения позволило сначала для металлопроизводных органических соединений (Menter, 1956₁), а затем для синтетического фоязита и тремолита получить изображения узловых плоскостей кристаллических решеток с расстояниями между ними в натриевом фоязите $14,4 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (Menter, 1956₂) и в тремолите — $10 \text{ \AA}$ (Neider, 1956). Помимо изучения основной периодичности кристаллических решеток и их дефектов предложенная методика позволяет также выявлять двойники и их ориентировку (Suito и др., 1958). Первоначально наилучшее разрешение, которого удалось достичь, было $6,9 \text{ \AA}$ для плоскостей (020) трехокиси молибдена (Bassett и др., 1958, 1959). Несколько позднее было показано (Dowell, 1963), что при использовании не обычного — аксиального, а наклонного освещения могут быть разрешены и меньшие межплоскостные расстояния. Так, например, с наклонным освещением была выявлена периодичность с $d=4,8 \text{ \AA}$ и $3,2 \text{ \AA}$ для тремолита и с $d=3,6 \text{ \AA}$ для барита. И, наконец, в самые последние годы метод косого освещения позволил получить совершенно выдающиеся результаты по разрешению плоскостей кристаллических решеток с очень малыми межплоскостными расстояниями. Сначала были получены изображения плоскостей (III) монокристалльной пленки золота (приготовленной вакуумным испарением) с $d=2,35 \text{ \AA}$ (Komoda, 1964₁), а затем удалось разрешить плоскости (220) с $d=1,43 \text{ \AA}$ для золота и $1,27$ — для меди (Watanabe a. o., 1966).

Но при всех возможностях метода косого освещения он имеет и ряд недостатков, к числу которых относится трудность его применения, в особенности при исследовании мелких объектов и беспорядочно ориентированных частиц. Поэтому весьма большой интерес представляют экспериментальные данные по разрешению периодичности кристаллических решеток с межплоскостны-

ми расстояниями ниже 3 Å методом аксиального освещения (Yada, Hibi, 1966). Благодаря применению точечного катода, обеспечивающего большую яркость и когерентность пучка электронов, были получены изображения плоскостей кристаллических решеток ряда галогенидов. Наименьшее расстояние, которое удалось при этом разрешить, было 1,81 Å для плоскости (220) LiCl. Примечательные результаты были получены в микроскопе высокого разрешения с точечным катодом и специальным устройством для защиты образца от загрязнения при изучении микроволокон хризотилового асбеста (Yada, 1967). В препаратах, приготовленных методом суспензий, и в ультратонких срезах наблюдалось тончайшее строение продольных и поперечных сечений отдельных волокон. Показано, что волокна бывают двух типов: полые трубки (с внешним диаметром от 150 до 1000 Å и внутренним 50—80 Å) и сплошные заполнения без внутренних пустот. При этом видно, что трубки состоят из многочисленных спирально закрученных слоев, нередко осложненных краевыми дислокациями.

Микродифракционные картины, полученные при еще большей центрированности и параллельности пучка, чем при электронномикроскопическом наблюдении, позволили сделать ряд важных выводов по структурным особенностям волокон, отнесенных к клино- и паракризотилу. Показано, что три системы полос (001) (020) и (110) обладают соответственно межплоскостными расстояниями 7,3; 4,5; 4,6 Å.

Таким образом, если еще совсем недавно считали, что прямое наблюдение основной периодичности кристаллических решеток было возможно для кристаллов сложных соединений, обладающих большими межплоскостными расстояниями, то теперь круг объектов значительно расширился. После получения изображений решеток чистых металлов с межплоскостными расстояниями около 1 Å (Watanabe a. o., 1966) можно считать, что метод имеет неограниченные возможности при использовании соответствующих приборов.

Помимо снимков кристаллических решеток, полученных в электронных микроскопах с напряжением 100 кВ, в настоящее время уже имеются изображения периодичности решеток, наблюдавшиеся в сверхвысоковольтных приборах (500 кВ). Такие снимки получены для фталоцианина меди ($d=12,6$ Å) и хлорплатината калия ($d=6,9$ Å) (Таока а. о., 1966), а также для плоскости (020) монокристалла серицита с межплоскостным расстоянием 4,5 Å (Kobayashi a. o., 1966).

Но если изучение основной периодичности, вследствие малой величины параметров решеток, может вестись только в микроскопах наиболее высокого разрешения, то значительно более широкие возможности открываются перед наблюдениями над сверхпериодичностью, параметры которой во много раз превышают

значение основных параметров решетки. Первым минералом, для которого были получены электронномикроскопические изображения сверхпериодичности, был антигорит (Brindley а. о., 1958). Он и до сего времени остается исходным объектом, с которого начинают освоение метода и исследование сверхрешеток (Грицаенко, Горшков, 1966). На светлопольных электронных микрофотографиях сверхпериодичность отображается в виде системы темных параллельных полос (табл. III, б), расстояния между которыми соответствуют расстояниям между разрешаемыми плоскостями изучаемой решетки. Эта полосчатость контраста, как было показано ранее (Menter, 1956₂), образуется в результате интерференции электронного пучка нулевого порядка, проходящего через кристалл без преломления, и дифрагированного пучка первого порядка.

На микродифракционных картинах наличие сверхпериода проявляется в том, что возле каждого основного рефлекса гексагональной сетки наблюдаются группы тесно и равномерно расположенных дополнительных рефлексов (табл. III). Расстояния между смежными рефлексами соответствуют сверхпериоду. Известны три группы значений сверхпериода антигоритов: 16—19 Å; 35—45 Å; 80—110 Å. Расстояние между полосами контраста (табл. III) составляет 44,15 Å. Помимо выдержанных полос видны также полосы, обрывающиеся (показано стрелкой) в местах дислокаций. Последние делаются видимыми благодаря тому, что связанные с ними нарушения в решетке вызывают локальные изменения в интенсивности рассеяния электронов. И хотя само по себе прямое наблюдение периодичности кристаллических решеток является успехом большого научного значения, все же наибольшую практическую ценность представляет именно возможность прямого наблюдения дефектов, которые другими методами устанавливаются только косвенно.

Ограничения в изучении основной периодичности и дефектов решеток с малыми межплоскостными расстояниями, зависящие от прибора, могут быть исключены применением метода муара. Как известно, муаром называется оптический эффект, получающийся при рассматривании на просвет двух наложенных друг на друга сеток или систем полос либо с различными межплоскостными расстояниями, либо с одинаковыми расстояниями, но с взаимным поворотом или наклоном сеток относительно друг друга, либо с тем и другим вместе. При таком наложении в результате интерференции возникает новая (вторичная) система полос — более широких и с большими межплоскостными расстояниями, чем у исходных. При этом межплоскостные расстояния исходных систем могут быть меньше разрешающей силы прибора, с помощью которого ведутся наблюдения, и вследствие этого останутся невидимыми, а видны будут только новообразованные вторичные полосы с большими межплоскостными расстояниями.



Табл. III. Антигорт — узловые плоскости сверхрешетки
 а — микродифракционная картина (Грицаенко и др., 1969); б — электронно-микроскопическое изображение

А. В. Шубников еще в 1927 г., когда электронный микроскоп еще не существовал, обратил внимание на это интересное явление и высказал смелое научное предположение о возможности в будущем использовать для получения муара весьма тонкие кристаллические пластинки какого-либо минерала (например, слюды), которые можно рассматривать как сетки атомов. Четверть века спустя была получена муаровая полосчатость для серицита и с помощью точечных электронограмм показано, что полосы возникают от перекрывающихся кристаллических слоев, взаимно повернутых на небольшой угол (Seki, 1953). После этого муаровые картины неоднократно наблюдались у ряда минералов: графита, золота, молибденита, слюды, глинистых минералов, антигорита, селадонита, пауказита и др. В настоящее время метод муара стал рабочим, имеется серия работ, систематизирующих экспериментальный и теоретический материал в этой области (Амелинкс, Делавиньет, 1965; Bassett a. o., 1958; Menter, 1958; Gillet, 1960; Fujita, Izui, 1961, и др.).

Если в одном из перекрывающихся кристаллов имеется дислокация, то она проявляется на муаровой картине в виде более короткой полулинии (табл. IV, а, показано стрелкой). Выявляются также системы дислокаций со смещением вдоль них (табл. IV, б). При наложении двух или более систем дефектных решеток картины получаются значительно более сложными. В то время как в методе прямого наблюдения периодичности возможности выявления дефектов ограничивались разрешением прибора, метод муара с помощью вторичных полос позволяет это делать практически для любых решеток с самыми малыми межплоскостными расстояниями.

Таким образом, комплекс современных методов позволяет проводить глубокое и многостороннее исследование изолированных частиц тонкодисперсных минералов, начиная от их морфологии и кончая изучением внутреннего строения.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ МИНЕРАЛОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ

Наиболее широко применяемым к изучению компактных образцов, до сего времени остается метод реплик. Несмотря на все большее и большее возрастание значения прямых методов, реплики с поверхностей изломов и протравленных полированных шлифов минералов и минеральных агрегатов сохраняют свое значение. Они позволяют получать быструю и надежную информацию о ряде важных особенностей исследуемых образцов: характере микрорельефа, наличии или отсутствии дефектов поверхности, границах зерен, форме, величине и взаимном расположении индивидов в агрегатах, степени однородности исследу-

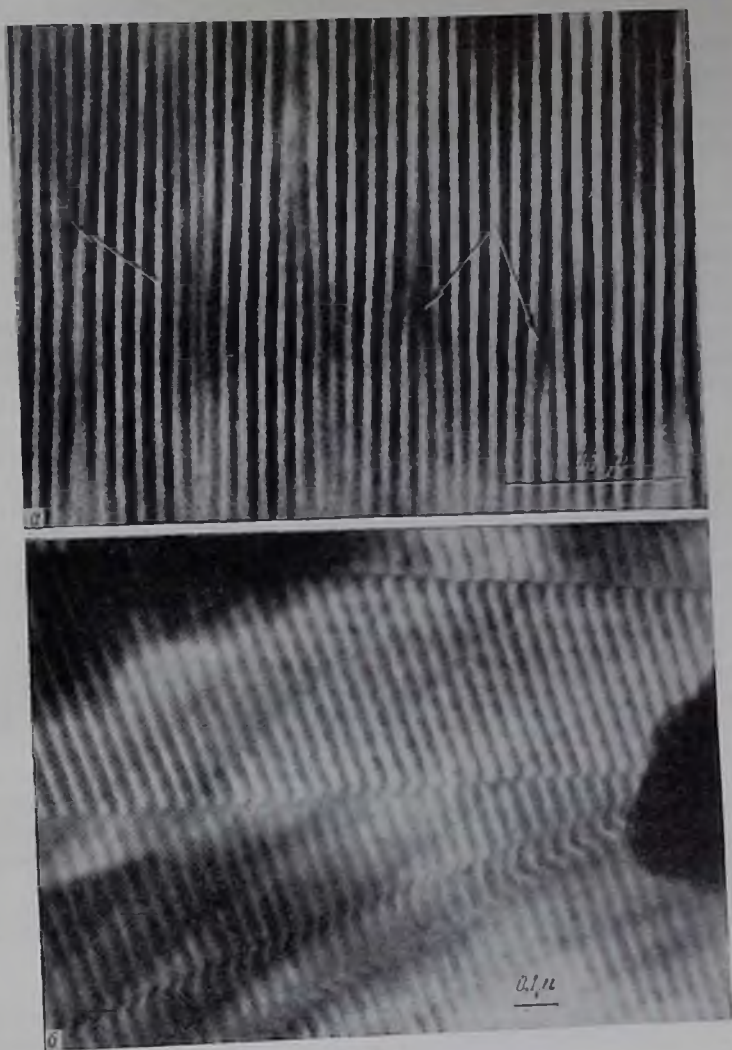


Табл. IV.

а — графит — муар от перекрывающихся кристаллов с дислокациями (показаны стрелками); *б* — молибденит — муар от кристаллов со смещениями по линиям дислокаций (Гринценко, Горшков, 1966)

емого материала, признаках выщелачивания, замещения одного минерала другим и т. д. При этом в зависимости от характера материала и степени сложности решаемой задачи можно либо пользоваться обычными репликами — простыми и прицельными, либо прибегать к более сложному исследованию и применять помимо обычных еще и реплики с извлечением в сочетании с микродифракцией и электронным зондированием.

В качестве примеров успешного применения обычных реплик можно указать на работы последних лет по изучению ренневых минералов в рудах Джезказгана (Сатпаева, 1962), метамиктных минералов (Ильменев и др., 1964; Беляева, Тучкова, 1965), золотоносных пиритов (Велчев, 1966), титаномагнетитов (Мясников, Боярская, 1965), опалов (Sanders, 1964, 1966) и многих других минералов (Грицаенко и др., 1961, 1969). Хорошо приготовленные реплики столь отчетливо отражают особенности воспроизводимой ими поверхности, что нередко бывает трудно отделаться от ощущения, что наблюдения ведутся не над тонкой пленкой (копией с поверхности), а над самим образцом. Это очень наглядно можно продемонстрировать хотя бы репликой с излома зонального агрегата деревянистого олова (табл. V, а). Светлые зонки имеют обычное для этой разновидности касситерита радиальнолучистое или спутанноволокнистое строение, тогда как перемежающиеся с ними более плотные темноокрашенные зонки сложены мельчайшими, хорошо образованными, одинаково ориентированными кристалликами (четверная ось перпендикулярна плоскости изображения). Весьма характерна большая неоднородность кристалликов по величине при полном единообразии их формы. Для полного кристалломорфологического описания таких микрокристаллов могут быть использованы различные способы (Шафрановский, 1959). Наиболее простым из них является сравнение с изображениями кристаллов по широко известному атласу Гольдшмидта. В рассматриваемом случае наиболее развиты обычные для касситерита грани тетрагональных дипирамид h и s .

С помощью электронного микроскопа могут наблюдаться и такие особенности, которые макрометодами обычно не вскрываются. Примером этого является фотография реплики с поверхности скола одного из образцов кварца (табл. V, б). В отличие от обычных для макроскопов этого минерала раковистого или плоско-раковистого излома, на фотографиях помимо правильной формы гребешков, отвечающих двойникам (вероятно, бразильским, образовавшимся в результате действия давления), видны сильно деформированные ступени скола, сходные с наблюдавшимися ранее для пластически деформированных кварцитов (Делицын, Фролова, 1963).

Совершенно незаменимыми являются обычные реплики для установления степени однородности исследуемого материала

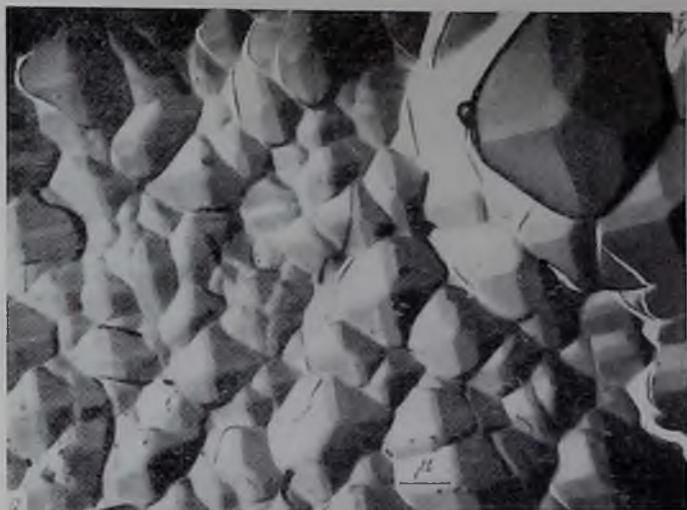


Табл. V.

a — деревянистое олово — микрокристаллы, составляющие плотные зоны темной окраски; *б* — кварц — поверхность скола. Угольные реплики (Грицаенко и др., 1969)

(Gritsaenko, 1964). Можно с уверенностью говорить о том, что ни одно ответственное заключение об однородности того или иного минерала не может быть сделано без электронномикроскопического контроля, даже если другие методы этой неоднородности не выявляют. Для иллюстрации этого приводится электронная микрофотография реплики со скола образца кварца (табл. VI, а), который кажется однородным в световом микроскопе; отчетливо видны два типа включений: мельчайшие (около и менее $0,1\ \mu$), обильно декорирующие поверхность, и более крупные ($0,3\text{—}0,4\mu$), изометрические. И хотя обычная реплика не дает возможности диагностировать эти включения, самый факт их установления крайне важен для интерпретации данных, полученных другими методами (химические и спектральные анализы, диэлектрическая постоянная, рН суспензии и др.). Не менее наглядным является и второй пример (табл. VI, б): совершенно однородный с поверхности агрегат босфорита оказывается состоящим из двух минералов (Чухров, Рудницкая, 1966).

В тех случаях, когда требуется не просто установить неоднородность, а диагностировать выявленные фазы, обычными репликами обойтись нельзя. Некоторую помощь здесь могут оказать прицельные реплики (табл. VII, а, б), позволяющие сопоставлять данные световой и электронной микроскопии для одного и того же заранее выбранного участка (Сатпаева, 1962; Фролова, 1965). Но и они не позволяют производить прямое определение. Поэтому для диагностических целей приходится прибегать к репликам с извлечениями (Грицаенко, Боярская, 1965; Сатпаева, Косяк, 1966; Gritsaenko a. o., 1966).

В оптимальном варианте исследуемая фаза должна быть полностью извлечена на реплику с сохранением конфигурации частиц в матрице. Однако для целей диагностики задача может быть значительно упрощена, и если частицы той или иной фазы обладают четкой и специфической для данного минерала формой, то достаточно извлечь лишь некоторые из них, с тем лишь условием, чтобы они были пригодны для получения микродифракционных картин, а, в случае надобности, и для электронного зондирования. Примером могут служить снимки урановой смолки, содержащей микровключения галлуазита — табл. VIII, а (Тананаева, Фролова, 1966), и коффинита с новообразованным по нему циппеитом (табл. VIII, б). И в том и в другом случае представлены обычные реплики. Принадлежность извлеченных частиц к тем фазам, которые видны на реплике, устанавливается по их морфологическому сходству, особенно в тех случаях, когда извлечена не вся частица, а какой-либо из ее участков. Это хорошо видно на снимке коффинита с циппеитом (показано стрелками). Таким образом, реплики с извлечением позволяют получить для минеральных фаз, слагающих образец, харак-

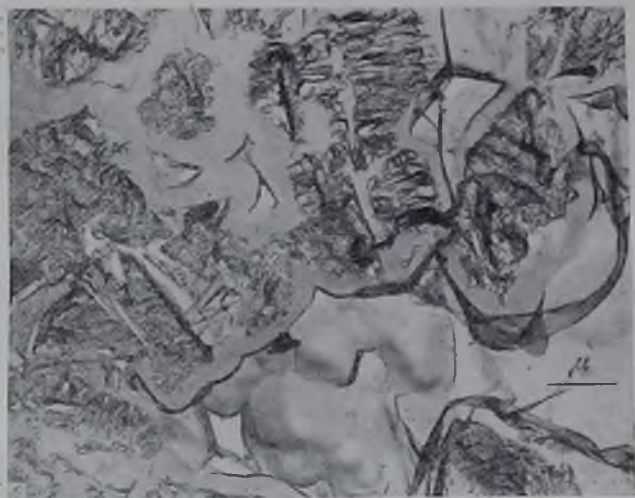


Табл. VI.

a — кварц с микровключениями; *b* — босфорит — неоднородное строение агрегата. Угольные реплики

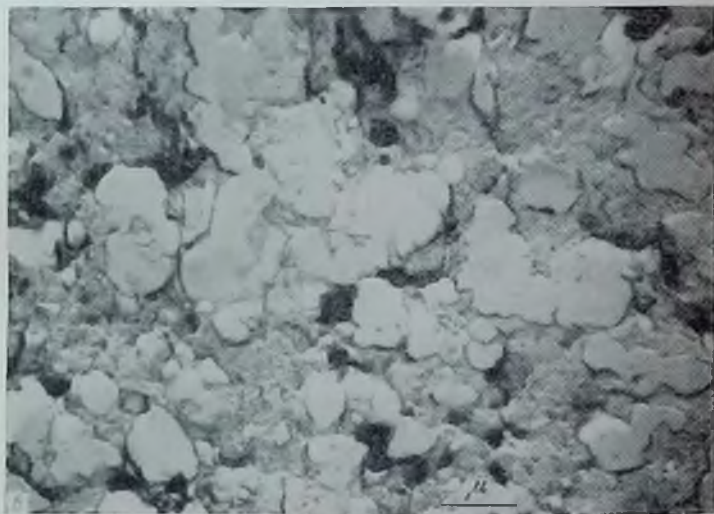


Табл. VII Пирит с борнитом X

Прицельные реплики с поверхности протравленного шлифа: а — 2000X;
б — 12 000X (Фролова, 1965)



Табл. VIII.

а — урановая смолка с вросками галлаузита; на врезке — микродифракционная картина с извлеченных частиц галлаузита (Тананаева, Фролова, 1966); *б* — циппент в коф-
фините; на врезке — микродифракционная картина с извлеченных частиц циппента
(Грицаенко и др., 1969)

теристики — морфологическую, на основании электронных снимков, и структурную, по микродифракционным картинам.

Но даже в тех случаях, когда этого вполне достаточно для диагностики фаз, особенности их химического состава остаются скрытыми от наблюдателя, так как данные валового химического анализа относятся к суммарным объемам вещества и не могут быть перенесены на отдельные частицы. Для получения химических характеристик последних необходимо применение локального рентгеноспектрального анализа с помощью электронного зонда.

Как известно, этот метод, впервые предложенный Р. Кастеном и А. Гинье во Франции и И. Б. Боровским в СССР, в первоначальном виде предназначался для исследования полированных поверхностей. Помимо широкого использования в металлографии, он широко применяется и в изучении минералогических объектов (Боровский и др., 1959; Генкин, 1959; Guillemin, Carpentier, 1960; Adler, 1960; Stumpfle, 1961; Доломанова и др., 1966^{1, 2}; Костяк, 1965; Сатпаева, Костяк, 1966, и др.). Появление прибора, приспособленного для исследования прозрачных препаратов (Agreell, Long, 1960), позволило расширить возможности применения электронного зондирования для изучения минералов.

Существенное ограничение при работе с электронными зондами заключается в том, что выбор заданного участка и предварительный просмотр образцов производится при светооптических увеличениях. Для изучения реплик с извлечением отдельно использовались электронный микроскоп и электронный зонд. Но такая процедура является слишком длительной и, кроме того, вследствие недостаточного сходства между изображением, полученным в электронном микроскопе, и оптическим или сканирующим изображениями, получаемыми в зонде, часто делает затруднительным распознавание одного и того же участка при использовании этих двух приборов. Создание приборов и метода, позволяющих проводить одновременный электронномикроскопический, дифракционный и рентгеноспектральный анализы, позволило обойти эти трудности и раскрыло перед электронным микрзондированием новые перспективы (Duncumb, 1962; Васильев, 1965, и др.).

Метод одновременного электронномикроскопического и микрорентгеноспектрального анализа был использован для исследования отдельных компонент, извлеченных на реплики из титаномагнетита и касситерита (Грицаенко, Боярская, 1965; Боярская, 1966). Можно полагать, что для фазового анализа образцов методами электронной микроскопии, микродифракции и электронного зондирования кроме реплик с извлечением перспективными окажутся и ультратонкие срезы минералов и минеральных агрегатов.

Несмотря на то что первые ультратонкие срезы минералов были получены еще в 1956 г. (Pfefferkorn а. о.), а их значение для микродифракционного изучения силикатов со слонстой структурой показано в 1960 г. (Eckhardt), число работ по применению этой методики к изучению минералогических объектов все еще остается весьма незначительным. Помимо только что отмеченных публикаций можно указать еще на исследования галлуазита (Vernet, Gautier, 1962), серицита, талька, каолинита, фэйр-клея, роговообманкового и хризотилового асбестов, гидроокислов железа, полевого шпата и кварца (Radczewski, Schädel, 1962), сфалерита, - касситерита и титаномagnetита (Дистлер и др., 1966; Боярская, Горшков, 1966). Столь ограниченное количество исследований с использованием микротомов, по-видимому, можно объяснить как нехваткой в лабораториях электронной микроскопии микротомов с алмазными ножами и трудностью резки на них твердых образцов, так и некоторой недооценкой методики. Вместе с тем практика изучения микро-неоднородности рудных минералов и, в частности, титаномagnetитов (Боярская, Горшков, 1966) убедительно подтвердила перспективность ультрамикротомии и необходимость ее самого широкого использования. Резке подвергался титаномagnetит с очень мелкими выделениями составляющих его фаз (табл. IX, а). Получив электронномикроскопическое изображение (табл. IX, б) и микродифракционную картину (табл. IX, в) с двухфазного среза, авторы затем вытравили один из компонентов (magnetит) и получили электронную микрофотографию (табл. IX, г) и микродифрактограмму ульвешпинели (табл. IX, д), оставшейся невытравленной.

Сочетание ультрамикротомии с микродифракцией и селективным растворением фаз открывает большие возможности для изучения неоднородности минералов; представляется весьма перспективным дополнение этих методик микрозондированием.

К числу современных методов, применяющихся к изучению компактных образцов минералов, принадлежит и метод ионной бомбардировки. С помощью этого метода в электронной микроскопии могут проводиться операции как подсобного, так и самостоятельного значения: очистка поверхности, изучение природы поверхностных слоев, травление с целью выявления структур и дефектов поверхности, исследование изменений в кристаллической ориентировке под действием бомбардирующих ионов, изучение окисляющего, нейтрализующего и восстановительного влияния ионов того или иного типа, фотохимические реакции и др. (Trillat, 1962; Юрасова и др., 1965, и др.). Среди всех этих возможностей наибольшее прикладное значение имеет избирательное распыление исследуемой поверхности.

Степень распыления вещества зависит от свойств бомбардирующих ионов, типа кристаллической решетки мишени и от

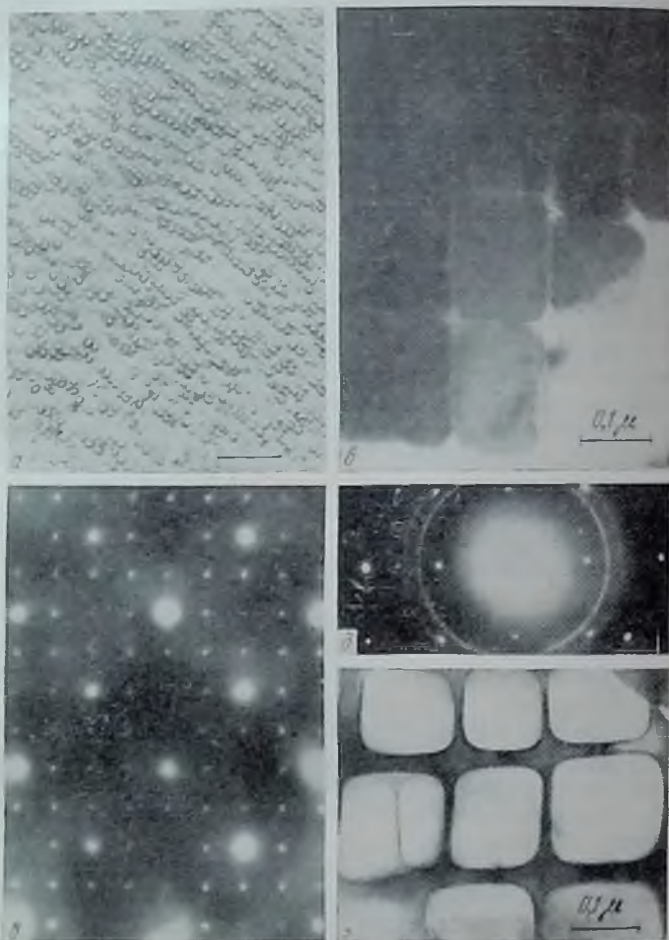


Табл. IX. Титаномагнетит

а — реплика с поверхности скола; *б* — ультратонкий срез; *в* — микродифракционная картина от среза; *г* — срез с вытравленной магнетитовой фазой (белое); *д* — микродифракционная картина от ульвешпиннели (Боярская, Горшков, 1966)

энергии связи атомов с поверхностью исследуемого образца: чем меньше эта энергия, тем легче происходит распыление. Поэтому в первую очередь выявляются границы зерен, дефекты поверхности, места скопления примесей, а уже затем появляются фигуры травления внутри зерен, характеризующие их внутреннее строение.

Весьма важно, что в процессе ионной бомбардировки можно вести одновременное электронномикроскопическое и электроннографическое изучение бомбардируемой поверхности. Именно таким путем исследовались, например, кристаллы золота, каменной соли и пирита (Mihama, 1960). У золота, после удаления плотного поверхностного слоя, образовавшегося в результате полировки, распыление стало избирательным и начала проявляться отчетливая ступенчатая структура поверхности. Дифракционные картины позволили показать, что серии ступеней были параллельны направлениям [200] и [002] кристалла золота. Столь четкое выявление структуры поверхности связано с тем, что воздействие бомбардирующих ионов на металлическую решетку является наибольшим в плотноупакованных плоскостях, которые и распыляются сильнее, чем плоскости более низкой плотности. Для пирита, бомбардируемого ионами кислорода, дифракционные картины указали на появление в поверхностном слое новообразованного Fe_3O_4 .

Крайне интересные результаты дает ионная бомбардировка при изучении всякого рода неоднородностей, в том числе и таких, которые выявляются не непосредственно, а по различию в интенсивности распыления. Так, например, при бомбардировке аргоном электролитически отполированной поверхности кристалла вольфрама, на которую были предварительно нанесены частички никеля, образовывались остроконечные пики, появление которых было вызвано защитным действием загрязняющих частиц. После удаления последних при последующей бомбардировке сначала сглаживались стороны пиков, затем они уменьшались в размере и, наконец, исчезали совсем (Stewart, 1962). Подобные же пики могут быть вызваны микровключениями с более низким коэффициентом распыления, чем окружающий материал.

Из данных своих опытов Стюарт сделал очень важный вывод общего порядка: пик может быть много больше, чем включение или частица, которые обуславливают его появление, причем соотношение размеров примерно равно соотношению коэффициентов распыления. Именно это и позволяет определять положение и глубину включений, даже если их нельзя наблюдать непосредственно.

Сходные результаты получены при ионной бомбардировке поверхности (100) каменной соли (Maginkovič, Navinšek, 1964), причем было установлено, что плотность распределения пиков

грубопропорциональна интенсивности окраски кристалла, возникающей во время бомбардировки. Авторы сочли возможным объяснить появление пиков возникновением в процессе бомбардировки коллоидальных частиц натрия, играющих роль включений с иным коэффициентом распыления, чем у матрицы. При бомбардировке поверхности того же кристалла, предварительно запыленной частицами алюминиевого порошка, образовались уже не остrokонечные пики, а выступы с ребристыми краями, похожие на группы плотно примыкающих друг к другу единичных пиков или сложно построенных усеченных конусов. На вершухах последних видны частицы не успевшего распылиться алюминиевого порошка, который предохранил расположенные под ним участки от ионной бомбардировки.

Такого же типа усеченные конусы, состоящие из групп более мелких пиков, острия которых отчетливо выступают на вершухах конусов, наблюдались в сфалерите (табл. X, а). Их возникновение на основании морфологического сходства с фигурами травления, полученными для загрязненной каменной соли, объяснено присутствием невидимых примесей (Боярская, 1966, 2; Gritsaenko, Boyarskaya, 1966).

Благодаря тому что эффект селективности очень чувствителен к изменению состава и свойств мишени, с помощью ионной бомбардировки удастся не только выявлять различия в строении минерала-хозяина возле включений и в основной массе, но в некоторых случаях даже извлекать частицы матрицы на реплику (табл. X, б) для последующего микродифракционного исследования (табл. X, в, г). Надежность данных ионного травления для выявления поверхностных структур подтверждается картинками химического травления.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ МИНЕРАЛОВ НА АТОМАРНОМ И БЛИЗКОМ К АТОМАРНОМУ УРОВНЯМ

Выявление особенностей реального строения поверхности твердых тел, к числу которых относятся и минералы, представляет задачу первостепенной важности. Эти поверхности могут быть разного рода: грани кристаллов, поверхности минеральных зерен и тонкодисперсных частиц, плоскости спайности и др. Если речь идет о поверхности природных кристаллов, то установление тончайшего строения граней необходимо для понимания истории формирования монокристалльных выделений минералов. Кроме того, знание особенностей поверхности позволяет более глубоко подойти к объяснению и пониманию явлений адсорбции, обменных реакций, связи свойств минерала с его строением.

Для выявления этих особенностей рассмотренные выше, казалось бы, тонкие методы являются все же слишком грубыми и,

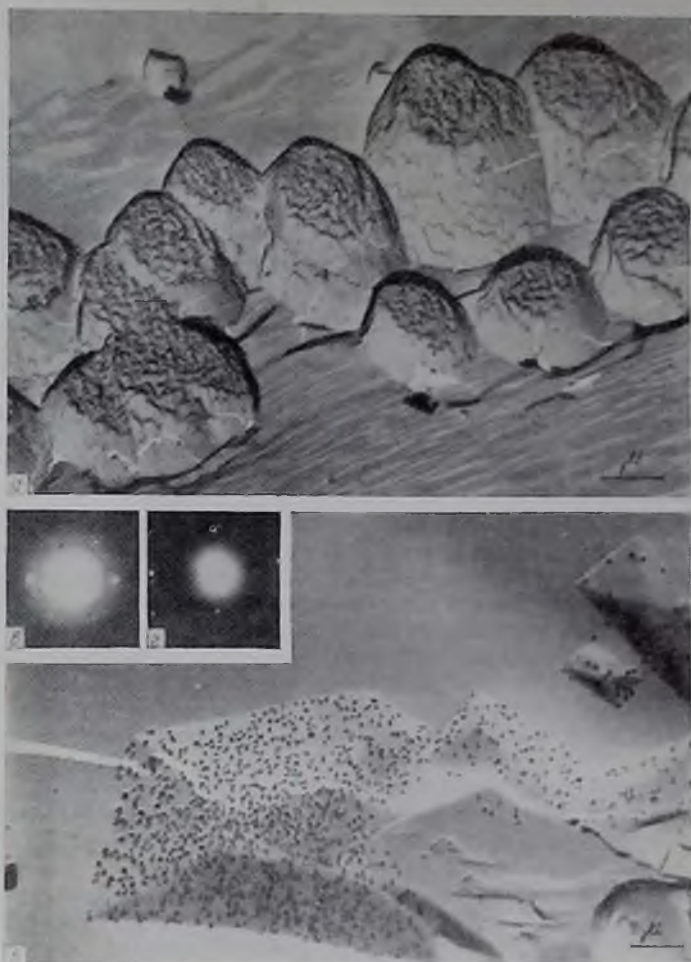


Табл. X.

а — микро неоднородность, вскрытая в сфалерите ионным травлением (Gritsaenko, Boyarskaya, 1966);

б — частицы сфалерита, извлеченные после травления шлифа аргоном из участков, примыкающих к микровключениям арсенопирита; микродифракционные картины от извлеченных частиц, отвечающих плоскостям обратной решетки: *111* — 111, *112* — 112 (Gritsaenko а. о., 1966)

следовательно, непригодными; изучение требуется вести на атомарном или близком к атомарному уровню. Делать это позволяет методика декорирования.

Существо методики декорирования заключается в том, что на поверхность или в объем кристалла тем или иным способом наносится или вводится какое-либо вещество, не образующее с исследуемым химического соединения. В процессе препарирования это вещество концентрируется на активных местах поверхности (ступенях роста, спайности, плоскостях скольжения, дислокациях, вакансиях и др.), делая их тем самым видимыми («декорируя» их). И объекты, и употребляемые для декорирования вещества, и применяемые операции, равно как и их последовательность, могут быть различными, но существо явления сохраняется неизменным: наблюдаются не сами дефекты, а частицы концентрирующегося на них вещества. Поэтому разрешение, достигаемое методом, зависит не от величины выявляемых деталей, а от размеров декорирующих частиц: чем меньше частицы, тем выше разрешение для получения с их помощью изображений.

В настоящее время методика декорирования в электронной микроскопии развивается по трем основным направлениям: изучение микрогеометрии и дефектов поверхности путем нанесения декорирующих частиц вакуумным распылением металла; выявление активных центров поверхности химическим декорированием и изучение поверхностей путем взаимодействия заряженных микрочастиц с заряженными микроучастками поверхности.

При вакуумном декорировании могут быть использованы золото, серебро, платина, палладий и другие металлы. Чем выше точка испарения металла, тем мельче его зародыши, осаждающиеся на дефектных местах поверхности, и тем более мелкие детали выявляются с их помощью. Наибольшее применение нашло золото. Декорирование золотом было впервые разработано и применено к изучению ионных кристаллов (Bassett, 1958_{1,2}; Sella *а. о.*, 1959); они же послужили и для дальнейшего развития и усовершенствования методики декорирования золотом (Bethge, 1962, 1964, 1966, *а. о.*, 1961, 1965; Hucher, 1962; Hucher, Oberlin, 1961; Jaunet, Sella, 1964; Грицаенко, Самотин, 1966, и др.). Из минералов с иной структурой, изучавшихся этим методом, можно указать на кварц (Skatulla, 1962), слюду (Allpress, Sanders, 1967), графит (Hennig, 1964); глинистые минералы (Грицаенко, Самотин, 1966; Самотин, 1966; Gritsaenko, Samotoin, 1966_{1,2}, *а. о.*).

Декорирование производится путем термического распыления в вакууме небольшого количества металла, достаточного лишь для образования отдельных зародышей, а не сплошной пленки, как при получении реплик. На атомарно гладких участках поверхности зародыши металла располагаются статистиче-

ски, без какой-либо упорядоченности. Достигая же в процессе поверхностной миграции краев ступеней или других неровностей, они образуют возле них уплотненные скопления, очерчивая эти детали микрорельефа в виде цепочек или закономерно расположенных групп зародышей. Эти последние эпитаксически нарастают на субстрат, причем в зависимости от условий препарирования (степени вакуума, температуры нагревания и др.) может наблюдаться до девяти их ориентировок. Для объяснения такого многообразия ориентировок в самое последнее время привлечено представление о наличии в поверхностных и близповерхностных слоях декорируемого кристалла спектра дальнodelействующих центров с различной активностью и различным ориентирующим воздействием (Дистлер, 1968; Дистлер, Кобзарев, 1965).

Метод вакуумного декорирования позволил наблюдать на кристаллических поверхностях неизвестные ранее особенности: элементарные ступени высотой в период и $1/2$ периода элементарной ячейки, краевые и винтовые дислокации с той же размерностью ступеней, фигуры роста и испарения, элементарные ямки и островки, образующиеся на месте точечных дефектов, и многое другое. Особенно большой интерес представляет возможность выявления примесей, представленных единичными атомами.

Изучение искусственных кристаллов каменной соли с введенными в них дозированными примесями ионов с более высокой энергией связи (в рассматриваемом случае — кальция) позволило показать, что при нагревании в вакууме ($T=550^\circ$, 10 мин.) в местах расположения посторонних атомов на спиральх испарения возникают зигзаги, количество которых хорошо согласуется с расчетным значением введенной примеси (Bethge, 1960, 1962, 1964). Зубцы образуются потому, что посторонние атомы препятствуют продвижению ступени. Появляются зубцы не на всех ступенях, а только на тех, ориентировка которых отвечает $[110]$. Это очень хорошо согласуется с картинами секторного распределения примесей, наблюдавшимися на ряде макрообъектов обычными методами.

В качестве примера может служить снимок отдекорированной золотом поверхности спайного скола галита из Артемовского месторождения (табл. XI, а). На этом сколе представлена полигонизированная спираль испарения, наиболее развитые витки которой следуют по направлениям $[100]$. Углы этих витков притуплены слабо проявленными ступенями направления $[110]$, на которых отчетливо видны зубцы, подобные отмеченным выше для искусственной каменной соли с введенными в нее атомами кальция. В правой части фотографии видно расщепление ступени с высотой 5,6 Å на две ступени по 2,8 Å (показано стрелкой).

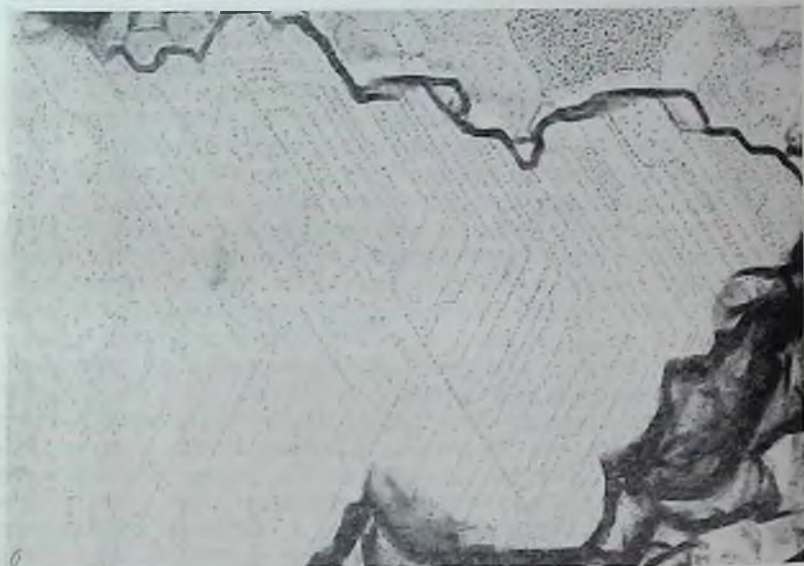
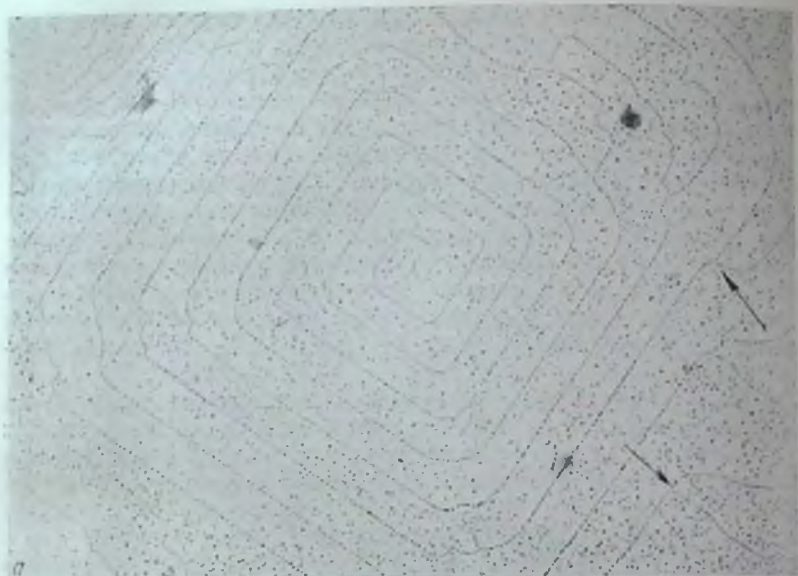


Табл. XI.

а — спираль испарения, выявленная декорированием золотом на спайной поверхности галита (Грицаенко и др., 1969); *б* — отдекорированная золотом поверхность монокристалла каолинита (Grillsaenko, Samotoln, 1966)

Принципиально новые детали удалось наблюдать с помощью вакуумного декорирования у микрокристаллов глинистых минералов. Хорошо известно, что поверхности граней реальных кристаллов, как правило, не идеально гладкие, а обладают тем или иным микрорельефом, характер и степень сложности которого определяются рядом факторов, в первую очередь структурой, условиями зарождения и роста, а также изменениями физико-химической и динамической обстановки. Равным образом тончайший микрорельеф обнаруживается на поверхности спайности или отдельности; он связан как со ступенями, отвечающими направлениям спайности (отдельности), так и с дефектами кристаллической структуры. Если на поверхностях спайности (отдельности) выявляются микровключения, то возле них могут наблюдаться детали микрорельефа, обусловленные их взаимодействием с матрицей.

Микрокристаллы глинистых минералов не являются исключением из общего правила. Однако их небольшие размеры (обычно не более нескольких микронов, реже — десятки микронов и в исключительных случаях 1—2 мм) крайне осложняют задачу изучения микрогеометрии граней и поверхностей спайности. Информация, получаемая для столь мелких объектов методом декорирования, открывает принципиально новые возможности исследования глинистых минералов.

Изучение отдекорированных золотом микрокристаллов каолинита, диккита и галлуазита позволило выявить особенности их микрорельефа, возникающего в результате выхода на поверхность ступеней, отвечающих краям элементарных каолинитовых слоев (толщина 7 Å) и их пачек (толщина, кратная 7), а также проследить связь микрогеометрии поверхности с кристаллической структурой минералов и установить отличия их полиморфов.

Наиболее характерной особенностью микрогеометрии базальной поверхности каолинита (табл. XI, б) является простота псевдогексагонального мотива и отсутствие каких-либо усложнений, связанных с расщеплением, укрупнением и переплетением ступеней. Такое строение поверхности объясняется тем, что последовательно растущие каолинитовые слои сохраняют свою азимутальную ориентировку и почти постоянную скорость роста в каждом из заданных кристаллографических направлений, что полностью согласуется с одинаковой ориентировкой двухэтажных диоктаэдрических слоев (с периодом повторяемости в один слой) в структуре каолинита.

В отличие от каолинита поверхность базисных плоскостей диккита характеризуется значительно более сложным строением (табл. XII, а). Как известно, структура диккита определяется двумя каолинитовыми слоями, повернутыми относительно друг друга на 120° . Следствием этого является попеременное

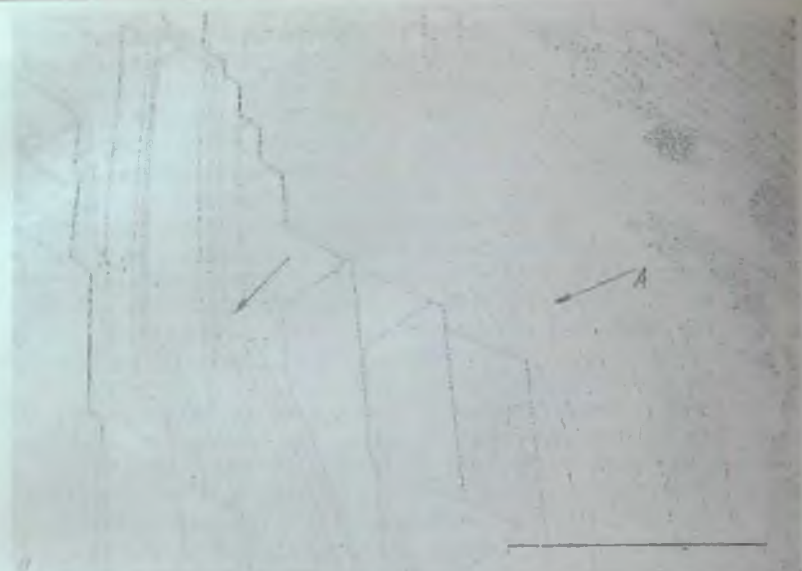


Табл. XII Отдекорированные золотом поверхности микрокристаллов:
а — диакита, *б* — галлаузита (Грицаенко и др., 1969)

чередование скоростей роста в каждом из заданных кристаллографических направлений и изменение скорости роста монослоя при переходе от одного направления к другому, что в свою очередь обуславливает расщепление, переплетение и укрупнение ступеней. В местах расщепления отчетливо проявляется двуслойность диккита (показано стрелкой) и переход от ступени высотой в 14 Å к двум ступеням высотой по 7 Å. Если рост какого-нибудь слоя по тем или иным причинам замедляется, то последующие более быстро растущие слои накапливаются на нем с образованием пачек (на снимках им отвечают участки, свободные от изолиний и покрытые хаотически расположенными частицами золота). Возможно также, что укрупнение происходило в тех случаях, когда имела место ошибка в порядке чередования слоев в структуре диккита. Выходы этих пачек на поверхность одинаково ориентированы по отношению к осям X и Y , но находятся на разных уровнях по отношению к оси Z . Подсчитав число изолиний между соседними выступами и помножив его на толщину одного слоя, можно оценить разность уровней выходов выступов на поверхность. Воспользовавшись принципом построения блок-диаграмм, можно воспроизвести пространственное изображение поверхности микрокристаллов подобно тому, как это делается на основании изолиний топографических карт.

На края элементарных слоев нередко присутствуют зубцы (табл. XII, а, показано А — со стрелкой), сходные с теми, которые наблюдались у каменной соли, содержащей примесные атомы. Учитывая, что острие зубца обращено в сторону, противоположную движению ступени, по их положению можно устанавливать направление роста.

Весьма важно, что отмеченные особенности, отличающие поверхность микрокристаллов каолинита и диккита, в главных своих чертах повторяются не только от кристалла к кристаллу из одного и того же месторождения, но и в микрокристаллах из разных месторождений. Это свидетельствует о том, что они обусловлены структурой минералов. Только установив с предельной четкостью указанную группу особенностей, можно переходить к выявлению на атомарном уровне признаков, определяющихся условиями образования.

У галлуазита (табл. XII, б) края элементарных слоев и их пакетов, маркируемые цепочками золота, располагаются поперек граней кристаллитов. Местами видны псевдогексагональные очертания слоев (показаны стрелками). Наблюдаемые детали находятся в полном соответствии с данными микродифракционного изучения галлуазита (Звягин и др., 1965; Chukhrov, Zvyagin, 1966; Горшков, 1966), из которого следует, что слои структуры в кристаллитах галлуазита располагаются параллельно внешним призматическим граням.

Яркая индивидуальность картин отдекорированных поверхностей каолинита, дикинта и галлуазита показывает, что методика вакуумного декорирования, позволяющая получать уникальную информацию, недоступную другим методам, является незаменимой для глубокого изучения минералов слоистой структуры и их политипных модификаций.

Как уже упоминалось выше, помимо вакуумного декорирования к изучению реального строения поверхностей твердых тел применяются методики химического декорирования и декорирования электрически заряженными частицами.

В основу методики химического декорирования положен принцип избирательной кристаллизации того или иного реагента на активных центрах поверхности. Меняя степень насыщения реагента, можно по последовательности его кристаллизации выявлять спектр активных центров и таким путем исследовать особенности реального строения твердых тел и характер их активности (Дистлер и др., 1962, 1965; Дистлер, 1965, 1966; Кобзарева, 1966, и др.). Возможности методики показаны на ряде объектов, в том числе на кремнии, сапфире, кварце и слюде.

Методика электрического декорирования заключается во взаимодействии специально приготовленных заряженных микрочастиц с несущими заряд микроучастками поверхности (Дистлер, 1965; Дистлер и др., 1965, 1966). Этим способом были получены картины декорирования электрического микрорельефа поверхности кристаллов кремния, кварца, а также платиновой фольги. Все поверхности оказались электрически весьма неоднородными и обнаружили наличие локально заряженных участков различного характера. В частности, на базисной грани кристалла кварца заряженные центры оказались расположенными закономерно — полосами, а на платиновой фольге — статистически равномерно.

Электростатические силы заряженных центров характеризуются своим дальним действием, в связи с чем некоторые реакции могут идти на этих центрах как непосредственно на поверхности твердого тела, так и на соответствующих расстояниях от него (Дистлер, Кобзарева, 1965). Наличие дальнего действия доказывается тем, что закономерное распределение декорирующих частиц, отражающее специфику исследуемой поверхности, имеет место и в тех случаях, когда их кристаллизация осуществляется не непосредственно на поверхности, а через предварительно нанесенную аморфную пленку. Так, в частности, дальнее действие проявляется через пленку полимеров толщиной до 2000 Å, а в некоторых случаях может распространяться до нескольких микрон. Концепция о наличии различных локальных активных центров, действующих достаточно независимо друг от друга, и о дальнем действии этих центров позволяет объяснить многие процессы зародышеобразования и эпитаксии (Дистлер, 1968).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современная электронная микроскопия в сочетании с микро-дифракцией и электронным зондированием представляет собой одно из важнейших направлений глубокого исследования фундаментальных свойств и особенностей минеральных веществ. Сейчас уже невозможно обойтись без «электронных глаз» при изучении не только тонкодисперсных частиц минералов, но и макрообъектов.

Выводится ли формула минерала, рассматриваются ли пределы смесимости, выясняется ли вопрос о том, в какой форме присутствуют в минерале редкие и рассеянные элементы, дается ли объяснение отклонениям состава минерала от стехиометрических соотношений или различиям в величинах его отражательной способности, микротвердости, удельных весах — во всех этих случаях прежде всего необходимо установить, однородно ли изучаемое вещество. Выявление неоднородности с неизбежностью влечет за собой постановку вопроса: чем представлены механические примеси, форма, размеры и взаимное расположение которых видны на электронных снимках. Для ответа на эти вопросы на помощь собственно электронной микроскопии приходят микродифракция и электронное зондирование, позволяющие изучать отдельные частицы, находящиеся по своей величине за пределами разрешения светового микроскопа.

Необычайно ценные результаты дает электронная микроскопия для установления дефектов кристаллических решеток прямым путем и с помощью муара, а также при изучении реального строения поверхностей минералов на атомарном и близком к нему уровнях методом декорирования.

ЛИТЕРАТУРА

- Амелинкс С., Делавиньет П. Дислокации в слоистых структурах. — В сб. «Прямые методы исследования дефектов в кристаллах». Изд-во «Мир», 1965.
- Беляева И. Д., Тучкова Г. А. Изучение структурных особенностей изломов метамиктных минералов в электронном микроскопе. — В сб. «Минеральные микровключения». Изд-во «Наука», 1965.
- Боровский И. Б., Деев А. Н., Марчукова И. Д. Применение метода локального рентгеноспектрального анализа к исследованию минералов платиновой группы. — Геол. рудн. месторожд., 1959, № 6.
- Боярская Р. В. Применение ионного травления для выявления микронеоднородности минералов на примере титаномagnetитов. — Геол. рудн. месторожд., 1966, № 1.
- Боярская Р. В., Горшков А. И. Электронномикроскопическое и микродифракционное изучение оптически однородного титаномagnetита с помощью ультратонких срезов. — Докл. АН СССР, 1966, 168, № 1.
- Васичев Б. Н. Прибор ЭММА-2 для электронномикроскопического и микро-рентгеноспектрального анализа тонких пленок и реплик с экстракцией. — Зав. лаб., 1966, 32, № 2.

- Велчев В. Н. Электронно-микроскопическое исследование за златоносность на рудите от месторождение «Говежда», Михайловоградско.— Сп. на Бълг. геологическо д-ве, 1966, год XXVI, кн. 3.
- Викуллова М. Ф. Исследование минералогического состава глин электронным микроскопом.— Сов. геология, 1949, № 39.
- Генкин А. Д. Условия нахождения и особенности состава минералов платиновой группы в рудах Норильского месторождения.— Геол. рудн. месторожд., 1959, № 6.
- Горшков А. И. Применение угольного напыления в исследовании минералов методом микродифракции.— Записки Всес. мин. об-ва, 1964, 93, вып. 2.
- Горшков А. И. Применение метода микродифракции к изучению кристаллитов галлуазита.— Кристаллография, 1966, № 4.
- Грицаенко Г. С., Боярская Р. В. Применение реплик с извлечением к изучению микронеоднородности рудных минералов.— Геол. рудн. месторожд., 1965, № 6.
- Грицаенко Г. С., Горшков А. И. Электронномикроскопическое изучение кристаллических решеток и их дефектов прямым путем и с помощью муара.— В сб. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». Изд-во «Наука», 1966.
- Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В., Горшков А. И., Самошин Н. Д., Фролова К. Е. Методы электронной микроскопии минералов. Изд-во «Наука», 1969.
- Грицаенко Г. С., Рудницкая Е. С., Горшков А. И. Электронная микроскопия минералов. Изд-во АН СССР, 1961.
- Грицаенко Г. С., Самошин Н. Д. Изучение микротопографии поверхностей сколов минералов методом декорирования.— В сб. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». Изд-во «Наука», 1966.
- Грицаенко Г. С., Фролова К. Е. Об изучении рудных минералов с помощью электронного микроскопа.— Геол. рудн. месторожд., 1963, № 1.
- Делицин И. С., Фролова К. Е. Некоторые результаты изучения примера природной пластической деформации кварцита под электронным микроскопом.— Докл. АН СССР, 1963, 149, № 5.
- Дистлер Г. И. Прямые методы исследования неоднородностей кристаллических поверхностей.— В сб. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, 2. Изд-во СО АН СССР, 1965.
- Дистлер Г. И. Реальное строение, активность и дальное действие кристаллических поверхностей.— В сб. «Рост кристаллов» (Труды Симпозиума по росту кристаллов. VII Междунар. конгресс кристаллографов, июль, 1966 г.), ч. II. Изд-во «Наука», 1968.
- Дистлер Г. И., Герасимова Ю. М., Борисова Н. М. Прямой метод исследования электрического микрорельефа кристаллических поверхностей.— Докл. АН СССР, 1965, 165, № 2.
- Дистлер Г. И., Дарюсина С. А. Новый метод декорирования кристаллической поверхности.— Кристаллография, 1962, 7, № 2.
- Дистлер Г. И., Кобзарева С. А. О возможности дальнедействующего механизма в гетерогенном катализе.— В сб. «Методы исследования катализаторов и каталитических реакций», т. 2. Изд-во СО АН СССР, 1965.
- Доломанова Е. И., Лидер В. В., Рожанский В. Н. 1. Состав твердых осадков в некоторых газово-жидких включениях в морионе по данным рентгено-спектрального точечного анализа.— Докл. АН СССР, 1966, 167, № 1.
- Доломанова Е. И., Лидер В. В., Рожанский В. Н. 2. Состав микроминералов, включенных в касситерите, по данным точечного рентгено-спектрального анализа.— Записки Всес. мин. об-ва, 1966, 95, вып. 2.
- Дорфман М. Д., Горшков А. И., Телешова Р. Л. О селадоните из Хибин.— Труды Мин. музея им. А. Е. Ферсмана, 1965, вып. 16.
- Звягин Б. Б., Берхин С. И., Горшков А. И. Структурные особенности галлуазита по данным дифракции рентгеновских лучей и электронов.— В сб. «Рентгенография минерального сырья», 1966, вып. 5.

- Ильменев Е. С., Кузин В. Н., Никольский А. Л. Опыт изучения метамиктных минералов под электронным микроскопом.— Изв. Высших учебн. завед., геология и разведка, 1964, № 11.
- Косяк Е. А. Рентгеноспектральный микроанализ реннивого минерала из руд Дзержказгана.— Вести. АН Каз. ССР, 1965, № 8.
- Мясников В. С., Боярская Р. В. Некоторые особенности титаномагнетитов и электронномикроскопическое их исследование.— Геол. рудн. месторожд., 1965, 7, вып. 5.
- Самотоин Н. Д. Изучение поверхности микрокристаллов каолинита и диоксидов методом декорирования.— Записки Всес. мин. об-ва, 1966, 95.
- Сатпаева М. К. К вопросу об электронномикроскопическом изучении руд в полированных шлифах.— Вести. АН Каз. ССР, 1962, № 11.
- Сатпаева М. К. Электронномикроскопическое изучение реннивого минерала из Дзержказганского месторождения.— Вести. АН Каз. ССР, 1965, № 8.
- Сатпаева М. К., Косяк Е. А. Исследование высокодисперсных рудных минералов с помощью электронного микроскопа и микрозонда (II Всес. конфер. по физич. методам исследования минералов. Москва, 1964).— В сб. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». Изд-во «Наука», 1966.
- Спивак Г. В., Крохина А. И., Теремецкая А. Г., Терновская М. В. О выявлении микроструктуры рудных минералов ионной бомбардировкой.— Записки Всес. мин. об-ва, 1961, 90, № 6.
- Танакаева Г. А., Фролова К. Е. Об ассоциации пастурана с галлуазитом.— Докл. АН СССР, 1966, 166, № 4.
- Фролова К. Е. Изучение рудных минералов методом прицельных реплик.— Геол. рудн. месторожд., 1965, 7, вып. 3.
- Чухров Ф. В., Заягин Б. Б., Рудницкая Е. С., Ермилова Л. П. О природе и генезисе галлуазитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 5.
- Чухров Ф. В., Рудницкая Е. С. О природе керчинитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 8.
- Шафрановский И. И. О кристалломорфологическом описании микрокристаллических минералов.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1959, 13.
- Шубников А. В. Муар.— Природа, 1927, 16.
- Юрасова В. Е., Спивак Г. В., Крохина А. И. Катодное распыление как метод препарирования в электронной микроскопии.— В сб. «Современная электронная микроскопия». НТО им. Попова, 1965.
- Adler I. Electron-probe identification and analysis of small mineral grains.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1960, 71, N 12.
- Agrell S. O., Long J. V. The application of the scanning X-ray microanalyser to mineralogy X-ray microscopy and X-ray microanalyses.— Proc., 2nd Intern. Sympos. Stockholm, 1960.
- Allpress J. G., Sanders J. V. The structure and orientation of crystals in deposits of metals on mica.— Surface Sc., 1967, 7, N 1.
- Bassett G. A new technique for decoration of cleavage and slip steps on ionic crystal surfaces.— Philos. Mag., 1958, 3, N 33.
- Bassett G., Menter J., Pashley D. Moiré patterns on electron micrographs and their application to the study of dislocations in metals.— Proc. Roy. Soc., Ser. A., 1958, 246, N 1246.
- Bassett G., Menter J., Pashley D. Electron optical studies of imperfect crystals and their surfaces.— Diss., Faraday Soc., 1959, 28.
- Bethge H. Einige neuere Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen an NaCl-oberflächen.— Phys. Blätter, 1960, 16, hf. 4.
- Bethge H. Oberflächenstrukturen und Kristallbaufehler in elektronenmikroskopischen Bild, untersucht am NaCl.— Phys. Status Solidi, 1962, 2, N 1, 7.
- Bethge H. Electron microscopic studies of surface structures and some relations to surface phenomena.— Surf. Sc., 1964, 3.
- Bethge H., Keller W. Zur Vollständigen Beschreibung von Oberflächenstrukturen mit Stufenhöhen atomarer Größenordnung.— Optik, 1965/1966, 23, hf. 5.

- Bethge H., Krohn M.* Wachstumsvorgänge auf NaCl-Kristallen nach anlösung.— Adsorption et Croissance Crist., Colloq., Intern. Centre Nat. Res. Sci., Nancy, 1965, N 152.
- Brindley G., Comer J., Uyeda R., Zussman J.* Electron optical observations with crystals of antigorite.— Acta Cryst., 1958, 11, N 2.
- Chukhrov F. V., Zuyagin B. B.* Halloysite, a crystallochemically and mineralogically distinct species.— Proc. Intern. Clay. Conf., 1966, 11.
- Dowell W.* Das Elektronenmikroskopische Bild von Netzebenen-scharfen und sein Kontrast.— Optik, 1963, 20, hf. 11.
- Duncumb P.* An electron-optical bench for microscopy, diffraction and X-ray microanalysis.— Fifth Intern. Congr. Electron Micr. Philadelphia, 1962, 1.
- Duncumb P.* X-ray microanalysis of elements in the range Z-4—92, combined with electron microscopy and electron diffraction.— «X-ray optics and X-ray microanalysis, Acad Press., N. Y.—L., 1963.
- Eckhardt F. J.* Über die Anwendung von Ultramikrotomschnitten bei der elektronenoptischen Untersuchung von Tonen.— Fortschr. Min., 1960, 38, N 2.
- Eitel W., Müller H. O., Radziewski O. E.* Übermikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien.— Ber. Deut. Keram. Ges., 1939, 20, hf. 4.
- Fujita F. E., Izui K.* Observation of lattice defects in graphite by electron microscopy.— J. Phys. Soc. Jap., 1961, 16, N 2.
- Gillet M.* Observation des dislokations dans les cristaux lamellaires des molibdenite.— Bull. Micr. appl., 1960, 10, N 6.
- Gritsaenko G. S.* The establishment of the mineral inhomogeneity by means of electron microscopy.— III Europ. Reg. Conf. Electr. Microscopie. Prague, 1964.
- Gritsaenko G. S., Boyarskaya R. V.* Ionic bombardment applied to the study of microinhomogeneities in ore minerals.— VI Intern. Congr. Electron Microscopy, Kyoto, Japan, 1966, 1.
- Gritsaenko G. S., Boyarskaya R. V., Gorshkov A. I.* The study of microinclusions in ore minerals by means of extraction replicas in combinations with selected area diffraction.— VI Intern. Congr. Electron Microscopy, Kyoto, Japan, 1966, 1.
- Gritsaenko G. S., Samotoin N. D. I.* The decoration method applied to the study of clay minerals.— Proc. Intern. Clay Conf. Jerusalem, Israel, 1966, 1.
- Gritsaenko G. S., Samotoin N. D. 2.* Decoration method applied to the study of the relationship between microcrystals surface microtopography and the crystal structure of kaolinite and dickite.— VI Intern. Congr. Electron microscopy, Kyoto, Japan, 1966, 1.
- Guillemin C., Capitain M.* Utilisation de la microsonde électronique de Castaing pour des études minéralogiques.— Rep. Intern. geol. congr. XXI, ses. Norden, Pros. Sect. 21 Copenhagen, 1960.
- Hashimoto H., Uyeda R.* Detection of dislocation by moiré patterns in electron micrographs.— Acta Cryst., 1957, 10, N 2.
- Hennig G. R.* Decoration of graphite surfaces for electron microscopy.— Appl. Physics Letters, 1964, 4, N 3.
- Hucher M.* Etude des défauts émergeant à la surface d'un clivage de chlorure de sodium, matérialisés par condensation d'or sous vide.— Bull. Soc. franc. Min., Crist., 1962, 85, N 1.
- Hucher M., Oberlin A.* Processus de fixation de l'or et détection des premiers stades d'adsorption de l'eau à la surface d'un clivage de chlorure de sodium.— C. R. Acad. Sci., 1961, 252, N 20.
- Jaunet J., Sella C.* Epitaxie des métaux cubiques sur halogénures alcalins clivés sous vide.— Bull. Soc. franc. Min. Crist., 1964, 87, N 6.
- Kamiya Y., Ando K., Nonoyama M., Uyeda R.* Dislocation networks and moiré patterns of molibdenite.— J. Phys. Soc. Jap., 1960, 15, N 11.
- Kobayashi K., Suito E., Uyeda N., Hori T., Iwasa N., Ohara M.* Recent achievements in high voltage electron microscopy.— Sixth Intern. Congr. Electron Microscopy, Kyoto, Japan, 1966, 1.

- Komoda T.*, On the resolution of the lattice imaging in the electron microscope.—*Optik*, 1964, 21, hf. 3.
- Marinković V., Navinšek B.* Surface topography of ion bombarded sodium chloride crystals.—Thrd Europ. Reg. Conf. Electron Microscopy, Prague, 1964.
- Menter J. W.* The direct study by electron microscopy of crystal lattices and their imperfections.—*Proc. Roy. Soc., A*, 1956, 236, N 1204.
- Menter J. W.* The resolution of crystal lattices.—*Proc. Stockholm Conf. Electron Microscopy*, Stockholm, 1956.
- Menter J. W.* Electron microscopy of crystal lattices and imperfections by transmission electron microscopy through thin films.—*Viert. Intern. Kongr. Elektronenmikroskopie*, Berlin, 1958, ed., 1960.
- Menter J. W.* Electron microscopy of crystal lattices.—*Adv. in Phys., Quarterly suppl. of the Philos. Mag.*, 1958, 7, N 27.
- Mihama K.* Etude des effets du bombardement ionique sur quelques surface cristallines.—*Métaux*, 1960, N 418.
- Neider R.* Elektronenmikroskopische Abbildung von Kristallgitter-Strukturen.—*Proc. Stockholm Conf. Electron Microscopy*, 1956.
- Oberlin A., Tchoubar C.* Etude en microscopie et microdiffraction électroniques des épitaxies du fireclay sur la kaolinite.—*C. R.*, 1960, 250, N 6.
- Oberlin A., Tchoubar C.* Généralités sur les techniques de préparation des objets.—*Crystallography Traité de microscopie électronique*, 1961, 1.
- Pfeifferkorn G., Theman H., Urban H.* Anwendung der Mikrotomschnitt-Technik auf elektronenmikroskopische Mineraluntersuchungen.—*Proc. Intern. Conf. Electr. Microsc.*, Stockholm 1956, (ed. 1957).
- Radczewski O. E., Schädel J.* Die Anwendung des Ultramikrotoms in der mineralogischen Forschung.—*Fortschr. Mineral.*, 1961, 39.
- Radczewski O. E., Schädel J.* Zur Methodik der Untersuchung von Mineralen an Ultradünnschnitten.—*Fifth Intern. Congr. Electron Microsc.* Philadelphia, 1962, 1.
- Radczewski O. E., Schädel J.* Ultramikrotomschnitte von Kaolin. Ein Beitrag zum Metakaolinit-Probleme.—*Ber. Dt. keram. Ges.*, 1962, 39, N 1.
- Radczewski O. E., Schneiderhöhn P. P.* Elektronenmikroskopische Untersuchung von Nadeleisenerzoiden in Pulverpräparaten und Dünnschnitten.—*Beitr. Mineral., Petr.*, 1962, 8, hf. 5.
- Radczewski O. E., Wanderer E.* Elektronenmikroskopie und Beugung an Ultradünnschnitten einzelner Asbestfasern.—*Third Europ. Reg. Conf. Electr. Microsc.* Prague, 1964.
- Sanders J. V.* Colour of precious opal.—*Nature*, 1964, 204, N 4964.
- Sanders J. V.* Structure of precious opals.—*Sixth Intern. Congr. Electron Microsc.* Kyoto, Japan, 1966, 1.
- Seki J.* A new type of striation observed in electron-micrographs of sericite.—*J. Phys. Soc. Jap.*, 1953, 8, N 2.
- Sella C., Conjeaud P., Trillat J. J.* Méthode de décoration des surfaces de cristaux ioniques Application à l'étude des dislocations et des défauts ponctuelles des halogénures alcalins.—*C. R.*, 1969, 249, N 20.
- Skatulla W.* Über Dekorationsverfahren zur Unterscheidung glasiger und kristalliner Medien.—*Silikattechnik*, 1962, 13, N 1.
- Stewart A. D. G.* Investigation of topography of ion bombarded surface with a scanning electron microscope.—*V Intern. Congr. Electron Microsc.* Philadelphia, 1962.
- Stumpfl E. F.* Some new platinoid-rich minerals, identified with the electron microanalyser.—*Min. Mag.*, 1961, 32, N 254.
- Taoka T., Fujita H., Kanaya K., Iwasa N.* Functional features on metallurgical applications of a 500 kv electron microscope.—*Sixth Intern. Congr. Electr. Microsc.* Kyoto, Japan, 1966, 1.
- Tchoubar C.* Formation de la kaolinite a partir d'albite altérée par l'eau a 200° C Etude en microscopie et diffraction électroniques.—*Thèses pres. a la faculté des Sci. de l'Université de Paris, Sér. A*, 1965, N 4532.

- Tchoubar C., Oberlin A.* Altération de l'albite par action de l'eau. Etude en microscopie et microdiffraction électroniques de la précipitation et de l'évolution des fibres de boémite formée.— *J. Microscopie*, 1963, 2, N 5.
- Trillat J. J.* Ionic bombardment a new method for the study of surfaces.— *Intern. Sympos. Bellevue*, 1962.
- Vernet J. P., Gautier A.* La technique des coupes minces appliquée à l'étude de l'halloysite au microscope électronique.— *C. R. Acad. Sci.*, 1962, 254, N 14.
- Watanabe M., Shinagawa H., Shiota K.* Observation of metal crystal lattice image.— *Sixth Int. Congr. Electr. Micr. Kyoto*, 1966, 1.
- Yada K.* Study of chrysotile asbestos by a high resolution electron Microscope.— *Acta Cryst.*, 1967, 23, pt. 5.
- Yada K., Hibi T.* The contrast of electron images in the case of using pointed cathode.— *Sixth Int. Congr. El. Micr. Kyoto*, 1966, 1.

ПРИМЕНЕНИЕ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ИССЛЕДОВАНИИ МИНЕРАЛОВ

Б. Б. ЗВЯГИН, А. И. ГОРШКОВ,
С. В. СОБОЛЕВА

Первоначально дифракция электронов, после того как она была экспериментально осуществлена, предстала главным образом как явление, доказывающее волновую природу материи. То обстоятельство, что направления и интенсивности дифракционных лучей, образуемых первичным пучком электронов при прохождении кристалла, находясь в строгом соответствии с расположением и взаимодействием атомов, могут служить исходными данными для изучения кристаллического строения вещества, в то время не было в достаточной мере принято во внимание. В этом и не было острой необходимости, так как повсеместно уже активно функционировал рентгеноструктурный анализ, основанный на открытом ранее аналогичном явлении — дифракции рентгеновских лучей. Понадобился некоторый промежуток времени, чтобы стала очевидной рациональность использования дифракции электронов в качестве независимого метода структурного анализа, имеющего свои области предпочтительного применения, свои особые возможности и преимущества.

Исторически сформировались две четко различающиеся формы применения дифракции электронов как метода исследования. Сначала была реаклизована самая элементарная схема, при которой узкий пучок электронов в вакууме падал либо на тончайшую пленку, образуя картину дифракции на прохождении, либо под скользящим углом на некоторую поверхность, образуя картину дифракции на отражение. Наиболее широкое применение такой вид исследований, проводимых в рамках так называемого метода электронографии, нашел в Советском Союзе. Особенно плодотворным оказалась развитая школой З. Г. Пинскера (1949) методика косых текстур, основанная на съемке ориентированных тончайших осадков под некоторым углом к электронному пучку. Следующий большой шаг электронография сделала после того, как Б. К. Вайнштейн (1956) разработал для дифракции электронов методы анализа интенсивностей и построения синтезов Фурье.

Электронография существенно расширила и возможности структурного исследования минералов, в особенности тонкодис-

персных со слоистой структурой, благодаря использованию электронограмм от текстур, поскольку они содержат наиболее полный, регулярно распределенный и однозначно интерпретируемый набор рефлексов (Звягин, 1964). Она оказалась весьма эффективной для выявления низких степеней упорядоченности кристаллических структур, точной диагностики минералов, анализа смесей, установления тонких структурных различий в пределах одного минерального вида, идентификации полиморфных и, в особенности, политипных модификаций. Неоценимое значение имеет возможность полного определения или детального уточнения кристаллических структур тонкодисперсных, в частности, глинистых минералов.

Другое направление исследований с помощью дифракции электронов возникло в процессе развития электронной микроскопии и совершенствования оптических схем электронного микроскопа (Грицаенко, и др., 1968). Дифракция электронов осуществляется в электронном микроскопе, и дифракционная картина получается последовательно с изображением объекта или его маленького участка, дополняя его качественные морфологические характеристики количественными структурными данными. Существовало, что в этих условиях дифракционная картина может соответствовать монокристаллу, если даже он имеет крайне малые размеры. Этот вид дифракции электронов, известный под названием микродифракции, довольно быстро получил всеобщее признание и широкое распространение, ограничиваемое только необходимостью приобретения совершенных по своей конструкции электронных микроскопов.

Но следует отметить, что в решении задач структурного анализа возможности микродифракции меньше, чем обычной электронографии, так как кристаллы имеют в условиях электронной микроскопии слабо контролируемую ориентировку относительно электронного пучка. Электронограммы изображают лишь одну плоскость обратной решетки, причем регистрируемые интенсивности рефлексов могут быть сильно искажены в зависимости от локальных условий съемки. Микродифракция может быть использована как вспомогательное средство, облегчающее расшифровку дифракционных картин текстур и поликристаллов, в том числе порошковых рентгенограмм.

Важный смысл микродифракции — в ее тесном сочетании с электронной микроскопией. Дифракционные картины не только структурно индивидуализируют наблюдаемые частицы и позволяют выяснить их кристаллографическую ориентировку, но и раскрывают такие особенности их морфологии, о которых по внешнему облику кристаллов судить трудно или даже совсем нельзя. К ним относятся сочетание кристаллов в закономерные агрегаты и сростки, цилиндрическое или секторально-зональное строение кристаллитов.

Таким образом, имеет место четкое разделение функций и в то же время взаимная дополняемость обычной электронографии и микродифракции.

В ИГЕМ АН СССР действуют и развиваются оба направления дифракции электронов. Соответствующие исследования проводятся в лаборатории электронографии на двух приборах ЭМ-4 с ускоряющим напряжением 40 и 70 кВ и уникальном приборе Н. М. Попова (400 кВ), и в лаборатории электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-6A.

В процессе выполнения многочисленных определений разнообразных слоистых силикатов и их смесей проявилась исключительная пригодность для этой цели электронограмм от косых текстур. В большинстве случаев основные выводы о минерале, специфике и характере упорядоченности его структуры оказывалось возможным делать визуально без дополнительного измерения электронограмм. В массовом материале исследования были обнаружены и некоторые редкие разновидности хлоритов, слюд, серпентинов и других минералов со своеобразными структурными и политипными особенностями. Таким образом, с использованием также рентгенографии и микродифракции электронов было установлено кристаллохимическое и минералогическое своеобразие галлуазита как самостоятельного минерала каолининовой группы с периодом в 2 слоя, структурой $\sigma_{3T} + \sigma_3$ т- σ_3 симметрии Cc (Звягин и др., 1966; Chukhrov, Zvyagin, 1966) идентифицирована модификация $2M_2$ для диоктаэдрической слюды — гюмбелита (Дриц и др., 1966).

Кроме того, изучение политипии минералов проводилось и систематически. Особенно ярко эффективность электронографии проявилась при изучении политипии молибденита. Благодаря высокой производительности метода в течение короткого срока было изучено около 500 образцов.

Точная диагностика политипных разновидностей $2H$, $3R$ даже в условиях их смесей друг с другом, а также с разнообразными слоистыми силикатами позволила установить ряд важных закономерностей их кристаллизации, в зависимости от условий их образования.

Применение теории политипии позволило сформулировать принципиальные отличия пирофиллита и талька от слюд и найти закономерности расположения слоев в их структурах, выражаемые особенностями распределения интенсивностей рефлексов $h2l$ (Звягин и др., 1966). По электронограммам от текстур были идентифицированы две политипные модификации пирофиллита: одна из них с моноклинной структурой $\sigma_{3T}\sigma_{3T}1\sigma_3$ и периодом в 2 слоя характерна для большинства природных образцов, а другая — с триклинной структурой $\sigma_{2T}1\sigma_2$ и периодом в 1 слой — синтезирована В. И. Фонаревым в ИГЕМ АН СССР. Разрешению этих вопросов способствовали надежность и чет-

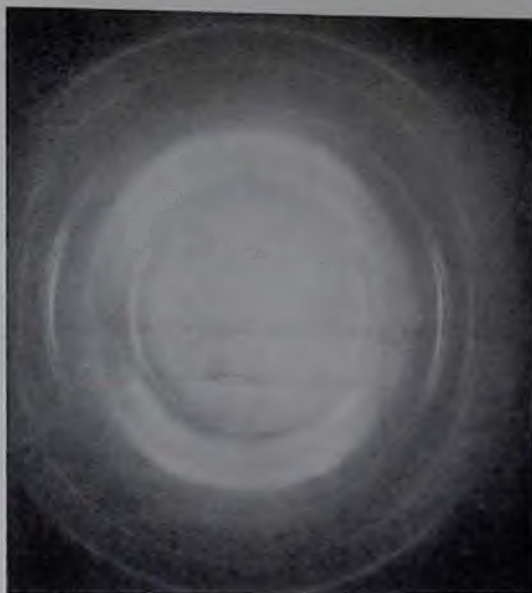
кость тех критериев диагностики политипных модификаций, которые представлены в электронограммах от текстур легко анализируемыми и воспринимаемыми на глаз особенностями расположения рефлексов и распределения их интенсивностей (фиг. 1—4).

Электронограммы от текстур обладают многими ценными для структурного анализа качествами. Это многочисленный набор рефлексов, содержащийся в одной дифракционной картине, снимаемой с очень короткой экспозицией; распределение рефлексов в двух измерениях, снижающее вероятность их наложения; закономерная группировка рефлексов по эллипсам, благодаря которой черты сходства и черты различия родственных минералов представлены в дифракционной картине раздельно. Все это делает реальным достижение в отдельных случаях высшей цели структурного анализа — полного определения кристаллической структуры. В ИГЕМ АН СССР подобная возможность была реализована для диоктаэдрической Al-слюда модификации 1М (Соболева, Звягин, 1968).

Исследованная слюда была обнаружена Е. И. Доломановой в сульфидных рудах Лево-Ингодинского месторождения (Доло-



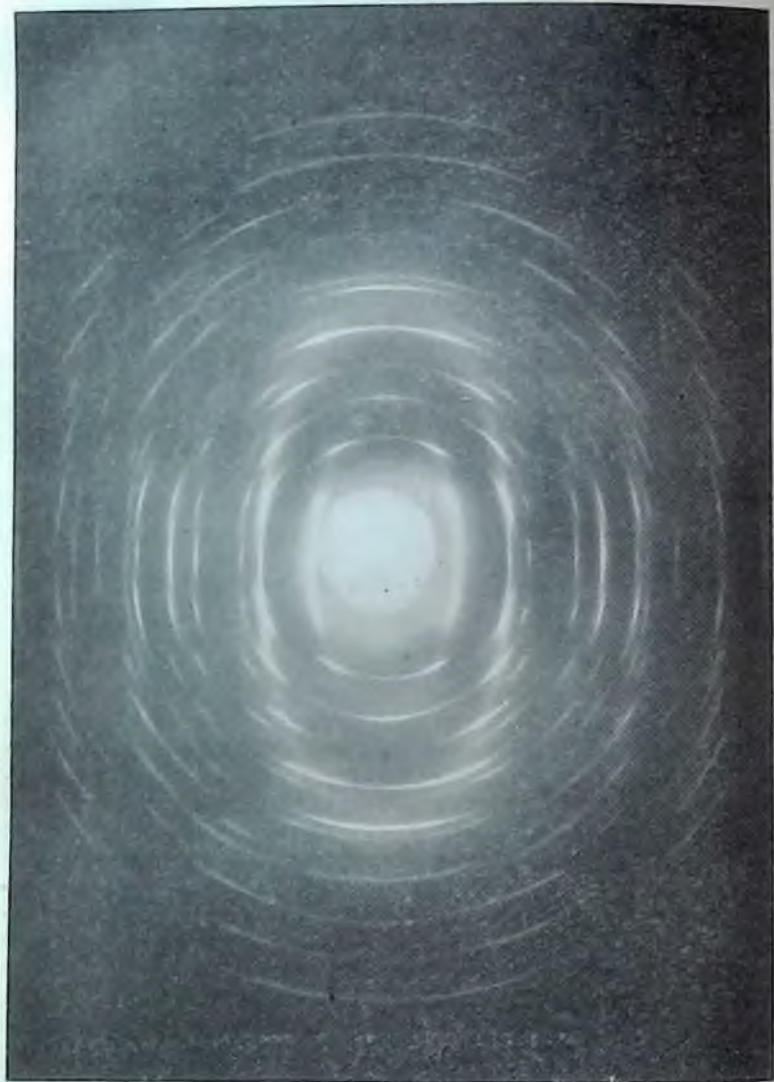
Фиг. 1. Электронограмма косої текстуры молибденита 2H



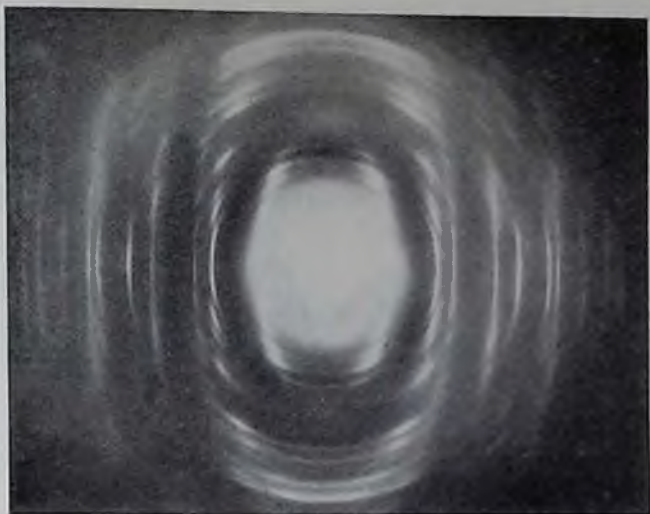
Фиг. 2. Электронограмма кривой текстуры молибденита $3R$ с незначительной примесью $2H$

манова, 1959). Для этой слюды были получены превосходные электронограммы (фиг. 5), свидетельствующие о высоком совершенстве кристаллической структуры минерала. Расположение и интенсивности рефлексов согласно теории политипии слюд (Звягин, 1964) отвечают структуре $\sigma_3\sigma_3\sigma_3$ модификации 1М. Обычным образом при расчете электронограммы были определены ячейка $a=5,17$, $b=8,96$, $c=10,25\text{\AA}$, $\beta=101^\circ 20'$ и пространственная симметрия $C2/m$. Сразу обращает внимание повышенное значение β (идеальное значение $99^\circ 42'$), указывающее на существенные искажения правильного строения слоев этой слюды. Из совокупности электронограмм, снятых с кратными экспозициями и с разными углами наклона, было собрано 356 рефлексов разных индексов hkl . Рефлексы $00l$ были взяты из рентгенограмм вращения.

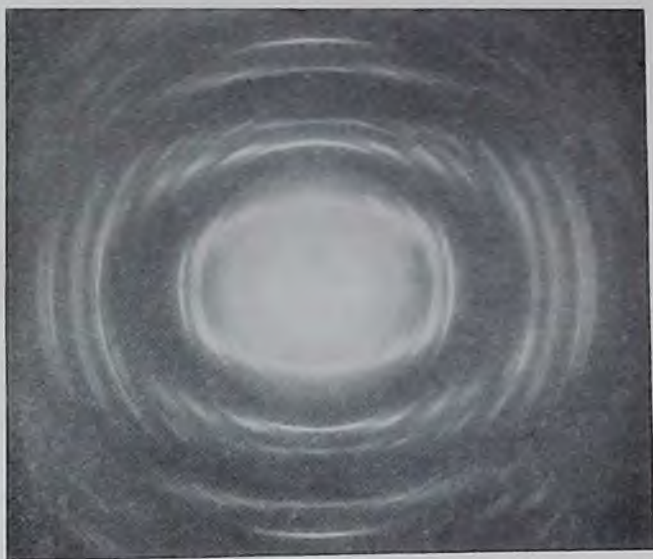
Уточнение структуры осуществлялось в процессе построения синтезов Фурье для сечений структуры перпендикулярно оси b на разных расстояниях от начала координат, с последующим использованием метода наименьших квадратов. С помощью всей совокупности полученных данных было построено трехмерное распределение электрического потенциала в структуре слюды



Фиг. 3. Электронограмма косой текстуры серпентина 17 (лизардита)



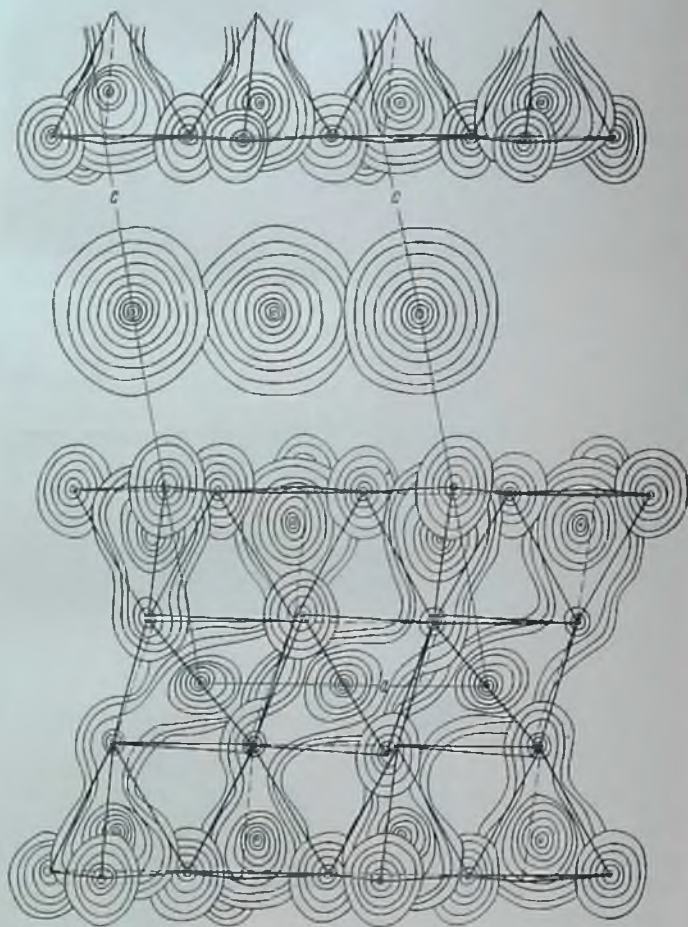
Фиг. 4. Электронограмма косой текстуры гюмбелита $2M_2$



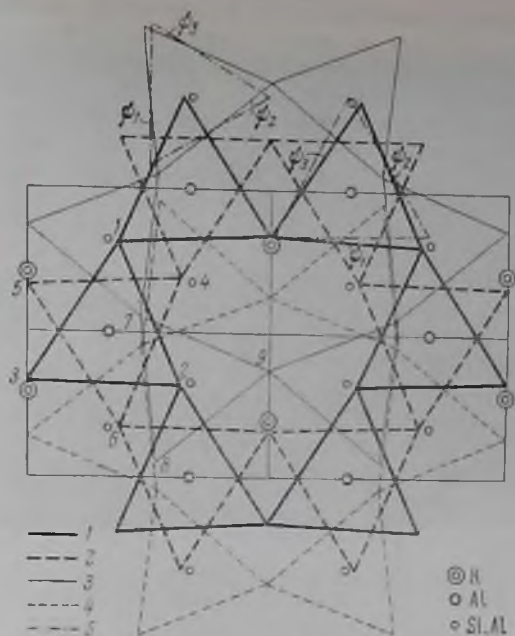
Фиг. 5. Электронограмма косой текстуры Al — слюды 1M

(фиг. 6), в сущности изображающее пространственное расположение атомов. Исследованной структуре отвечают координаты атомов и межатомные расстояния, приведенные в таблицах 1 и 2. На фиг. 7 изображена схема нормальной проекции на плоскость ab .

Согласно полученным данным, структуре Al-слюды 1M свойственны обычные для слоистых силикатов искажения: дитригональный разворот оснований тетраэдров и октаэдров, сплю-



Фиг. 6. Проекция трехмерного распределения электрического потенциала на плоскость ac



Фиг. 7. Схема слоя структуры слюды *IM* в нормальной проекции на плоскость

1 — верхние основания октаэдров; 2 — нижние основания октаэдров;
3 — основания верхних тетраэдров; 4 — основания нижних тетраэдров;
5 — основание тетраэдра идеального гексагонального мотива; основание октаэдра идеального тригонального мотива

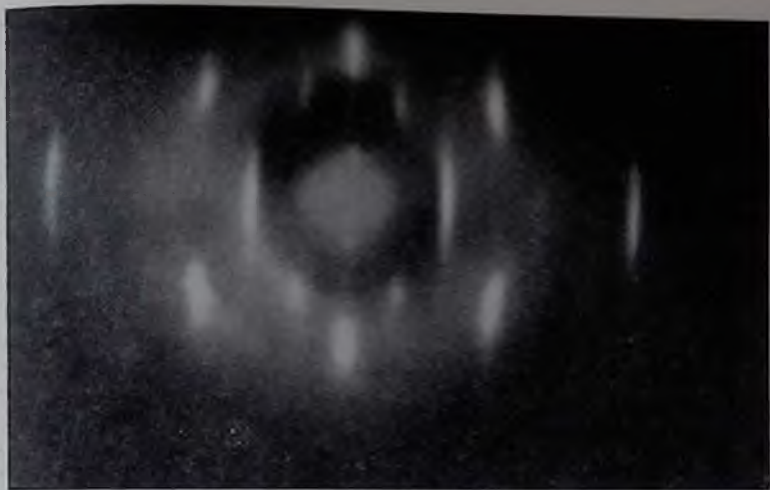
шенность октаэдров и сокращение их общих ребер. В рассматриваемом случае эти искажения удалось выяснить более детально. Так, разные ребра оснований тетраэдров повернуты относительно идеальных положений на разные углы ($6^{\circ}30'$; $8^{\circ}30'$; $9^{\circ}30'$). Наиболее существенно, что реальные смещения тетраэдрических и октаэдрических сеток $\sigma_{\text{т}}$ имеют компоненты по осям a , b строго не равные $0, \pm 1/3$. В действительности смещение тетраэдрической сетки относительно октаэдрической σ_3 имеет компоненты $(0,317, 0)$, а смещение τ_0 между соседними тетраэдрическими сетками соседних слоев — $(-0,023; 0)$. Последнее объясняется отталкиванием атомов Si смежных тетраэдрических сеток. Их относительное смещение лимитируется межслоевыми катионами. В пиррофиллите, где такие катионы отсутствуют, τ_0 переходит в τ_3 $(-1/3, 0)$.

Учет реальных смещений σ , τ в структуре Al-слоды, если предположить, что они являются характеристическими величинами, определяемыми строением отдельного слоя и взаимодействием ближних слоев, не только объясняет найденную повышенную величину β , но и позволяет вычислить определяемые ими углы моноклинности для других политипных модификаций близкого состава. Полученные, таким образом, значения $\beta = 95^\circ 43'$ для модификации $2M_1$ и $\alpha = 99^\circ 50'$ для модификации $2M_2$ в пределах ошибок измерений согласуются с экспериментальными данными для мусковита (Звягин, 1964) и гюмбелита (Дриц и др., 1960). В возможности обобщения полученных данных для объяснения или предсказания особенностей непосредственно не исследуемых объектов заключен важный смысл структурного анализа минералов.

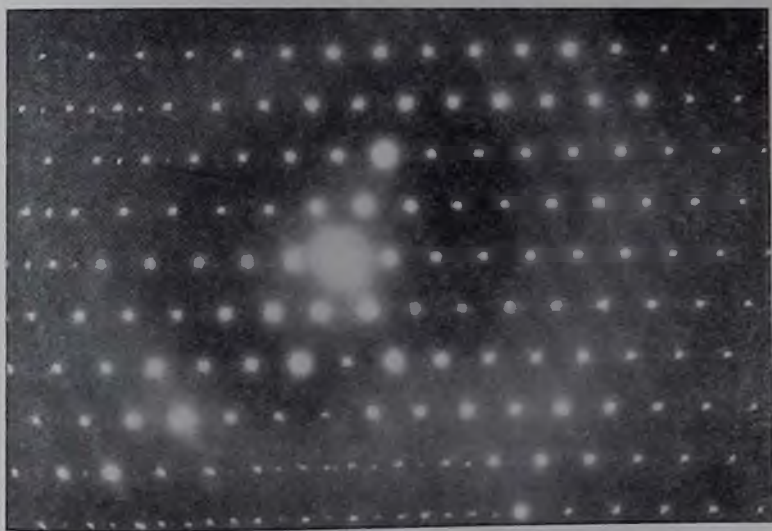
Таблица 1
КООРДИНАТЫ АТОМОВ В СТРУКТУРЕ Al-СЛОДЫ 1M
(обозначения в соответствии с фиг. 7)

Координаты	x	y	z
Al	0	0,332	0
Si, Al	0,425	0,332	0,276
K	0,500	0	0,500
O ₁	0,325	0,317	0,107
O ₂ , H	0,380	0	0,113
O ₇	0,182	0,267	0,329
O ₈	0,002	0	0,330

В связи с тем что картины микродифракции обычно содержат неполную и недостаточно контролируемую дифракционную характеристику объекта, выполненные с их помощью исследования не всегда могут иметь такой законченный и фундаментальный характер, как работы, использующие электронограммы от текстур. Наиболее важные результаты могут быть получены в тех случаях, когда картины микродифракции также отвечают тем или иным закономерным сочетаниям кристаллов и в этом отношении аналогичны электронограммам от текстур. Этим свойством обладают, например, картины микродифракции, получаемые от трубчатых кристаллитов хризотила. Они аналогичны картинам вращения монокристалла и содержат полный и качественно разнообразный набор рефлексов, позволяющий делать выводы о строении слоев, порядке и беспорядке их взаимного расположения, кристаллическом направлении оси трубки, ее диаметре и некоторых других тонких особенностях.



Фиг. 8. Электронограмма прямой текстуры хризотиллы



Фиг. 9. Электронограмма кристалла хризотила, перпендикулярного пучку плоскостью (010)

Именно микродифракция дала наиболее четкие признаки своеобразия структуры галлуазита, выражаемые последовательностью рефлексов $00l$ с нечетным l (Звягин и др., 1966; Chukhrov, Zvyagin, 1966). Достоинства этого метода особенно четки в случае предельно низкой степени упорядоченности кристаллической структуры минерала, так как получение дифракционной картины может осуществляться в самых благоприятных условиях, возможных для данного объекта, — от сознательно выбираемых в изображении объекта микровыделений, в которых сконцентрированы более упорядоченные по своей структуре кристаллики, к тому же согласованно ориентированные друг относительно друга. Примером может служить выявление элементов упорядоченности структуры хризоколлы в картине микродифракции от пучка приблизительно параллельных друг другу волокон (фиг. 8), которую можно рассматривать в некоторой степени как картину так называемой прямой текстуры, т. е. с осью текстуры в плоскости препарата (Чухров и др.). В порошковых рентгенограммах и электронограммах от текстур представлена усредненная дифракционная характеристика от множества частиц разной степени структурной упорядоченности и разной ориентировки, в связи с чем даваемые ими диффузные пятна размазываются; определенность их положений снижается, а их интенсивности ослабляются или вовсе не регистрируются.

Таблица 2

МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ В СТРУКТУРЕ
Al — СЛЮДЫ 1M (в Å)

Al—O ₁	1,94	Si—O ₈	1,57
Al—O ₂	1,97	Si—O ₉	1,63
Al—O ₃ H	2,07	O ₁ —O ₇	2,67
O ₁ —O ₂	2,85	O ₁ —O ₈	2,63
O ₁ —O ₃ H	2,95	O ₁ —O ₉	2,80
O ₁ —O ₄	2,54	O ₇ —O ₈	2,60
O ₁ —O ₅ H	2,85	O ₇ —O ₉	2,57
O ₂ —O ₃ H	2,84	O ₈ —O ₉	2,66
O ₂ —O ₄	2,91	K—O ₈	2,99
O ₃ —O ₅	2,83	K—O ₉	2,81
Si—O ₁	1,70	O ₇ —O ₈ '	3,45°
Si—O ₇	1,60	O ₉ —O ₉ '	3,49°

* Расстояния, относящиеся к атомам, разделяющим межслоевым промежутком.

Следует, однако, отметить, что ограниченность набора рефлексов в картинах микродифракции в какой-то мере компенсируется большей определенностью расположения рефлексов.

В связи с этим оказывается возможным выяснить многие тонкие вопросы, касающиеся структуры и морфологии кристаллов и их агрегатов,— находить в них кристаллографические направления, уточнять периоды решеток, обнаруживать сверхпериодичность, выявлять деформации кристаллов и решеток, изучать закономерные сочетания и сростки кристаллов и т. д. При этом оказывается, что некоторые явления и эффекты, которые в одних случаях затрудняют правильную интерпретацию дифракционных картин, в других случаях, напротив, позволяют сделать однозначный выбор из нескольких структурных вариантов. Так, например, в случае гейландита (фиг. 9) дополнительные рефлексы в периферийной части электронограммы, вызванные эффектом двумерности и кривизны сферы Эвальда, позволили однозначно найти направления и размеры периодов a , c , установить базоцентрированность решетки Браве этого минерала. Аналогичную роль сыграли дополнительные, вызванные эффектом двумерности рефлексы при расшифровке электронограмм циппента. Попутно была установлена моноклинная разновидность этого минерала, неизвестная для природных образований.

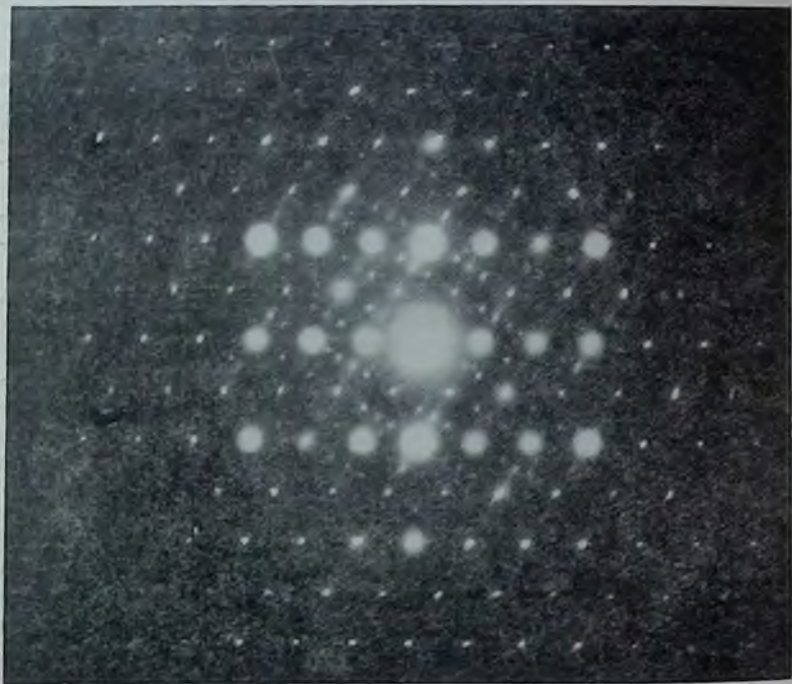
Применение микродифракции позволило получить заново или несколько уточнить некоторые структурные характеристики отдельных минералов. Были определены периоды $a=7,17$, $b=9,90\text{\AA}$ для моурита. Для астрофиллита обнаружено удвоение периода b (по сравнению с рентгеновскими данными) и найдена иная (не бокоцентрированная, а примитивная) решетка Браве, что, возможно, характерно для отдельных кристаллов этого минерала.

Необходимо принять во внимание, что метод микродифракции позволяет находить и выбирать кристаллы или какие-то их участки, благоприятные для дифракции электронов, если даже их в исследуемом объекте крайне мало (например, из-за большой толщины непрозрачных для электронов кристаллов или низкого совершенства структуры). Это обстоятельство резко расширяет круг объектов и увеличивает разнообразие типов дифракционных картин. По этой причине пока еще не существует общей теории расшифровки и расчета картин микродифракции.

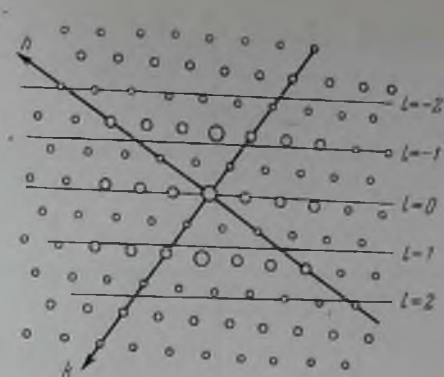
В каждом конкретном случае могут потребоваться индивидуальный подход и приемы, зависящие от объекта и задачи, а при проведении тех или иных исследований приходится сталкиваться с необходимостью полутного разрешения методических проблем.

Важнейшей проблемой является индцирование точечных картин микродифракции от кристалла в произвольной ориентировке. Действительно, электронограмма изображает плоское сечение обратной решетки, проходящее через нулевой узел и перпендикулярное направлению первичного луча. Достаточно

получить изображения координатных плоскостей обратной решетки a^*b^* , a^*c^* , b^*c^* , чтобы иметь ясное представление о кристаллической решетке объекта. Соответствующие электронограммы чрезвычайно просто индицируются, так как каждый узел, а следовательно и рефлекс, характеризуется вектором типа $H = ha^* + kb^*$, причем a^* и b^* представляют собой элементарные трансляции двумерной сетки точечных рефлексов и узлов. Между тем в электронном микроскопе просто осуществляются лишь поступательные перемещения препарата в двух взаимноперпендикулярных направлениях в плоскости, перпендикулярной оси прибора. На пленку препарата кристалл или ложится преимущественно какой-либо одной гранью, если эта грань развита сильнее других, или он ориентирован самым случайным образом, и изменить эту ориентировку, причем вполне определенным образом, очень сложно, а практически и невозможно. В этих условиях определение конфигурации всей решетки требует сопоставления электронограмм различных



Фиг. 10. Электронограмма кристалла селадонита в своеобразной ориентировке с дополнительными рефлексами, указывающими на сверхпериод $A = 3a$ (получена на 400-киловольтном приборе Н. М. Попова)



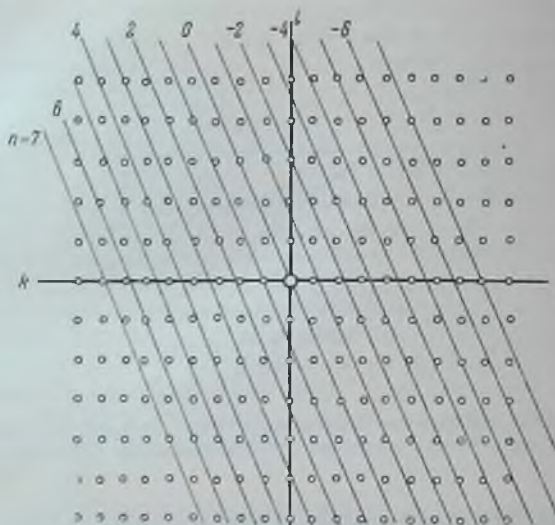
Фиг. 11 Система прямых $l = n$ (n — целое число) в электронограмме селадонита (фиг. 10) при выборе проекции оси a параллельно рядам сверхрефлексов

произвольно ориентированных кристаллов и в значительной степени зависит от возможности их индцирования.

Одна из возможностей такого индцирования основана на интерпретации косого сечения обратной решетки как своеобразной проекции на нее какой-либо координатной плоскости обратной решетки с направлениями проектирования вдоль соответствующих осей a^* , b^* или c^* (Звягин, 1966). Такой путь пригоден, если точно или предположительно геометрия расположения узлов в координатной грани задана. Тогда по искажениям рассматриваемой сетки узлов по сравнению с исходной координатной находятся направления оси наклона косой плоскости к координатной (направление минимального искажения расстояний между узлами), двугранный угол φ между обеими плоскостями, углы ψ_a , ψ_b между осями a , b и их проекциями в косой плоскости. Если проектируется плоскость с рефлексами $h k 0$ в направлении оси c^* , то, найдя в рассматриваемой картине отображения осей a , b , легко снабдить все рефлексы определенными индексами $h k$. Индексы l находятся в зависимости от h, k согласно равенству $l = \rho_a h + \rho_b k$.

В частном случае моноклиной решетки ($\alpha = \gamma = \pi/2$): $\rho_b = c/a (\sin \beta \operatorname{tg} \psi_a - \cos \beta)$, $\rho_b = c/b \sin \beta \operatorname{tg} \psi_b$.

На фиг. 10 приведена электронограмма селадонита с искаженной (псевдогексагональной) сеткой сравнительно интенсивных рефлексов, между которыми видны ряды дополнительных более слабых рефлексов. Сопоставление расстояний между рефлексами по разным азимутам показало, что ось наклона приблизительно совпадает с направлением чередования дополнительных рефлексов, а угол наклона 15° . Своеобразное выделение рядов сильных рефлексов согласуется с выбором оси из-



Фиг. 12. Система прямых $l = n$ (n — целое число) в электронограмме клингольмквистита

менения индекса h (проекции оси a) вдоль рядов дополнительных рефлексов. При этом индексы hkl рефлексов задаются схемой на фиг. 11.

Аналогичным образом были расшифрованы электронограммы клингольмквистита. Если для селадонита исходная гексагональная сетка была заведомо известна, то в этом случае она непосредственно была представлена в одной из полученных электронограмм. Другая электронограмма отвечает косому сечению обратной решетки, связанному с исходным сечением поворотом на $\varphi \approx 60^\circ$ вокруг оси c и описывается схемой на фиг. 12. Направление линий $h = \text{const}$ согласуется с моноклинной ячейкой $a = 9,8$, $b = 17,83$, $c = 5,3 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ$, а индексы рефлексов — с пространственной группой $P2/m$.

Недавно был найден другой весьма простой и универсально применимый для кристаллов любой сингонии способ индексирования электронограмм (Звягин, 1968). Пусть кристалл ориентирован перпендикулярно пучку плоскостью $(h_0 k_0 l_0)$. Чтобы найти индексы узлов обратной решетки, лежащих в этой плоскости, проходящей через начало координат, надо задать ее в виде скалярного произведения двух векторов $(H_0 H) = 0$, где H — вектор обратной решетки, задаваемый индексами hkl , как $H = ha^* + kb^* + lc^*$, а H_0 — вектор нормали к этой плоскости, который должен быть задан своими компонентами p, q, r в прямой решетке, как $H_0 = pa + qb + lc$ (в обратной решетке

$H_0 = h_0 \mathbf{a}^* + k_0 \mathbf{b}^* + l_0 \mathbf{c}^*$). Тогда условие, связывающее индексы hkl , выражается равенством

$$ph + qk + rl = 0$$

Нетрудно показать, что необходимые для составления этого условия величины p, q, r в свою очередь легко находятся из трех равенств:

$$p = H_0 \mathbf{a}^* = a_{11}h_0 + a_{12}k_0 + a_{13}l_0,$$

$$q = H_0 \mathbf{b}^* = a_{21}h_0 + a_{22}k_0 + a_{23}l_0,$$

$$r = H_0 \mathbf{c}^* = a_{31}h_0 + a_{32}k_0 + a_{33}l_0,$$

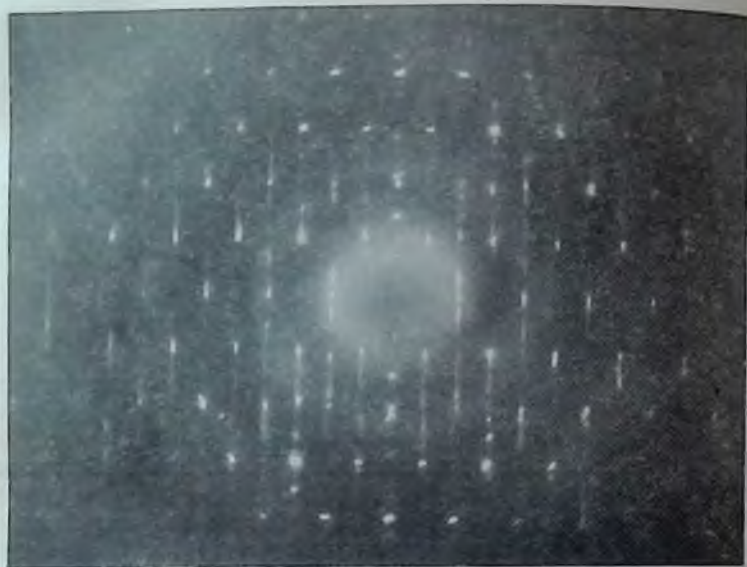
где $a_{11} = (\mathbf{a}^*)^2$, $a_{12} = (\mathbf{a}^* \mathbf{b}^*)$ и т. д., $a_{ih} = a_{hi}$. В частном случае ортогональной решетки ($\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$), $a_{11} = 1/a^2$, $a_{22} = 1/b^2$, $a_{33} = 1/c^2$, $a_{ih} = 0$ при $i \neq h$, $p : q : r = h_0 b^2 c^2 : k_0 a^2 c^2 : l_0 a^2 b^2$.

В исследованиях, проведенных в ИГЕМ АН СССР, значительное внимание было уделено изучению тонких деталей морфологии кристаллитов галлуазита. Их призматическая форма объясняется тем, что кристаллиты подразделяются на секторы так, что в каждом секторе слои параллельны внешней грани. Направление вытянутости призмы должно совпадать с каким-нибудь направлением в плоскости ab , параллельно слоям. Были обнаружены различные кристаллографические направления для оси кристаллитов (Горшков, 1966). В общем случае если это направление образует угол ϵ с осью a и $\epsilon' = \pi/\gamma - \epsilon$ с осью b , то рефлексы с постоянными h, k и переменными l располагаются рядами, расстояния которых от центра электронограммы пропорциональны $D_{hk} = \frac{h}{a} \cos \epsilon + \frac{k}{b} \sin \epsilon$. Каждый ряд начинается на расстоянии $B_{hk} = \frac{h}{a} \sin \epsilon - \frac{k}{b} \cos \epsilon$ от проходящей через центр прямой, параллельной оси кристаллита. Отдельные рефлексы ряда отстоят от этой прямой на расстояниях

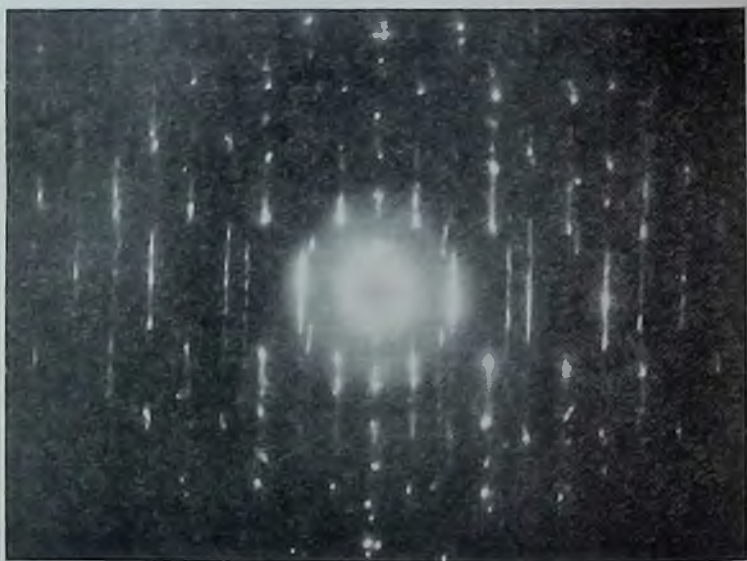
$$B_{hkl} = \sqrt{B_{hk}^2 + \left(\frac{h}{a \lg \beta} + \frac{l}{c \sin \beta} \right)^2}.$$

Условие $B_{hkl} = 0$ определяет рефлексы hkl , находящиеся на оси вращения, а условие $D_{hk} = 0$ — рефлексы hkl , находящиеся вместе с рефлексами $00l$ на нулевой (экваториальной) линии электронограммы. Углам ϵ, ϵ' соответствуют кристаллографические направления $[mn]$ согласно условию $\frac{m}{n} = \frac{h}{a} \lg \epsilon' = \sqrt{3} \lg \epsilon'$.

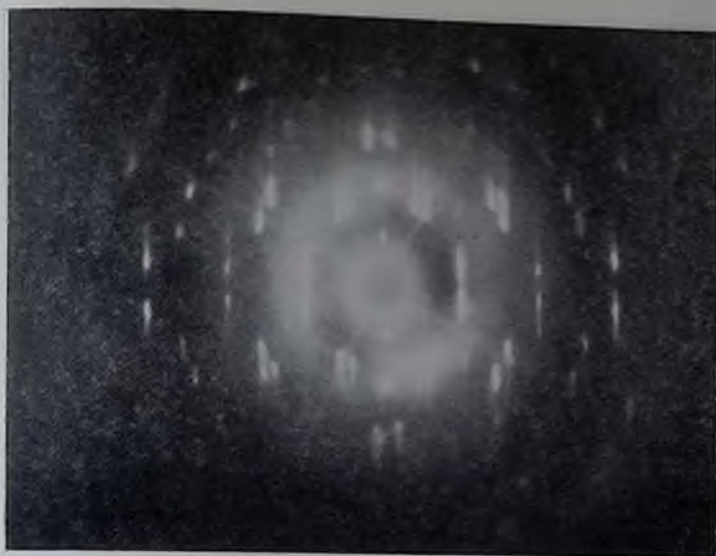
При малых ϵ или ϵ' перемена знаков h и k приводит к расщеплению на пары положений соответствующих рядов и реф-



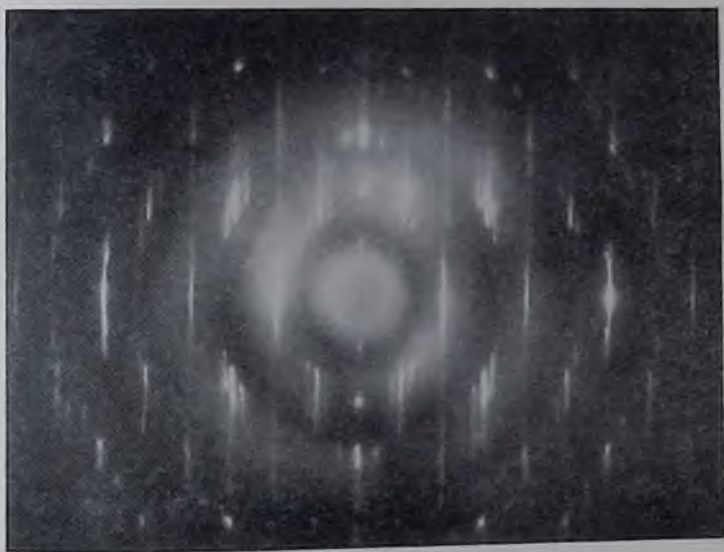
Фиг. 13. Электронограмма кристаллита галлуазита с $\epsilon' = 0$, $[mn] = [01]$



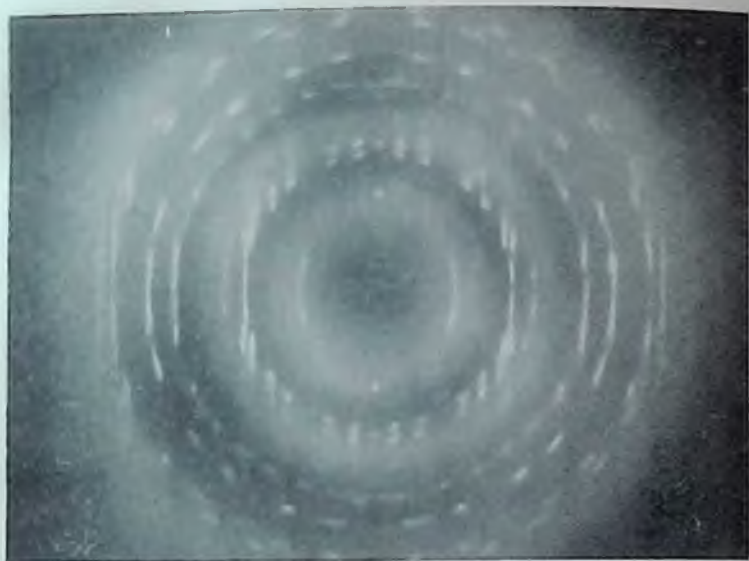
Фиг. 14. Электронограмма кристаллита галлуазита, в котором слои параллельны оси трубки частично осью a , частично осью b



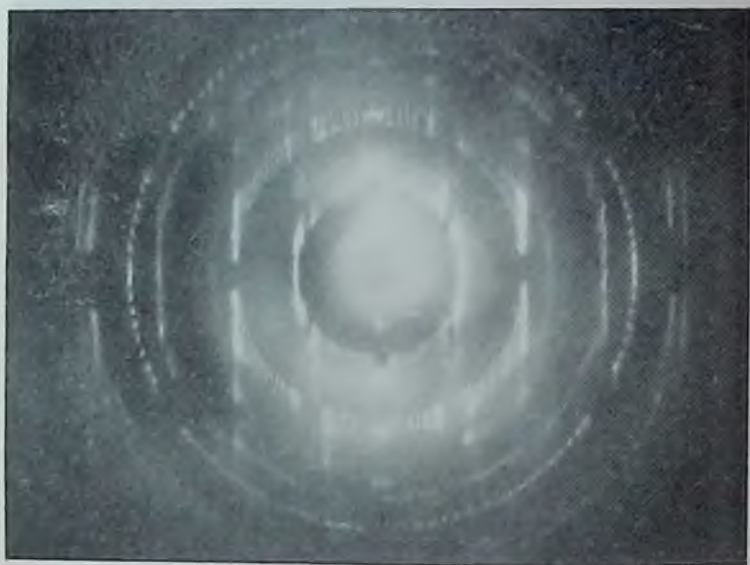
Фиг. 15. Электронограмма кристаллита галлуазита со значением $\varepsilon' = 5^\circ$



Фиг. 16. Электронограмма кристаллита галлуазита, в котором сочетаются разны енаправления слоев относительно оси трубки $\varepsilon'_1 = 0$, $\varepsilon'_2 = 7'30''$



Фиг. 17. Электронограмма кристаллита галлуазита с двумя промежуточными ориентировками слоев $\epsilon'_1=8^\circ 15'$; $\epsilon'_2=21^\circ$



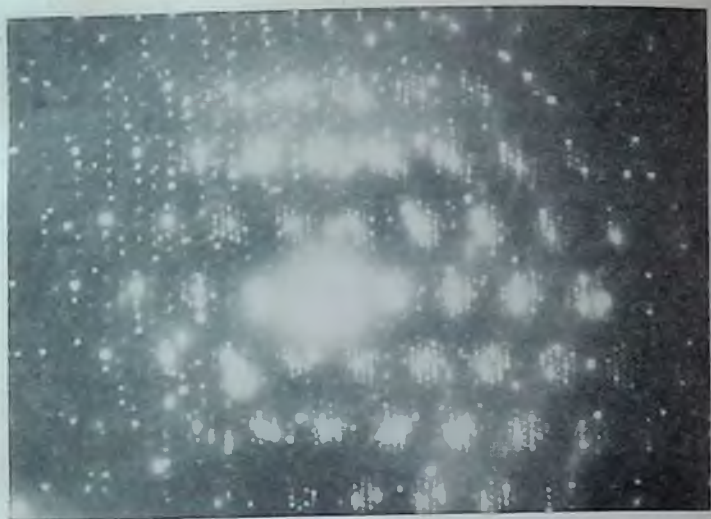
Фиг. 18. Электронограмма кристаллита галлуазита с целым набором азимутальных ориентировок от $\epsilon'=0$ до $\epsilon'=23^\circ 20'$ с преобладанием ориентировки при $\epsilon'=23^\circ 20'$

лексов. Для галлуазитов были найдены разнообразные ϵ' , причем иногда в одном и том же кристаллите были представлены несколько ориентировок слоев $[mn]$, отвечающих сочетанию нескольких значений ϵ' . Наиболее часто $\epsilon' = 0$, направление оси $[01]$ (фиг. 13). Очень редко $\epsilon' = \pi/2$, направление оси $[10]$. Наблюдались кристаллиты, в которых одновременно были представлены направления $[01]$ и $[10]$ слоев параллельно оси кристаллита, $\epsilon' = 0, \pi/2$ (фиг. 14). Из многочисленных экспериментально наблюдавшихся примеров можно отметить следующие случаи сочетания направлений оси кристаллитов и значений ϵ' , приводимые в порядке их усложнения:

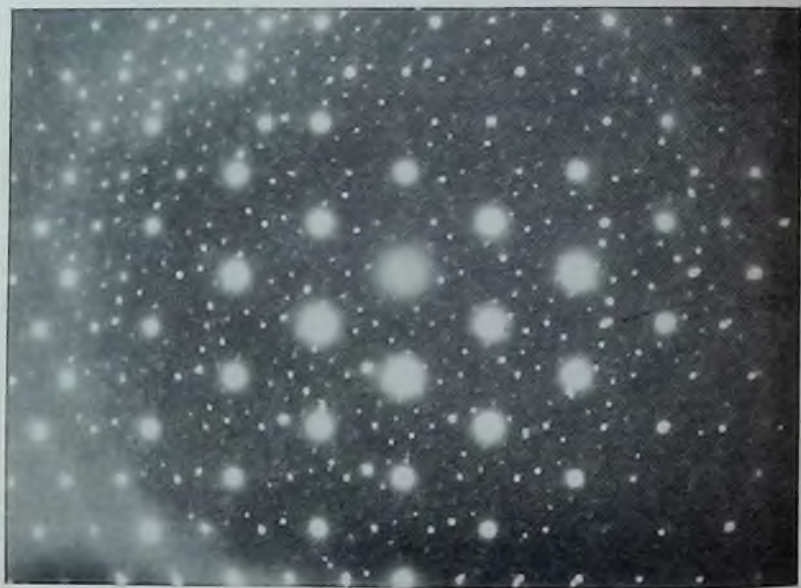
Фиг.	ϵ'	$[mn]$
15	5°	$[17]$
16	$0^\circ; 7^\circ 30'$	$[01], [29]$
17	$8^\circ 15'; 21^\circ$	$[14], [23]$
18	$0^\circ - 23^\circ 20'$	$[01] - [34]$

Последний пример относится к дискретному набору 7—8 ориентировок в указанном интервале значений ϵ' и $[mn]$.

Чрезвычайно перспективно для методики микродифракции использование явления вторичной дифракции. Оно заключается в том, что образованные первичным лучом дифракционные лучи при достаточной их интенсивности сами могут порождать свои дифракционные картины, так что в итоге получается суперпозиция многих дифракционных картин. Если исследуемый объект разнороден по своей структуре или состоит из нескольких частей, повернутых друг относительно друга, то в дифракционной картине помимо рефлексов первичных картин, создаваемых первичным лучом, возникают дополнительные рефлексы, образующие единую сетку или множество сеток ограниченной протяженности вблизи первичных рефлексов. Физический синтез вторичных рефлексов, осуществляемый в электронном микроскопе, дает муаровые картины, в увеличенном виде изображающие те или иные особенности структуры, например, чередование некоторых узловых плоскостей кристаллической решетки. Особенно существенно, что в этих картинах решетка отображается вместе со своими дефектами, например дислокациями. Картины вторичной дифракции, находясь в определенной зависимости от первичных дифракционных картин, оказываются средством интерпретации муаровых картин и их количественного описания. Поэтому значительное внимание было уделено выяснению закономерной связи между первичной и вторичной дифракцией и методам расчета картин вторичной дифракции. В частности, было показано (Zvyagin, Gorshkov, 1966), что при повороте двух



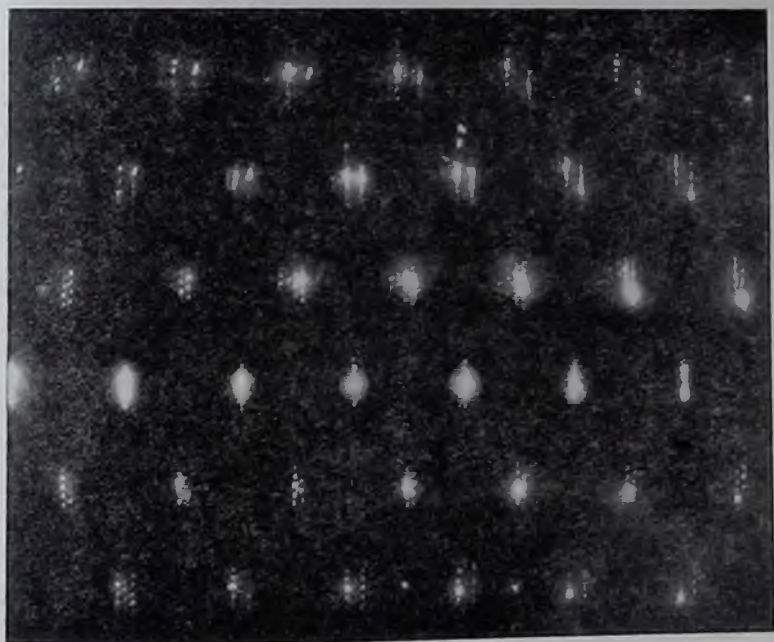
Фиг. 19. Картина вторичных сеток, расположенных вблизи первичных рефлексов двух кристаллов гейландита, повернутых на угол $\varphi = 6^\circ 15'$



Фиг. 20. Картина вторичной дифракции от сочетания кристаллов слюды 1M во взаимной ориентации «12» ($\varphi = 21^\circ 40'$)



Фиг. 21. Картина вторичной дифракции для кристаллов науказита, повернутых на угол $\varphi = 6,5^\circ$



Фиг. 22. Картина вторичной дифракции для кристаллов молибденита, повернутых на угол $\varphi = 4,5^\circ$ при основных порождающих и порождаемых рефлексах $0k0$

одинаковых по своей структуре кристаллов на угол φ вторичная и обе первичные сетки, кристаллическая структура и ее муаровое изображение подобны друг другу по своей геометрии и связаны относительным поворотом на угол $\psi = \frac{\pi \pm \varphi}{2}$.

Периоды вторичной сетки меньше, а детали муаровой картины больше в $\mu = \frac{1}{2 \sin \varphi}$ раз, чем соответствующие величины в первичной дифракционной картине и кристаллической структуре объекта. Существенно, что и в явлении вторичной дифракции, и в муаровом изображении объекта проявляются преобладающие формы периодичности, если они имеются в структуре. На фиг. 19—22 представлены различные примеры эффектов вторичной дифракции, полученные от двух повернутых друг относительно друга кристаллов соответственно гейландита ($\varphi = 6^\circ 15'$) и слюды 1М ($\varphi = 21^\circ 48'$), науяказита ($\varphi = 6^\circ 30'$) и молибденита ($\varphi = 4^\circ 30'$). Лишь во второй картине вторичные рефлексы заполняют непрерывно все дифракционное поле, образуя единую сетку. Она соответствует так называемому рациональному относительному повороту, при котором один из рефлексов hk одной первичной картины налагается на рефлекс kh другой первичной картины. В данном случае совпадают рефлексы 12 и 21. При этом $1/7$ периферийных узлов одной решетки примыкает к межузлиям второй решетки, в связи с чем такое сочетание или срастание кристаллов энергетически в какой-то мере выгодно. Если в первой картине не проявляется никаких преобладающих элементов периодичности, то в третьей они расположены по квадратному, а в четвертой по линейному закону, несмотря на гексагональную геометрию исходной решетки и первичной дифракционной картины.

В заключение можно отметить, что методы дифракции электронов прочно вошли в научно-исследовательскую деятельность ИГЕМ АН СССР. По мере совершенствования расчетной и экспериментальной методики и накопления практического опыта с их помощью можно будет еще с большей эффективностью и в еще больших масштабах решать важные и тонкие вопросы кристаллохимии, минералогии и геологии.

ЛИТЕРАТУРА

- Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. Изд-во АН СССР, 1956.
 Горшков А. И. Применение метода микродифракции к изучению кристаллитов галлуазита. — Кристаллография, 1966, 11, № 4.
 Гриценко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В., Горшков А. И., Самотин Н. Д., Фролова К. Е. Методы электронной микроскопии минералов. Изд-во «Наука», 1969.

- Доломанова Е. И. Оловянно-вольфрамовые месторождения Ингодинского рудного узла и их генетические особенности.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, в. 23.
- Дриц В. А., Звягин Б. Б., Токмаков П. П. Гюмбелит-диоктаэдрическая слюда $2M_2$.— Докл. АН СССР, 1960, 170, № 6.
- Звягин Б. Б. «Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов». Изд-во «Наука», 1964.
- Звягин Б. Б., Берхин С. И., Горшков А. И. Структурные особенности галлуазита по данным дифракции рентгеновских лучей и электронов.— В сб. «Рентгенография минерального сырья», 1966, 5.
- Звягин Б. Б. Об индифференции электронограмм и проектировании структур при произвольной ориентировке кристаллов.— Кристаллография, 1968, 13, № 2.
- Звягин Б. Б., Мищенко К. С., Соболева С. В. Структуры пирофиллита и талька в свете политипии слюдоподобных минералов.— Кристаллография, 1968, 13, № 4.
- Пинскер З. Г. Дифракция электронов. Изд-во АН СССР, 1949.
- Соболева С. В., Звягин Б. Б. Кристаллическая структура диоктаэдрической Al -слюды $1M$.— Кристаллография, 1968, 13, № 4.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Ермилова Л. П., Соболева С. В., Хитров В. Г. Поли типы молибденита и их нахождение в рудах.— Геол. рудн. месторожд., 1968, № 2.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Горшков А. И., Ермилова Л. П., Рудницкая Е. С. О хризокollaх.— Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 6.
- F. V. Chukhrov, Zuyagin B. B. Halloysite, a crystallochemically mineralogically distinct species.— Proc. Intern. clay conf., Jerusalem, 1966, I.
- Zuyagin B. B., Gorshkov A. I. Effects of secondary diffraction by mineral crystals superimposed with a relative rotation around the primary beam observed in selected area patterns.— Proc. VI Intern. congress electron microscopy. Kyoto, 1966.

О ТИПОМОРФИЗМЕ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

И. В. ПЕТРОВСКАЯ

ВВЕДЕНИЕ

Разработка проблемы типоморфизма минералов приобретает значение одной из главнейших задач современной минералогии (Чухров, 1968). Типоморфные признаки минералов все более широко используются при поисках и разведке минеральных месторождений. Некоторые направления исследований в этой области могут быть показаны на примере изучения типоморфизма самородного золота. Этот минерал присутствует в месторождениях различных генетических типов и формаций, образуется в неодинаковых геологических условиях, на разных глубинах, испытывает интенсивное воздействие экзогенных процессов в зонах окисления и в россылях. Материалы наших исследований, начиная с конца тридцатых годов, и анализ литературных данных позволяют утверждать, что самородное золото весьма чувствительно к влиянию условий рудообразования и несет информацию об особенностях последних.

Сравнительные исследования золота из россыпей и коренных месторождений, начавшиеся в прошлом веке, сопровождались острыми дискуссиями о генезисе золотых самородков. Их развитие в XIX в. связано с именами И. Соколова, Т. Эггльстона и К. Кулибиша. Позднее большое значение имели работы С. Ф. Жемчужного (1922), Ф. Фрейзе (Freise, 1931), М. Фишера (Fisher, 1935). Значительно меньшую роль сравнительное изучение золота играло при обсуждении вопросов вторичного обогащения золоторудных месторождений; исследователи обычно ограничивались указаниями на падение содержания металла, а в отдельных случаях — на изменение пробы золота с глубиной (Высоцкий, 1900; MacLagen, 1908). В дальнейшем было доказано наличие в окисленных рудах гипергенного золота и даны его характеристики (Маскау, 1944; Чухров, 1947; Альбов, 1960).

Сравнительный анализ особенностей эндогенного золота до последнего времени проводился в весьма ограниченных масштабах. В монографиях по геологии золоторудных месторождений (Обручев, 1923; Lindgren, 1928; Дупп, 1929) и по геохимии золота (Ферсман, 1939; Звягинцев, 1941; Щербина, 1956; Щер-

баков, 1964; Разин, Рожков, 1966) приведены лишь общие данные о составе самородного золота и реже — о формах его выделений. Многие содержательные статьи посвящены тонкодисперсному золоту в сульфидах (Bürg, 1935; Масленицкий, 1941, 1948; Тюрин, 1965, 1966 и др.). Заслуживают быть отмеченными работы по золоту минералогов Института ЦНИГРИ Л. А. Николаевой, С. В. Яблоковой, а также исследования золота отдельных месторождений и регионов, проведенные А. И. Педашенко, Л. Н. Пляшкевич, А. А. Сидоровым, М. С. Сахаровой, Р. П. Бадаловой, В. Г. Монсеенко и многими другими.

Попытка сравнительного изучения морфологических особенностей и структуры выделений самородного золота из месторождений различного генезиса предпринималась нами совместно с А. И. Фасталовичем в начале сороковых годов (Петровская, 1947; Петровская, Фасталович, 1952). В последние годы исследования типоморфных особенностей золота проводятся в ИГЕМ АН СССР. Первые их результаты, относящиеся к золоту из месторождений одной рудной формации, а также данные, полученные при помощи электронномикроскопических методов, изложены в других статьях (Петровская, 1969; Петровская, Фролова, 1969). Настоящая работа ставит своей целью рассмотрение некоторых общих вопросов типоморфизма самородного золота на основе анализа ранее накопленных материалов и данных новых наблюдений. Автору посчастливилось детально изучить уникальные коллекции золота по отдельным месторождениям, осмотреть и частью описать ценнейшие собрания золота в музеях горных институтов Ленинграда и Свердловска. Отдельные образцы для изучения были получены от Д. И. Щербакова, Р. П. Бадаловой, Н. П. Нестеровой, Л. Н. Пляшкевич, С. С. Николаева и многих других исследователей. Мы глубоко признательны всем лицам, оказавшим широкую помощь в нашей работе.

О НАПРАВЛЕНИЯХ И ОБЪЕКТАХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При изучении типоморфизма золота, как и других рудообразующих минералов, на первый план выдвигаются две главные задачи: поиски характерных особенностей, отличающих выделения исследуемого минерала в месторождениях разных рудных формаций, и выявление специфических черт одновременных выделений минералов в рудах каждой формации. Очевидно, что выбор объектов сравнительных исследований должен базироваться на существующей систематике рудных образований и опираться на представления о последовательности развития рудных процессов.

В своих работах мы исходили из следующих основных положений.

1. Существует два ряда золоторудных формаций, области развития которых разобщены: формация золото-сульфидно-кварцевых месторождений, широко распространенных в разных структурно-фациальных зонах, и формация золото-сульфидных (колчеданных) месторождений, приуроченных к эвгеосинклинальным зонам. Каждый ряд формаций характеризуется собственными, однотипными в его пределах, группами главных разновременных минеральных ассоциаций; относительная интенсивность их развития закономерно различна для отдельных членов рассматриваемых рядов. Формации золото-сульфидно-кварцевых руд различаются по соотношениям ранних (существенно кварцевых) и более поздних (сульфидных) ассоциаций, причем эти соотношения находятся в определенной зависимости от глубинности месторождений. Соответственно выделяются формации (Петровская, 1960): малосульфидных руд, развивавшихся на относительно больших глубинах, умеренно-сульфидных руд, относящихся к образованиям средних глубин, и убогосульфидных близповерхностных руд (ранее рассматривавшихся как «эпитермальные»). Члены ряда колчеданных формаций характеризуются неодинаковыми соотношениями ранней пиритовой, халькопирито-пиритовой и более поздней пирито-галенито-сфалеритовой ассоциации (месторождения серноколчеданные, медноколчеданные и свинцово-цинковые колчеданные). Влияние фактора глубинности на их развитие недостаточно ясно; известно лишь, что они образуются преимущественно на малых глубинах и в верхней части зоны средних глубин.

2. Среди характерных черт, свойственных различным членам золото-сульфидно-кварцевого ряда формаций и золото-сульфидным формациям, в целом отмечаются такие, как величина золото-серебряного отношения и количественное соотношение самородного золота и общей массы сульфидов (табл. 1). Вариации сульфидных ассоциаций (наличие арсенопирита, минералов висмута, теллуридов и т. д.) отражают геохимические особенности рудных провинций и не определяют формаций руд (Петровская, 1967).

3. Эндогенные концентрации золота создавались в ходе длительных многостадийных гидротермальных процессов. Золото нередко отлагалось неоднократно, образуя различные генерации. Ранние его выделения представлены тонкой вкрапленностью в сульфидных, отложенных в первую продуктивную стадию, поздние — сопровождают сульфидно-кварцевую минерализацию второй продуктивной стадии.

4. На поздних стадиях рудообразования нередко происходили эндогенное переотложение золота и его перекристаллизация (Кулибин, 1886; Петровская, 1967, Полков, 1965).

Таблица 1
ОСОБЕННОСТИ ГЛАВНЫХ ФОРМАЦИЙ ЗЛОТОРУДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Ряд формаций	Формации	Характерные соотношения количественных соотношений минералов и элементов в рудах			
		Кварц: сульфиды	Сульфиды: золото	Золото: серебро	Месторождения
Золото- сульфидно- кварцевый	Малосульфидная (больших глубин)	70:1	200:1	10:1	Советское, Мурунтау, Кочкарское и др.
		40:1	500:1	6:1	
	Умеренносульфидная (средних глубин)	10:1	10 000:1	5:1	Дарасун, Барзосовское, Лободино
		3:1		3:1	
	Убогосульфидная (малых глубин)	100:1	100:1	3:1	Былейское, месторождения Чукотки, Приморья, Кавказа и др.
				1:2	
Колчеданный	Существенно сульфидные (колчеданные)	1:100	500 000:1	4:1	Колчеданные месторождения Кавказа, Урала и других областей

5. Экзогенные преобразования золота начинались в зоне окисления рудных месторождений и получали максимальное развитие в россыпях (Петровская, Фасталович, 1952).

Главными объектами наших исследований служили систематические серии образцов золота из месторождений различных формаций золото-сульфидно-кварцевого ряда. Для сравнения использованы результаты изучения тонкодисперсного золота из существенно сульфидных руд и золота из россыпей.

ТИПОМОРФИЗМ ЭНДОГЕННЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

Золото в месторождениях сульфидно-кварцевых формаций различается прежде всего по составу. Уже давно было замечено, что при переходе от месторождений глубинных к малоглубинным в самородном золоте закономерно увеличивается содержание серебра (Lindgren, 1928). В дополнение к этому признаку выявляется еще один: дисперсия величин пробыности золота. Она минимальна у золота, отложенного на больших глубинах (пробы 950—900) и резко увеличивается у золота месторождений убогосульфидных руд формаций малых глубин (пробы 750—500 и ниже). Непостоянство пробы золота в рудах близповерхностного генезиса отмечается в масштабе района, рудного поля, отдельного рудного тела.

Различия состава ранних и поздних генераций самородного золота пока еще изучены лишь для отдельных месторождений, относящихся к ряду золото-сульфидно-кварцевых форма-

ций. Установлено, что в убогосульфидных рудах Балейской группы месторождений самородное золото поздних генераций отличается более изменчивой и повышенной пробой по сравнению с ранним золотом (Петровская, 1969). Прямые определения примеси серебра в раннем, обычно тонкодисперсном золоте из месторождений других формаций не производились. Известно лишь, что анализы содержащих такое золото сульфидов показывают более низкие величины отношения $Au:Ag$, чем анализы золота, относящегося к поздним генерациям (Maskau, 1944); аналогичные данные получены нами при изучении золота малосульфидных руд Енисейского края. Примеси других элементов в самородном золоте, их наличие и степень концентрации в основном зависят от общего состава руд и особенно от состава продуктивных минеральных ассоциаций. Если последние содержат галенит, халькопирит, висмутин, то в золоте неизменно обнаруживаются примеси Pb, Cu, Bi. Золото почти повсеместно содержит примеси Se и Te; в рудах, содержащих теллуриды, концентрация Te в золоте резко возрастает и иногда достигает 0,5% (Звягинцев, 1941). Содержание ряда примесей в золоте может быть обусловлено микровключениями теллуридов, а также простых и сложных сульфидов тяжелых металлов; это не снимает вопроса об их типоморфном значении. Сопоставление результатов многочисленных анализов самородного золота показывает, что в малосульфидных рудах формации больших глубин оно часто содержит As, Pb, Mn, Fe, иногда — Ni и Ti; для золота, отложенного на средних глубинах (в месторождениях умеренносудфидных руд) характерны As, Cu, Pb, Zn, Bi, а для «эпитермального» золота — Sb, Te, Hg, Se. Некоторые различия в составе примесей в самородном золоте отмечаются и для отдельных рудных провинций (Waggen, Thompson, 1944).

В связи с различиями состава самородного золота варьируют и некоторые его физические свойства. Так, микротвердость, находящаяся в прямой зависимости от содержаний серебра, отчетливо выше у золота из убогосульфидных руд, отложенных на малых глубинах, чем у золота сульфидно-кварцевых месторождений, сформированных на средних и больших глубинах; при этом величины микротвердости золота из месторождений малых глубин варьируют в значительно более широких пределах (48,4—78,4 kg/mm^2 для балейского золота), в сравнении с золотом из месторождений средних и больших глубин (42,5—56,7 для енисейского золота). Аналогичную зависимость обнаруживают оптические свойства золота, в частности, отражательная способность (Schneiderhöhn, Ramdohr, 1931, Островский, 1946). Более детальная характеристика типоморфного значения физических свойств самородного золота является задачей будущих исследований.

Рассматривая типоморфные особенности золота, нельзя не коснуться размеров его выделений, которые варьируют в весьма широких пределах—от долей микрона до сантиметров и даже дециметров. Вопросы генезиса и типоморфизма тонкодисперсных выделений и самородков являются одними из наиболее сложных и важных в минералогии золота. Существует мнение, что субмикроскопическое золото характерно лишь для руд существенно сульфидных формаций (Масленицкий, 1941) и так называемых «эпитермальных» месторождений золото-сульфидно-кварцевых формаций (Lindgren, 1928). Новые данные показывают, что такое золото присутствует практически во всех золоторудных формациях и только количественные соотношения его с крупным золотом неодинаковы: количество субмикроскопического золота возрастает в ряду золото-сульфидно-кварцевых формаций от месторождений малосульфидных к месторождениям умеренносульфидным и далее — к убогосульфидным, достигая максимума в месторождениях колчеданных формаций (табл. 2).

Таблица 2
КРУПНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЙ ЗОЛОТА В РУДАХ РАЗНЫХ ФОРМАЦИЙ

Формация	Количество золота разных классов крупности, в % к общему количеству золота в рудах				
	Пылевидное (до 0,05 мм)	Мзлков (0,05—0,2 мм)	Среднее (0,2—2 мм)	Крупное (> 2 мм)	Самородки
Малосульфидная	5	25	40	30	Встречаются часто
Умеренносульфидная	40	65	5	Ед.	Не характерны
Убогосульфидная	70	25	5	Обычно мало	Редко встречаются в отдельных месторождениях
Колчеданная . . .	95	5	Ед.	—	Не встречаются

В пределах отдельных месторождений любой формации размеры частиц золота неизменно увеличиваются от ранних генераций, представленных исключительно тонким золотом (редко более 10 мк), к поздним. Вместе с тем ряд признаков свидетельствует о том, что в поздние стадии рудообразования золото выделялось не только в виде сравнительно крупных частиц, но и образовывало ореолы рассеяния золотой «пыли» вдоль трещин, секущих агрегаты кварца и сульфидов. Это характерно для золотых руд Енисейского кряжа, Западного Узбекистана и других областей. В отдельных месторождениях субмикроскопическое золото играет существенную роль в общем балансе металла в рудах (Бадалова, 1962). Возможность эпигенетического (по отношению к сульфидам) образования

тонкодисперсного золота доказана экспериментально (Clark, 1960). В месторождениях малосульфидной формации такое золото сопровождает не только сульфиды, но и жильный кварц, развиваясь в его деформированных агрегатах.

Иные взаимоотношения существуют между тонкодисперсным золотом и кварцем в месторождениях убогосульфидных руд, формировавшихся в условиях малых глубин, где эти минералы нередко несут признаки одновременного образования; строение их агрегатов обычно метаколлоидное.

В месторождениях колчеданного ряда формаций тонкодисперсное золото в основном рассеяно в пирите, с которым оно отлагалось одновременно (Масленицкий, 1941; Тюрин, 1966).

Приведенные данные позволяют говорить о полигенности тонкодисперсного золота в рудах. Понски закономерных различий его генетических разновидностей должны явиться задачей будущего.

Генезис сравнительно крупных выделений золота в эндогенных месторождениях еще не полностью разгадан. Анализ материалов наблюдений, в том числе наших по ряду месторождений Енисейского кряжа, Алдана и Забайкалья, показывает, что такие выделения образуются в участках сильно деформированных руд (в «структурных ловушках») или около минералов, могущих служить осадителями золота; обычно это — реликтовые включения в рудах измененных боковых пород, особенно если они богаты углистым веществом, каолинитом, гидрослюдами, некоторыми карбонатами. В метаморфизованных месторождениях как сульфидно-кварцевых, так и существенно-сульфидных руд часть относительно крупных золотинок, возможно, возникла в процессе переотложения мелкого золота; об этом свидетельствует зависимость размеров частиц золота от степени метаморфизма руд (Van der Veen, 1925; Крейтер, 1948; Моисеенко, 1965).

Можно заключить, что золоту вообще свойственна тенденция образовывать тонкодисперсные выделения в эндогенных рудах и только наличие особых, локально проявленных условий способствовало сосредоточенному отложению золота из растворов, или его переотложению, и приводило к появлению сравнительно крупных золотинок.

Важными типоморфными признаками золота, как и многих других минералов, служат особенности форм выделений. Некоторые исследователи перечисляют более 30 морфологических разновидностей золотинок и самородков (Dunn, 1929). Наряду с ксеноморфными золотинами различных форм и строения, отмечаются округлые сферонидальные частицы, кристаллы и их сростки, волосовидные и моховидные массы, дендриты и дендритовидные образования. Их общая морфологическая систематика приведена в наших предыдущих работах (Петров-

ская, 1947; Петровская, Фасталович, 1952). Материалы последних лет позволяют охарактеризовать морфологические особенности самородного золота различных формаций золотых руд.

подавляющая часть сравнительно крупных золотинок и самородков в сульфидно-кварцевых рудах представлена ксеноморфными образованиями, возникшими при заполнении трещин и междуречных, реже — друзовых, полостей в минеральных агрегатах. Их морфологические особенности неодинаковы в месторождениях разных формаций. В месторождениях мелкосульфидных руд, сформированных на больших глубинах, господствуют грубо комковидные и жилковидные, в отпрепарированном виде — пластинчатые формы золота, заполнявшего трещины в раздробленном и рассланцованном кварце. Таковы преобладающие формы золотинок и самородков из месторождений Енисейского Кряжа, Ленского района, Урала и других областей. В умеренносульфидных рудах преобладают мелкокомковидные золотины и их ветвящиеся сростки, иногда друзовидные; к их числу относится знаменитый Тыелгинский самородок из сульфидно-карбонатно-кварцевых руд одного из уральских месторождений. В убогосульфидных рудах формации малых глубин, например, в месторождениях Балейского рудного поля в Забайкалье, скопления мельчайших ксеноморфных частиц золота образуют округлые «сгустки», цементируемые метаколлоидным кварцем; освобожденные от последнего, они имеют тонкогубчатый облик.

Неправильные формы, подчиненные очертаниям трещинных полостей, характерны для крупных выделений самородного золота, легко замечаются наблюдателем и потому нередко считаются наиболее характерными для золота в целом. Однако при этом не учитываются субмикроскопические вкрапления золота в существенно сульфидных и некоторых кварцево-сульфидных рудах. Наши исследования (проведенные совместно с К. Е. Фроловой) и анализ литературных данных приводят к выводу, что такие вкрапления в главной массе являются более или менее хорошо образованными кристалликами. Кристаллами представлена также часть сравнительно крупных золотинок.

Хорошо образованные крупные кристаллы золота являются редкостью. Наблюдения показывают, что они приурочены к друзовым полостям и к трещинам, секущим сульфидно-кварцевые руды, формировавшиеся в условиях средних глубин. Значительно чаще встречаются мелкие несовершенно развитые кристаллы, местами вытянутые вдоль трещин и плоскостей спайности минерала-хозяина. Характерно появление граней на ответвлениях прожилков золота, там, где они пересекают зерна ранее образованных галенита, халькопирита, карбонатов и деформированного кварца. Признаки подобного, очевидно метасоматического, роста зерен золота наблюдались

нами в месторождениях Северо-Енисейского района и Алдана, а в последнее время — М. С. Сахаровой в Дарасунском месторождении. Известно также образование кристалликов золота при переотложении рудного вещества в эндогенных условиях (Петровская, 1968).

Анализ изложенных выше данных приводит к выводам, что представления о малой распространенности кристаллов золота должны быть пересмотрены и что кристаллы золота образуются в разных условиях: при одновременном отложении золота и вмещающих его сульфидов, при замещении золотом других минералов, при отложении золота в свободных полостях, при перекристаллизации и переотложении золота. Распознавать способы образования кристаллов позволяют взаимоотношения золота с окружающими минералами.

Закономерные морфологические различия кристаллов золота пока отмечаются лишь для отдельных месторождений золото-сульфидно-кварцевого ряда формаций. В малосульфидных рудах, образованных на больших глубинах, кристаллы золота имеют, как правило, простую октаэдрическую или кубооктаэдрическую форму и изометричный облик (фиг. 1). В умеренно-сульфидных рудах формации средних глубин форма кристаллов золота более разнообразна; кроме граней (111) и (100), нередко развиты грани (110); увеличивается коэффициент удлинения кристаллов. Для многих месторождений характерны проволоочные кристаллы золота (фиг. 2) и их своеобразные щепковидные субпараллельные сростки (фиг. 3); наличие коротких ответвлений под углом около 90° сближает их с дендритами. Типичные дендриты золота для месторождений формаций больших и средних глубин не характерны. Они получают максимальное развитие лишь в убогосульфидных рудах, образованных на малых глубинах, причем представляют в основном поздние генерации золота. Дендриты обычно плоские; реже они развиты в трех направлениях. При срастании ветвей плоских дендритов образуются тонкие золотые пластинки, иногда принимаемые за прожилки. Такое пластинчатое золото играет существенную роль в месторождениях убогосульфидных «эпитермальных» руд Забайкалья (Балейское, Тасеевское), Трансильвании (Брад) и других золотоносных провинций с аналогичным типом оруденения. В пределах таких провинций золотоносные россыпи весьма часто содержат дендритовидные золотины, а иногда прекрасно оформленные дендриты золота (фиг. 4). Очевидно, что такие образования типоморфны для «эпитермальных» руд.

Наряду с дендритами убогосульфидные руды некоторых месторождений (Белая Гора и др.) содержат мелкие изометричные или слегка уплощенные кристаллики золота и их сростки (Преображенский, 1923; Волярович и др., 1966). Формы кристаллов значительно более сложные, чем у золота других рудных фор-

1



2



3



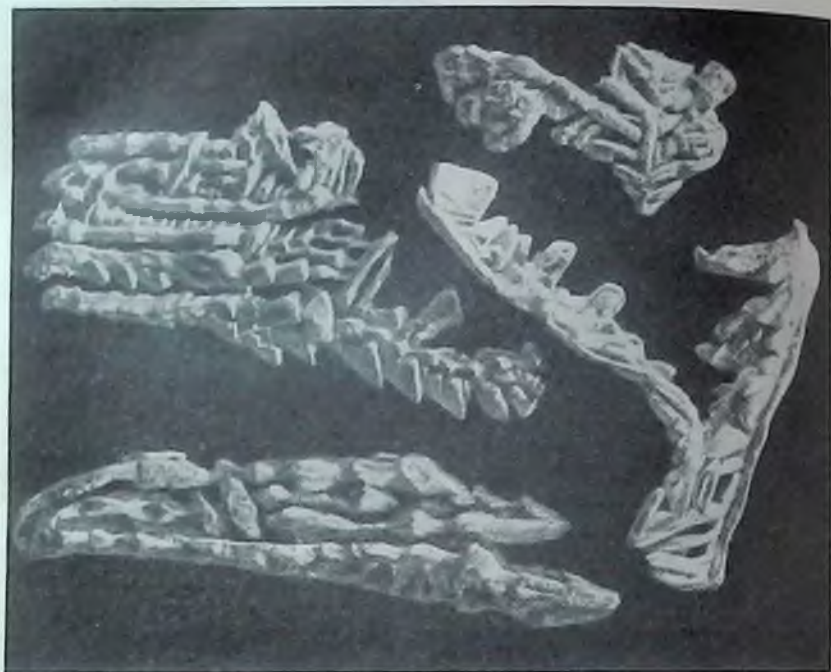
Фиг. 1. Октаэдр золота в кварце Урал.
Увел. 3

Фиг. 2. Вытянутый ромбододекаэдр золота. Месторождение Лебединое, Алдан.
Увел. 10

Фиг. 3. Щепковидные субпараллельные сrostки вытянутых проволочковидных кристаллов золота. Миасский район Урала. Увел. 8

мации. Наряду с гранями (111), (100) и (110) отмечается развитие граней (021) и более высоких индексов.

Значительно менее изучены особенности форм субмикроскопических кристалликов золота. Результаты электронномикроскопических исследований (Петровская, Фролова, 1969) и немногочисленные опубликованные данные (Масленицкий, 1948; Тюрин, 1965) позволяют предполагать, что они неодинаковы для тонкодисперсного золота месторождений разных формаций: в колчеданных, а также в малосульфидных рудах отмечаются каплевидные формы и кубооктаэдры со сглаженными углами, в уме-



Фиг. 4. Дендриты золота из россыпи, р. Храм в Закавказье. Увел. 12

ренносульфидных месторождениях — слегка удлиненные кристаллики, напоминающие вытянутые ромбические додекаэдры; в месторождениях убогосульфидных руд встречаются более сложные формы микрокристалликов, еще недостаточно изученные. Таким образом, в ряду золото-сульфидно-кварцевых формаций намечается тенденция все большего усложнения форм кристаллов золота от месторождений глубинных к малоглубинным; в месторождениях колчеданных руд подобной тенденции не наблюдается.

Новым является положение о типоморфном значении микроскульптур поверхностей кристаллов и неправильных выделений самородного золота. Оно основывается на результатах электронномикроскопических исследований, проведенных автором и К. Е. Фроловой при содействии Г. С. Грицаенко, а также на анализе некоторых более ранних наших наблюдений.

Все изученные поверхности золота имеют линейный или более сложный ступенчатый рельеф; на гранях (111) наблюдаются также тригональные пирамидки роста. Очертания краев ступеней и их высота различны у золота, отложенного в разных усло-

виях: грубая ступенчатость характерна для золота из месторождений средних глубин, наиболее тонкая (высота ступеней — доли микрона) отмечена для золота из руд, сформированных близ поверхности (фиг. 5). Аналогичные различия характеризуют пирамидки роста. Расположение последних, а также закономерное чередование «штрихов-выступов» и «штрихов-впадин» позволили нам предположить их связь с линейными дефектами в структуре золота (Петровская, Фролова, 1969).

Неодинаковы по характеру весьма своеобразные микро-скульптуры типа автоэпитаксиальных новообразований на поверхности золота. Впервые подобные микроскульптуры были обнаружены нами и А. И. Фасталовичем при изучении тонкого изогнутого кристалла золота, являющегося частью упоминавшегося выше тыелгинского самородка. На его поверхности под углом $38-42^\circ$ к направлению четко заметной ступенчатости роста располагаются прямолинейные цепочки, состоящие из однообразно ориентированных мелких ($0,01-0,005$ мм) наростов золота тригональных форм (фиг. 6). Верхние площадки усеченных пирамидок роста параллельны поверхности основной грани плоского кристалла золота, по-видимому 111.

Более крупные проволочковидные золотые наросты наблюдались нами на поверхности вытянутых кристаллов золота (из месторождений Урала), хранящихся в музее Ленинградского горного института; Наросты расположены параллельно или под углом около 60° к осям крупных кристаллов.

Уникальные формы автоэпитаксиальных нарастаний характерны для самородка золота, обнаруженного А. П. Смолиным (Машкова, Смолин, 1966) (фиг. 7). Прекрасно образованные и однообразно ориентированные октаэдры золота располагаются так, что оси симметрии четвертого порядка перпендикулярны плоской поверхности тонкой золотой пластины, представляющей основу самородка, по-видимому, уплощенного по {100}. Нарастания менее совершенных микрокристалликов в виде сглаженных «бородавчатых» выступов на кристаллах золота не являются редкостью. Судя по имеющимся данным, они характерны для золота из месторождений умеренносulfидных руд формации средних глубин и не встречаются в глубинных месторождениях малосulfидной формации.

Совершенно иные автоэпитаксиальные скульптуры наблюдались на гранях {111} пластинчатых кристаллов и дендритов золота из убогосulfидных руд близповерхностного генезиса. Электронномикроскопические исследования выявили на них очень тонкие дендритовые наросты (фиг. 8); формы их, по-видимому, характерны для «эпитермального» золота (Петровская, Фролова, 1969).

Приведенные данные показывают разнообразие форм микро-рельефа поверхности золотин и выявляют их типоморфное зна-

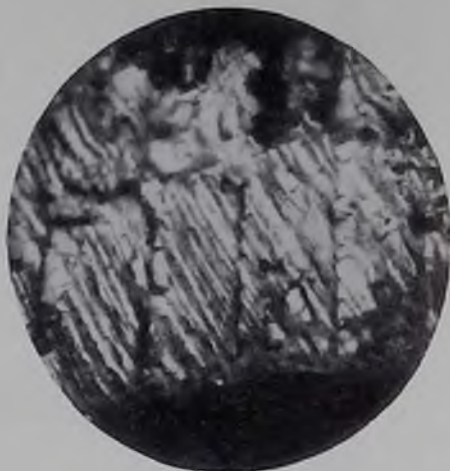


Фиг. 5. Сверхтонкие линейные скульптуры на грани (111) плоского кристалла золота. Балейское месторождение. Целлюлозно-угольная реплика. Увел. 4000

чение. Можно думать, что подобный путь исследований применим и при изучении типоморфизма других минералов.

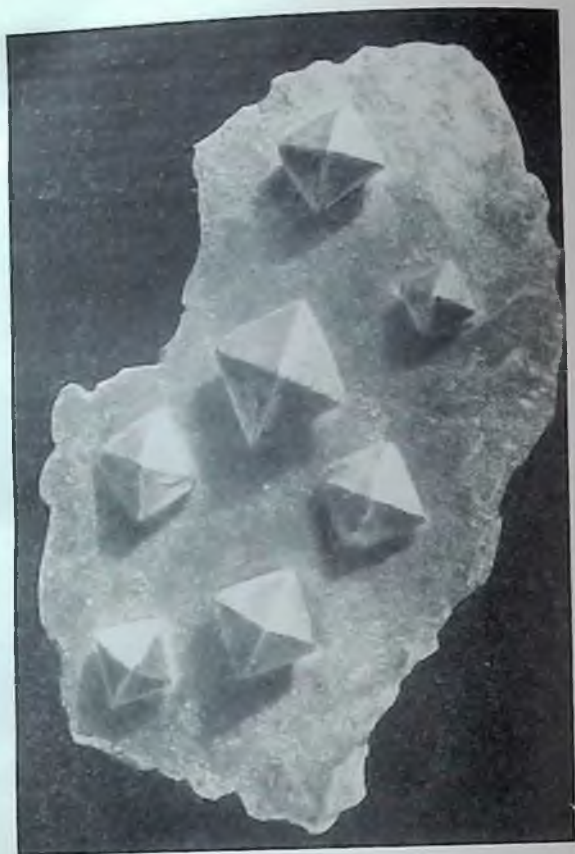
Не в меньшей степени, чем морфологические особенности, отражают условия минералообразования структуры выделений самородного золота. Поскольку его сравнительно крупными выделениями (структуры которых могли быть изучены доступными методами) встречаются почти исключительно в месторождениях формаций золото-сульфидно-кварцевого ряда, приводимые ниже данные относятся лишь к таким месторождениям.

Фиг. 6. Скульптура поверхности грани кристалла золота (обломок Тыелгинского самородка).
Урал. Увел. 400



Сравнительные исследования показывают, что золото в угосульфидных рудах формации малых глубин значительно более мелкозернистое, чем в рудах других формаций. Так, размеры зерен «эпитермального» золота в рудах месторождений Балейского района редко превышают сотые доли миллиметра, тогда как в месторождениях Енисейского Кряжа, Ленского и других районов, где господствует оруденение формации малосульфидных руд относительно больших глубин, величина зерен золота достигает нескольких миллиметров.

Различно также проявление двойникования самородного золота. В месторождениях Балейского района более половины зерен представлены двойниками изменчивой, часто линзообразной формы. Количество sdвойникованных зерен золота в месторождениях других формаций значительно меньше; двойниковые полосы более широкие (фиг. 9), иногда обрывающиеся внутри зерен. Двойники прорастания характерны для золота древних



Фиг. 7. Автоэпитаксиальное нарастание октаэдров золота на поверхности пластинчатого выделения золота. Южный Урал. Фотография А. П. Смолина

месторождений, относящихся к малосульфидной формации больших глубин; возможно, что они возникали в процессе перекристаллизации золота. Двойниковой плоскостью обычно служит (111). Двойниковые полосы вытянуты параллельно или под углом 45° к оси золотых прожилков, что позволяет предположить наличие избирательных направлений роста зерен золота в трещинах.

Ограниченные сведения имеются о зональности зерен золота. Такая зональность, выражающаяся в неравномерном распределении примеси серебра в центральных и периферических частях зерен золота, типична для низкопробного золота из руд формации малых глубин. Особенности зональности золотин из



Фиг. 8. Дендритовые микроскульптуры на грани (111) плоского кристалла золота. Балейское месторождение. Целлюлозно-угольная реплика, Увел. 4000

этих руд также непостоянны, как и другие черты золота: варьируют форма, ширина, характер чередования и четкость границ зон. Возможно, что зональным строением обладает некоторая часть золотин и из руд других формаций, но малые различия в содержании серебра не выявляются используемыми методами.

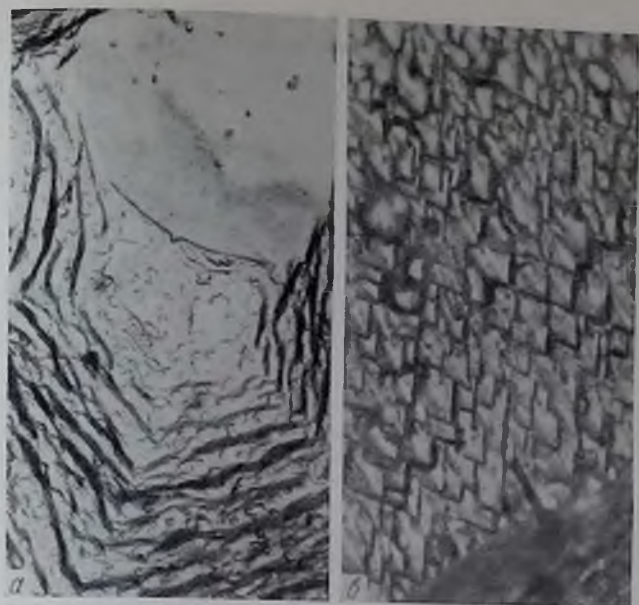
Причинами зонального строения золотин являются не только менявшиеся концентрации серебра в рудоносных растворах, но и непостоянство кислотно-щелочных свойств минералообразующей среды (Шербина, 1956).



Фиг. 9. Тип двойников золота. Фото шлифа, протравленного $\text{CrO}_3 + \text{HCl}$ (темное — кварц).
Увел. 300

Большого внимания заслуживает типоморфизм внутренних субмикроскопических структур зерен золота. Первые сведения о них приведены в работах А. И. Педашенко, В. А. Поликарповой (1936) и в совместной работе автора и А. И. Фасталовича (1952). Позднее аналогичные исследования проводились А. Бужором и А. П. Переляевым и другими исследователями.

Новые, в первую очередь электронномикроскопические, данные подтверждают ранее высказанное нами предположение, согласно которому для зерен золота характерно слоистое строение (Петровская, Фасталович, 1952). Отдельные слои роста имеют толщину от 0,001 до 0,1 микрона (фиг. 10, а). Изучение ориентированных срезов кристаллов золота показало, что слои параллельны грани октаэдра, являющейся «базальной» при росте кристалла, т. е. ориентированной почти параллельной стенке золотовмещающей полости. Положение других граней октаэдра влияет на очертания краев слоев роста, нередко приобретающих формы зубцов, ребра которых, расположенные под углом 60° друг к другу, параллельны ребрам октаэдра. Некоторые зубцы,



Фиг. 10. Слоистое строение золота

a — реплика с поверхности шлифа, подвергнутой полному травлению, увел. 12 000; *б* — поверхность золота, протравленного KCN. Увел. 1000

срезанные плоскостями (100), имеют шестигранные очертания. Травление срезов, идущих под углом к «базальной» октаэдрической грани, выявляет структуры, названные А. И. Педашенко (1936) «ромбоидальными», а нами — «ромбовидно-чешуйчатыми» (фиг. 10, б).

Отмеченные особенности ультратонкого строения зерен являются общими для самородного золота, но в них есть элементы специфические, не одинаковые для золота из месторождений разного генезиса. В золоте, отложенном на относительно больших глубинах, например енисейском, субмикроскопические структуры выявляются с трудом, обычно в виде фигур травления с четкими треугольными контурами. В золоте из руд формации средних и малых глубин, в частности в уральском и забайкальском, легко выявляется слоистое строение, часто с неправильными контурами слоев. Слои в зернах золота из Балецкого и Тасеевского месторождений расчленены сетью тончайших прямолинейных полос, идущих в трех направлениях под углами 60° друг к другу. Подобное строение, возможно, связано с обособлением примесей серебра вдоль зон плоских дефектов кристаллической структуры золота (Петровская, Фролова, 1968). Оно не обнару-

живается у золота, отложенного на средних и больших глубинах, по-видимому, представляя характерную черту золота в месторождениях формации малых глубин.

О ТИПОМОРФНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ЗОЛОТА, ОТРАЖАЮЩИХ ВЛИЯНИЕ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Первичные типоморфные особенности эндогенного самородного золота не всегда оставались неизменными. Результаты исследований последних лет приводят к выводу, что изменения золота могли начинаться еще в ходе рудообразования в стадиях, следующие за продуктивными. В этих условиях происходили перекристаллизация и переотложение раннего, пылевидного, а частью и позднего золота. Признаками проявления этих процессов служит наличие скоплений укрупненных частиц золота вдоль трещин, секущих участки распространения пылевидного золота в рудах; за пределами таких участков крупное золото исчезает. Подобные соотношения мы наблюдали в месторождениях разных рудных формаций сульфидно-кварцевого ряда: в Енисейском Кряже, Узбекистане, Забайкалье.

Формы новообразований золота нодинаковы: в малосульфидных рудах формации больших глубин они чаще неправильные, в убогосульфидных рудах малых глубин — иногда дендритовые. Одним из важных типоморфных признаков переотложенного золота является развитие его в виде упоминавшихся выше автоэпитаксических наростов на поверхности ранее образованных золотинок. По сравнению с последними переотложенное золото обычно отличается несколько более высокой пробой, большей изменчивостью состава и внутреннего строения зерен, а иногда — наличием реликтовых контуров первичных золотинок. Внутриминерализационное развитие таких новообразований подтверждается их нахождением в ассоциации с поздними генерациями кварца и некоторых сульфидов.

Работами В. М. Крейтера (1958), Л. В. Фирсова (1956) и В. Г. Моисеенко (1965) доказано, что пострудные процессы метаморфизма существенно изменяли размеры, формы и состав самородного золота в рудах. По данным В. Г. Моисеенко (1965), низкие и средние степени метаморфизма вели к концентрации и укрупнению выделений золота, а высокие — к его грануляции и рассеянию. Перекристаллизация и укрупнение частиц золота при нагревании золотоносных минеральных агрегатов доказаны экспериментами (Bügg, 1931).

Давление, вызывавшее грануляцию кварцевых зерен, как показывает изучение сильно метаморфизованных малосульфидных руд Северо-Енисейского района, приводило к пластической деформации зерен золота и развитию в них «линий трансляции».



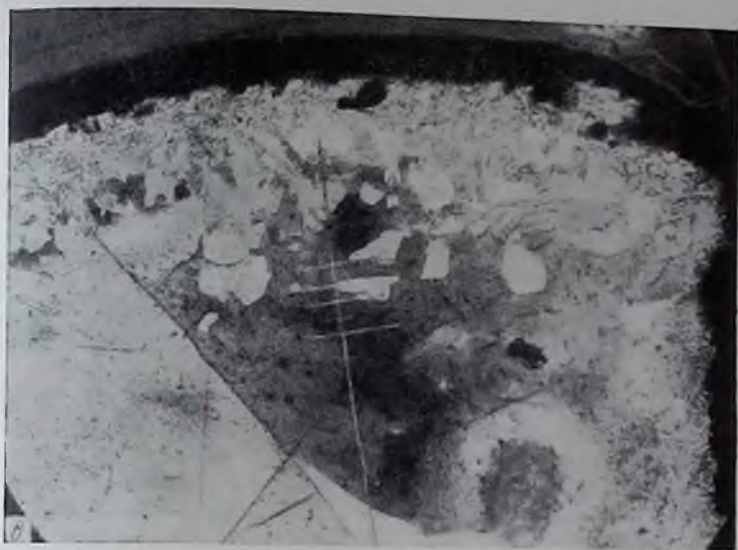
Фиг. 11. Гипергенные новообразования золота: межзерновые прожилки и губчатые выделения переотложившего высокопробного золота (белое) в крупнозернистом первичном золоте (серое). Аншлиф протравлен царской водкой. Урал. Увел. 290

Там, где признаки таких изменений отсутствуют, в последующий период золото могло быть перекристаллизовано.

Гипергенные процессы, по мнению некоторых исследователей (Альбов, 1960), играют главенствующую роль при переотложении золота и образовании его крупных самородков, но это мнение остается недоказанным. Оно опирается на тот факт, что подавляющее большинство золотых самородков было найдено в зонах окисления, ниже которых руды оказывались более бедными и не содержащими крупных выделений золота.

Не рассматривая в целом дискуссионного вопроса о роли гипергенного золота, отметим, что его типоморфные черты далеко





не во всем ясны, что лишает геологов возможности использовать прямые доказательства при обосновании выводов о наличии в месторождениях зон вторичного обогащения.

По форме, составу и строению сравнительно крупные самородки золота из зоны окисления и из первичных руд полностью однотипны (Петровская, Фасталович, 1952). Удалось доказать, что начальные стадии гипергенных изменений золота заключаются в образовании тонких межзерновых прожилков высокопробного золота (фиг. 11), что связано с электрохимическими процессами растворения и преотложения минерала.

Золото, гипергенная природа которого убедительно доказана, обнаружено в зонах окисления колчеданных месторождений Казахстана. Оно образует тонкие пленки в скорлуповатых бурых железняках и в виде мелких октаэдров (0,05, редко—до 0,5 мм) нарастает на кристаллы ярозита; встречаются также губчатые выделения гипергенного золота и его тонкодисперсные вкрапле-

Фиг. 12. Признаки изменений золота в россыпях

а — высокопробная оболочка на поверхности золота; зарисовка шлифа, увел. 1000; *б* — параллельные плоскости скольжения в зернах золота; аншлиф, травленный царской водкой, увел. 1200; *в* — зона рекристаллизации деформированного золота из периферии окатанной золотинки; аншлиф, протравленный царской водкой; увел. 125

ния в аргентите и самородной сере (Чухров, 1950). Землистые агрегаты так называемого «горчиного» золота описаны в ряде месторождений мира как продукты разложения теллуридов (Ramdohr, 1932; Звягинцев, 1941; Чухров, 1947, 1950; Разин, Рожков, 1966).

Нами отмечались гипергенные новообразования золота в виде тонких губчатых скоплений мелкозернистого строения в агрегате гипогенного крупнозернистого золота (фиг. 11). Известно одно месторождение (Алдан), в котором большая часть золота представлена гипергенными рыхлыми выделениями (Яблокова, 1965); в других месторождениях такое золото играет малую роль.

Новые данные показывают, что одной из типоморфных особенностей гипергенного золота является почвовидный микро-рельеф поверхности золотиц, наблюдаемый при помощи электронного микроскопа, а иногда и обычными микроскопическими методами (Петровская, Фролова, 1969).

В россыпях частицы золота, отпрепарированные при разрушении коренных месторождений, подвергаются интенсивным физическим и химическим воздействиям. Формы их искажаются, приобретают сглаженные очертания, но в какой-то мере всегда сохраняют первичные черты. Часто наблюдаемые плоские формы золотиц и самородков в подавляющей массе не возникали в результате истирания золота при образовании россыпей: они свойственны отпрепарированному жилковидно-пластинчатому выделению золота, характерным для первичных руд. Это доказывается закономерным расположением зерен золота относительно поверхностей плоских золотиц.

К типоморфным чертам, приобретенным золотом в россыпях, могут быть отнесены признаки развития высокопробных оболочек (фиг. 12, а), впервые обнаруженных М. С. Фишером (Fisher, 1935); толщина их изменчива и зависит от длительности пребывания золота в россыпях, особенно — погребенных. По характеру и генезису эти новообразования аналогичны отмеченным для золота из зон окисления (высокопробные оболочки и межзерновые прожилки). Их наличие ведет к изменениям состава золота, проба которого в россыпях обычно несколько выше пробы золота из коренных месторождений. В некоторых районах отмечаются признаки более интенсивного переотложения золота в россыпях, с образованием бугорчатых наростов «нового» золота на поверхностях окатанных золотиц (Ленский район, Приморье и др.). Обнаруживаются признаки деформации золота (развитие плоскостей скольжения вплоть до полной потери золотицами зернистого строения (фиг. 12, б). Доказано развитие ранее отрицавшейся перекристаллизации золота в период пребывания золота в россыпях (фиг. 12, в) (Петровская, Фасталович, 1955).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Приведенные данные, освещающие отдельные стороны типоморфизма самородного золота, достаточно убедительно показывают, что особенности этого минерала варьируют в зависимости от условий, в которых золото отлагалось из растворов, и изменяются под воздействием более поздних процессов.

2. Выделения золота неодинаковы в месторождениях, относящихся к колчеданному и золото-сульфидно-кварцевому рядам рудных формаций: в первых господствует тонкодисперсное золото в виде микрокристалликов и каплевидных монокристалльных зерен, во-вторых самородное золото разнообразно по размерам и формам выделений.

3. Намечаются закономерные различия золота в рудах малосульфидных, умеренносульфидных и убогосульфидных формаций; поскольку эти руды формировались на разных глубинах в определенных пределах термодинамических условий, можно предположить, что последние сказывались и на типоморфных чертах выделений самородного золота.

4. В малосульфидных рудах, формировавшихся на относительно больших глубинах, золото высокопробное (проба — редко ниже 900), с незначительными примесями Pb, As, Mn, большей частью в довольно крупных выделениях, ксеноморфных, грубокомковидных или жилковидных, крупнозернистого строения. В отдельных случаях совместно наблюдаются крупные и очень мелкие золотины. Хорошо оформленные кристаллы золота (как правило, октаэдры и кубооктаэдры) встречаются редко.

5. В умеренносульфидных рудах формации средних глубин выделения золота преимущественно мелкие, хотя встречаются и самородки. Формы золотины разнообразны; наряду с ксеноморфными частицами развиты кристаллы (обычно удлиненные, до проволочных) и друзовидные сростки. Проба золота колеблется от 800 до 880 и даже в более широких пределах. Характерны примеси Cu, Pb, Zn, As, Bi. Структура выделений более мелкозернистая. Микрорельеф поверхности граней (111) нередко грубоступенчатый.

6. Для золота месторождений убогосульфидных руд формации малых глубин характерны низкая проба (редко более 700—750), меняющаяся в пределах одного и того же месторождения, примеси Sb, Te, Se, Hg, неравномерное распределение серебра в зернах (часто зональных), мелкозернистое строение, обилие двойников, сложные субмикроскопические структуры и своеобразный микрорельеф поверхности, позволяющие предполагать наличие зон дефектов в кристаллической решетке золота. Формы кристаллов более сложные; часто они уплощены по (111). Типоморфной особенностью «эпитермального» золота является развитие дендритовых форм.

Повышенная по сравнению с рудами других формаций изменчивость состава, строения и форм выделений золота в убого-сульфидных рудах отражает непостоянство условий минералообразования на малых глубинах.

7. Определенные различия характеризуют и разновременные выделения золота в одних и тех же месторождениях. Обычно золото поздних генераций по сравнению с ранними представлено более высокопробными относительно крупными выделениями более сложной формы и строения.

8. Изменения первичных типоморфных особенностей золота начинались еще в ходе рудообразования, когда развивались эндогенные процессы перекристаллизации и переотложения золотых выделений. Признаки этих преобразований хорошо выражены в месторождениях формации малых глубин. В древних месторождениях, сформированных на относительно больших глубинах, они затушеваны наложенным метаморфизмом руд; типоморфные особенности измененного золота еще не выявлены с достаточной полнотой.

9. Экзогенные преобразования самородного золота начинались в условиях зон окисления золоторудных месторождений (появление высокопробных прожилков новообразованного золота в «первичном» золоте; развитие гипергенного губчатого золота и др.); максимального развития они достигали в период пребывания золота в россыпях.

10. Подход к сравнительному исследованию типоморфных черт самородного золота в известной мере может иметь общее значение при выборе путей изучения типоморфизма других рудообразующих минералов месторождений гидротермального генезиса.

ЛИТЕРАТУРА

- Альбов М. Н. Вторичная зональность золоторудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1960.
- Бадалова Р. П. К минералого-геохимической характеристике золота гидротермальных рудопроявлений Западного Узбекистана.— Записки Узб. отд. Всес. мин. об-ва, 1962, вып. 4.
- Волярович Г. П., Николаев С. С., Хамидулин Г. А. Необычные формы кристаллов золота.— В сб. «Генетические особенности и общие закономерности развития золотой минерализации Дальнего Востока». Изд-во «Наука», 1966.
- Высоцкий Н. К. Месторождения золота Кочкарской системы на Южном Урале.— Труды Геолкома, 1900, 13, № 3, СПб.
- Жемчужный С. Ф. Физико-химическое исследование золотых самородков в связи с вопросом об их генезисе.— Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, 1922, 2, вып. 1.
- Звягинцев О. Е. Геохимия золота. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1941.
- Крейтер В. М. Размер частиц золота в сульфидных месторождениях как признак пострудного метаморфизма.— Изв. АН СССР, серия геол., 1948, № 1.

- Кулибин К. Месторождения золота.— Гори. ж., 1886, № 6.
- Масляницкий И. Н. Методы исследования тонкодисперсного золота в пири-
тах.— Труды Ин-та Механообр., 1941, вып. 1.
- Масляницкий И. Н. Дисперсные включения золота в сульфидах железа.— За-
писки Ленингр. горн. инст., 1948, вып. 17—18.
- Машикова В. И., Смолин А. П. Золотая коллекция.— Уральский рабочий, 30 ок-
тября 1966.
- Моисеенко В. Г. Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаров-
ское книжн. изд., 1965.
- Николаева Л. А. Особенности внутренней структуры самородного золота из
россыпей по р. Догаддын (Ленский район).— Труды ЦНИГРИ, 1958,
вып. 25, кн. 2.
- Обручев В. А. «Рудные месторождения», 1934.
- Обручев В. А. Олскминско-Витимский золотоносный район.— Геол. обзор зо-
лотоносн. районов Сибири, 1923, ч. III, вып. 1.
- Островский И. А. Оптический метод определения важнейшей особенности хи-
мического состава самородного золота в микроскопических препаратах.—
«Колыма», 1946, № 6.
- Педашенко А. И. О генезисе и парагенезисе руд Утинского золоторудного мес-
торождения.— Материалы по изучению Охотско-Колымского края, 1936,
вып. 9.
- Петровская Н. В. Морфологические и структурные особенности самородного
золота.— Материалы по геол. золота и платины, 1947, вып. 3.
- Петровская Н. В. Характер золотоносных минеральных ассоциаций и форма-
ции золотых руд СССР.— Междунар. геол. конгресс. XXI сессия. Докл.
сов. геол. ГОНТИ, 1960.
- Петровская Н. В. Минеральные ассоциации в золоторудных месторождениях.—
Труды ЦНИГРИ, 1967, вып. 76.
- Петровская Н. В., Фасталович А. И. Морфология и структура самородного зо-
лота.— Материалы по минералогии золота, 1952.
- Петровская Н. В., Фасталович А. И. Изменение внутренней структуры само-
родного золота в условиях россыпей.— В сб. «Вопросы геологии Азии»,
посвящ. 90-летию акад. В. А. Обручева, 1955.
- Петровская Н. В., Фролова К. Е. Опыт сравнительного исследования морфоло-
гии тонкодисперсного золота и микрогеометрии поверхности золотых вы-
делений (по данным электронной микроскопии).— В сб. «Типоморфизм
минералов». Изд-во «Наука», 1969.
- Полков Н. Н. О генерациях золота в гидротермальных месторождениях Север-
ного Тянь-Шаня.— Записки Кирг. отд. Всес. минер. об-ва, 1965, № 5.
- Разин Л. В., Рожков И. С. Геохимия золота в коре выветривания и биосфере.
Изд-во «Наука», 1966.
- Тюрин Н. Г. О тонкодисперсном золоте.— Геол. рудн. месторождений, 1965,
№ 5.
- Тюрин Н. Г. Получение искусственного пирита с тонкодисперсным золотом.—
В сб. «Исследование природного и технического минералообразования».
Изд-во «Наука», 1966.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. IV.— ОНТИ, 1939.
- Фирсов Л. В. Перекристаллизация кварца и золота в жилах Родионовского
месторождения.— Труды ВНИИ-1, 1956, вып. II.
- Чухров Ф. В. О миграции золота в зоне окисления.— Изв. АН СССР, серия
геол., 1947, № 4.
- Чухров Ф. В. Зона окисления сульфидных месторождений степной части Ка-
захстана. Изд-во АН СССР, 1950.
- Чухров Ф. В. Типоморфизм — важнейшая проблема современной минерало-
гии.— В сб. «Типоморфизм минералов». Изд-во «Наука», 1969.
- Щербина В. В. О геохимическом значении количественного соотношения золо-
та и серебра.— Геохимия, 1956, № 3.
- Щербаков Ю. Г. К геохимии золота.— Геохимия, 1964, № 3.

- Яблокова С. В. Об образовании нового золота в некоторых россыпях Якутии. — В сб. «Геология россыпей». Изд-во «Недра», 1965.
- Burg G. Die Bildungsbedingungen des in Pyriten nicht sichtbar enthaltenen goldes. — Metall. und Erz, 1931, N 24, 28.
- Clark L. A. The Fe-As-S system phase relations and applications; I—II. — Econ. geol., 1960, 55, N 7—8.
- Goldschmidt V. Atlas der Krystallformen. Heidelberg, 1918.
- Dunn E. Geology of gold. London, 1929.
- Eaggleston T. The formation of gold nuggets and placer deposits. — Trans. Amer. Inst., Min., Engin., 1881, I, N 9.
- Fisher M. S. The origin and composition of alluvial gold with special reference to the Morobe gold field, New Guinea. — Bull. Inst. Min. Metall., 1935, Feb.
- Freise F. W. The transportation of gold by organic underground solutions. — Econ. geol., 1931, 26, N 4.
- Lindgren V. Mineral deposits. 3 edit., N. Y., 1928.
- Liversidge A. The crystalline structure of gold and platinum nuggets. — J. Chem. Soc., 1897.
- Maclaren J. M. Gold, its geological occurrence and geographical distribution. London, 1908.
- Mackay R. A. The purity of native gold as a criterion in secondary enrichment. — Econ. geol., 1944, 39, N 1.
- Ramdohr P. Die goldlagerstätte des Eisenbergs bei Corbach in Waldeck. — Abh. Z. Prakt. Geol. Halle, 1932.
- Schneiderhön H., Ramdohr P. Lehrbuch der Erzmikroskopie, 1931.
- Warren H. V., Thompson R. M. Miner. elements in gold. — Econ. Geol., 1944, 39.
- Van der Veen R. W. Mineragraphy and ore Deposition, vol. 1, 1925.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Г. Д. Афанасьев.</i> Некоторые итоги и задачи исследований по магматической геологии в ИГЕМ АН СССР	5
<i>Е. К. Устиев.</i> Проблема отношений между вулканизмом и плутолизмом на разных стадиях тектоно-магматического цикла	27
<i>О. А. Воробьева.</i> Главные особенности размещения и формирования щелочных пород	62
<i>В. С. Коптев-Дворников, М. Г. Руб.</i> Проблемы металлогенической специализации магматических комплексов	82
<i>И. Д. Рябчиков.</i> Условия отделения концентрированных солевых растворов в ходе кристаллизации кислых магм	100
<i>В. А. Жариков, Н. П. Иванов, В. И. Фонарев, Т. Н. Дюжикова, В. М. Шмонов.</i> Исследование системы $K_2O-A_2O_3-SiO_2-H_2O$	122
<i>Ф. В. Чухров.</i> Современные проблемы минералогии	181
<i>Г. С. Грицаенко.</i> Возможности и значение современной электронной микроскопии в решении минералогических задач	199
<i>Б. Б. Звягин, А. И. Горшков, С. В. Соболева.</i> Применение дифракции электронов в исследовании минералов	235
<i>Н. В. Петровская.</i> О типоморфизме самородного золота	260

**Проблемы геологии минеральных месторождений,
петрологии и минералогии,
т. II**

*Утверждено к печати
Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии*

*Редактор С. М. Александров
Художник Н. П. Фролов
Технический редактор В. Д. Прилепская*

*Сдано в набор 14/1-1969 г.
Подписано к печати 30/IV-1969 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Печ. л. 18,25+2 вкл..
Уч.-изд. л. 19,5 (19,1+0,4 вкл.). Тираж 1850 экз.
Бумага № 1. Тип. зак. 6516 Т-06480
Цена 1 р. 56 к.*

Издательство «Наука»
Москва К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука»
Москва Г-99, Шубинский пер., 10

«Некоторые итоги и задачи исследований по магматической геологии в ИГЕМ АН СССР». Афанасьев Г. Д. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии», т. II. «Проблемы петрологии и минералогии». «Наука», 1969.

Сделанный обзор состояния петрографических исследований в области магматической геологии показывает определенные успехи в этой области, связанные с углублением и расширением геолого-петрологических исследований и тесным единением их с такими научными направлениями, как геофизика, радиогеология, геохимия.

В обзоре отмечается, что значительная часть рудносырьевых ресурсов связана с развитием в земной коре магматических и метаморфических комплексов горных пород.

Современное состояние общей геологической теории о происхождении, развитии и строении земной коры и «верхней мантии» характеризуется обилием противоречивых гипотез, основывающихся на неправильной интерпретации геофизических данных, без учета необходимой корреляции последних со свойствами конкретных пород при соответствующих термодинамических условиях. Библи. 21 назв.

Проблема отношений между вулканизмом и плутонизмом на разных стадиях тектоно-магматического цикла. Устиев Е. К. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии», т. II. «Проблемы петрологии и минералогии». «Наука», 1969.

Статья посвящена петрографическим и геологическим проблемам при анализе отношений между вулканизмом и плутонизмом на разных стадиях развития подвижных областей Земли. Анализ проводится на сравнительном описании этих отношений, сопровождающих эволюцию геосинклинально-складчатых поясов различного возраста и структурно-тектонического положения по стадиям тектоно-магматического развития. 1) геосинклинального прогибания, 2) геосинклинальных поднятий, складчатости и орогенеза, 3) посторогенного развития.

В итоге тектоническая история подвижных областей Земли характеризуется последовательной сменой условий растяжения (тропообразование) и сопутствующего им основного, среднего и кислого вулканизма условиями сжатия (складкообразование и орогенез) при повышении роли кислых плутоновых формаций, вслед за которыми происходит формирование громадных батолитовых интрузий, и вновь растяжением (стадия завершённой складчатости) с прогрессивным усилением роли вулканических формаций (вплоть до появления полей плато-базальтов). В предбатолитовой и посторогенной эпохе широко развиваются смешанные и взаимосвязанные вулканоплутоические сообщества. Глубина магмовыводящих разломов обуславливает особенности петрографического состава магматических формаций. Табл. 1. Библи. 102 назв.

Главные особенности размещения и формирования щелочных пород. Воробьева О. А. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии», т. II. «Проблемы петрологии и минералогии». «Наука», 1969.

Освещаются важные стороны истории развития щелочного магматизма в земной коре. Впервые составленные карты распространения главных ассоциаций щелочных пород на территории СССР и мира позволили охарактеризовать благоприятные тектонические структуры для щелочных интрузий и выделить ведущий тип щелочного магматизма, проявившегося в различной геолого-структурной обстановке. На примере древних платформ и областей завершённой складчатости рассматривается вопрос о форме и глубине становления щелочных магматических масс. Щелочные расплавы из дневную поверхность в форме потоков и экструзий поступают ограниченно. Наиболее распространены гипабиссальные интрузии малых и средних глубин. Щелочные интрузии абиссального характера встречаются значительно реже. Устанавливается активная роль высокотемпературных щелочных растворов, сопровождающих подъем щелочной магмы, обуславливающих специфику механизмов ее внедрения и вызывающих метасоматическое перерождение вещества земной коры с частичным плавлением и явлениями мобильности генерированных щелочных расплавов. Библи. 22 назв. Иллюстраций 5.

УДК 552.11.111.112.553.2

«Проблемы металлогенической специализации магматических комплексов», Контев-Дворников В. С., Руб М. Г. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии», т. II. «Проблемы петрологии и минералогии». «Наука», 1969.

На основании новых материалов по различным регионам СССР показано наличие металлогенической специализации магматических, в том числе и вулканоплутонических комплексов в отношении Sn, Be, Ta, Nb, Tr, B, F, и др. Присутствие в эффузивных породах акцеллераторов редкоземельных минералов, образовавшихся до остывания основной стекловатой массы лав, подтверждает наличие первичной специализации.

Высказывается гипотеза о зависимости состава рудоносных магматических комплексов от характера субстрата, из которого образовалась гранитная магма, а также от состава и количества летучих и физико-химических условий, в которых происходило их формирование.

Показано, что акцеллераторные минералы обычно — главные концентраторы присутствующих в магме рудных элементов и летучих компонентов и один из индикаторов металлогенической специализации магматических комплексов.

Подчеркнуто, что для решения региональных петрологических и практических задач большую роль должны играть местные региональные кларки. Сделана попытка ввести количественные представления для оценки геохимической специализации отдельных регионов, провинций и т. д. Библ. 59 назв. Иллюстраций 10.

УДК 550.41; 552.321.1; 553.061 13/17; 553.061.13; 553.062/067; 541.123.35

Условия отделения концентрированных солевых растворов в ходе кристаллизации кислых магм. Рябчиков И. Д. «Проблемы учения о минеральных месторождениях, петрологии и минералогии», т. II. «Проблемы петрологии и минералогии». «Наука», 1969.

Во многих системах типа силикат — NaCl найдены широкие поля несмешиваемости жидких фаз, которые продолжаются и в троичных системах силикат — NaCl — H_2O . Система NaCl—Na₂Si₂O₇— H_2O характеризуется наличием пятифазной инвариантной точки на $P-T$ диаграмме, в которой сосуществуют кристаллы Na₂Si₂O₇ и NaCl, две жидкие фазы и газ. При кристаллизации одного и того же расплава при давлениях ниже и выше этой инвариантной точки либо может происходить отделение хлоридного расплава, либо кристаллы NaCl будут выделяться непосредственно из силикатной жидкости. В системах порообразующий силикат — NaCl — H_2O подобные инвариантные точки отсутствуют и непосредственная кристаллизация NaCl из силикатного расплава невозможна. Отсюда следует, что на определенной стадии кристаллизации силикатного расплава в таких системах от него должна отделиться вторая жидкая фаза — концентрированный водно-солевой раствор.

Наличие поля несмешиваемости жидких фаз при температурах силикатного расплава в системе гранит — NaCl — H_2O свидетельствует о возможности отделения от кристаллизующейся гранитной магмы наряду с газовой фазой водно-солевого жидкого раствора. Эта водно-солевая жидкость должна обладать большой экстракционной способностью по отношению ко многим рудным компонентам и может играть роль рудообразующего раствора.

Табл. 1. Библ. 51 назв. Иллюстраций 12.

УДК 549.07.550.89 552.11

Исследования системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И., Дюжикова Т. Н., Шмонов В. М. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии», т. II. «Проблемы петрологии и минералогии». «Наука», 1969.

Выполнено экспериментальное и теоретическое изучение системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Эксперименты проводились в интервале температур 340–760°С и при давлении 1000 кг/см² с использованием аморфных смесей разного состава. Для установления стабильности, метастабильности синтезированных фаз в большинстве

случаев проводили специальные кинетические опыты и, в частности, использованы диаграммы условное количество фазы — температура. В результате проведенной экспериментальной работы получены верхние температурные границы устойчивости каолинита (555°) и пирофиллита (525°), охарактеризован температурный интервал стабильности х-андалузита (370—710°С и выше), получена нижняя температурная граница устойчивости муллита (675°С). Для мусковита показано различие температур дегидратации в зависимости от состава исходной смеси: 665° в ассоциации с кварцем и 675° в ассоциации с корундом. Впервые синтезирован Al-хлорит и получена температура его дегидратации в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (600°). Показано, что пирофиллит синтезируется только в отсутствие K_2O . Подтверждена метастабильность гидральсита. В теоретической части исследования на основании проведенной экспериментальной работы и обобщения литературных термодинамических и экспериментальных данных рассчитана и построена первая общая $T-P$ диаграмма системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ в диапазоне температур 200—500°С и давлений 1—10 000 атм.

Рассмотрены топологические особенности $T-P$ диаграммы, методы ее расчета и построения. Охарактеризованы и разобраны все главные равновесия системы и возможные варианты, выделены $T-P$ фации. Табл. 8. Библ. 68. назв. Иллюстраций 20.

УДК 549

Современные проблемы минералогии. Чухров Ф. В. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии», т. II. «Проблемы петрологии и минералогии». «Наука», 1969.

Крупные достижения в области методов изучения минералов обусловили быстрое развитие различных областей минералогии.

Особенно ошутим прогресс в изучении кристаллических структур минералов. Многие сделано для понимания изоморфизма и его зависимости от термодинамических факторов; выдвинуты идеи о доменном изоморфизме и о значении для изоморфных замещений орбитальных ионных радиусов. Получено много данных о полиптили минералов и об упорядоченных и неупорядоченных структурах минералов. Важнейшей проблемой конституции минералов является вхождение в них воды.

Большого внимания заслуживает изучение постоянства состава и свойств минералов одних и тех же месторождений и ассоциаций. Выдающуюся роль для понимания конституции минералов играет выяснение их однородности. Для генетической минералогии первостепенное значение имеет определение абсолютного возраста минералов и изучение их типоморфизма. Библ. 77 назв.

УДК 553.1 549.12 : 548.74

Возможности и значение современной электронной микроскопии в решении минералогических задач. Грицаенко Г. С. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии», т. II. «Проблемы петрологии и минералогии». «Наука», 1969.

Дается общий обзор современного состояния и возможностей электронной микроскопии в изучении минералов и руд. Рассматриваются конкретные примеры исследования: изолированных частиц, периодичности и дефектов кристаллических решеток прямыми путем и с помощью муара, массивных образцов с помощью реплик, ультратонких срезов, ионного травления, особенностей атомарного микро-рельефа поверхности и их связи с кристаллической структурой минералов. Показывается значение этих методов в решении минералогических задач. Библ. 107 назв. Иллюстраций 12.

УДК 548.74; 735; 736.64

Применение дифракции электронов в исследовании минералов. Звягин Б. Б., Горшков А. И., Соболева С. В. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии», т. II. «Проблемы петрологии и минералогии». «Наука», 1969.

Показано четкое разделение функций и задач электронографии и микродифракции электронов. Изложены результаты, полученные этими методами в ИГЕМ АН СССР при изучении полиптили и кристаллических структур минералов, анализе морфологии и закономерных сочетаний кристаллов. Описаны новые пути расчета дифракционных картин.

УДК (0612)549.283 : 553.2 : 553.411(47+57) — 82

О типоморфизме самородного золота. Петровская Н. В. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии», т. II. «Проблемы петрологии и минералогии». «Наука», 1969.

Специальные исследования и анализ извлеченных наблюдений показали, что типоморфные особенности самородного золота (крупность и формы выделений, их состав, однородность, структуры, включая субмикроскопические) различны в месторождениях, сформированных на разных глубинных уровнях. В совокупности с другими показателями они могут использоваться для суждений о типе золотого оруденения и для решения практических задач поисков и прогнозных оценок рудных участков. Табл. 2. Библ. 39 назв. Иллюстраций 12



4p.56.12