

# МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
· НАУКА ·  
СИБИРСКОЕ  
ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

---

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ  
ВЫПУСК 679

---

# МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

173

Ответственный редактор  
чл.-кор. АН СССР *Н. В. Соболев*



НОВОСИБИРСК  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1987





Минералообразование в эндогенных процессах.— Новосибирск: Наука, 1987.

В сборнике представлены материалы годичной сессии Западно-Сибирского отделения Всесоюзного минералогического общества, состоявшейся в 1985 г. в Новосибирске. Большинство статей посвящено исследованию типоморфных (типохимических) особенностей отдельных минералов: кордиерита, алмаза, сподумена и эвкриптита, берилла, граната, силлиманита, которые позволяют судить о размерах формирования комплексов, содержащих эти минералы. Отдельные статьи касаются особенностей минералогического картирования при поиске скрытого полиметаллического оруденения, а также метода рентгеновской топографии при изучении внутреннего строения кристаллов.

Книга будет полезна для минералогов, геохимиков и геологов.

Рецензенты *И. Т. Бакуменко, В. Б. Дергачев, А. А. Долгушина*

*Н. Н. Амшинский*

## ВАЖНЕЙШИЕ ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ ГЕОХИМИИ

«Необходимо связать полевую работу геолога и геологическую карту с численным определением геологического возраста и длительности геологических процессов».

*В. И. Вернадский, 1937 г.*

Программой наших годовых чтений главное внимание обращается на различные аспекты минералогии, и это в целом, очевидно, оправданно. Однако мне хотелось бы коснуться некоторых проблем и задач, которые решаются на грани минералогии и геохимии или в той области геохимии, без развития которой немислимо дальнейшее продвижение вперед ни минералогии, ни учения о полезных ископаемых. Пришла пора говорить именно о таких проблемах, комплексных по своему существу и причинно связанных между собой, как разномасштабные звенья единой системы или как сумма систем разного масштаба. Четкое определение последовательности систем в неорганической природе и изучающих их наук было сформулировано А. Е. Ферсманом в его выступлении при открытии Ломоносовского института в сентябре 1932 г. в Ленинграде. Он дал тогда следующую простую схему: атом → соединение атомов (минерал) → закономерное сочетание этих соединений (горная порода). Атом, закономерности его рассеяния и концентрации, его судьбу в земной коре, Земле и космосе изучает геохимия.

Соединения атомов — минералы — изучаются минералогией, кристаллографией и кристаллохимией, а закономерностями их концентрации и парагенезисами занимается учение о полезных ископаемых.

Закономерные сочетания соединений — горные породы — являются предметом исследования петрографии и петрологии. В этой схеме все диалектически связано и ничего из нее не выбросишь. Вот с этих позиций и рассмотрим проблемы, обусловленные современными потребностями народного хозяйства, полагая, что практическая сторона деятельности любой науки определяет ее истинное значение.

Потребности народного хозяйства в минеральном сырье в условиях научно-технического прогресса удваиваются каждые 8—10 лет. XXV съездом КПСС перед геологической службой страны была поставлена большая и ответственная задача — в опережающем темпе создать надежную рудную базу черных, цветных, редких, благородных металлов и энергетического сырья. Этим съездом и последующими обращалось внимание ученых на преимущественное развитие сырьевых баз в Сибири. Вместе с тем известно, что давно исчерпан фонд легкооткрываемых, богатых и крупных месторождений. Сейчас уже стало ясно, что ориентация на обязательно крупные месторождения не верна, поскольку она ставит преграду поискам и оценке средних и мелких месторождений, освоение которых во многих случаях оказывается рентабельным. Остается преодолеть лишь еще одно препятствие — ориентацию на богатые руды и предпочтительно мономинеральные. Истощение блоков с богатыми рудами на эксплуатирующихся месторождениях и исчерпание их на разведываемых предопределяет необходимость разработки новых технологических схем, при реализации которых бедные и комплексные руды могут использоваться с экономической выгодой. Общеизвестно, что истинный прогресс немислим без ос-



воения новых технологических схем, и потому разработку их в сфере освоения минерального сырья следует считать делом наипервейшим.

Отсюда вырисовывается первая и весьма важная задача всестороннего изучения минерало-технологических свойств руд с целью выбора оптимальных условий их опробования, обогащения и передела. Чтобы преодолеть существующее отставание, необходимо усилить, а там где их нет — организовать работы по технологии обогащения как в отраслевых, так и в академических институтах. Иного пути здесь нет.

Для обеспечения более успешных поисков месторождений полезных ископаемых Министерство геологии СССР, как известно, перешло на государственную геологическую съемку в масштабе 1 : 50 000. Министерство геологии и Академия наук СССР рассматривают этот акт как переход на новый качественный уровень, способствующий повышению эффективности поисковых работ. Однако пока еще не разработаны основные требования к этой съемке, не определены те главные методологические направления, которые действительно облегчили бы проникновение в существо геологических процессов и тем самым обеспечили успех поисков.

Детальная геологическая съемка, как мы полагаем, должна основываться на генетическом принципе изучения и показа на геологической карте пород разного генезиса и фациальной принадлежности, поскольку только умение распознать генезис и условия формирования пород позволяет правильно оценить перспективы их рудоносности. Столь же важно знать глубину денудационного среза, определяющего степень сохранности эндогенного оруденения. Известные наблюдения вертикальной петрогеохимической и рудной зональности гранитоидных плутонов и рудных тел создают предпосылки к разработке методов количественной оценки глубины становления и глубины денудационного среза, но полностью завершеного метода еще нет. И кому, как не геохимикам и минерологам, браться за решение этой важной задачи, прямо связанной с региональным и локальным прогнозированием.

На Красноярской конференции по геохимическим поискам месторождений полезных ископаемых мы отмечали, что повышение эффективности геологических исследований зависит не только от уровня совершенства геохимических или геофизических методов поисков. Методы поисков всегда решают лишь узкую, частную задачу — отыскания месторождения того или иного полезного ископаемого, т. е. обеспечивают тактику поисковых работ на конкретный объект в конкретных природных условиях.

Значительно шире по своим задачам и конечному итогу представляются собственно геохимические исследования, призванные в конечном итоге к разработке научных основ оценки и прогнозирования полезных ископаемых. Среди важнейших задач здесь можно наметить следующие: 1) выявление закономерностей рассеяния и концентрации породо- и рудообразующих химических элементов в процессах формирования магматогенных, осадочных и метаморфогенных пород во времени и пространстве; 2) выяснение направления и интенсивности миграции элементов в градиентных полях, возникающих в экзоконтактах интрузивов и рудных зон в зависимости от объема, фации глубинности активного тела и средне-взвешенного состава вмещающих пород; 3) определение интенсивности и длительности пути миграции рудных флюидов и их продуктивности в зависимости от степени открытости системы и состава среды; 4) раскрытие причин появления геохимически запрещенных рудных парагенезисов; 5) выявление связей формы залегания и пространственного распределения химических элементов в интрузивных, вулканогенных и метаморфогенных породах; 6) на основе закономерностей распределения элементов в различных по генезису породах разработка критериев построения моделей природных процессов, в том числе различных типов и причин зональности в рудных телах и околорудных породах, а также восстановления форм залегания интрузивных, вулканогенных и рудных тел; 7) выявление закономерностей распределения радиоактивных элементов, их изотопов и продуктов распада в природных моделях и на этой



основе разработка критериев интерпретации данных радиологических анализов; 8) разработка проблем гетерогенности и конвергенции (в частности, распознавание родственных по времени формирований интрузивных и интрузивовидных, а также эффузивных и эффузивовидных пород) и критериев их корреляции и расчленения на комплексы по элементам примесей и разделение по фациям глубинности и способу формирования; 9) построение ландшафтно-геохимических карт и карт химизма пород.

Вот далеко не полный перечень геохимических задач, решение которых, несомненно, повысит эффективность геолого-съемочных и поисково-разведочных работ и приблизит нас к раскрытию существа многих природных процессов, пока познающихся на уровне гипотезы.

Расширение исследований в указанных направлениях, очевидно, потребует от нас соответствующих и методических, и организационных усилий. Успешное развитие прогнозно-металлогенических исследований возможно лишь при синхронном проведении указанных геохимических исследований и геохимических поисков. Повышение эффективности крупномасштабных геолого-съемочных и поисковых работ, составление качественно новых, более информативных на полезные ископаемые геологических карт, нам представляется, возможно только путем организации планомерных комплексных геолого-геохимических исследований. Усиление роли геохимических исследований в геологии — вопрос не новый. Успех поисков полезных ископаемых связывался А. Е. Ферсманом именно с развитием геохимических исследований.

Однако организационно у нас в стране нет геохимической службы в системе Мингео СССР — от Министерства до ЦГО. Есть лишь служба геохимических методов поисков, а не широких геохимических исследований по очерченным выше проблемам. Геохимические исследования, в том числе радиологические, должны пронизывать все стороны геологической съемки крупного масштаба. И было бы правильно поставить вопрос перед Мингео СССР об организации такой службы в его системе.

---

*Г. Г. Лепезин*

## **ОЦЕНКА РЕЖИМА ДАВЛЕНИЯ ВОДЫ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ КОРДИЕРИТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ**

Определение  $P_{H_2O}$  и эволюции режима водного давления на прогрессивной и регрессивной стадиях метаморфических процессов — сложная и трудная задача. Для ее решения обычно используются расчетные данные с привлечением реакций гидратации — дегидратации, карбонатизации — декарбонатизации и кривых плавления, а также результаты изучения состава газово-жидких включений в минералах из пород разных фаций метаморфизма. Каждый из названных методов имеет свои недостатки. Достаточно, например, снизить кривую разложения мусковита с кварцем на 30—50°C, и она ни при каких значениях  $P_{H_2O}$  не пересечется с кривой плавления гранитов. Подобные неопределенности характерны и для многих других равновесий.

Трудности, в основном методического плана, возникают и при исследовании газово-жидких включений. Мелкие их размеры и отсутствие уверенности в том, что они не меняли свой состав с момента захвата, делают неоднозначной и эту методику. Таким образом, возникает необходимость поисков новых путей решения рассматриваемой проблемы. Определенный интерес здесь может представлять кордиерит. Экспериментальными исследованиями установлено, что в его структуру входит  $H_2O$ , причем ее



концентрация зависит от  $P$ ,  $T$  и состава флюида [Schreyer, Yoder, 1964; Mirwald et al., 1979; Johannes, Schreyer, 1981]. В присутствии воды в область высоких давлений смещается и поле устойчивости этого минерала [Newton, 1972]. Роль последней особенно наглядно проявляется на примере парагенезиса  $Kv + Корд + Gr + Сил$  [Лепезин, 1969, 1972; Лепезин, Королюк, 1984; Курепин, 1979, 1981; Weisbrod, 1973a, b; Wood, 1973; Newton, Wood, 1979; Lonker, 1981; Martignole, Sisi, 1981].

К настоящему времени опубликован ряд работ, где детально рассмотрены структурная позиция молекул  $H_2O$  [Stout, 1975; Cohen et al., 1977; Goldman et al., 1977; Hochella et al., 1979; Armbruster, Bloss, 1982; Carson et al., 1982], возможности определения ее содержания оптическим методом [Lepezin et al., 1976; Medenbach et al., 1979; Selkregg, Bloss, 1980], кинетика дегидратации кордиеритов [Лепезин и др., 1983; Lepezin, Melenevsky, 1977; Zimmermann, 1972, 1973, 1981].

Помимо воды в природных пробах обнаружена и углекислота [Кицул и др., 1971; Сукнев и др., 1971; Hörmann et al., 1980; Armbruster et al., 1982], которая в последующем установлена и в синтетических образцах [Аранович и др., 1981; Armbruster, Bloss, 1980; Johannes, Schreyer, 1981].

**Вода в природных кордиеритах.** Для структуры кордиерита характерны ориентированные вдоль оси  $c$  полые каналы, к которым, в свою очередь, приурочены пустоты. Они, как это показано в работах многих исследователей, и являются местом локализации молекул  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$ , щелочей и других компонентов. На одну элементарную ячейку приходится четыре таких пустоты, на формульную единицу — одна. По своим размерам молекулы воды ( $R = 1,4 \text{ \AA}$ ) будут свободно размещаться в пустотах, но не более одной на каждую пустоту, поскольку их радиус составляет  $2,2 \text{ \AA}$ . Если это так, то максимальное содержание  $H_2O$  в химических анализах не должно превышать 3 мас. %.

С другой стороны, известно, что кордиериты легко подвергаются различного рода вторичным изменениям. При этом количество воды в продуктах замещения иногда достигает 18 мас. %. Кроме того, в них встречаются многочисленные включения кварца, плагиоклаза, слюды и других минералов, полностью избавиться от которых при отборе проб чрезвычайно сложно. Поскольку авторы не всегда дают характеристику степени чистоты анализируемого материала, трудно произвести и качественную отбраковку химических анализов. При решении этой задачи мы воспользовались следующим методическим приемом.

Накопилось значительное количество рентгеноспектральных микроанализов. На микрозонде определяются концентрации тех же компонентов, что и при определении силикатным анализом:  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeO(FeO + Fe_2O_3)$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O$ . Не фигурирует здесь вода. Если мы будем исходить из предположения, что она все-таки входит в структуру кордиерита и в заметных количествах, то сумма окислов теоретически должна быть всегда ниже 100 мас. %. Действительно, среднее ее значение из 239 проб составляет 97,99 мас. %, следовательно, на  $H_2O$  и другие, не определяемые микрозондом окислы, приходится 2,01 мас. %, т. е.  $\bar{X}_{H_2O}$  заведомо должно быть ниже этой цифры. Наряду со средними значениями важно оценить и максимальный количественный предел содержания  $H_2O$ . Ограничившись 99%-ным доверительным интервалом ( $X_{max} = \bar{X} + 2,58S$ ) и вычтя из стандартного отклонения ошибку воспроизводимости суммы (операции осуществлялись с дисперсиями), получаем  $X_{max 0,99} = 2,53 \text{ мас. \%}$  (табл. 1).

На основании тех же микроанализов можно применить и другой способ оценки содержания воды. Поскольку из посторонних включений в кордиеритах присутствуют кварц, плагиоклаз и слюды, то дефектность в анализах должна проявиться в первую очередь на содержании  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$  и  $CaO$ . Первые два окисла в выборке ( $n = 242$ ) распределены по нормальному закону. Предельные колебания их концентраций, ограниченные



Оценка содержания воды в природных кордиеритах различными методами

Выборка	$\bar{X}$	$(t_{0,05}) \pm$	$S$	$X_{\max 0,99}$	Число проб ( $n$ )
1	97,99	0,15	1,20	100,34	239
	2,01	0,03	0,20	2,53	239
2	1,21	0,07	0,40	2,24	137
3	1,16	0,06	0,30	1,93	100
4	1,22	0,05	0,41	2,28	237

Примечание. Средние  $\bar{X}$ , максимальные  $X_{\max 0,05}$  содержания  $H_2O$  рассчитывались: 1 — по разнице теоретической суммы всех окислов (100 мас. %) и суммы тех окислов ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ), концентрации которых определялись на микрозонде; 2 — по качественным химическим анализам; 3 — по определением методом Пенфильда; 4 — то же, но по показателям преломления. Различия между выборками 2, 3 и 4 с 99%-ной вероятностью незначимы. В верхней строке таблицы содержание окислов в кордиеритах в мас. %.

99%-ным доверительным интервалом ( $X_{\max} - X_{\min} = \bar{X} \pm 2,58 S$ ), соответственно равны (мас. %) 46,80—51,20; 30,60—35,00 и близки теоретическим составам безводных и максимально насыщенных водой (2,7—3,0 мас. %) железистых и магнезиальных кордиеритов:  $SiO_2 = 45,11—51,37$ ;  $Al_2O_3 = 30,60—34,84$ . При этом содержание  $K_2O$ ,  $CaO$  и  $TiO_2$  не превышает 0,1 мас. % (имеется два исключения: кордиерит Ориярви —  $CaO = 1,21$  мас. % и кордиерит из метеорита Алленде —  $K_2O \approx 0,6$  мас. %). Для них принят предел в 0,2 мас. %.

Установленные ограничения и были положены в основу отбраковки полных химических анализов. Качественными считались только те пробы, которые по  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  и  $K_2O$  укладывались в принятые границы. Среднее содержание  $H_2O$  из оставшихся 137 образцов составляет 1,21 мас. %,  $X_{\max} = 2,24$  мас. %, т. е. и в этом случае количество воды значительно ниже 3 мас. %.

Третий вариант оценки концентрации  $H_2O$  состоит в следующем. Были подобраны наиболее чистые кордиериты, и в них методом Пенфильда определялась вода. Здесь  $\bar{X}_{H_2O}$  оказалось несколько ниже, чем в предыдущем примере, но различия между выборками незначимы.

Близкие результаты получаются и при расчете  $H_2O$  по показателям преломления по методике, которая изложена в специальной работе [Leprezn et al., 1976]. За исключением первой группы все остальные по  $t$  и  $F$  критериям с 99%-ной вероятностью сопоставимы между собой.

Таким образом, исследования с привлечением разных и независимых методов оценки воды показывают, что максимальное содержание  $H_2O$  в природных кордиеритах составляет 2,4—2,6 мас. % и заведомо ниже 3 мас. %.

**Зависимость содержания воды в магнезиальных кордиеритах от  $P_{H_2O}$  и  $T$ .** В 1964 г. Шраер и Йодер [Schreyer, Yoder, 1964] опубликовали экспериментальные данные об устойчивости магнезиальных кордиеритов в водных условиях. Эти материалы существенно дополнены позже [Mirwald et al., 1979]. Было показано, что количество воды в синтезированных образцах достигает 3,9 мас. %, однако все точки с ее содержанием более 2,5—2,7 мас. % тяготеют к метастабильной области.

Несмотря на детальные исследования, зависимость концентрации  $H_2O$  от  $P_{H_2O}$  и  $T$  остается еще не совсем ясной. Автор, опираясь на упомянутые выше эксперименты, попытался найти функциональную связь между процентом вхождения воды в структуру кордиеритов и термодинамическими параметрами их синтеза.

На рис. 1 представлены две изотермы, которые в выбранных координатах аппроксимированы уравнениями линейной регрессии. И в том, и в другом случаях корреляция между  $\ln P_{H_2O}$  и  $H_2O$  с 99%-ной вероятностью значима. Рис. 2 иллюстрирует зависимость содержания воды в кордиери-



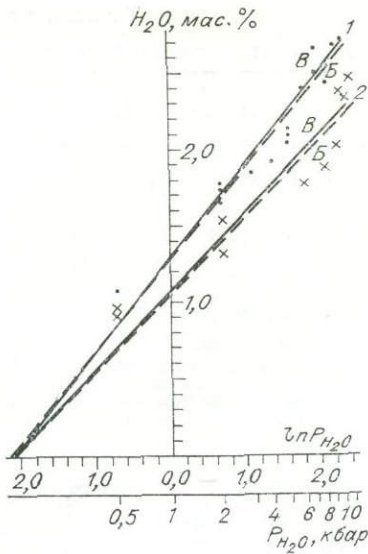


Рис. 1. Корреляция между содержанием  $H_2O$  в кордиеритах и  $\ln P_{H_2O}$  при  $T = 600^\circ$  (1) и  $800^\circ$ С (2) (штриховые линии). Сплошными линиями показаны те же зависимости, выраженные через уравнение (2) (см. текст).

Сплошными линиями показаны те же зависимости, выраженные через уравнение (2) (см. текст).

$$1 - H_2O = 0,599 \ln P_{H_2O} + 1,275, \quad r = 0,97 > r_{st0,01};$$

$$2 - H_2O = 0,508 \ln P_{H_2O} + 1,056, \quad r = 0,95 > r_{st0,01}.$$

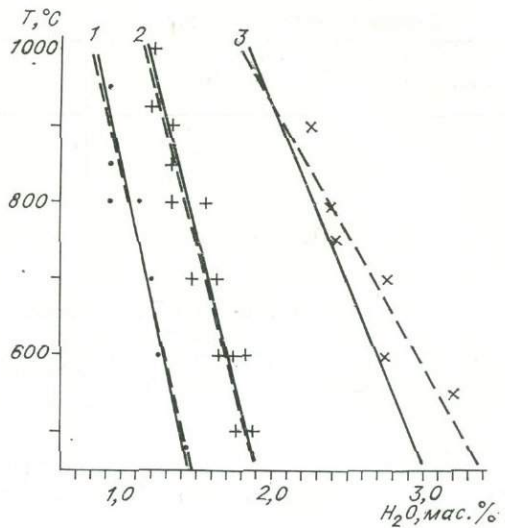


Рис. 2. Корреляция между содержанием  $H_2O$  в кордиеритах и  $T$  при  $P_{H_2O} = 1$  (1), 2 (2), 10 (3) кбар (штриховые линии) и те же зависимости (сплошные линии), выраженные через уравнение (2) (см. текст)

$$1 - r = -0,97 > r_{st0,01}, \quad T = 1636 - 798H_2O,$$

$$H_2O = 2,00 - 1,19 \cdot 10^{-3}T; \quad 2 - r = -0,99 > r_{st0,01}, \quad T = 1825 - 723H_2O,$$

$$H_2O = 2,50 - 1,35 \cdot 10^{-3}T; \quad 3 - r = -0,91 \approx r_{st0,01}, \quad T = 1594 - 334H_2O,$$

$$H_2O = 4,77 - 2,99 \cdot 10^{-3}T.$$

тах от температуры при постоянном давлении. Представленные графики построены по материалам табл. 2, 3. С использованием этих данных выведены следующие уравнения:

$$P_{H_2O} = \exp [1,12C_{H_2O \text{ мас.}\%} \exp (4,49 \cdot 10^{-4}T + 3,05 \cdot 10^{-7}T^2) - 2,10] \quad (1a)$$

или

$$P_{H_2O} = \exp [3,35C_{H_2O_M} \exp (4,49 \cdot 10^{-4}T + 3,05 \cdot 10^{-7}T^2) - 2,10]; \quad (1б)$$

$$H_2O_{\text{мас.}\%} = \frac{\ln P_{H_2O} + 2,10}{1,12 \exp (4,49 \cdot 10^{-4}T + 3,05 \cdot 10^{-7}T^2)}; \quad (2a)$$

$$H_2O_M = \frac{\ln P_{H_2O} + 2,10}{3,35 \exp (4,49 \cdot 10^{-4}T + 3,05 \cdot 10^{-7}T^2)}. \quad (2б)$$

Здесь  $P_{H_2O}$  — водное давление, кбар;  $T$  — температура,  $^\circ\text{C}$ ;  $H_2O_{\text{мас.}\%}$  — содержание воды в кордиеритах, мас.%;  $H_2O_M$  — то же, но в молекулярной форме ( $H_2O_{\text{мас.}\%} = 2,99 \cdot H_2O_M$ ;  $H_2O_M = 3,35 \cdot 10^{-1} \cdot H_2O_{\text{мас.}\%}$ ).

К сожалению, полученные формулы оказались несколько неудобными в практической работе, поэтому предпринята попытка их упрощения:

$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{H_2O_{\text{мас.}\%}}{9,015 \cdot 10^{-1} - 4,816 \cdot 10^{-4}T} - 2,10 \right]; \quad (3a)$$

$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{H_2O_M}{3,015 \cdot 10^{-1} - 1,611 \cdot 10^{-4}T} - 2,10 \right]; \quad (3б)$$

$$H_2O_{\text{мас.}\%} = (\ln P_{H_2O} + 2,10) (9,015 \cdot 10^{-1} - 4,816 \cdot 10^{-4}T); \quad (4a)$$

$$H_2O_M = (\ln P_{H_2O} + 2,10) (3,015 \cdot 10^{-1} - 1,611 \cdot 10^{-4}T). \quad (4б)$$

Оценка содержания воды в синтетических кордиеритах разными методами

$P_{H_2O}$ , кбар	$T$ , °C					
	600			800		
	А	Б	В	А	Б	В
0,5	1,07	0,86	0,86	0,91; 0,93	0,70	0,73
1	1,25	1,28	1,29	0,93; 1,13	1,06	1,09
2	1,66; 1,73; 1,77	1,69	1,71	1,33; 1,55	1,41	1,44
3	1,85	1,93	1,96	—	1,61	1,65
4	1,92	2,11	2,14	—	1,76	1,80
5	2,05; 2,10; 2,13	2,24	2,27	—	1,80	1,92
6	2,40	2,35	2,38	1,80	1,97	2,01
7	2,50; 2,66	2,44	2,48	—	2,04	2,09
8	2,45	2,52	2,56	1,90	2,11	2,16
9	2,70	2,59	2,63	2,05	2,17	2,22
10	2,73	2,65	2,70	2,39	2,23	2,27
10,5	—	2,68	2,73	2,35	2,25	2,30
11	—	2,71	2,76	2,48	2,27	2,32
$S$ , мас. %	0,09			0,11		
$V$ , отн. %	4,2			7,1		

Примечание. А — по экспериментальным данным [Schreyer, Yoder, 1964; Mirwald et al., 1979]; Б — по уравнению (2); В — по уравнению (3).

Эти уравнения выведены, исходя из предположения, что все изобары на рис. 2 пересекаются в одной точке.

Оценка воспроизводимости концентрации  $H_2O$  по выведенным уравнениям. Подставляя в уравнения (2а), (4а)  $P$  и  $T$ , можно рассчитать кон-

Таблица 3

Оценка содержания воды в синтетических кордиеритах разными методами

$T$ , °C	$P_{H_2O}$ , кбар											
	1				2				10			
	А	Б	В	Г	А	Б	В	Г	А	В	В	Г
500	1,44	1,41	1,36	1,39	1,78 1,86	1,83	1,81	1,85	—	3,38	2,91	2,91
550	—	1,35	1,33	1,34	—	1,76	1,78	1,80	3,20	3,13	2,80	2,80
600	1,25	1,29	1,28	1,31	1,66 1,73 1,77	1,69	1,71	1,71	2,73	2,98	2,69	2,70
700	1,20	1,17	1,17	1,19	1,46 1,60	1,56	1,57	1,58	2,75	2,68	2,48	2,48
750	—	1,11	1,13	1,13	—	1,49	1,50	1,51	2,40	2,53	2,36	2,38
800	0,93 1,13	1,05	1,08	1,09	1,33 1,55	1,43	1,43	1,44	2,39	2,38	2,28	2,27
850	0,93	0,99	1,03	1,03	1,33	1,35	1,36	1,37	—	2,23	2,15	2,17
900	—	0,93	0,98	0,98	1,33	1,29	1,30	1,31	2,26	2,08	2,06	2,06
925	—	0,90	0,95	0,96	1,20	1,25	1,27	1,27	—	2,00	2,00	2,01
950	0,93	0,87	0,93	0,93	—	1,20	1,24	1,24	—	1,93	1,95	1,95
1000	—	0,81	0,88	0,88	1,20	1,15	1,17	1,17	—	1,78	1,81	1,85
$S$ , мас. %	0,06				0,07				0,15			
$V$ , отн. %	5,7				4,8				6,1			

Примечание. А — по экспериментальным данным [Schreyer, Yoder, 1964; Mirwald et al., 1979]; Б — по уравнениям рис. 2; В — по уравнению (2); Г — по уравнению (3).



центрации  $H_2O$  и сравнить их с экспериментальными значениями

$$S_{yp} = \sqrt{\frac{\sum (X_1 - X_2)^2}{n}} = 0,09 \text{ мас. \% } (V = 5,8 \text{ отн. \%}),$$

где  $X_1$  — количество воды в искусственном кордиерите, установленное химическим анализом;  $X_2$  — то же, но полученное одним из уравнений (2а, 4а);  $n$  — общее число проб. По критерию Фишера сравниваемые методики с 99%-ной вероятностью дают сопоставимые результаты.

В 1979 г. одновременно появились в печати две работы [Курепин, 1979; Newton, Wood, 1979], в которых выведены термодинамические зависимости и даны графики, где в координатах  $P_{H_2O}$  —  $T$  показаны линии постоянного содержания  $H_2O$  в кордиеритах. Авторы не приводят погрешности своих методов, но их легко оценить. В первом случае стандартное отклонение  $S$  составляет 0,26 мас. % ( $V_{отн} = 16\%$ ), во втором —  $S = 0,56$  мас. % ( $V_{отн} = 34\%$ ), и по критерию Фишера они с 95%-ной вероятностью значительно отличаются от погрешности исходных данных ( $V = 6$  отн. % [Mirwald et al., 1979]), т. е. оба варианта с точки зрения количественной оценки воды нельзя считать удовлетворительными. В последующем В. А. Курепин [1981] внес некоторые поправки, и результаты оказались более близкими.

**Зависимость содержания воды в кордиеритах от их железистости.** Выше было показано, что концентрация  $H_2O$  в кордиеритах определяется тем, при каких  $P_{H_2O}$  и  $T$  они синтезированы, но при этом осталась неясной роль их железистости. По мнению Л. Л. Перчука с соавторами [1983], данный параметр не сказывается на содержании воды. В подтверждение своих выводов авторы ссылаются на эксперименты Гунтера [Gunter, 1977]. Рассматриваемая проблема имеет принципиальное значение, поскольку с ее решением становятся определенными такие вопросы, как степень влияния  $H_2O$  на положение моновариантных реакций и наклон линий

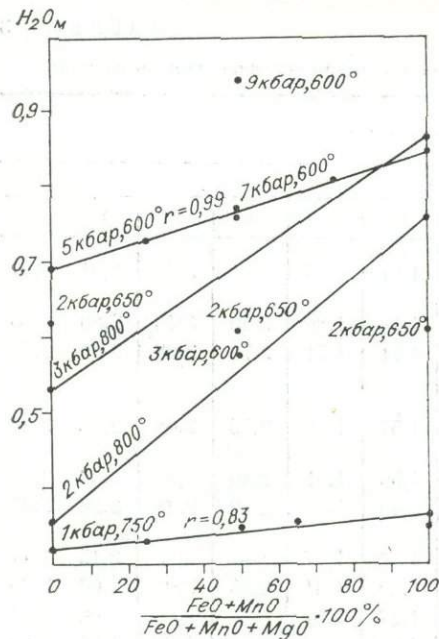


Рис. 3. Зависимость содержания воды в кордиеритах от железистости при постоянных значениях  $P$  и  $T$  (экспериментальные данные [Hsu, Burnham, 1969; Holdaway, 1976; Gunter, 1977; Boberski et al., 1983]).

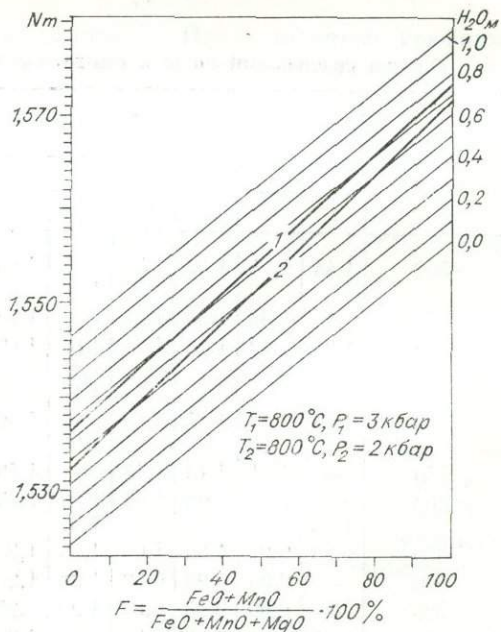


Рис. 4. Зависимость показателей преломления кордиеритов от их железистости и содержания  $H_2O$ : 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 — линии равных концентраций воды. Кривая 1 ( $T_1$ ) — построена по материалам [Holdaway, 1976]; кривая 2 ( $T_2$ ) построена по данным [Hsu, Burnham, 1969]. Вдоль линий 1 и 2 меняются железистость и количество  $H_2O$ .

Оценка содержаний воды в синтетических кордиеритах и  $P_{H_2O}$  их образования ( $T_{ЭК} = 800^\circ\text{C}$ ;  $P_{H_2O} = 3$  кбар)

$Nm$	$F$	$H_2O_M$	$P_{H_2O_{АН}}$	$P_{H_2O_{ЭК}} - P_{H_2O_{АН}}$
1,536	0	0,55	2,712	0,288
1,540	10	0,56	2,899	0,101
1,5475	30	0,60	2,922	0,078
1,555	50	0,64	2,943	0,057
1,5625	70	0,68	2,961	0,039

Примечание.  $S = 0,11$ ;  $V = 3,7$  отн.%;  $T$ ,  $P_{H_2O_{ЭК}}$ ,  $Nm$ ,  $F$  — экспериментальные данные [Holdaway, 1976];  $P_{H_2O_{АН}}$  — по уравнению (7);  $H_2P_M$  — содержание воды определено по показателям преломления.

смещенного равновесия с участием кордиерита переменного состава, особенно в парагенезисе Кв+Корд+Гр+Сил и др.

Материалы экспериментальных исследований, которые в той или иной мере могут внести ясность, в обобщенном виде представлены на рис. 3, 4 [Hsu, Burnham, 1969; Holdaway, 1976; Gunter, 1977; Woberski et al., 1983]. Результаты Гунтера нельзя считать показательными. Дело в том, что опыты выполнены в области низких давлений, где количественная зависимость  $H_2O$  от  $F$  слабая и уловить ее при той точности, с которой определялась вода в синтетических образцах ( $\pm 0,06$  мол  $\approx \pm 0,16 - 0,18$  мас.%), по-видимому, трудно или даже вообще невозможно. Тем не менее если к этому вопросу подойти формально, то корреляция между интересующими нас параметрами для  $P_{H_2O} = 1$  кбар и  $T = 750^\circ\text{C}$  прослеживается достаточно четко ( $r = +0,83$ ).

Более конкретными представляются данные других авторов [Hsu, Burnham, 1969; Holdaway, 1976]. Здесь  $H_2O$  в пробах непосредственно не определялась, но для крайних по железистости кордиеритов приведены показатели преломления (табл. 4):  $P_{H_2O} = 2$  кбар,  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $Nm_{корд_{0,0}} = 1,532$  ( $H_2O_M = 0,355$ ),  $Nm_{корд_{100}} = 1,572$  ( $H_2O_M = 0,760$ );  $P_{H_2O} = 3$  кбар,  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $Nm_{корд_{0,0}} = 1,536$  ( $H_2O_M = 0,533$ ),  $Nm_{корд_{100}} = 1,5745$  ( $H_2O_M = 0,871$ ). По ним, пользуясь специальными уравнениями [Lepetzin et al., 1976], можно дать количественную оценку воды. При прочих равных условиях ее содержание в магниевых пробах в 1,5—2 раза ниже, чем в железистых (см. рис. 3). На рис. 4 показаны эти же данные, но несколько в ином виде. Здесь каждая тонкая линия отражает зависимость  $Nm$  от  $F$  при  $H_2O_{const}$ . Жирные кривые им не параллельны, они их пересекают, что однозначно свидетельствует об увеличении концентрации воды с приближением к железистым кордиеритам.

Подобный вывод следует и из более поздних экспериментов [Woberski et al., 1983]. В рассматриваемом случае образцы разного состава были синтезированы из окислов при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P_{H_2O} = 2$  кбар, затем выдерживались в течение 2 ч при  $T = 600^\circ\text{C}$  и  $P_{H_2O} = 3-9$  кбар. Длительности проведения опытов слишком малы, а поэтому нет уверенности в том, что определяемая вода является равновесной. Но поскольку коэффициенты диффузии  $H_2O$  в железистых кордиеритах ниже, чем в магниевых (неопубликованные данные автора), то с увеличением выдержки следует ожидать и увеличения содержания в них воды, т. е. зависимость  $H_2O$  от  $F$  должна быть еще более ярко выраженной.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований определено указывают на то, что концентрация воды в кордиеритах определяется не только тем, при каких  $P_{H_2O}$  и  $T$  они синтезированы, но и тем, какова их железистость. Это необходимо иметь в виду и при решении обратной задачи. С учетом сказанного в выведенные ранее уравнения  $H_2O = f(P, T)$  и  $P_{H_2O} = f(H_2O, T)$  мы вводим коэффициент пропорциональности, учитывающий влияние  $F$ :

$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{(1,12C_{H_2O_{мас. \%}} + 3,22 \cdot 10^{-3}F) \exp(4,49 \cdot 10^{-4}T + 3,05 \cdot 10^{-7}T^2)}{1 + 3,48 \cdot 10^{-3}F} - 2,10 \right]; \quad (5a)$$



$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{3,35 C_{H_2O_M} \exp(4,49 \cdot 10^{-4} T + 3,05 \cdot 10^{-7} T^2)}{1 + 3,48 \cdot 10^{-3} F} - 2,10 \right]; \quad (5б)$$

$$C_{H_2O_{\text{мас.}\%}} = (1 + 3,48 \cdot 10^{-3} F) \left( \frac{\ln P_{H_2O} + 2,10}{1,12 \exp(4,49 \cdot 10^{-4} T + 3,05 \cdot 10^{-7} T^2)} - 2,87 \cdot 10^{-3} F \right); \quad (6а)$$

$$C_{H_2O_M} = (1 + 3,48 \cdot 10^{-3} F) \frac{\ln P_{H_2O} + 2,10}{3,35 \exp(4,49 \cdot 10^{-4} T + 3,05 \cdot 10^{-7} T^2)}. \quad (6б)$$

$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{H_2O_{\text{мас.}\%}}{(1 + 3,479 \cdot 10^{-3} F) (9,015 \cdot 10^{-1} - 4,816 \cdot 10^{-4} T)} - 2,10 \right]; \quad (7а)$$

$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{H_2O_M}{(1 + 3,479 \cdot 10^{-3} F) (3,015 \cdot 10^{-1} - 1,611 \cdot 10^{-4} T)} - 2,10 \right]; \quad (7б)$$

$$H_2O_{\text{мас.}\%} = (1 + 3,479 \cdot 10^{-3} F) (\ln P_{H_2O} + 2,10) (9,015 \cdot 10^{-1} - 4,816 \cdot 10^{-4} T); \quad (8а)$$

$$H_2O_M = (1 + 3,479 \cdot 10^{-3} F) (\ln P_{H_2O} + 2,10) (3,015 \cdot 10^{-1} - 1,611 \cdot 10^{-4} T). \quad (8б)$$

Получен он из экспериментов, выполненных при  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $P_{H_2O} = 2 - 3$  кбар, и должен, в свою очередь, зависеть от температуры и давления (наклон кривых на рис. 3 меняется), но учесть точно эту зависимость из-за недостатка данных пока что не представляется возможным.

В уравнениях (5б) и (7б)  $H_2O_M$  можно выразить через показатели преломления [Lepезин et al., 1976]:

$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{(149,069 Ng - 5,168 \cdot 10^{-2} F - 227,616) \times \rightarrow \exp(4,49 \cdot 10^{-4} T - 3,05 \cdot 10^{-7} T^2)}{1 + 3,48 \cdot 10^{-3} F} - 2,10 \right]; \quad (9а)$$

$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{(149,069 Nm - 4,608 \cdot 10^{-2} F - 227,183) \times \rightarrow \exp(4,49 \cdot 10^{-4} T - 3,05 \cdot 10^{-7} T^2)}{1 + 3,48 \cdot 10^{-3} F} - 2,10 \right]; \quad (9б)$$

$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{(149,069 Np - 4,047 \cdot 10^{-2} F - 226,749) \times \rightarrow \exp(4,49 \cdot 10^{-4} T - 3,05 \cdot 10^{-7} T^2)}{1 + 3,48 \cdot 10^{-3} F} - 2,10 \right]; \quad (9в)$$

$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{44,475 Ng - 1,542 \cdot 10^{-2} F - 67,909}{(1 + 3,48 \cdot 10^{-3} F) (3,015 \cdot 10^{-1} - 1,611 \cdot 10^{-4} T)} - 2,10 \right]; \quad (10а)$$

$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{44,475 Nm - 1,375 \cdot 10^{-2} F - 67,780}{(1 + 3,48 \cdot 10^{-3} F) (3,015 \cdot 10^{-1} - 1,611 \cdot 10^{-4} T)} - 2,10 \right]; \quad (10б)$$

$$P_{H_2O} = \exp \left[ \frac{44,475 Np - 1,207 \cdot 10^{-2} F - 67,651}{(1 + 3,48 \cdot 10^{-3} F) (3,015 \cdot 10^{-1} - 1,611 \cdot 10^{-4} T)} - 2,10 \right]. \quad (10в)$$

Диаграмма состояния кордиерит — вода применительно к крайним по составу членам приведена на рис. 5. На ней же даны и линии постоянного содержания  $H_2O$ , которые построены с использованием выведенных уравнений. Рис. 6, 7 отображают то же самое, но в иных координатах.

**Поведение воды в кордиеритах при прогрессивном метаморфизме.** Природные кордиериты по условиям образования можно объединить в четыре выборки: 1) эпидот-амфиболитовую, 2) амфиболитовую, 3) двушироксеновую фации и 4) роговики. Температурные границы принятых подраз-

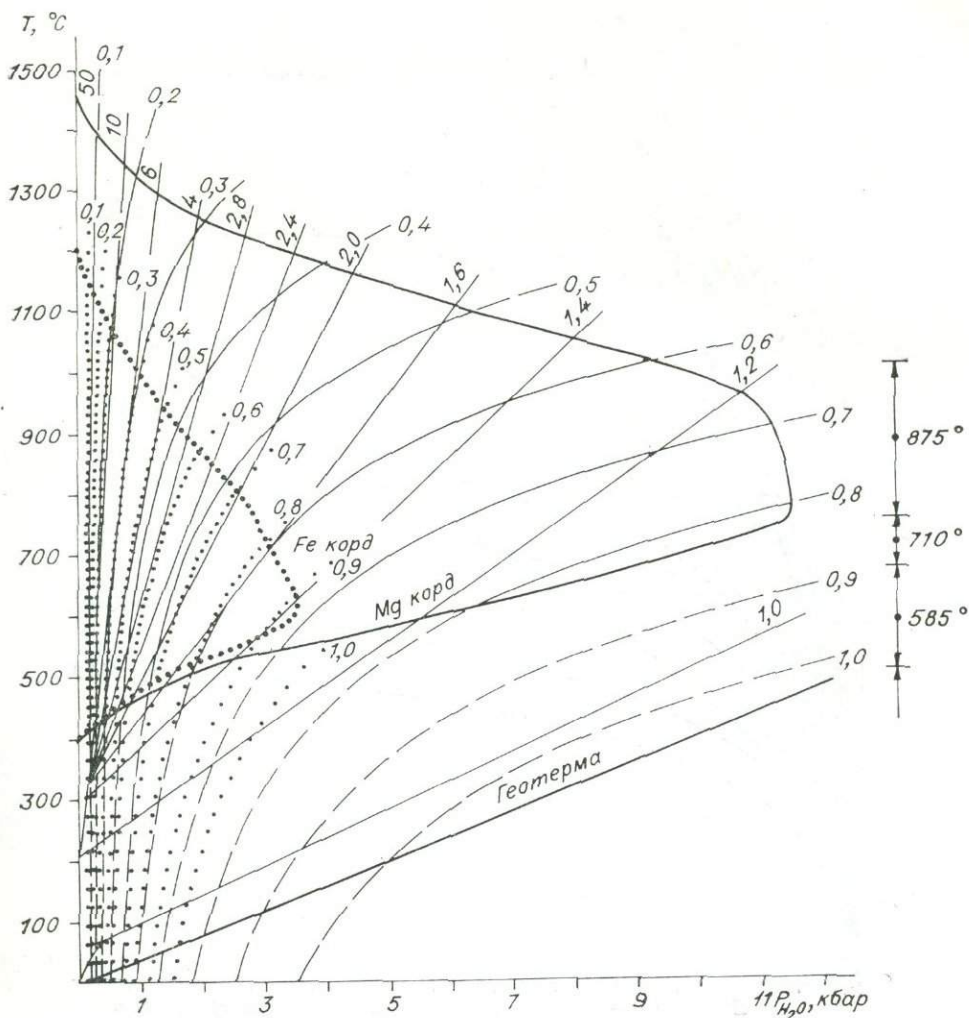


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Fe — Mg-кордиерит — H<sub>2</sub>O. Кривая Mg<sub>корд</sub> ограничивает поле устойчивости магнезиального кордиерита [Schreyer, Yoder, 1964]; кривая Fe<sub>корд</sub> ограничивает поле устойчивости железистого кордиерита [Richardson, 1968; Holdaway, 1976]. 0 1; 0,2; 0,3; ... 1,0 — линии равного содержания H<sub>2</sub>O в магнезиальном (сплошные и штриховые линии) и железистом (пунктир) кордиеритах. Они построены по уравнениям (3), (4). 1 0; 1,2; 1 4; 1,6; ...: 50 — изоchoры для воды.

делений применительно к случаю  $P_{H_2O} = P_{общ}$  отражены на рис. 5, средние содержания H<sub>2</sub>O,  $S_{H_2O}$  и  $X_{max}$  по выделенным типам представлены в табл. 5. В варианте 1 вода рассчитывалась путем вычитания из теоретической суммы — 100% — суммы тех окислов, которые анализировались на микрозонде. Далее были внесены поправки в стандартные отклонения —  $S = \sqrt{S_1^2 - S_2^2}$ , где  $S$  — квадратичная ошибка H<sub>2</sub>O + другие неопределяемые компоненты,  $S_1^2$  — дисперсия суммы по выборке в целом,  $S_2^2$  — дисперсия ее воспроизводимости.

В варианте 2  $\bar{X}_{H_2O}$ ,  $S_{H_2O}$  и  $X_{max}$  получены из проб, отбракованных по SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и K<sub>2</sub>O, в 3-м — по специально отобранным чистым образцам, в 4-м — по показателям преломления  $\frac{(H_2O_{Ng} + H_2O_{Np})}{2}$ .

За исключением кордиеритов 1-й группы и кордиеритов из гранулитов 4-й группы различия между остальными одноименными выборками по критериям Стьюдента — Фишера с 95%-ной вероятностью незначимы.



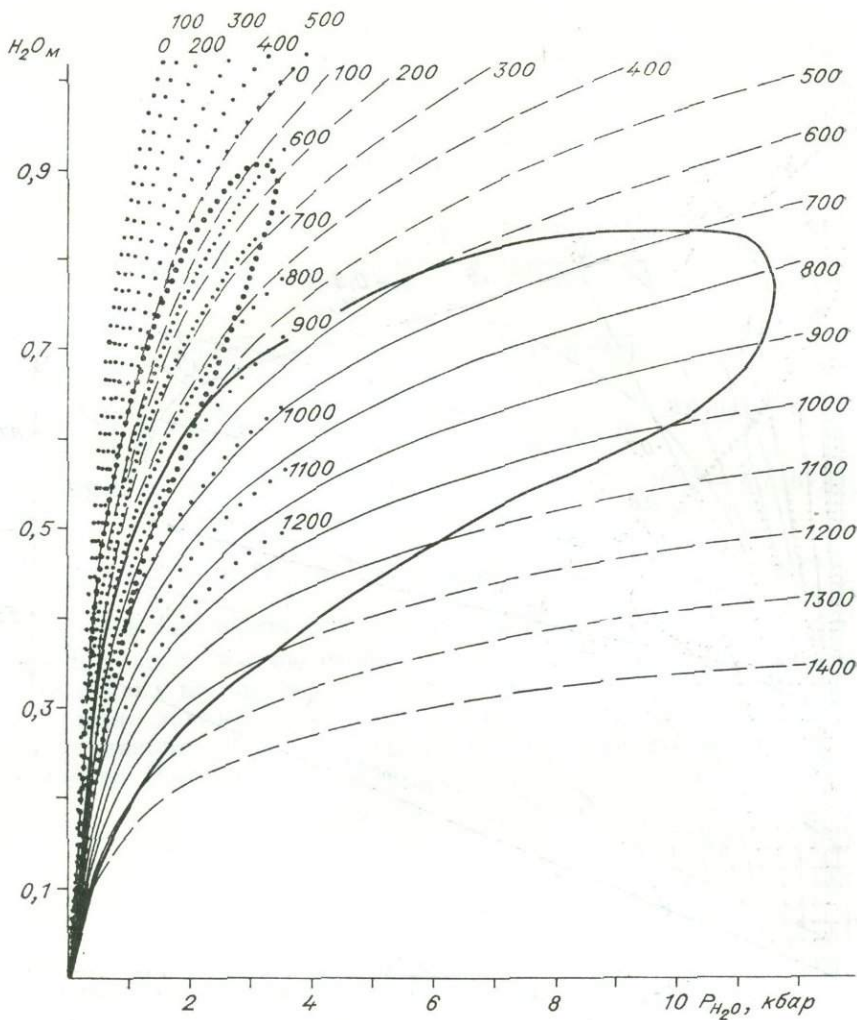


Рис. 6. Изотермы для магниезных и железистых кордиеритов, построены по уравнениям (3), (4). Жирными линиями показаны поля их устойчивости.

Поскольку определение воды в первом массиве является косвенным, то завышение средних величин легко объясняется добавлением к  $H_2O$  многих других элементов, в том числе и  $CO_2$ . Сложнее обстоит дело с пробами, концентрация воды в которых находилась оптическим методом [Lepezin et al., 1976]. Оказалось, что в ряде случаев  $H_2O_{Ng} > H_2O_x > H_2O_{Np}$  или  $H_2O_{Ng} < H_2O_x < H_2O_{Np}$ , т. е. распределение воды в отдельных образцах явно неоднородно. Если это так, то при любой форме концентрационного профиля химический анализ должен давать промежуточное содержание  $H_2O$  между большим ее количеством, например в центре монокристалла ( $H_2O_{Ng}$ ), и меньшим ( $H_2O_{Np}$ ) — в краевой зоне, хотя соотношения в принципе могут быть и обратными: все зависит от того, каким путем осуществляется сбрасывание  $P$  и  $T$  в кордиеритсодержащих комплексах на регрессивной стадии их метаморфизма (см. рис. 5).

О частоте встречаемости зональных по  $H_2O(CO_2?)$  кордиеритов можно судить по материалам табл. 6, где показаны величины отклонения измеренных двупреломлений  $(Ng - Np)_{изм}$  от теоретических  $(Ng - Np)_{теор}$  и процент распространения этих отклонений. Теоретическое двупреломление определялось из уравнения  $(Ng - Np) = 6 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-5}F$  (рис. 8), которое выведено по прокаленным пробам [Lepezin et al., 1976], а желе-

Оценка содержания воды в природных кордиеритах разными методами

Фации и зоны	$\bar{X}$	$(t_{0,05}) \pm$	$S_{рас}$	$S_{испр}$	$X_{max_{0,95}}$	$X_{max_{0,99}}$	$n$
1							
Эпидот-амфиболитовая	2,12	0,04	0,98	0,20	2,51	2,86	95
Амфиболитовая	1,89	0,12	1,08	0,49	2,85	3,15	64
Гранулитовая	2,05	0,08	0,98	0,28	2,57	2,77	45
Роговики и ксенолиты	1,82	0,00	0,78	0,00	1,82	1,82	35
Метаморфические породы в целом	2,01	0,03	0,98	0,20	2,40	2,53	239
2							
Эпидот-амфиболитовая	1,35	0,09	0,31	0,29	1,92	2,10	42
Амфиболитовая	1,43	0,16	0,53	0,52	2,45	2,77	39
Гранулитовая	0,96	0,09	0,37	0,36	1,67	1,89	56
Метаморфические породы в целом	1,21	0,07	0,41	0,40	1,99	2,24	137
3							
Эпидот-амфиболитовая	1,29	0,07	0,25	0,22	1,72	1,86	36
Амфиболитовая	1,38	0,14	0,35	0,33	2,03	2,23	21
Гранулитовая	0,94	0,09	0,36	0,33	1,59	1,79	43
Метаморфические породы в целом	1,16	0,06	0,32	0,30	1,75	1,93	100
4							
Эпидот-амфиболитовая	1,32	0,06	0,31	0,28	1,86	2,04	77
Амфиболитовая	1,44	0,13	0,56	0,54	2,50	2,83	63
Гранулитовая	1,14	0,10	0,45	0,43	1,98	2,25	67
Роговики и ксенолиты	1,01	0,15	0,37	0,34	1,68	1,89	20
Метаморфические породы в целом	1,22	0,05	0,43	0,41	2,02	2,28	237

Примечание. 1, 2, 3, 4 — способы определения  $H_2O$  те же, что и в табл. 1.

зистость рассчитывалась по данным микроанализов ( $F = 125 \cdot 10^2 (Ng - Np) - 75$ ).

Конечно, можно было предположить, что систематическое превышение  $(Ng - Np)_{изм}$  над  $(Ng - Np)_{теор}$  связано не с разбросом по воде, а с различием концентраций железа и магния в пределах отдельных кристаллов. Для проверки этого предположения выполнена следующая работа.

В табл. 7 приведены два типа средних квадратичных ошибок воспроизводимости железистости. Ошибки А рассчитаны из микроанализов по разным зернам и характеризуют степень зональности пробы в целом. Ошибки Б получены из повторных микроанализов по одним и тем же зернам. Они характеризуют точность метода анализа. По критерию Фишера различия между этими ошибками с 99%-ной вероятностью значимы, а

Таблица 6

Частота встречаемости (%) однородных и неоднородных по  $H_2O$  и  $CO_2$  (?) природных кордиеритов

$(Ng - Np)_{изм} - (Ng - Np)_{теор}$	Эпидот-амфиболитовая фация ( $n = 79$ )	Амфиболитовая фация ( $n = 93$ )	Гранулитовая фация ( $n = 91$ )	Роговики и ксенолиты ( $n = 47$ )	Метаморфические породы в целом ( $n = 310$ )
0,000—0,001	53,9	47,9	38,9	34,1	43,2
0,001—0,002	29,5	19,2	26,7	29,8	26,6
0,002—0,003	11,5	17,1	12,2	19,1	15,3
0,003—0,004	5,1	13,8	8,9	10,6	9,4
0,004—0,005	0,0	1,0	3,3	2,1	1,6
>0,005	0,00	1,0	10,0	4,3	3,9



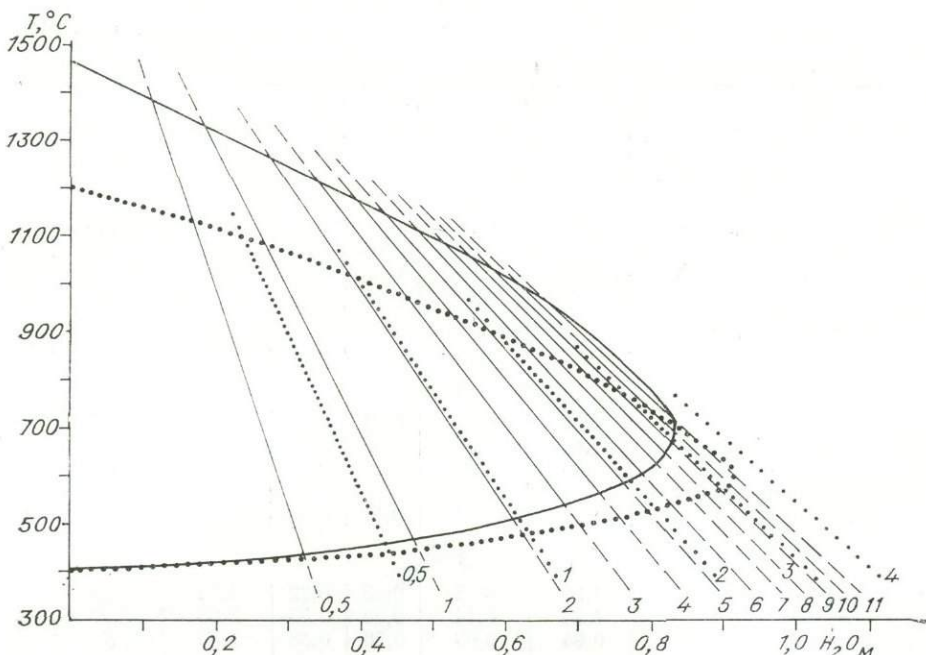


Рис. 7. Изобары для магниальных и железистых кордиеритов, построены по уравнениям (3), (4). Жирными линиями показаны поля их устойчивости.

следовательно, кордиериты по железистости неоднородны. Причем более всего они зональны в роговиках и ксенолитах (см. табл. 6).

И тем не менее эти результаты не могут объяснить установленных различий между  $(Ng - Np)_{изм}$  и  $(Ng - Np)_{теор}$ . Дело в том, что точность определения показателей преломления в иммерсионных жидкостях, по нашим измерениям, составляет  $\pm 0,001$ , а это равносильно изменению  $F$  на 3%, в то время как  $X_{шлях}$  в роговиках составляет 2,11%. Иными словами, неоднородное распределение железистости в образце нельзя зафиксировать обычным оптическим методом.

В последнее время получены данные, указывающие на увеличение двупреломления рассматриваемого минерала в связи с вхождением в его структуру  $CO_2$  [Armbruster, Bloss, 1980]. Однако эти материалы не являются однозначными, поскольку и в синтетических образцах распределение двуокиси углерода может быть неоднородным. К тому же трудно предположить высокое ее содержание в кордиеритах из роговиков и ксенолитов. Встречаются также пробы, когда в разных их частях значения  $(Ng - Np)_{изм} - (Ng - Np)_{теор}$  не воспроизводятся. Имеются и другие доказательства, свидетельствующие о количественных вариациях  $H_2O$  в природных кристаллах кордиеритов.

Некоторые сложности возникают и с пробами из гранулитов. Для многих из них оптический метод относительно химического анализа дает

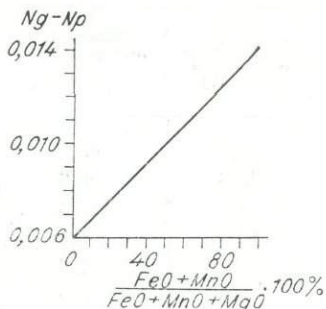


Рис. 8. Зависимость двупреломления безводных кордиеритов от их железистости, выведена по прокаленным пробам [Lepезin et al., 1976].

Таблица 7

## Оценка воспроизводимости железистости природных кордиеритов

Фации и зоны	S	S <sub>min 0,99</sub>	S <sub>max 0,99</sub>	n	m
<b>А</b>					
Эпидот-амфиболитовая	1,07	0,82	1,52	49	19
Амфиболитовая	1,31	0,98	1,93	33	9
Роговики и ксенолиты	1,35	0,99	2,11	23	5
Метаморфические породы в целом	1,22	1,00	1,55	105	33
<b>Б</b>					
Метаморфические породы в целом	0,35	0,28	0,47	64	27

Примечание. А — стандартное отклонение рассчитывалось по микроанализам, полученным для разных зерен одной и той же пробы, отражает степень неоднородности природных кордиеритов; Б — стандартное отклонение по микроанализам одних и тех же зерен представляет ошибку метода анализа; *n* — число проб, в которых производились повторные анализы; *m* — общее число повторных анализов.

систематически завышенные результаты, особенно по *Ng*. Причиной, по видимому, является CO<sub>2</sub>, фиксирующееся в образцах этого типа в заметных количествах [Кицул и др., 1971] и влияющее на показатели преломления [Armbruster, Bloss, 1980].

Кордиериты эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций на CO<sub>2</sub> не анализировались, но в ряде проб определялись п. п. п. и H<sub>2</sub>O; средняя разница между ними  $\bar{X} = \frac{\text{п. п. п.} - \text{H}_2\text{O}}{n}$  составляет 0,18 мас. % (*S* = 0,12 мас. %; *n* = 16) и значимо отличается от  $\bar{X}_{\text{CO}_2}$  для кордиеритов из гранулитовой фации ( $\bar{X} = 0,52$  мас. %; *S* = 0,19 мас. %; *n* = 18).

Другие компоненты, например натрий и положительно коррелирующийся с ним бериллий, от которых зависят оптические свойства кордиеритов [Schreyer et al., 1979], в образцах из метаморфических пород встречаются в малых количествах. Во всяком случае их влиянием можно пренебречь, поскольку различия в средних величинах H<sub>2</sub>O, рассчитанных по данным разных методов (H<sub>2</sub>O<sub>хим</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>Nm</sub>) для двух первых фаций с 99%-ной вероятностью, незначимы (см. табл. 5). При этом средняя квадратичная ошибка

$$s = \sqrt{\frac{\sum (H_2O_{\text{хим}} - H_2O_{Nm})^2}{n}}$$

составляет 0,18 мас. % и сопоставима с погрешностью количественной оценки воды.

Полученные результаты позволили выявить следующие особенности поведения H<sub>2</sub>O в природных кордиеритах. Максимальное ее содержание характерно для проб из метаморфических пород амфиболитовой (1,38—1,44 мас. %), затем следуют образцы эпидот-амфиболитовой (1,32—1,35 мас. %), гранулитовой (0,94—1,14 мас. %) фаций, роговиков и ксенолитов (1,01 мас. %). Другая особенность состоит в том, что более чем в 50 % случаев кордиериты обнаруживают неоднородное распределение воды. Причем наиболее часто они встречаются в породах из контактовых ареалов и высокотемпературных фаций.

Оценка давления воды при метаморфизме по содержанию воды в кордиеритах. Чтобы воспользоваться выведенными уравнениями для определения  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  при метаморфизме, необходимо знать  $F = \frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}} \times 100\%$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  и температуру образования кордиеритов. Железистость лю-





бого образца легко рассчитывается по данным рентгеноспектральных микроанализов. Если показатели преломления замерять в тех же зернах, которые анализируются на микрозонде, то конкретно для каждого из них можно оценить и концентрацию  $H_2O$ . В связи с тем, что природные кордиериты, как это было показано выше, неоднородны по воде, то другие методы (термографический, химический и т. д.) неизбежно должны приводить к усреднению результатов по всей пробе в целом.

Сложнее обстоит дело с температурой. Здесь мы поступаем следующим образом. Каждому из образцов приписываем значение  $T$  образования,  $T_{ср}$  той фации метаморфизма, к которой он относится (для кордиеритов из роговиков и ксенолитов принимаем  $T = 650^\circ C$ ). Так как рассматривается предельный случай  $P_{H_2O} = P_{общ}$ , температурные границы принятых подразделений можно считать завышенными.

Подставляя в уравнения (7) исходные данные ( $H_2O$ ,  $F$  и  $T$ ), получаем следующие величины  $P_{H_2O}$  (по метаморфическим породам в целом): число случаев  $< 1$  кбар составляет 40,0—62,5%; 1—2 кбар = 29,5—39,0%; 2—3 кбар = 5,5—12%;  $> 3$  кбар = 2,5—12,5%, т. е. почти в 90% давление воды при метаморфизме не превышает 3 кбар (табл. 8). Поскольку отбор

Т а б л и ц а 8

Оценка давления воды при метаморфизме кордиеритсодержащих комплексов, %

!Способ оценки, $S_{H_2O}$	$P_{H_2O}$ , кбар										
	0,0—0,5	0,5—1,0	1,0—1,5	1,5—2,0	2,0—2,5	2,5—3,0	3,0	$\Sigma$	$< 1,0$	$< 2,0$	$< 3,0$
<i>Эпидот-амфиболитовая фация</i>											
$X$	5,5	44,5	29,0	10,5	8,0	0,0	2,5	100,0	50,0	89,5	97,5
$Nm$	6,5	50,0	26,5	12,0	2,5	2,5	0,0	100,0	56,5	95,0	100,0
$Ng$	4,0	34,0	36,0	12,0	8,0	2,5	3,0	100,0	38,0	76,0	86,5
$Np$	13,5	50,5	26,5	8,0	1,5	0,0	0,0	100,0	64,0	98,5	100,0
<i>Амфиболитовая фация</i>											
$X$	15,0	21,0	27,0	6,0	6,0	3,0	22,0	100,0	36,0	69,0	78,0
$Nm$	13,0	32,0	25,0	10,0	5,0	5,0	10,0	100,0	45,0	80,0	90,0
$Ng$	10,0	30,0	23,0	15,0	3,0	3,0	16,0	100,0	40,0	78,0	84,0
$Np$	18,0	39,0	16,0	13,0	5,0	0,0	9,0	100,0	57,0	86,0	91,0
<i>Гранулитовая фация</i>											
$X$	11,0	32,5	32,5	3,0	8,0	8,0	10,0	100,0	43,5	79,0	95,0
$Nm$	7,0	29,0	29,0	3,5	11,0	3,5	17,0	100,0	36,0	68,5	83,0
$Ng$	3,5	31,0	16,0	11,0	7,0	5,5	26,0	100,0	34,5	61,5	74,0
$Np$	22,0	29,0	29,0	5,5	3,5	3,5	7,5	100,0	51,0	85,5	92,5
<i>Роговики и ксенолиты</i>											
$Nm$	24,0	52,0	24,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	76,0	100,0	100,0
$Ng$	13,0	48,0	26,0	6,5	6,5	0,0	0,0	100,0	61,0	93,5	100,0
$Np$	45,0	45,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	90,0	100,0	100,0
<i>Метаморфические породы в целом</i>											
$X$	11,5	34,5	31,0	8,0	7,0	5,0	3,0	100,0	46,0	85,0	97,0
$Nm$	11,5	39,5	26,5	7,5	5,0	3,0	7,0	100,0	51,0	85,0	93,0
$Ng$	7,0	33,0	26,0	12,5	6,0	3,0	12,5	100,0	40,0	78,5	87,5
$Np$	21,0	41,5	23,0	6,5	3,5	2,0	2,5	100,0	62,5	92,0	97,5

кордиеритов случайный, то вероятность отклонения температуры их образования от  $T_{\text{ср}}$  в ту и другую стороны одинаковая.

Определим возможные пределы погрешностей оценок  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  при условии, что  $\Delta T$  для каждой выделенной группы составляет  $50^\circ\text{C}$ .

Эпидот-амфиболитовая фация:  $T_{\text{ср}} = 585^\circ\text{C}$ ;  $\bar{X}_F = 24,4\%$  ( $n = 115$ );  $\Delta F = 0,44\%$ ;  $\bar{X}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,47$  ( $n = 38$ );  $\Delta\text{H}_2\text{O} = 0,067$ ;  $\frac{\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = 38\%$ .

Амфиболитовая фация:  $T_{\text{ср}} = 710^\circ\text{C}$ ;  $\bar{X}_F = 31,3\%$  ( $n = 131$ );  $\Delta F = 0,56\%$ ;  $\bar{X}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,48$  ( $n = 39$ );  $\Delta\text{H}_2\text{O} = 0,074$ ;  $\frac{\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = 44\%$ .

Гранулитовая фация:  $T_{\text{ср}} = 875^\circ\text{C}$ ;  $\bar{X}_F = 21,7$  ( $n = 78$ );  $\Delta F = 0,39\%$ ;  $\bar{X}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,34$  ( $n = 56$ );  $\Delta\text{H}_2\text{O} = 0,064$ ;  $\frac{\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = 47\%$ .

Роговики и ксенолиты:  $T_{\text{ср}} = 650^\circ\text{C}$ ;  $\bar{X}_F = 39,1\%$  ( $n = 82$ );  $\Delta F = 0,70\%$ ;  $\bar{X}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,38$  ( $n = 20$ );  $\Delta\text{H}_2\text{O} = 0,081$ ;  $\frac{\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = 44\%$ .

Здесь  $T_{\text{ср}}$ ,  $X_F$ ,  $\bar{X}_{\text{H}_2\text{O}}$  соответственно средние значения температуры, железистости и содержания воды;  $\Delta T$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta\text{H}_2\text{O}$  — ошибки определения всех этих параметров;  $n$  — число проб в выборках.

Таким образом, завышая фациальные границы на  $50\%$ , мы тем самым при прочих равных условиях завышаем величины водного давления на  $40$ — $50\%$ . Другие факторы, осложняющие предлагаемую методику, будут рассмотрены в следующем разделе.

**Анализ режима давления воды при метаморфизме.** На основе составленной ранее диаграммы (см. рис. 5) попытаемся оценить теоретически возможные варианты поведения воды в кордиеритах на прогрессивной и регрессивной стадиях метаморфизма (рис. 9, схемы 1—7). Рассмотрим следующий случай. Предположим, что на глубине  $6$ — $8$  км ( $P_{\text{лит}} \approx 2$  кбар) происходит резкое повышение температуры. Как будет изменяться  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  с приближением к тепловому источнику, если: а) поровый флюид представлен чистой водой; б) подвергшиеся метаморфизму породы обладают достаточной прочностью для реализации соотношения  $P_{\text{H}_2\text{O}} > P_{\text{лит}}$ ; в) до появления кордиерита никакие реакции с выделением  $\text{H}_2\text{O}$  не идут и ее содержание является постоянным?

От  $A$  до  $B$   $P_{\text{H}_2\text{O}}$  будет расти по двухфазной кривой жидкость — газ, при этом  $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{лит}}$ , от  $B$  до  $\Gamma$  — по изохоре  $1,4$  г/см<sup>3</sup> (в точке  $B$   $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{лит}}$ ), от  $\Gamma$  до  $D$  — по линии моновариантного равновесия  $\text{Kv} + \text{Xл} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 = \text{Корд} + \text{H}_2\text{O}$  ( $P_{\text{H}_2\text{O}} > P_{\text{лит}}$ ). С этого момента на особенностях изменения  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $T$  следует остановиться более подробно. Прежде всего следует обратить внимание на тот факт, что изохоры дважды пересекают кривые постоянного содержания воды в кордиеритах и на последних четко выражен максимум (см. рис. 5). Соединив точки касания тех и других, получаем две принципиально разные области поведения  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 9). Ниже I—I рассматриваемый минерал с повышением температуры вдоль изохор должен поглощать воду, выше — ее выделять. При этом в зависимости от количественных вариаций порового флюида и кордиерита последний может выступать в роли своеобразного регулятора водного давления. При малом его содержании в породе  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  будет возрастать по линии равной плотности  $\text{H}_2\text{O}$ , при большом — по кривой  $\text{H}_2\text{O}_{\text{const}}$ .

На регрессивной стадии в поле выше I—I независимо от того, будет ли охлаждение идти по изохоре или параллельно оси  $T$  (при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{лит}}$ ), неизбежно хотя бы частичное насыщение кордиерита водой (схема 4).

Выделение  $\text{H}_2\text{O}$  возможно в процессе выноса глубинных кордиерит-содержащих ксенолитов сухими расплавами на поверхность (схема 3),



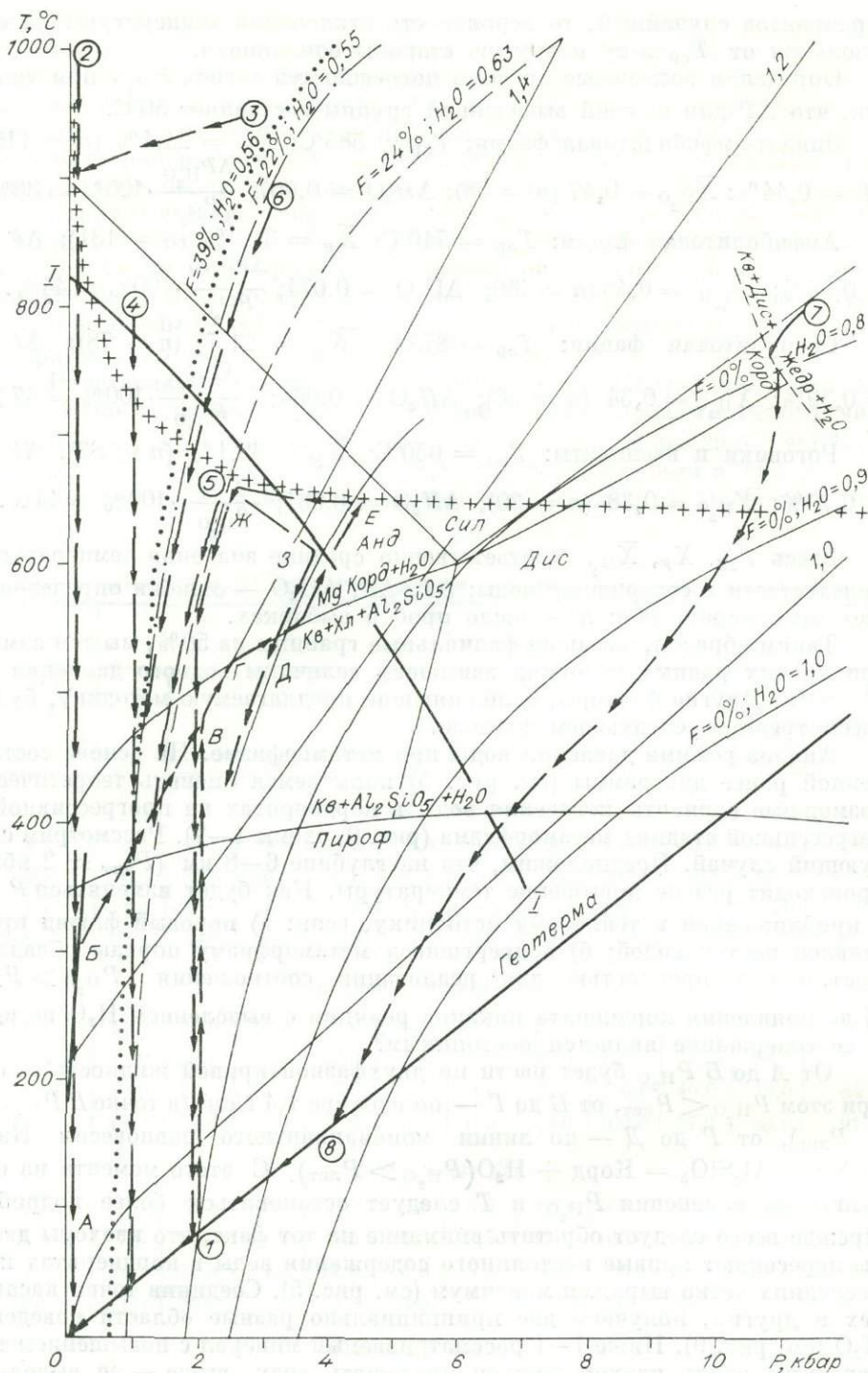


Рис. 9. Возможные варианты изменения  $P$  и  $T$  в кордиеритсодержащих комплексах на прогрессивной и регрессивной стадиях метаморфизма:  $A - B - B - \Gamma - Д$  — предполагаемый путь эволюции давления воды в закрытой системе;  $I - B - \Gamma - Д - E - Ж - З - Д - \Gamma - B - I$  — возможный вариант изменения  $P_{H_2O}$  при метаморфизме с участием процессов анатексиса; 2 — охлаждение кордиеритов из горелых пород; 3 — сбрасывание  $P$  и  $T$  в ксенолитах при их выносе на поверхность глубинными расплавами; 4 — изменение  $P$  и  $T$  на регрессивной стадии контактового метаморфизма; 5, 6 — то же, но применительно к региональному метаморфизму; 7, 8 — предполагаемая схема изменения  $P$  и  $T$  для метаморфических пород Юго-Западного Памира.  $H_2O = 0,56; 0,55; 0,63; 0,80$  — линии постоянного содержания воды в кордиеритах при их железистости, равной соответственно 39, 22, 24 и 0%. 1,4; 1,2; 1,0 — изохоры  $H_2O$ . I — I — кривая, разделяющая области принципиально разного поведения воды в кордиеритах при снижении  $P_{H_2O}$  и  $T$  вдоль изохор.

при анатексисе путем осушения вмещающих толщ (отрезок *E — Ж*) или за счет разбавления флюида. Безводными они могут кристаллизоваться при горении углей, в бухитах и т. д. (схема 2).

Ниже кривой I—I снижение температуры вдоль изохоры или по линии с еще более меньшим углом к оси *P*, например в результате резкого сбрасывания  $P_{H_2O}$  при превышении предела прочности пород, приведет к удалению некоторого количества воды. Однако в обоих случаях выделение  $H_2O$  будет идти до тех пор, пока величина водного давления (или  $P_{фл}$ ) не станет равной  $P_{лит}$ .

Рассматривая вопросы поведения воды в кордиеритах на прогрессивной и регрессивной стадиях метаморфизма, мы никак не затрагивали ее кинетические аспекты. Как ранее уже отмечалось, многие природные образцы обнаруживают явно неоднородное распределение  $H_2O$ .  $H_2O_{Ng} — H_2O_{Np}$  в них превышает 0,18 мас. %, т. е.  $\sqrt{2S^2}$ , где *S* — точность получения концентрации воды оптическим методом. Частота встречаемости зональных проб по выборкам составляет (%): в эпидот-амфиболитовой фации — 39,2; амфиболитовой — 56,2; гранулитовой — 70,8; в роговиках и ксенолитах — 77,4. Эти результаты делают более сложной проблему определения  $P_{H_2O}$ , но имеют и положительное значение, так как позволяют анализировать изменение режима водного давления. В конечном счете по ним можно судить о том, какой из теоретически возможных вариантов охлаждения (см. схемы 1—7, рис. 9) реализовался в том или ином комплексе.

Обратимся к табл. 9, где представлены разные способы количественного определения  $H_2O$ .

Случай  $H_2O_{Ng} = H_2O_X = H_2O_{Np}$  наиболее часто встречается в эпидот-амфиболитовой фации — 36,8% и редко в гранулитовой — 12,5%. При  $H_2O_{Ng} = H_2O_{Np}$  образцы по воде однородные и можно считать, что они охлаждались вдоль линий  $H_2O_{const}$ , поэтому полученные по уравнениям (5), (6) значения  $P_{H_2O}$  близки к истинным.

$H_2O_{Ng} < H_2O_X > H_2O_{Np}$  представляет пример количественного переопределения  $H_2O$  химическим анализом, возможно, за счет присутствия

Таблица 9

Степень распространенности однородных — неоднородных по  $H_2O$  кордиеритов (учтены только пробы с качественными химическими анализами), %

$H_2O_{Ng} = H_2O_X = H_2O_{Np}$		$H_2O_{Ng} < H_2O_X > H_2O_{Np}$		$H_2O_{Ng} > H_2O_X < H_2O_{Np}$		$H_2O_{Ng} = H_2O_X > H_2O_{Np}$		$H_2O_{Ng} > H_2O_X = H_2O_{Np}$		6. Все остальные	7А Ng = Np	7В Ng > Np
1А Ng = Np	1В Ng > Np	2А Ng = Np	2В Ng > Np	3А Ng = Np	3В Ng > Np	4А Ng = Np	4В Ng > Np	5А Ng = Np	5В Ng > Np			

*Эпидот-амфиболитовая фация*

36,8 | 2,9 | 11,4 | 8,6 | 22,9 | 2,9 | 0,0 | 2,9 | 0,0 | 5,8 | 5,8 | 60,8 | 39,2  
Из них однородных — 71,4; зональных — 28,9

*Амфиболитовая фация*

13,8 | 0,0 | 17,2 | 21,0 | 10,3 | 10,3 | 0,0 | 6,8 | 0,0 | 17,2 | 3,4 | 43,8 | 56,2  
Из них однородных — 41,3; зональных — 58,7

*Гранулитовая фация*

12,5 | 3,1 | 9,4 | 6,3 | 9,4 | 28,1 | 0,0 | 15,6 | 0,0 | 12,5 | 3,1 | 29,2 | 70,8  
Из них однородных — 31,3; зональных — 68,7

*Роговики и ксенолиты*

— | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 22,6 | 77,4

*Метаморфические породы в целом*

20,9 | 2,9 | 11,8 | 12,7 | 13,7 | 12,7 | 0,0 | 9,6 | 0,0 | 10,8 | 4,9 | 44,0 | 56,0  
Из них однородных — 46,4; зональных — 53,6



вторичных продуктов. Последние могли возникнуть путем автодиафтореза с участием воды, выделяющейся из кордиеритов при их охлаждении левее кривых  $H_2O_{const}$ . Если это так, то значения  $P_{H_2O_{Ng}}$ ,  $P_{H_2O_{Np}}$  занижены, поскольку появление низкотемпературных минералов частично может быть связано и с более поздними процессами. Образцы с подобным соотношением  $H_2O$  характерны в основном для амфиболитовой фации — 38,2%, в эпидот-амфиболитовой они составляют 20,0%, в гранулитовой — 15,7%.

При  $H_2O_{Ng} > H_2O_X < H_2O_{Np}$  явно сказывается влияние других компонентов, главным образом  $CO_2$ . Рассчитанное на основе показателей преломления  $P_{H_2O}$  получается намного более высоким, чем исходя из  $H_2O_X$ . Такого рода кордиериты типичны для гранулитовой фации — 37,5%.

Схемы  $H_2O_{Ng} = H_2O_X > H_2O_{Np}$  и  $H_2O_{Ng} > H_2O_X = H_2O_{Np}$  представляются наиболее неопределенными. Они однозначно свидетельствуют лишь о том, что пробы по воде неоднородны, но из них нельзя определить, с поглощением или выделением  $H_2O$  связано появление зональности. Эти кордиериты так же широко распространены в высокотемпературных фациях (гранулитовая — 28,1%; амфиболитовая — 24,0; эпидот-амфиболитовая — 8,7%).

На долю всех остальных случаев ( $H_2O_{Ng} > H_2O_X > H_2O_{Np}$ ,  $H_2O_{Ng} < H_2O_X < H_2O_{Np}$  и др.) по метаморфическим породам в целом приходится 4,9%.

Обращает на себя внимание редкая встречаемость кордиеритов со схемой  $H_2O_{Ng} > H_2O_X > H_2O_{Np}$  (см. рис. 9, схема 3), что косвенно свидетельствует о преимущественном развитии концентрационных профилей закалочного типа с узкими резко обогащенными или обедненными водой краевыми зонами (рис. 10, а, б). Характер распределения  $H_2O$  будет определяться тем, как протекало сбрасывание  $P_{H_2O}$  и  $T$ . При охлаждении кордиеритов влево от  $H_2O_{const}$  (см. рис. 5) кристаллы должны выделять воду (в первую очередь из внешних зон), при охлаждении кордиеритов вправо от  $H_2O_{const}$  — поглощать. При этом содержание  $H_2O$ , определенное химическим анализом или другими методами, будет иметь промежуточное значение между  $H_2O_{Ng}$  и  $H_2O_{Np}$ .

Имеющиеся данные в совокупности позволяют рассматривать в качестве наиболее вероятных два варианта понижения  $P$  и  $T$  на регрессивной стадии метаморфизма кордиеритсодержащих комплексов: 1) с пересечением линий постоянного содержания воды в кордиеритах в сторону высоких ее концентраций; 2) вдоль кривых  $H_2O_{const}$ .

Есть также основание предполагать, что выделение или поглощение  $H_2O$  происходило на начальном отрезке регрессивной стадии, т. е. при достаточно высоких температурах. Если бы это имело место, например, при  $T < 500^\circ C$ , то степень распространенности неоднородных по воде проб во всех фациях, включая и роговики, была бы примерно одинаковая.

Следует также отметить еще один интересный факт. В кордиеритах, как правило, не обнаруживаются газовой-жидкие включения, хотя в кварцах из тех же образцов они многочисленны. Редко фиксируются данные

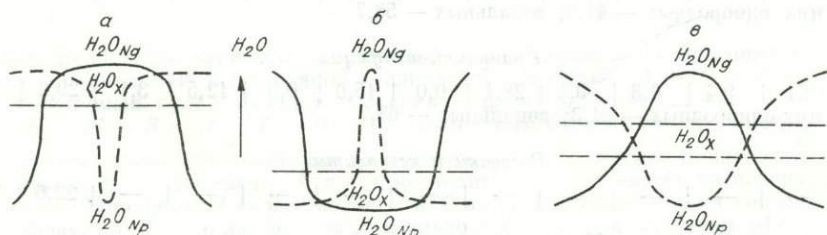


Рис. 10. Возможные типы концентрационных распределений  $H_2O$  в природных кордиеритах.



## Исправленные значения давления воды при метаморфизме кордиеритосодержащих комплексов, %

Фации и зоны	$P_{H_2O}$ , кбар						
	< 0,5	0,5 — 1,0	1,0 — 1,5	1,5 — 2,0	2,0 — 2,5	2,5 — 3,0	> 3,0
Эпидот-амфиболитовая	8,1	48,7	37,8	5,4	0,0	0,0	0,0
Амфиболитовая	19,4	35,6	29,0	3,2	3,2	3,2	6,4
Гранулитовая	16,7	38,0	21,4	7,3	7,1	7,1	2,4
Роговики и ксенолиты	45,2	45,2	9,6	0,0	0,0	0,0	0,0
Метаморфические породы в целом	21,3	41,2	24,8	5,0	2,8	2,8	2,1

типы дефектов и при масс-спектрометрических исследованиях [Lepезин, Melenevsky, 1977]. Возможно, они были, но исчезли, причем исчезнуть могли лишь в том случае, если охлаждение протекало с пересечением линий  $H_2O_{const}$  вправо (см. рис. 5). При таком варианте кордиериты должны поглощать воду и сами себя осушать, а поэтому вполне вероятно, что данная особенность имеет более общее значение и получаемые по показателям преломления значения  $P_{H_2O}$  во всех случаях в какой-то степени являются завышенными.

Что же касается низкотемпературной области ( $T < 200-300^\circ C$ ), т. е. снижения  $P$  и  $T$  вдоль геотермы (см. рис. 9), то потери  $H_2O$  даже за геологически длительное время в силу относительно высокой энергии активации и низких коэффициентов диффузии воды в кордиеритах будут незначительными [Лепезин и др., 1982; Lepезин, Melenevsky, 1977].

Окончательная оценка  $P_{H_2O}$  при метаморфизме кордиеритосодержащих комплексов дана в табл. 10. Поправки внесены с учетом особенностей поведения  $H_2O$  на регрессивном этапе (см. табл. 9):

$$1A - P_{H_2ONm}; \quad 2A - \frac{P_{H_2ONm} + P_{H_2OX}}{2}; \quad 2B - \frac{P_{H_2ONG} + P_{H_2OX}}{2};$$

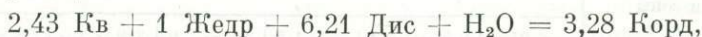
$$3A - P_{H_2OX}; \quad 3B - \frac{P_{H_2ONp} + P_{H_2OX}}{2}; \quad 4B - P_{H_2ONG}; \quad 5A - P_{H_2ONp};$$

6 — пробы не учитывались; 7A —  $P_{H_2ONm}$ ; 7B —  $P_{H_2ONp}$ . По этим данным, давление воды в эпидот-амфиболитовой фации не превышает 2 кбар, число проб из амфиболитовой фации, укладывающихся в пределы 0—2 кбар, составляет 87,2 %, из гранулитовой — 83,4 %. При контактовом метаморфизме  $P_{H_2O}$  ниже 1,5 кбар. Принципиально не изменится картина, если  $T_{cp}$  увеличить на  $50^\circ C$ . В низкотемпературной выборке только 8,1 % проб по давлению будут отвечать интервалу 2—3 кбар, все остальные ниже; в роговиках и ксенолитах ( $T_{cp} = 700^\circ C$ )  $P_{H_2O}$  и в этом случае не превысит 2 кбар.

И в конце нам остается рассмотреть те редкие примеры, которые касаются проб с высоким содержанием  $H_2O$ . Наиболее интересными из них являются образцы из метаморфических образований Юго-Западного Памира, относящихся к амфиболитовой фации и представленных парагенезисом Кв + Дис + Жедр + Корд. Эти породы в свое время были детально описаны И. А. Зотовым [1967]. Кордиерит с дистеном могут сосуществовать в ограниченной  $P-T$ -области при максимальных значениях  $P_{H_2O}$  и в существенно магнезиальной системе (см. рис. 5). Действительно, ассоциирующиеся минералы здесь практически не содержат железа. Жедр (мас. %):  $SiO_2 = 56,16$ ;  $TiO_2 = 0,06$ ;  $Al_2O_3 = 6,27$ ;  $FeO = 0,26$ ;  $MnO = 0,00$ ;  $MgO = 32,20$ ;  $CaO = 0,26$ ;  $Na_2O = 0,00$ ;  $K_2O = 0,00$ . Корд (мас. %):  $SiO_2 = 50,53$ ;  $TiO_2 = 0,00$ ;  $Al_2O_3 = 33,89$ ;  $FeO = 0,08$ ;  $MnO = 0,00$ ;  $MgO = 13,12$ ;  $CaO = 0,00$ ;  $Na_2O = 0,04$ ;  $K_2O = 0,01$ .



Концентрация воды в исследованных пробах достигает 3 мас.%, причем распределена она явно неоднородно:  $H_2O_{Ng} = 3,02; 2,78; 2,73$ ;  $H_2O_{Np} = 2,07; 2,64; 2,59$  и т. д. Кордиерит наблюдается в виде маломощных зон (1—2 мм) на контакте жедрита и дистена, т. е. он образуется в результате реакции



которая идет с поглощением  $H_2O$  и имеет отрицательный наклон — продукты слева с меньшим объемом ( $\Delta V = 137 \text{ см}^3/\text{моль} \sim 18\%$ ). Чтобы количество воды по обе стороны от выведенного равновесия было примерно равным, ее содержание в кордиерите не должно превышать 0,93 мас. %.

В этом примере намечается следующий путь сбрасывания  $P$  и  $T$  на регрессивной стадии метаморфизма (см. рис. 9, схемы 7, 8). Из точки 7 попадаем на моновариантную линию  $\text{Кв} + \text{Жедр} + \text{Дис} + H_2O = \text{Корд}$ . Поскольку реакция не протекает до конца, т. е. до полного исчерпания исходных минералов (кварца, жедрита или дистена), можно предположить, что система была недосыщена  $H_2O$ . С другой стороны, в отдельных зернах концентрация воды достигает 2,7—3,0 мас. %, а поэтому частичное поглощение могло иметь место за счет порового флюида при пересечении кри-вых  $H_2O_{\text{const}} = 0,9—1,0$ , но только вне поля устойчивости кордиерита (схемы 7, 8). Эти же данные вполне определенно фиксируют и положение геотермы. Она должна проходить правее  $H_2O_{\text{const}} = 1,0$ .

При обсуждении затронутых в работе проблем содержание  $H_2O$  в кордиеритах рассматривалось как функция  $P_{H_2O}$ ,  $T$  и  $F$ . Поскольку в природных системах состав флюида может существенно отклоняться от чистой воды, то важно было бы знать, в какой мере другие составляющие, и прежде всего  $CO_2$ , влияют на ее растворимость. Экспериментальные исследования [Johannes, Schreyer, 1981] показывают, что вхождение двуокиси углерода в структуру данного минерала становится ощутимым ( $>0,1—0,2$  мас. %) только при  $X_{CO_2}$  в газовой фазе  $>0,4—0,5$  ( $T = 600^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{фл}} = 5$  кбар). Следовательно, для гранулитовой фации оценки величин  $P_{H_2O}$  могут оказаться искаженными. Именно здесь кордиериты фиксируют повышенные концентрации  $CO_2$ .

**Закключение.** Рассмотренные в работе вопросы далеко не исчерпывают проблему воды в кордиеритах. Тем не менее, опираясь на имеющиеся материалы, можно сделать несколько обобщающих выводов.

Концентрация  $H_2O$  в кордиеритах коррелируется с их железистостью, температурой образования и давлением воды. Выведенные уравнения связи между всеми этими параметрами позволили определить величины  $P_{H_2O}$  при метаморфизме кордиеритсодержащих комплексов, которые в 90% случаев не превышают 2 кбар.

Распределение  $H_2O$  в природных монокристаллах явно неоднородное. Причем наиболее часто зональные пробы встречаются в роговиках и ксенолитах и менее характерны для пород эпидот-амфиболитовой фации. Данные результаты свидетельствуют о том, что кордиериты на регрессивной стадии метаморфизма теряли или поглощали воду. Почти полное отсутствие в исследованных образцах существенно водных включений косвенно свидетельствует в пользу второго варианта поведения  $H_2O$ . Исчезнуть они могли лишь в том случае, если охлаждение протекало с пересечением линий постоянного содержания воды в сторону ее высоких концентраций. При такой схеме сбрасывания  $P$  и  $T$  неизбежно «перекачивание»  $H_2O$  из упомянутого типа дефектов в каналы структуры кордиеритов. Следовательно, рассчитанные величины  $P_{H_2O}$  могут оказаться завышенными.

Растворимость воды в кордиеритах зависит и от  $CO_2$ , однако влияние данного компонента должно быть существенным только для образцов гранулитовой фации. В других пробах его содержание незначительное.

Анализ диаграммы состояния кордиерит — вода показывает, что в закрытых системах этот минерал может выступать в роли регулятора



водного давления. При малом количестве кордиерита в породе давление будет развиваться по изохорам, при большом — близко к линии  $H_2O_{const}$ .

Сформулируем первоочередные задачи ближайших исследований проблемы воды в кордиеритах: 1) концентрацию  $H_2O$  желательнее фиксировать с большей точностью, чем 6 отн. %, что даст возможность снизить ошибку определения  $P_{H_2O}$ ; 2) в связи с неоднородностью кордиеритов по воде следует привлечь прямые методы изучения характера ее распределения в природных монокристаллах и выявление типов концентрационных профилей. С учетом кинетических параметров эти данные позволят восстанавливать термическую историю отдельных образцов, а по ним и термическую историю кордиеритсодержащих комплексов в целом.

## ЛИТЕРАТУРА

- Аранович Л. Я., Подлесский К. К., Щепочкина Н. И. Экспериментальное определение растворимости  $CO_2$  в кордиерите // Докл. АН СССР.— 1981.— Т. 261, № 3.— С. 728—730.
- Зотов И. А. Режим температуры и давления при метаморфизме пород кристаллического комплекса Юго-Западного Памира // Докл. АН СССР.— 1967.— Т. 177, № 5.— С. 1170—1173.
- Курепин В. А. Термодинамика водосодержащего кордиерита и минеральных равновесий с его участием // Геохимия.— 1979.— № 1.— С. 49—62.
- Курепин В. А. Термодинамика минералов переменного состава и геохимическая термобарометрия.— Киев: Наук. думка, 1981.— 160 с.
- Кицул В. И., Лазебник Ю. Д., Бровкин А. А., Сукнев В. О. Диаграммы для определения железистости кордиеритов // Докл. АН СССР.— 1971.— Т. 200, № 6.— С. 1419—1422.
- Лепезин Г. Г. Значение воды в кордиеритах при природном минералообразовании // Докл. АН СССР.— 1969.— Т. 186, № 3.— С. 663—666.
- Лепезин Г. Г. Метаморфизм фации эпидиотовых амфиболитов на примере Тонгулакского комплекса (Горный Алтай).— М.: Наука, 1972.— 152 с.
- Лепезин Г. Г. Возможности оценки состава флюида кордиеритсодержащих комплексов // Докл. АН СССР.— 1983.— Т. 269, № 5.— С. 1177—1181.
- Лепезин Г. Г., Королюк В. Н. Динамика роста зональных гранатов в дивариантных парагенезисах // Геология и геофизика.— 1984.— № 12.— С. 116—126.
- Лепезин Г. Г., Меленевский В. Н., Осоргин Н. Ю., Юрковский С. А. Определение коэффициентов диффузии воды в кордиеритах // Докл. АН СССР.— 1983.— Т. 268, № 5.— С. 1218—1222.
- Перчук Л. Л., Лаврентьева И. В., Аранович Л. Я., Подлесский К. К. Бiotит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма.— М.: Наука, 1983.— 197 с.
- Сукнев В. С., Кицул В. И., Лазебник Ю. Д., Бровкин А. А. О присутствии и количественной оценке  $CO_2$  в кордиеритах по данным инфракрасной спектроскопии и химического анализа // Докл. АН СССР.— 1971.— Т. 200, № 4.— С. 950—952.
- Armbruster Th., Bloss F. D. Channel  $CO_2$  in cordierites // Nature.— 1980.— Vol. 236, N 7.— P. 140—141.
- Armbruster Th., Bloss F. D. Orientation and effects of channel  $H_2O$  and  $CO_2$  in cordierite // Amer. Miner.— 1982.— Vol. 67, N 3—4.— P. 284—291.
- Armbruster Th., Schreyer W., Hoefs J. Very high  $CO_2$  cordierite from Norwegian Lapland; mineralogy, petrology, and carbon isotopes // Contrib. Miner. Petrol.— 1982.— Vol. 81, N 4.— P. 262—267.
- Boberski C., Mirwald P. W., Schreyer W.  $H_2O$  incorporation in Fe—Mg cordierites // Fortschr. Miner.— 1983.— B. 61, Bh. 4.— S. 29—30.
- Carson D. G., Rossman G. R., Vaughan R. V. Orientation and motion of water molecules in cordierite: A proton nuclear magnetic resonance study // Phys. Chem. Miner.— 1982.— Vol. 8, N 1.— P. 14—19.
- Cohen J. P., Ross F. K., Gibbs G. V. An X-ray and neutron diffraction study of hydrous low cordierite // Amer. Miner.— 1977.— Vol. 62, N 1—2.— P. 67—78.
- Goldman D. S., Rossman G. R., Dollase W. A. Channel constituents in cordierite // Amer. Miner.— 1977.— Vol. 62, N 11—12.— P. 1144—1157.
- Gunter A. E. Water in synthetic cordierites and its significance in the experimental reaction: aluminous-biotite + sillimanite + quartz = iron-cordierite + sanidine + water // Geol. Assoc. Canada Annual Meeting (Abstr.).— 1977.— N 2.— P. 22.
- Hochella M. F., Brown G. E., Ross F. C., Gibbs G. V. High-temperature crystal chemistry of hydrous Mg- and Fe-rich cordierites // Amer. Miner.— 1979.— Vol. 64, N 3—4.— P. 337—352.
- Holdaway M. J. Mutual compatibility relations of the  $Fe^{2+}$ —Mg—Al silicates at 800°C and 3kb // Amer. Journ. Sci.— 1976.— Vol. 276, N 3.— P. 276—308.
- Hörmann P. K., Raith M., Raase P. et al. The granulite complex of Finnish Lapland: petrology and metamorphic conditions in the Ivalojoki—Inarijärvi area // Geol. Survey Finland Bull.— 1980.— Vol. 308.— P. 95.



- Hsu L. C., Burnham C. W. Phase relationships in the system  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{H}_2\text{O}$  at 2,0 kilobars // Geol. Soc. Amer. Bull.—1969.— Vol. 80.— P. 2393—2408.
- Johannes W., Schreyer W. Experimental introduction of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  into Mg-cordierite // Amer. Journ. Sci.—1981.— Vol. 281.— P. 299—317.
- Lepezin G. G., Melenevsky V. N. On the problem of water diffusion in the cordierites // Lithos.—1977.— N 10.— P. 49—57.
- Lepezin G. G., Kuznetsova I. K., Lavrent'ev Yu. G., Chmel'nicova O. S. Optical methods of determination of the water contents in cordierites // Contrib. Miner. Petrol.—1976.— Vol. 58, N 3.— P. 319—329.
- Lonker S. W. The P—T—X relations of the cordierite — garnet — sillimanite equilibrium // Amer. Journ. Sci.—1981.— Vol. 281, N 8.— P. 1056—1090.
- Martignole J., Sisi J. Cordierite — garnet —  $\text{H}_2\text{O}$  equilibrium: A geological thermometer, barometer and water fugacity indicator // Contrib. Miner. Petrol.—1981.— Vol. 77, N 1.— P. 38—46.
- Medenbach O., Maresch W. K., Mirwald P. W., Schreyer W. Variation of refractive index in synthetic Mg-cordierite with  $\text{H}_2\text{O}$  // Amer. Miner.—1980.— Vol. 65, N 3—4.— P. 367—373.
- Mirwald P. W., Maresch W. V., Schreyer W. Der Wassergehalt von Mg-Cordierit zwischen 500 und 800°C sowie 0,5 und 11 kbar // Fortschr. Miner.—1979.— B. 57, Bh. 1.— S. 101—103.
- Newton R. C. An experimental determination of the high-pressure stability limits of magnesian cordierite under wet and dry conditions // Journ. Geol.—1972.— Vol. 80, N 4.— P. 398—420.
- Newton R. C., Wood B. J. Thermodynamics of water in cordierite and some petrologic consequences of cordierite as a hydrous phase // Contrib. Miner. Petrol.—1979.— Vol. 68, N 4.— P. 391—405.
- Richardson S. W. Staurolite stability in part of the system Fe—Al—Si—O—H // Journ. Petrol.—1968.— Vol. 9, N 3.— P. 467—488.
- Schreyer W., Cordillo C. E., Werding G. A new sodian-beryllian cordierite from Soto, Argentina, and the relationship between distortion index, Be content, and state of hydration // Contrib. Miner. Petrol.—1979.— Vol. 70, N 4.— P. 421—429.
- Schreyer W., Yoder H. S. The system Mg-cordierite- $\text{H}_2\text{O}$  and related rocks // N. Jb. Mineral. Abh.—1964.— Bd. 101, H. 3.— S. 271—342.
- Selkregg K. R., Bloss F. D. Cordierites: compositional controls of  $\Delta$ , cell parameters, and optical properties // Amer. Miner.—1980.— Vol. 65, N 5—6.— P. 522—533.
- Stouth J. H. Apparent effects of molecular water on the lattice geometry of cordierite // Amer. Miner.—1975.— Vol. 60, N 3—4.— P. 229—234.
- Weisbrod A. Refinements of the equilibrium conditions of the reactions Fe-cordierite — alumine — quartz — sillimanite ( $\text{H}_2\text{O}$ ) // Carnegie Inst. Wash. Year. Book.—1973a.— Vol. 72.— P. 518—521.
- Weisbrod A. The problem of water in cordierite // Carnegie Inst. Wash. Year. Book.—1973b.— Vol. 72.— P. 521—523.
- Wood B. J.  $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{Mg}^{2+}$  partition between coexisting cordierite and garnet. A discussion of the experimental data // Contrib. Miner. Petrol.—1973.— Vol. 40, N 3.— P. 253—258.
- Zimmermann J. L. Application pétrogénétique de l'étude de la libération de l'eau et du gaz carbonique des cordierites // CR Acad. Sci Paris.—1972.— 275 D.— P. 519—522.
- Zimmermann J. L. Etude par spectrométrie de masse de la composition des fluides dans quelques cordierites du sud de la Norvege // Societe geologique de France: Reunion An. Sci. Terre.— Paris, 1973.— P. 418.
- Zimmermann J. L. La libération de l'eau, du gaz carbonique et des hydrocarbures des cordierites. Cinétiques des mécanismes. Détermination des sides. Intérêt pétrogénétique // Bull. Miner.—1981.— Vol. 104.— P. 325—338.

*А. И. Чепуров,  
Ю. Н. Пальянов, И. И. Федоров*

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА

Проблема генезиса алмаза является одной из наиболее актуальных задач современной геологической науки. Ключевым вопросом в понимании процессов природного алмазообразования является вопрос о физико-химических условиях, в первую очередь данные о составе среды, температуре и давлении кристаллизации. Можно считать общепризнанным то, что алмаз в природе образуется в области его термодинамической ста-



бильности [Соболев Н. В., 1974]. Однако условие термодинамической стабильности алмазной структуры является необходимым, но не достаточным условием ее образования. Так, прямой переход графита в алмаз происходит только при давлении более 120 кбар и температуре не ниже 1700°C [Bundy, 1963]. Введение в реакционную смесь переходных металлов группы железа позволяет получать алмаз при более низком давлении, например в системе Fe—Ni—C при 50 кбар и 1250°C [Kennedy, Kennedy, 1976].

При решении многих вопросов, связанных с генезисом алмазов, особое значение приобретают исследования морфологических особенностей кристаллов, фиксирующих все изменения условий кристаллизации. Морфология кристаллов алмаза широко используется в качестве типоморфного признака при разработке поисковых критериев на алмаз. Однако экспериментальные данные об условиях формирования кристаллов алмаза того или иного морфологического типа ограничены или отсутствуют вовсе, что приводит к трактовке генезиса одних и тех же форм с противоположных позиций.

Развитие техники высокого давления в последние десятилетия позволило проводить исследование кристаллизации алмаза в лабораторных условиях и подойти к расшифровке многих вопросов его происхождения в природе. За рубежом на аппаратах «бэлт» в системе металл — углерод были выращены кристаллы алмаза ювелирного качества весом до 1 карата и более [Strong, Chrenko, 1971; Wentorf, 1971; Kanda et al., 1980]. Крупные успехи в синтезе и изучении процессов кристаллизации алмаза достигнуты в СССР (ИСМ АН УССР, ИФВД, ВНИИСИМС и др.). Таким образом, экспериментальное исследование кристаллизации алмаза в металл-углеродных системах открывает принципиальную возможность моделирования ряда особенностей процесса природного алмазообразования.

**Методика экспериментальных исследований.** Изучение кристаллизации алмаза проводили на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезной куб» [Ран, Малиновский, 1975] по методике, изложенной ранее [Чепуров, Пальянов, 1981; Чепуров и др., 1982а, б; Федоров и др., 1982]. Многопуансонные аппараты высокого давления [Kawai, Endo, 1970] обеспечивают ввод нескольких термопар и за счет многоосевого сжатия ячейки позволяют снизить градиент давления в ней, уменьшить деформацию нагревательного элемента и термопар. Кроме того, за счет изометричной формы и значительных размеров рабочей ячейки снижается температурный градиент в образце. Программное управление температурой трубчатого нагревателя рабочей ячейки [Чепуров и др., 1983] позволило проводить длительные эксперименты и задавать необходимые режимы нагрева и охлаждения образцов. Изучение распределения температуры в рабочей ячейке из талька свидетельствует о существовании малоградиентной зоны в центре ячейки [Борздов, Попков, 1983]. Для определения температуры фазовых переходов в твердофазовой ячейке многопуансонного аппарата применяли метод дифференциально-термического анализа [Сонин, Сокол, 1983].

Продукты опытов изучали методами оптической микроскопии (МБС-9, МБИ-15, МИН-8) в проходящем и отраженном свете, электронной микроскопии с помощью сканирующего микроскопа JSM-35 и рентгенографии на аппарате УРС-60 в камере фирмы Гондольфи. Химический состав фаз, образующихся при высоких  $P$ — $T$ -параметрах, определяли на рентгеновском микроанализаторе JXA-5А.

Необходимо отметить особенности моделирования процесса кристаллизации алмаза: малый объем реакционной ампулы, термический градиент, сложности контроля и стабилизации  $P$ — $T$ -параметров [Чепуров и др., 1982б]. Поскольку с этими особенностями связан размер получаемых кристаллов, то исследователи имеют дело, как правило, с кристаллами размером не более 1—2 мм, а чаще их размер составляет доли миллиметра. Кроме того, при интерпретации экспериментальных результатов следует учитывать несоответствие составов и объемов модельных и природных сис-



тем, длительности кристаллизации в эксперименте и в природном процессе.

**Особенности синтеза алмаза при высоких  $P$  —  $T$ -параметрах.** В настоящее время основным методом получения алмазов является их синтез из углеродных материалов при высоких давлениях в расплавах металлов-катализаторов, к которым относят  $d$ -элементы (Fe, Ni, Cr, Mn и др.). Полагают [Фарафонов, Калашников, 1976], что механизм действия металлов-катализаторов заключается в проникновении металла в межслоевое пространство структуры графита и гофрировке гексагональных углеродных колец, что значительно снижает энергию активации перехода в алмаз. Структуры углеродных материалов весьма разнообразны и включают: алмаз, графит и углеграфитовые материалы, стеклоуглерод, шунгит, карбин, металлический углерод и др. Из них области термодинамической стабильности имеют только гексагональный графит, кубический алмаз и металлический углерод [Курдюмов, Пилянкевич, 1979; Федосеев, Варнин, 1979]. Все остальные модификации являются метастабильными и образуются как промежуточные или обусловлены влиянием примесей. Рассмотрение данных по синтезу алмаза из различных углеродсодержащих веществ показало, что из всех экспериментально изученных к настоящему времени соединений углерода образование алмаза происходит через их промежуточную графитацию. Вначале образуется неупорядоченный углерод, затем структура его совершенствуется и после формирования графитовой структуры с достаточной степенью трехмерной упорядоченности из нее образуется алмаз. Для появления алмазной фазы, кроме  $P$ — $T$ -параметров, обеспечивающих ее термодинамическую стабильность, необходимы условия для графитации углеродсодержащих соединений. Способность их к графитации в значительной степени определяет возможность образования алмаза. С этих позиций интересно изучить поведение при высоких  $P$ — $T$ -параметрах монофторида углерода, в котором все атомы углерода ковалентно связаны с атомами фтора в направлении оси  $c$ , что предполагает для атомов углерода электронную гибридизацию алмазного типа  $sp^3$ . Нами изучены превращения галоген-углеродных соединений состава  $CF_{1,2}$ ;  $C_4F_{2,38}Cl_{0,46}$ ;  $C_4F_{1,72} \cdot 0,3(CN_3)_2CO$  и их смесей с Mg или сплавом  $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$  при давлении до 60 кбар и температуре до  $1400^\circ C$ . В опытах вначале выделялся деструктурированный графит, даже если  $P$ — $T$ -параметры отвечали области термодинамической стабильности алмаза. Синтез алмаза происходил только после дальнейшего термического упорядочения графитовой структуры.

Обычно синтез алмаза из графита проводят в присутствии металлического катализатора-растворителя состава  $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$  [Безруков и др., 1976]. Установлено, что в этой системе граница синтеза алмаза проходит на  $50$ — $100^\circ$  выше линии плавления эвтектического сплава Mn—Ni [Федоров и др., 1982]. Выделена  $P$ — $T$ -область, в которой металл плавится, но алмаз не образуется, хотя является термодинамически стабильным. Добавление в шихту легкоплавких металлов не снижает параметров синтеза, хотя температура плавления шихты при этом уменьшается. Установленная температурная граница синтеза алмаза отвечает, по-видимому,  $P$ — $T$ -условиям, ниже которых Mn и Ni не катализируют превращение графита в алмаз. Для других систем она может иметь иные  $P$ — $T$ -координаты, однако само ее существование следует учитывать при анализе условий природного алмазообразования.

Синтез алмаза в присутствии расплавов металлов включает три основные стадии: растворение графита в металлическом расплаве, перенос углерода в зону кристаллизации и осаждение его в виде алмаза. Скорость роста кристалла алмаза из графита при высоком давлении в присутствии металлического расплава лимитируется диффузией углерода через пленку расплава, которая облегает кристалл алмаза и отделяет его от графита [Strong, Hanneman, 1967; Андреев и др., 1985]. Учитывая высокую теплопроводность расплава и алмаза, можно считать температуры на разных поверхностях пленки, т. е. в зонах растворения графита и роста алмаза,



одинаковыми, а скорость роста алмаза описать уравнением диффузии

$$\frac{dm}{d\tau} = D \frac{\Delta C}{l} S, \quad (1)$$

где  $dm/d\tau$  — скорость изменения массы кристалла, г/с;  $D$  — коэффициент диффузии углерода в расплаве,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $l$  — толщина пленки расплава, см;  $\Delta C$  — разность концентраций углерода в расплаве вблизи поверхностей растворения графита и роста алмаза,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $S$  — нормальная к направлению потока составляющая площади поверхности, через которую происходит диффузия,  $\text{см}^2$ .

Принимая  $\Delta C$  равной разности растворимостей графита и алмаза, а  $S$  — площади растущих граней кристалла, уравнение (1) можно представить в виде

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{MDS \cdot \Delta N}{lV}. \quad (2)$$

Здесь  $M$  — масса грамм-атома углерода;  $\Delta N = N^r - N^a$  — разность растворимостей графита и алмаза в мольных долях;  $V$  — мольный объем металлического расплава, насыщенного углеродом,  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

Учитывая [Бокий и др., 1977], что толщина металлической пленки прямо пропорциональна радиусу сферы  $r$ , равновеликой объему кристалла, и подставляя в уравнение (2) величины  $l$  и  $S$ , выраженные через массу кристалла, получаем уравнение

$$\frac{dm}{d\tau} = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{-1/3} \cdot K_1^{-1} \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot M \cdot \left( \frac{m}{\rho} \right)^{1/3} \cdot \frac{D \cdot \Delta N}{V}, \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность алмаза,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $K_1, K_2$  — коэффициенты пропорциональности в выражениях  $l = K_1 r = K_1 \left( \frac{3m}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$ ,  $S_0 = K_2 \left( \frac{m}{\rho} \right)^{2/3}$ ;  $K_3$  — отношение площади растущих граней ( $S$ ) к общей поверхности кристалла ( $S_0$ ).

После интегрирования и последующего дифференцирования уравнения (3) получаем

$$j = \frac{dm}{d\tau} \cdot \frac{1}{S} = 1,6 \left( \frac{M\rho}{K_1 K_2 K_3} \right)^{1/2} \left( \frac{D \cdot \Delta N}{V} \right)^{1/2} \tau^{-1/2}, \quad (4)$$

где  $j$  — скорость привноса углерода на единицу поверхности кристалла.

Определив значения коэффициентов, которые зависят (соответственно):  $K_1$  от плотности исходного графита [Бокий и др., 1977],  $K_2$  от габитуры растущего кристалла, а  $K_3$  близок  $2/3$  (Там же), и подставляя в уравнение (4) численные значения величин  $M = 12$  г,  $\rho = 3,52$   $\text{г}/\text{см}^3$ ,  $K_1 = 0,14$ ,  $K_2 = 5,7$ ,  $K_3 = 2/3$ , получаем

$$j = 14 \left( \frac{D \cdot \Delta N}{V} \right)^{1/2} \cdot \tau^{-1/2}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что зависимость скорости привноса углерода от  $P - T$ -условий определяется в основном изменением величины выражения  $D \cdot \Delta N / V$ . Нами рассчитаны значения этого выражения при различных температурах и давлениях для системы Ni—C в интервале 1400—2000°C и 50—70 кбар, а для системы  $\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$ —C — в интервале 1200—1600°C, 48—60 кбар [Федоров и др., 1983; Федоров, Чепуров, 1984]. Проведенные расчеты позволили построить линии равных скоростей массопереноса углерода ( $D \cdot \Delta N / V = \text{const}$ ) из графита в алмаз (рис. 1). На изолиниях присутствуют минимумы, соответствующие температурам, при которых наблюдается максимальная скорость роста кристаллов алмаза (при заданном давлении). Они обусловлены действием двух противоположных тенденций: ростом коэффициента диффузии с повышением температуры и уменьшением при этом величины  $\Delta N$ , которая равна нулю на линии равновесия графит — алмаз.

Сопоставление полученных данных с результатами экспериментального исследования позволило выяснить влияние скорости привноса угле-



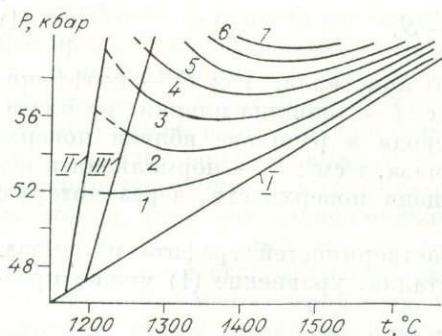


Рис. 1. Изолинии скоростей массопереноса углерода из графита в алмаз в системе  $Mn_{0,6}Ni_{0,4}-C$ .

I — равновесие графит — алмаз [Kennedy, Kennedy, 1976]; II — плавление  $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$ ; III — граница синтеза алмаза [Федоров и др., 1982].

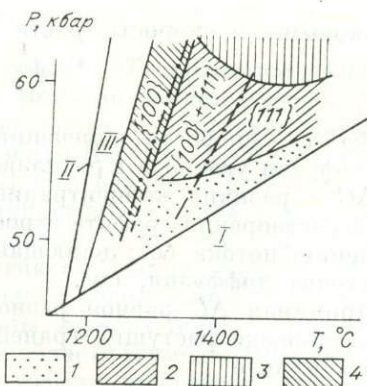


Рис. 2. Области синтеза в системе  $Mn_{0,6}Ni_{0,4}-C$  плоскогранных (I), скелетных (II), агрегативных (III) и насыщенных включениями черных кристаллов алмаза (IV).

I — равновесие графит — алмаз; II — плавление  $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$ ; III — граница синтеза алмаза.

рода на особенности кристаллизации алмаза. Установлено, что расположение граничных кривых (рис. 2), разделяющих области образования плоскогранных, скелетных (см. Приложение, фото 1) и агрегативных (см. Приложение, фото 2) кристаллов, соответствует изолиниям скоростей массопереноса углерода (см. рис. 1). Это позволяет предположить, что качество кристаллов алмаза кубооктаэдрического и октаэдрического габитусов при синтезе из графита определяется главным образом величиной привноса углерода, которая зависит, в свою очередь, от температуры и давления. Следовательно, синтез совершенных кристаллов алмаза возможен лишь при строго заданных  $P - T$ -параметрах в узкой области. Насыщенные включениями металла черные кубические кристаллы синтезируются при наиболее низких температурах в случае как высоких, так и малых скоростей массопереноса. Причина их образования может заключаться в резком падении скорости поверхностных процессов при переходе в область синтеза кубических кристаллов или в совместной кристаллизации алмаза и Ni, Mn-фазы, имеющих близкие параметры элементарных ячеек.

Представляет интерес проанализировать сходство и различие свойств алмазов, полученных методом синтеза из графита и природных. Такое сравнение проводилось и ранее, но единого мнения о сходстве природных и синтетических алмазов в литературе нет [Безруков и др., 1967; Лапцкая, Геншафт, 1970; Robinson, 1978; Бартошинский, 1966; Варшавский, Буланова, 1974; Безруков и др., 1976].

Природные кристаллы алмаза I—V разновидностей [Орлов, 1984] и алмазы, полученные методом синтеза, внешне резко различаются, хотя некоторые габитусные типы и геометрические особенности рельефа граней являются общими, что обусловлено, естественно, кристаллической структурой. Известно, что габитус кристаллов алмаза в значительной степени зависит от температуры синтеза при заданном давлении [Bovenkerk et al., 1959; Giardini, Tydings, 1962; Безруков и др., 1976]. В относительно низкотемпературной области  $P - T$ -параметров при синтезе из графита образуются кубические кристаллы. По мере повышения температуры при том же давлении габитус кристаллов алмаза постепенно меняется до октаэдрического. При этом принципиальные морфологические отличия характеристик природных и синтетических алмазов заключаются в следующем.

Основные габитусные типы кристаллов алмаза, полученных методом синтеза, относятся к ряду куб — октаэдр. Природные алмазы гораздо раз-



нообразнее, при этом наибольшее распространение имеют многогранники ряда октаэдр—ромбододекаэдр. Кристаллы природного алмаза характеризуются существенно бóльшим набором простых форм по сравнению с синтетическим. Наиболее распространенными гранями природного алмаза являются {111}, {110}, {100}, {112}, {223}, {133}, {122}, {233} [Ферсман, 1955]. Гониометрические исследования микрокристаллов природного алмаза показали, что для них кроме вышеназванных характерны серии тригонтриоктаэдров, тетрагонтриоктаэдров, гексоктаэдров и тетрагексаэдров [Жихарева, 1979; Квасница, 1985]. По данным гониометрического изучения синтетического алмаза [Шеманин, 1966], в огранке кристаллов принимают участие габитусные грани {111}, {100} и второстепенные {110}, {311}, редко {221}, причем габитус кристаллов определяется главным образом относительным развитием граней {100} и {111}.

Чрезвычайно характерными признаками синтетических алмазов являются скелетное строение кристаллов и микрорельеф (дендритная структура, спирали роста и т. д.) граней, заметно отличающий их от природных алмазов [Бовенкерк, 1963]. Природным алмазам более свойственны тригональные или дитригональные слои и антискелетное строение граней {111}. Известно, что для природных кристаллов алмаза скелетный рост — довольно редкое явление.

Один из важных признаков, свидетельствующий об условиях кристаллизации, — двойникование. Следует отметить, что среди синтетических алмазов двойники распространены шире, чем среди природных, и представлены морфологически более разнообразно, в том числе установлены типы сложных двойников, не встреченных среди природных алмазов. Двойникование алмаза осуществляется по плоскостям {111}, при этом образуются двойники роста четырех типов: срастания, прорастания, циклические и полисинтетические. В соответствии с известным морфологическим рядом куб — октаэдр нами установлен непрерывный ряд двойников срастания синтетического алмаза: от двойников, образованных индивидами кубического габитуса, до двойников срастания октаэдров [Чепуров и др., 1981; Чепуров, Пальянов, 1981]. Экспериментально обоснован механизм образования двойников прорастания [Пальянов и др., 1983], связанный с трансформацией двойников срастания при выдвигании граней индивидов двойника в результате отклонения от равенства в скоростях роста (см. Приложение, фото 3). Возможно также образование двойников прорастания из единичных кристаллов кубического габитуса при наличии микродвойников. В результате проведенных электронно-микроскопических и оптических исследований циклических двойников синтетического алмаза [Пальянов и др., 1982] установлен их непрерывный морфологический ряд (см. Приложение, фото 4). Интересно, что механизм образования циклических двойников алмаза заключается в последовательном возникновении новых зародышей в двойниковом положении на грани кристалла или двойника. Получены также новые типы циклических двойников алмаза: спиральные циклические двойники, сложные циклические двойники с несколькими циклическими осями (см. Приложение, фото 5).

Наряду с двойниками, нарушающими структурное совершенство синтетического алмаза, в нем содержатся и другие макродефекты, в частности включения металла-катализатора. Закономерное пространственное расположение включений в кристаллах является очень характерной особенностью синтетических алмазов. Такие скопления включений металла были названы «нитевидными» включениями [Безруков и др., 1976]. Природные кристаллы не содержат «нитевидных» включений металла, но в отличие от синтетических имеют большой ряд минеральных включений: гранаты, пироксены, оливин, хромит, шпинель, сульфиды и др. [Соболев Н. В., 1974; Harris, Gurney, 1979]. Присутствие включений металла-катализатора определяет различие природных и синтетических алмазов по механическим, оптическим, магнитным и другим физическим свойствам.

По физическим свойствам почти все синтетические алмазы относятся к типу 1b с высоким содержанием парамагнитного азота в форме одиноч-



**Некоторые свойства кристаллов природного алмаза и полученного синтезом из графита**

Свойство, характеристика	Синтетический алмаз	Природный алмаз	Литература
Вес кристаллов	Не более 0,01 карата	Менее карата — десятки карат и более	
Микротвердость	9600 кг/мм <sup>2</sup>	11 500 кг/мм <sup>2</sup>	Бокий и др., 1978
Прочность при нагреве	Резко снижается выше 950 К	Постепенно снижается выше 950 К	Воронин и др., 1984
Теплопроводность	800—1100 Вт/(м·К) и ниже	До 2000 Вт/(м·К)	Оситинская, 1980
Удельная магнитная восприимчивость	До $2 \cdot 10^{-6}$ м <sup>3</sup> /кг	Менее $0,6 \cdot 10^{-8}$ м <sup>3</sup> /кг	Федосеев и др., 1981
Граница поглощения в УФ	300 нм	225 нм	
Максимумы полос поглощения в ИК	1100, 1135, 1345 см <sup>-1</sup>	1129, 1250—1345 см <sup>-1</sup>	Там же
Окраска	Обычно желтого и зеленого цвета	Часто бесцветные; разные цвета и оттенки	Орлов, 1984
Фотолуминесценция	Не люминесцирует	Сине-голубая, желто-зеленая и др.	Там же
Содержание включений металла	До нескольких мас. %	Редко	Безруков и др., 1976; Орлов, 1984
Форма вхождения азота в структуру алмаза	Одиночные замещающие атомы (С-центры)	Ассоциации атомов	Соболев Е. В., 1984

ных замещающих атомов (С-центры). Такие алмазы редки в природе, и большинство природных содержит азот в непарамагнитной форме (тип 1а), т. е. природные алмазы отличаются от синтетических формой вхождения атомов азота в алмазную структуру [Соболев Е. В., 1984]. Механические свойства кристаллов синтетического алмаза зависят от степени совершенства кристаллической решетки и количества примесей. В таблице приведены некоторые свойства синтетического и природного алмазов. Так, прочность синтетических алмазов с увеличением содержания включений металла-катализатора падает в несколько раз [Шульженко, 1969] и резко снижается при нагреве их выше 950 К [Воронин и др., 1984]. Двупреломление характерно для подавляющего большинства кристаллов синтетического алмаза. Детальное изучение двупреломления внутренних зон природных алмазов свидетельствует о неоднократном и существенном изменении облика их в процессе роста [Варшавский, 1968], что не характерно для синтетических алмазов. Синтетические и природные алмазы также существенно различаются по спектрам поглощения в УФ, видимой и ИК области.

Таким образом, среди кристаллов природных алмазов I—V разновидности, по Ю. Л. Орлову [1984], характерных для кимберлитовых трубок, не встречаются кристаллы, аналоги которых могли бы быть получены методом синтеза из графита в присутствии металла-катализатора.

Проблематичным представляется вопрос об образовании природных алмазов размером до 0,5 мм, выделяемых в группу мелких алмазов [Квасница, 1985]. Они обладают рядом свойств, сближающих их с алмазами, которые синтезируют из графита. Исключая недостоверные находки (заражение проб синтетическими алмазами), есть основания предполагать, что по крайней мере часть микрокристаллов природного алмаза возникла на этапе превращения углеродсодержащих пород в алмазоносные по механизму синтеза. Несомненно, что алмазы метеоритов и импактитов образовывались по механизму синтеза в присутствии переходных металлов [Wentorf, Bovenkerk, 1961] или путем прямого перехода графита в алмаз [Bundy, 1963].



К статье А. И. Чепурова, Ю. Н. Пальянова, И. И. Федорова  
«ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА»

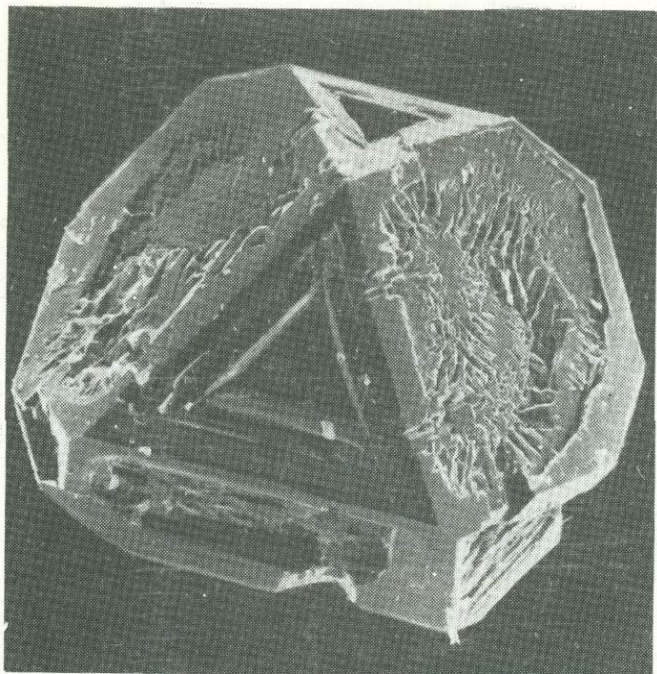


Фото 1. Скелетный кристалл синтетического алмаза кубо-октаэдрического габитуса. Ув. 96.

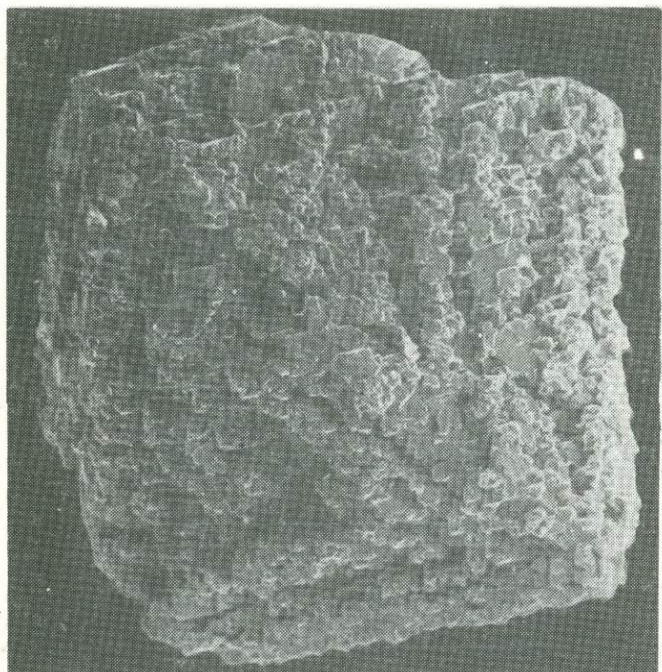


Фото 2. Агрегативный кристалл синтетического алмаза октаэдрического габитуса. Ув. 60.



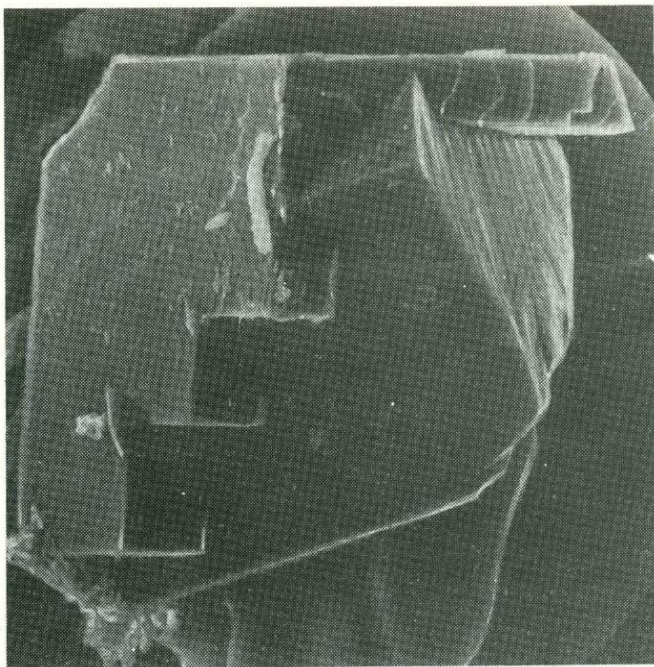
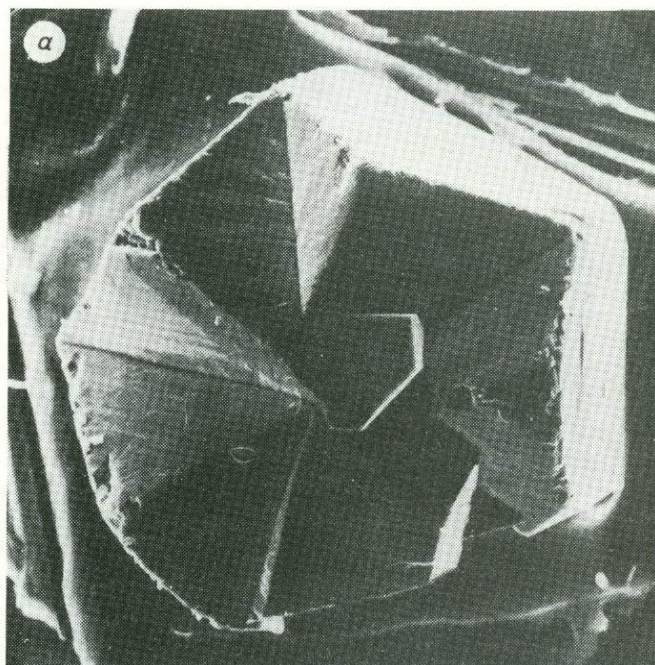


Фото 3. Рентгенограммы кристалла забайкальского берилла.  
а, б — срез по  $(11\bar{2}0)$ , отражение  $0002$  (а),  $10\bar{1}0$  (б); в — срез по  $(0001)$ , отражение  $1010$ . Ув. 8.

Н а ч а л о ф о т о 4.



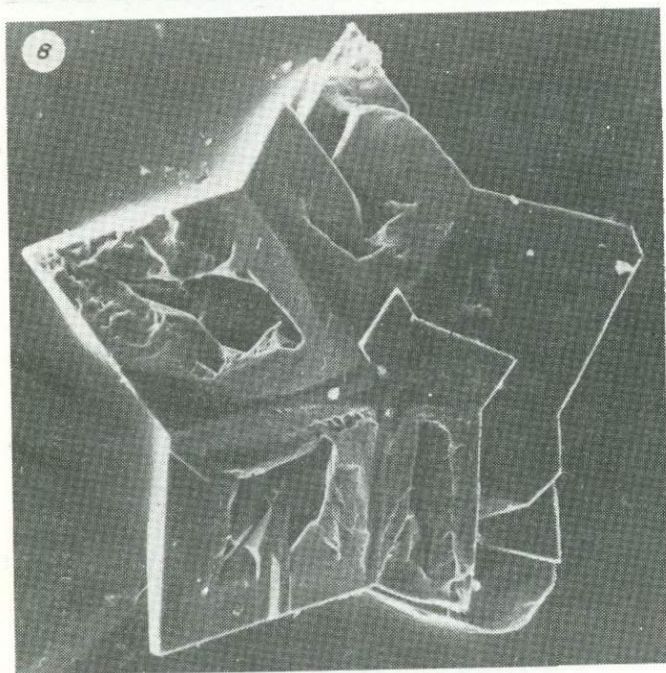
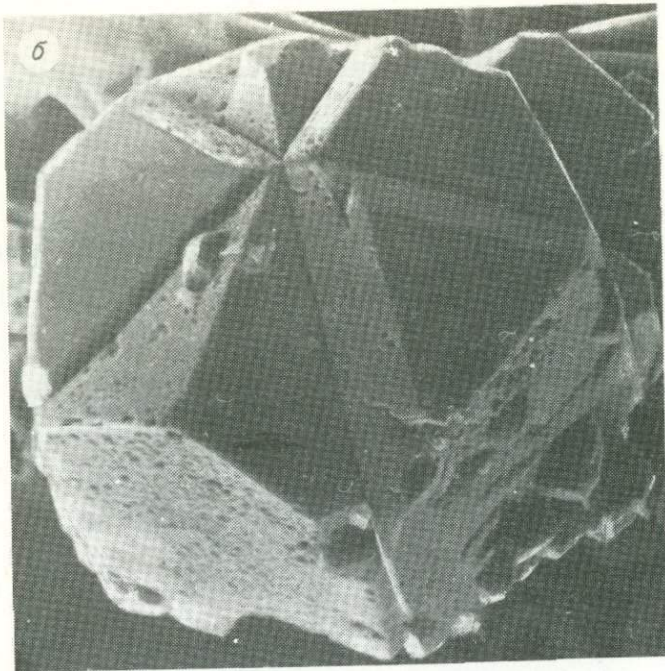


Фото 4. Циклические двойники синтетического алмаза, образованные индивидами: *а* — кубического (ув. 260), *б* — кубооктаэдрического (ув. 220), *в* — октаэдрического габитуса (ув. 220).



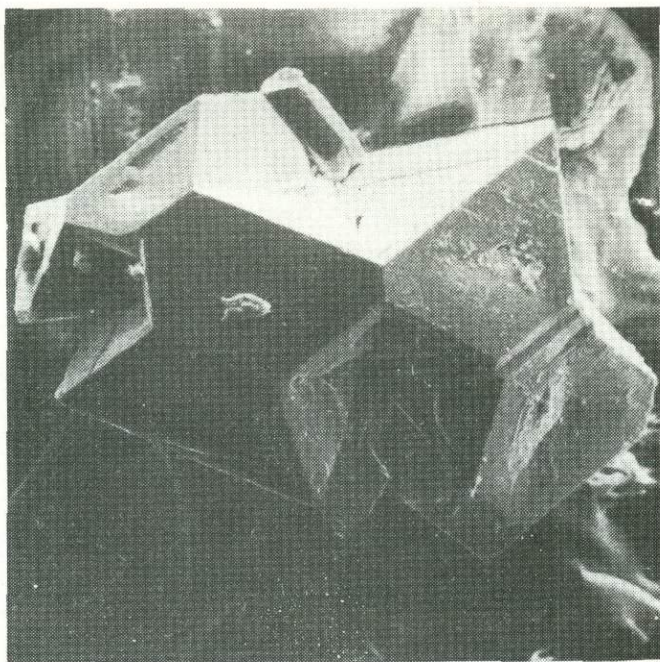


Фото 5. Сложный двойник синтетического алмаза с тремя циклическими осями. Ув. 180.

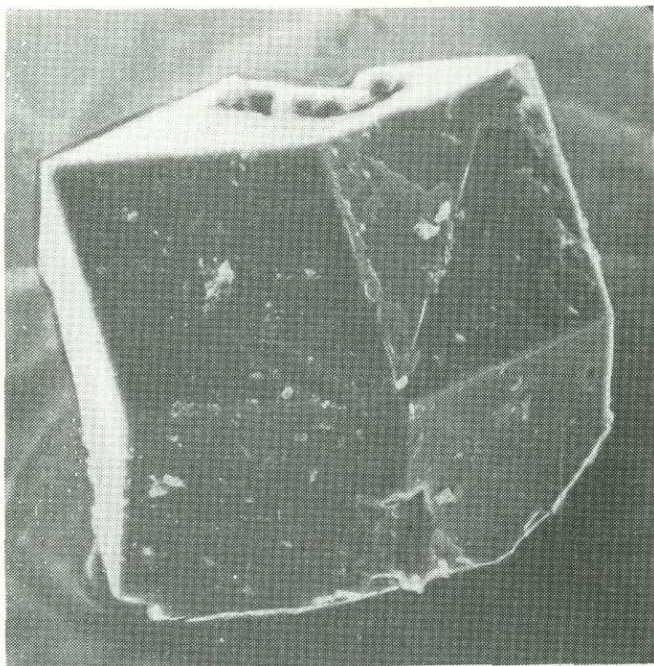
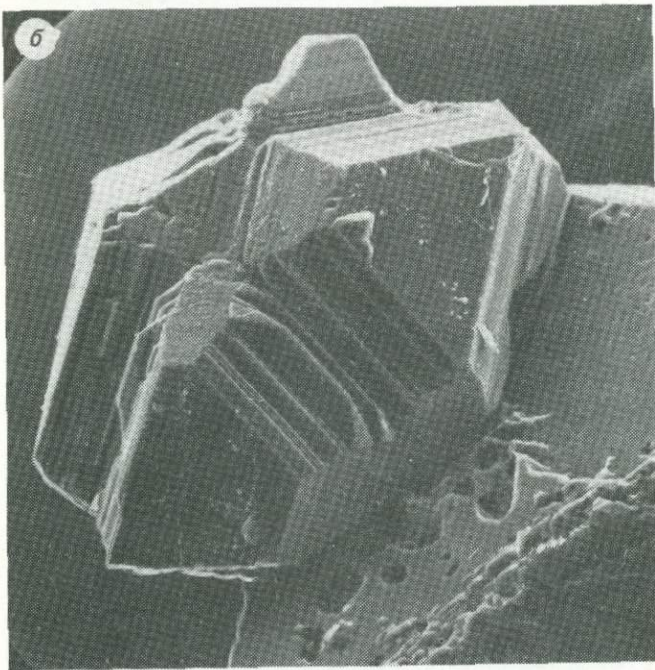
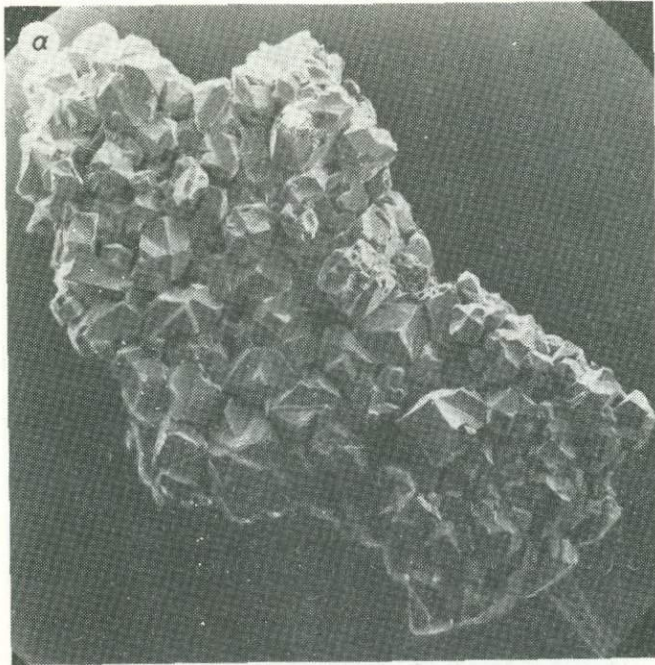


Фото 6. Кристалл синтетического алмаза ромбододекаэдрического габитуса. Ув. 480.





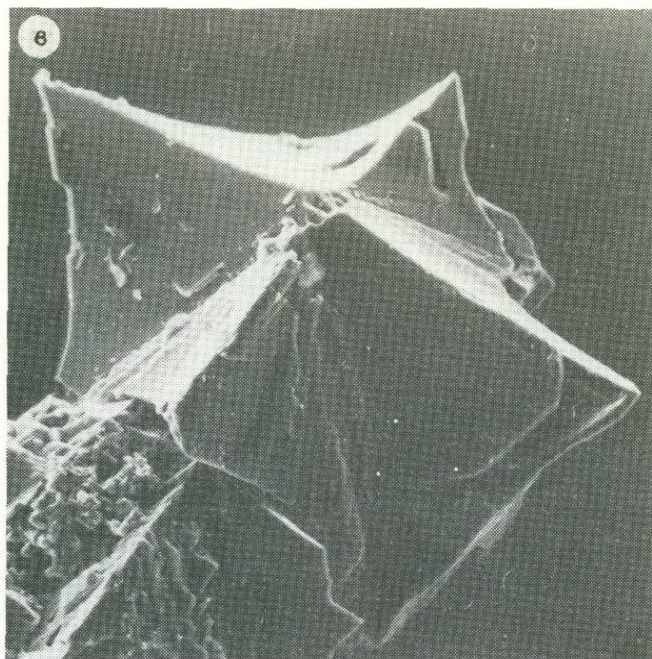
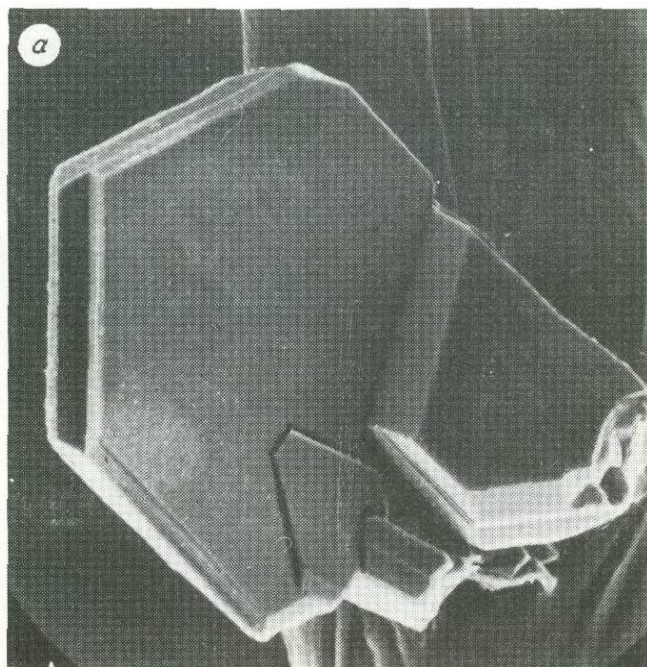


Фото 7. Антискелетные кристаллы синтетического алмаза. а — друза антискелетных кристаллов (ув. 54); б — антискелетный кристалл с дитригональными пирамидами выклинивания граней {111} (ув. 220); в — антискелетный кристалл, внешне подобный двойнику прорастания двух тетраэдров (ув. 240).

Начало фото 8.



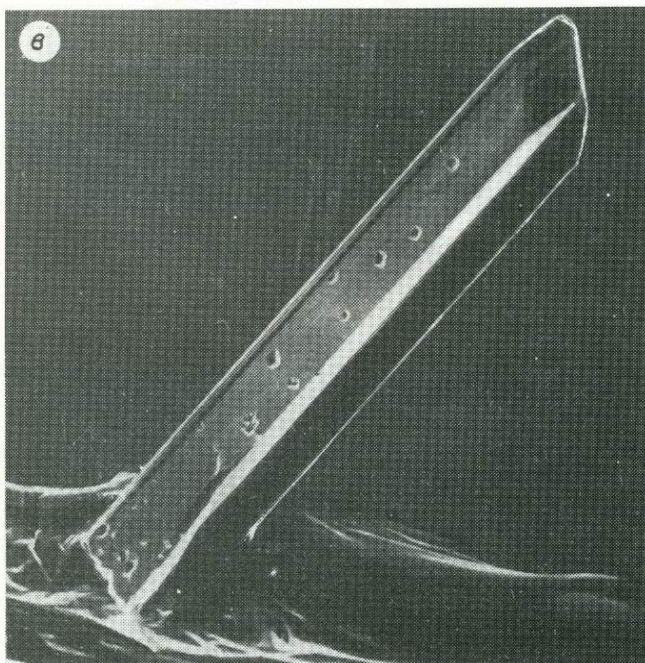
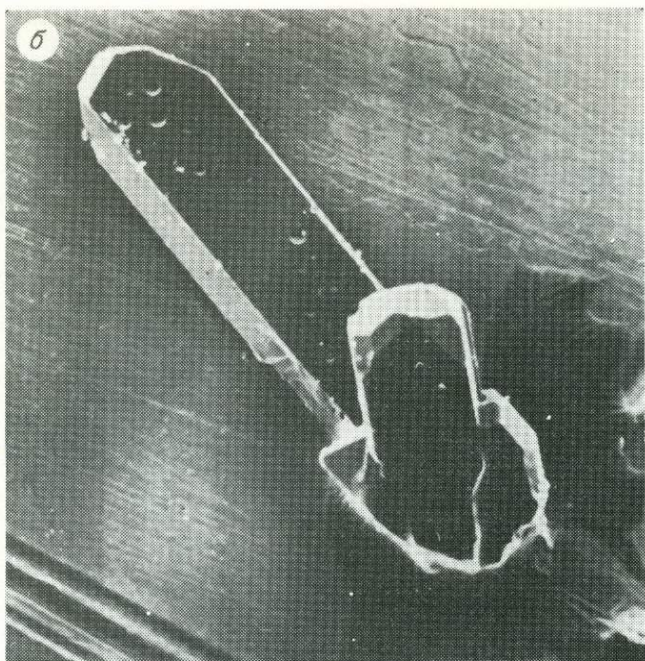


Фото 8. Игольчатые и пластинчатые алмазы.  
а — сросток пластинчатых двойников (ув. 300); б — столбчатые кристаллы (ув. 130); в — игольчатый двойник (ув. 86).



К статье А. Я. Родионова, В. П. Солнцева, Н. С. Вейс

«КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА  
ОКРАШЕННЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ  
ТАЗОТРАНСПОРТНОГО БЕРИЛЛА»

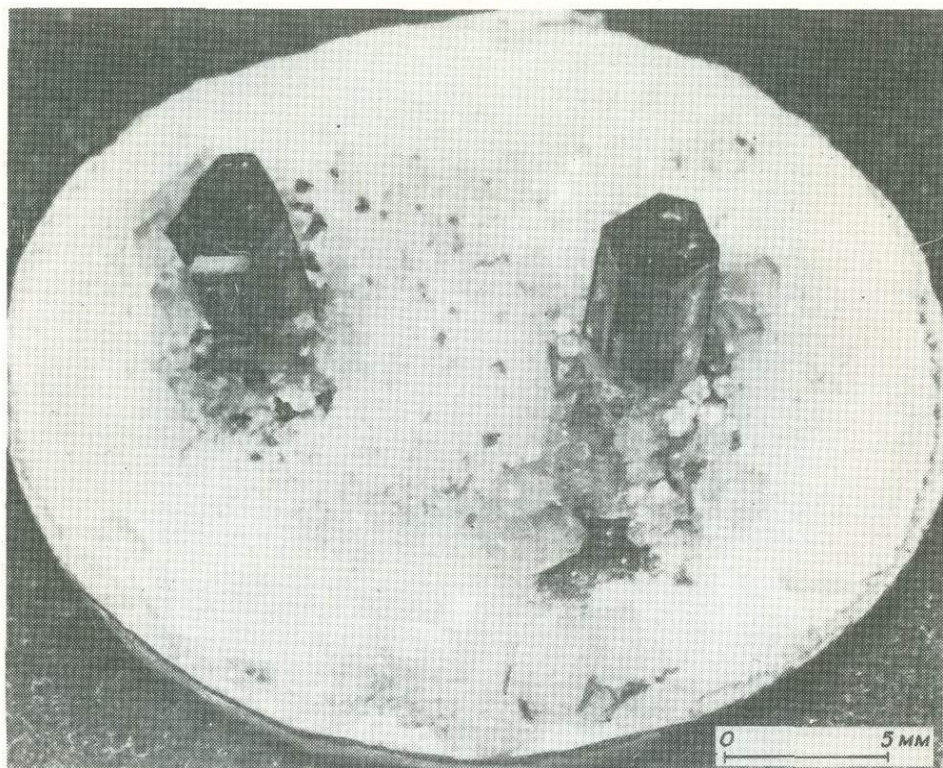


Фото 1. Рост кристаллов изумруда на затравке в области устойчивости берилл-фенакитовой ассоциации.

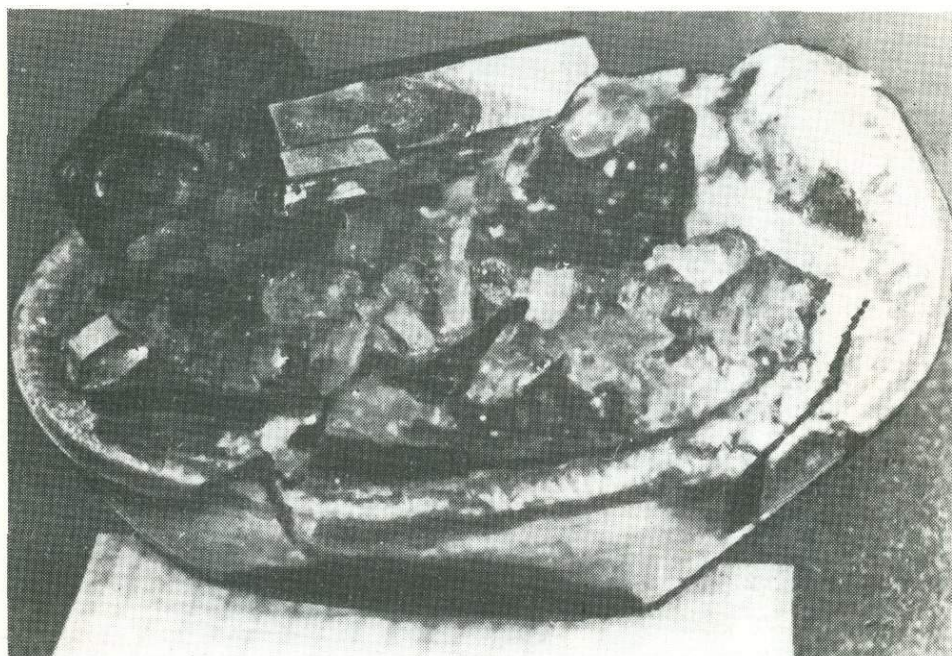
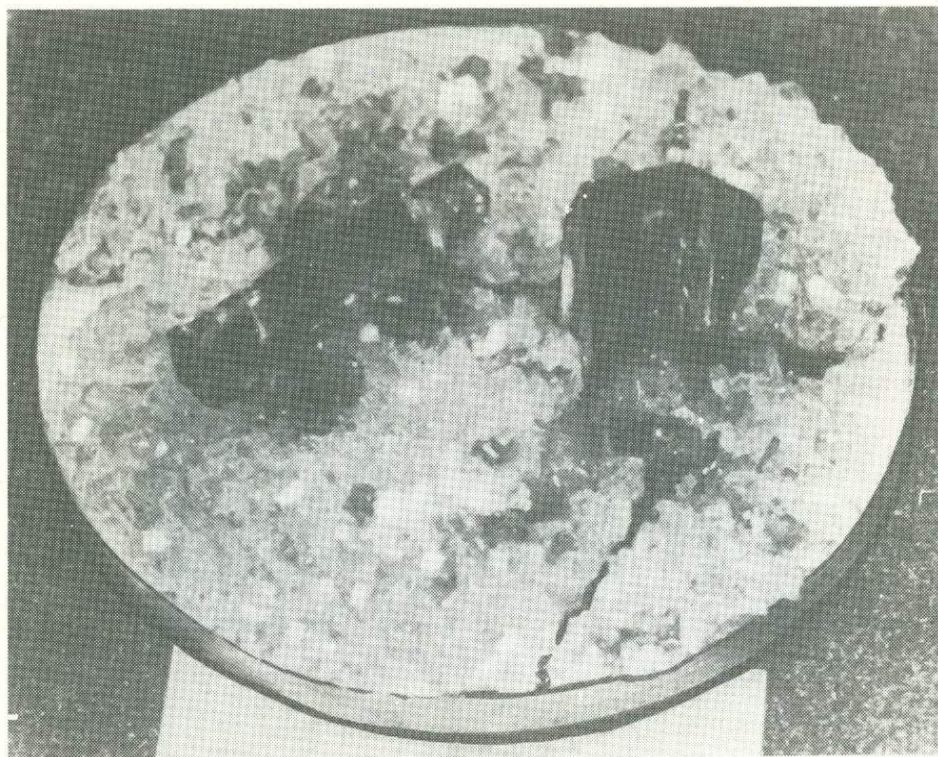
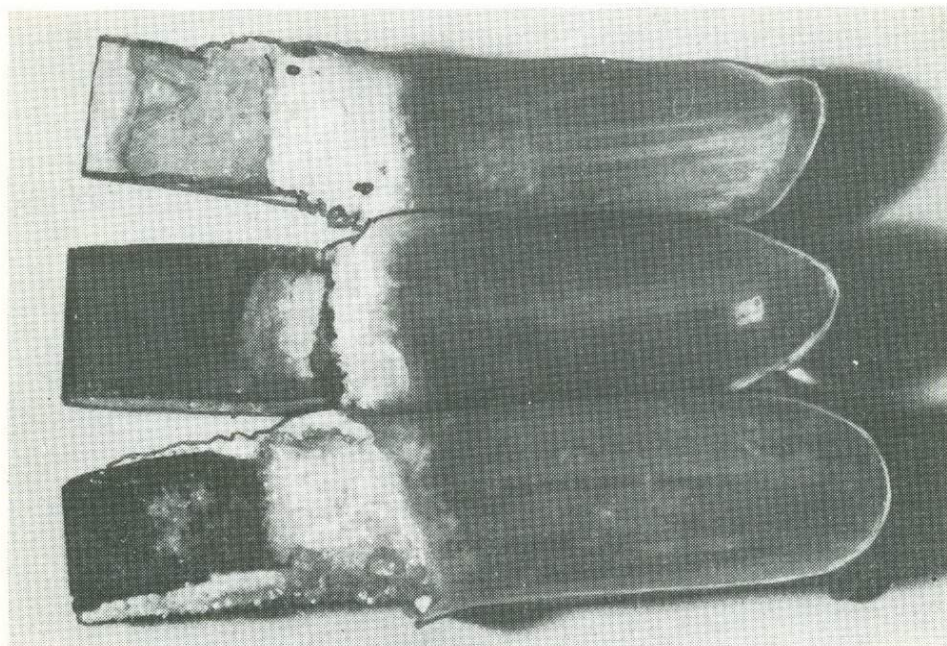


Фото 2. Рост кристаллов изумруда на затравке в области устойчивости берилл-хризоберилловой ассоциации (темная мелкокристаллическая подложка — хризобериллы).





*Фото 3.* Рост кристаллов изумруда на затравке в области устойчивости берилл-хризоберилл-фенакитовой ассоциации (темная мелкокристаллическая подложка — хризоберилл, удлиненные светлые кристаллы — фенакит, светлые кристаллы уплощенного габитуса — изумруд).



*Фото 4.* Затравки берилла с наростшим слоем газотранспортного берилла, окрашенного ионами кобальта, никеля, марганца (снизу вверх). Рост в области монофазной кристаллизации берилла.





Фото 5. Замещение кристаллов берилла муллитом в области устойчивости хризоберилл-муллитовой ассоциации.

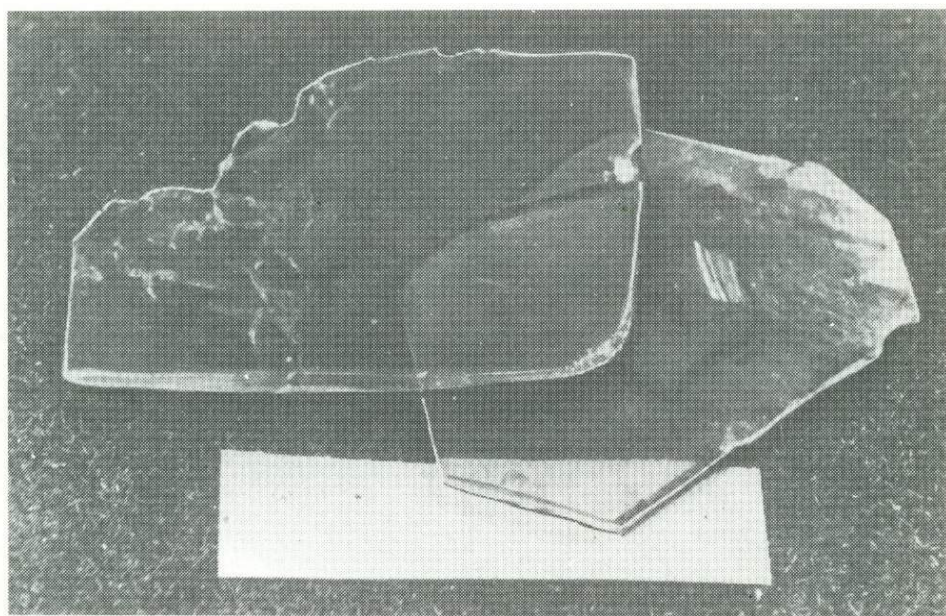


Фото 6. Пластины газотранспортного берилла, выращенные на затравках флюсового берилла, ориентированные параллельно граням  $\{0001\}$  (слева) и  $\{10\bar{1}0\}$  (справа).





Фото 7. Монофазная кристаллизация изумруда в ампуле из кварцевого стекла.

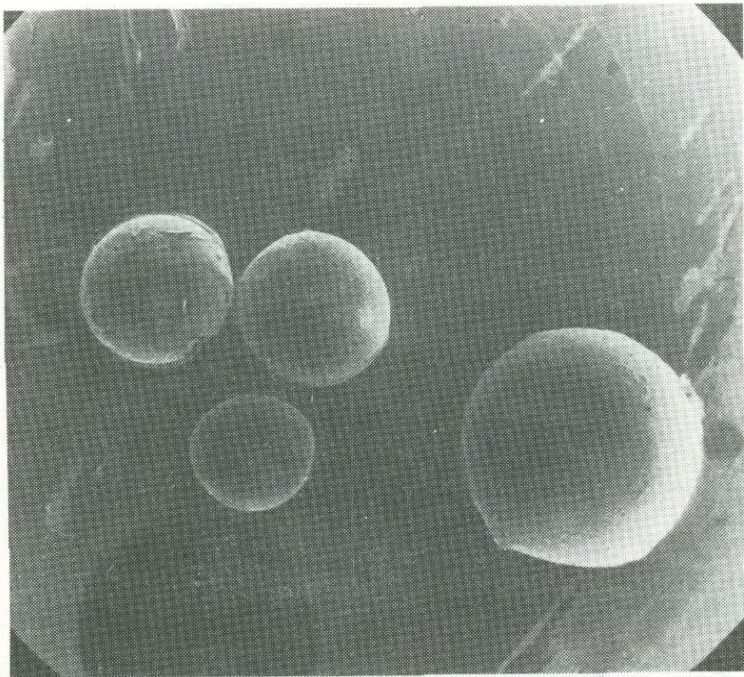
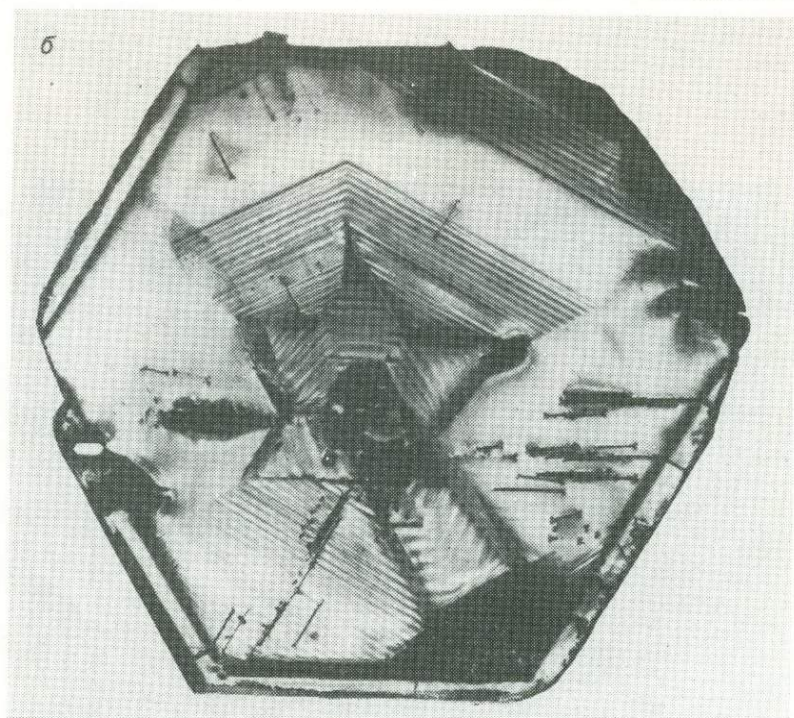
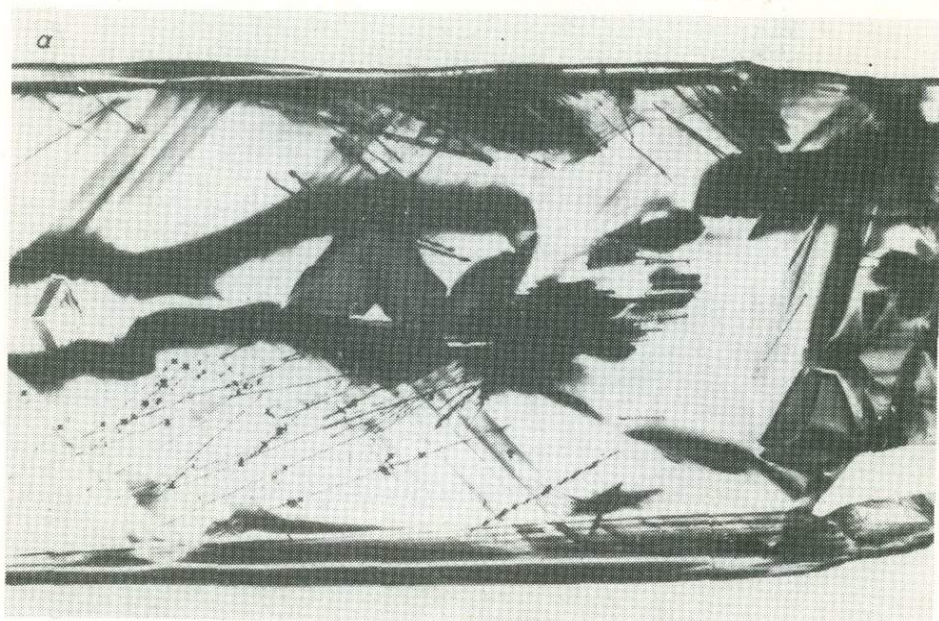


Фото 8. Сферолиты галоидно-силикатного стекла из зоны кристаллизации берилла.



К статье А. С. Лебедева, Г. М. Рылова  
«МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БЕРИЛЛОВ  
РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА»

Начало фото 1.





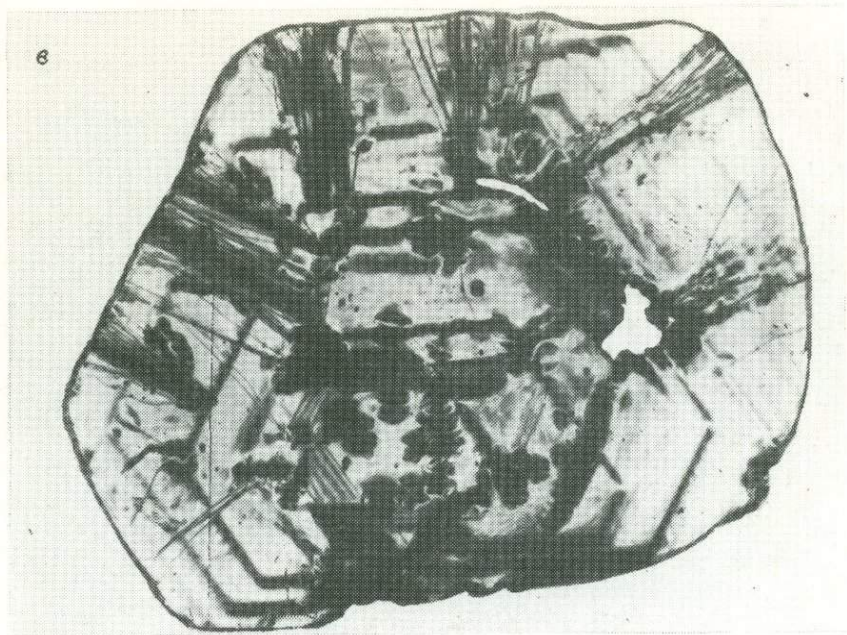


Фото 1. Рентгенопограммы берилла Украины.

$a$  — срез по  $(1120)$ , отражение  $10\bar{1}0$ ; ув. 5.  $b$  — срез по  $(0001)$  того же кристалла, отражение  $10\bar{1}0$ ; ув. 6.  $c$  — срез по  $(0001)$  кристалла с развитой пирамидой  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , отражение  $10\bar{1}0$ ; ув. 4, 5.

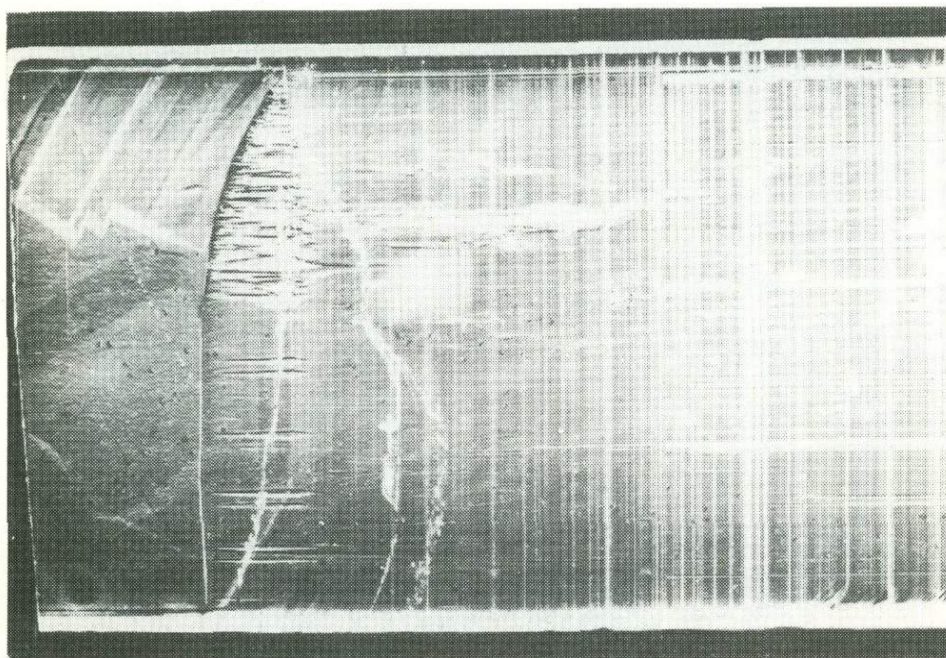
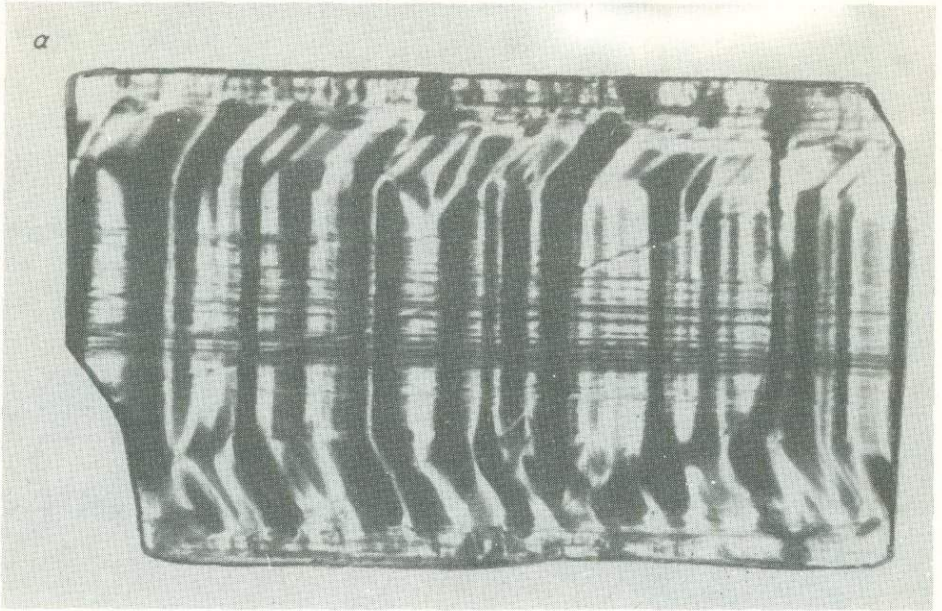


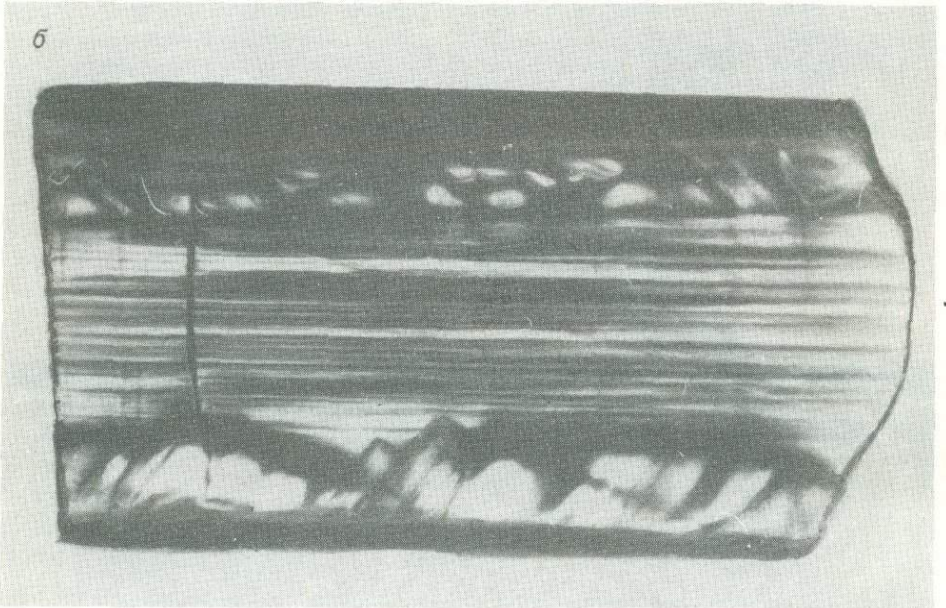
Фото 2. Регенерированный кристалл забайкальского берилла с пирамидой столбчатого роста  $\langle 0001 \rangle$ . Ув. 10.



а



б





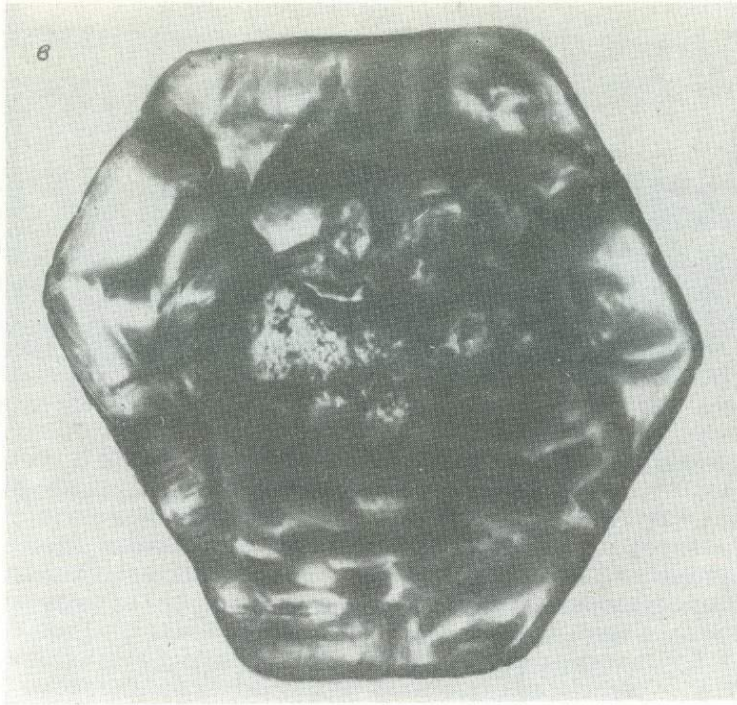
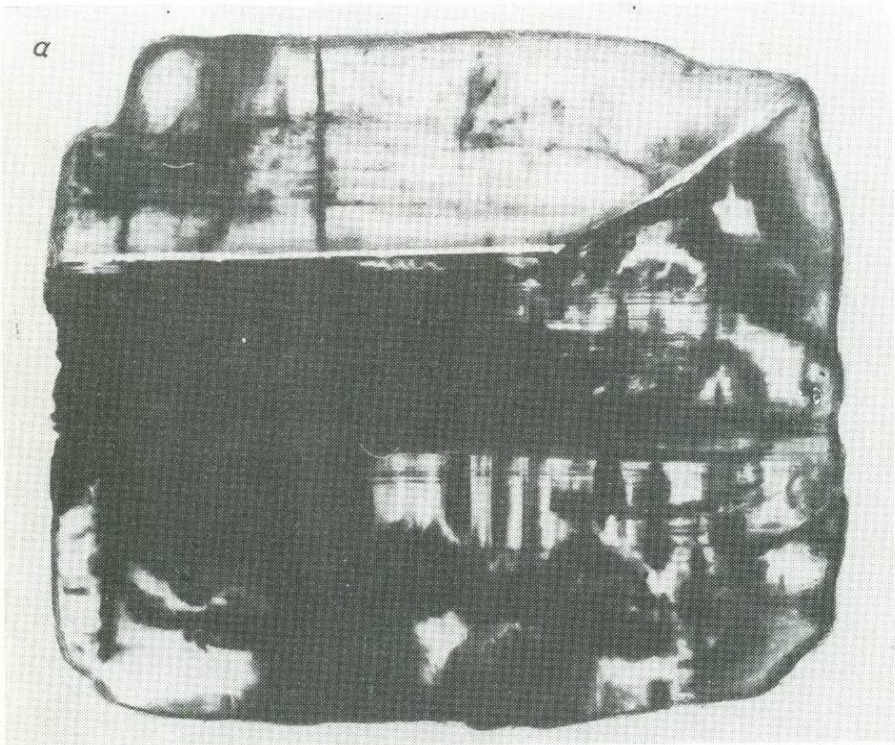


Фото 3. Двойник срастания алмаза на стадии трансформации в двойник прорастания. Ув. 480.

Начало фото 4.





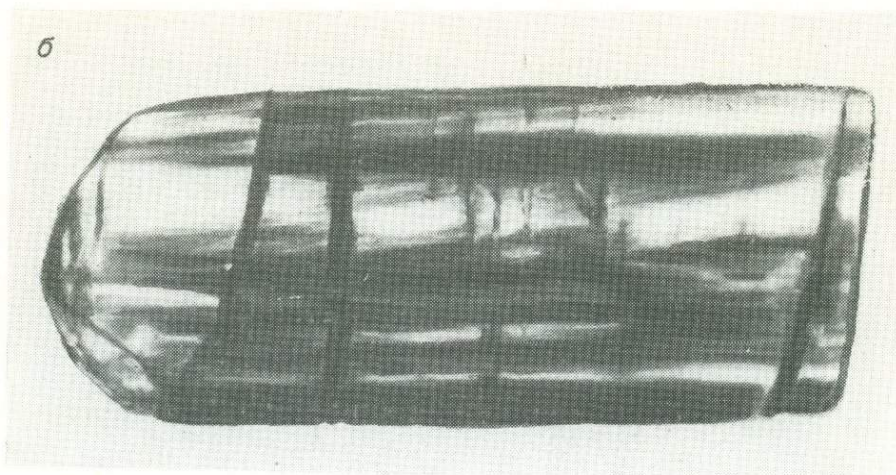


Фото 4. Рентгенограммы бериллов Урала.

а — срез по  $(11\bar{2}0)$ , отражение  $0002$ ; ув. 8. б — срез по  $(11\bar{2}0)$  кристалла со столбчатым строением, отражение  $10\bar{1}0$ ; ув. 8.

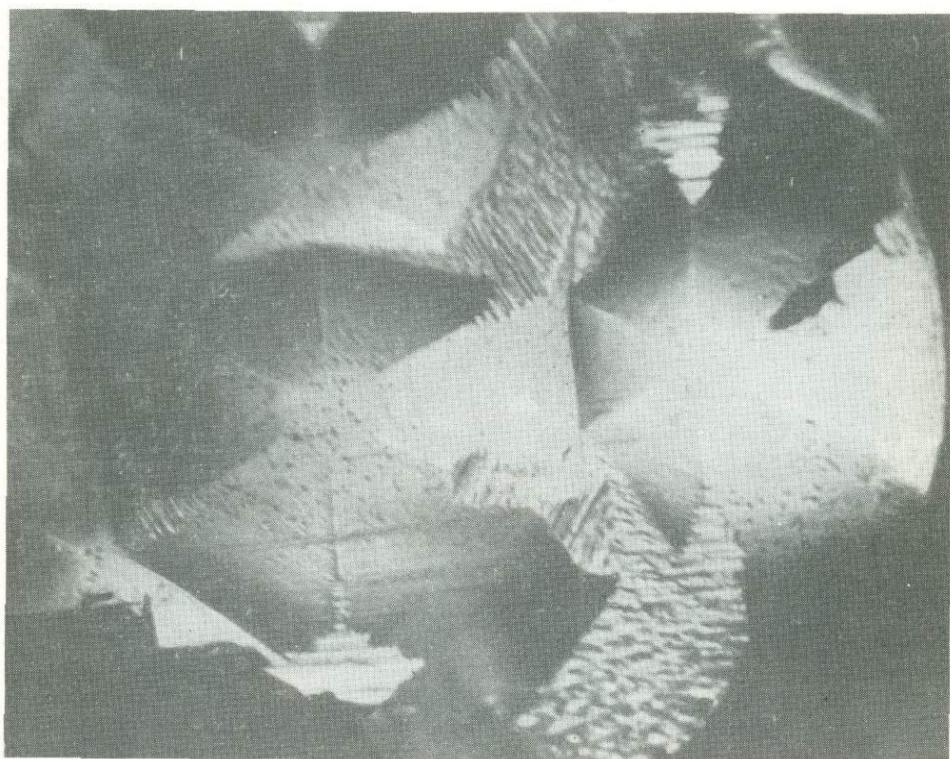
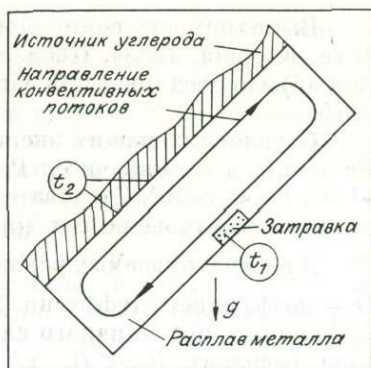


Фото 5. Фигуры роста на гранях  $(10\bar{1}0)$  кристалла берилла. Ув. 40.



Рис. 3. Схема ячейки для изучения процесса перекристаллизации алмаза при высоком давлении.



**Перекристаллизация алмаза в металл-углеродных расплавах при высоком давлении.** Процесс перекристаллизации алмаза в металл-углеродных расплавах при высоких  $P - T$ -параметрах менее изучен, чем процесс синтеза, рассмотренный выше. При перекристаллизации реализуются, как правило, малые скорости роста [Wentorf, 1971, 1974; Strong, Chrenko, 1971; Kanda et al., 1980; Литвин, Бутузов, 1972; Соболев Н. В. и др., 1983]. Соответственно время роста кристаллов алмаза в экспериментальных условиях измеряется не секундами и минутами, как при синтезе, а часами, что позволяет, опираясь на экспериментальные данные изучения процесса перекристаллизации, более обоснованно моделировать механизм роста природных кристаллов.

В качестве источника углерода в этом случае используют алмаз, а движущей силой является градиент концентраций растворенного вещества, обусловленный температурным градиентом. Так как растворимость алмаза увеличивается с повышением температуры, температурный градиент обуславливает перенос углерода из более горячей зоны в холодную. При этом источник углерода располагают обычно в центральной — наиболее горячей — зоне, а ниже помещают слой металла и далее — алмазную затравку [Wentorf, 1971, 1974]. Такая же схема сборки использована нами при изучении процесса перекристаллизации алмаза (рис. 3). Ячейка располагалась под углом  $45^\circ$  к вектору силы тяжести, что обусловлено конструктивными особенностями многопуансонных аппаратов высокого давления. Установленная экспериментально скорость переноса углерода на затравочный кристалл составляла  $(0,6 - 2,5) \cdot 10^{-4} \text{ мг} \cdot \text{мм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Процесс тепло- и массопереноса углерода при перекристаллизации алмаза можно описать аналитически, основываясь на данных по гидродинамике соответствующих сред\*. А. Г. Кирдяшкин, Н. В. Мухина [1971] и Г. З. Гершуни, Е. Н. Жуховицкий [1972] изучили распределение скорости движения жидкости с числом  $\text{Pr} \geq 1$  в наклонном плоском слое при более нагретой верхней стенке. Установлено, что при значениях числа  $\text{Ra} < 1,6 \cdot 10^3$  и  $H/l \gg 1$  в центральной по длине слоя области имеет место режим свободно-конвективного течения, которое описывается уравнениями [Кирдяшкин, Мухина, 1971; Гершуни, Жуховицкий, 1972]

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{\beta g \Delta t l^2}{6\nu} \left[ \left( \frac{y}{l} \right)^3 - \frac{y}{l} \right] \cos \gamma, \\ \Theta &= \frac{t - t_1}{\Delta t} = 0,5 \left( 1 + \frac{y}{l} \right), \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где  $\text{Pr} = \frac{\nu}{a}$  — критерий (число) Прандтля;  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости;  $a$  — коэффициент температуропроводности;  $\text{Ra} = \frac{\beta g \Delta t l^3}{a\nu}$  — число Рэлея;  $\beta$  — температурный коэффициент объемного расширения;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $t$  — температура;  $\Delta t = t_2 - t_1$  — перепад температуры между поверхностями теплообмена;  $2l$  — толщина слоя;  $H$  — длина слоя;  $u$  — скорость течения жидкости;  $y$  — нормальная к поверхностям теплообмена координата;  $\gamma$  — угол наклона слоя относительно вертикали, положительный, если более нагретая поверхность расположена над холодной.

\* Здесь приведены результаты совместной работы с А. Г. Кирдяшкиным.



Выполнимость соотношений (6) проверена для малых чисел Прандтля [Lee, Korpele, 1983]. Показано, что в предельном случае  $Pr = 0$  уравнения (6) справедливы при  $Gr < 8 \cdot 10^3$ , где  $Gr = Ra/Pr$  — критерий Грасгофа.

В условиях наших экспериментов расплав  $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$  имеет значение  $Pr = 0,1$ , а оценка чисел Рэлея и Грасгофа показывает, что  $Ra < 1,6 \cdot 10^3$  и  $Gr < 8 \cdot 10^3$ . Следовательно, гравитационное течение в ячейке описывается соотношениями (6).

В рассматриваемых условиях  $Pr \ll Sh$ , где  $Sh = \frac{v}{D}$  — критерий Шмидта;  $D$  — коэффициент диффузии ( $Sh = 250$ ). В этом случае толщина концентрационного пограничного слоя ( $\delta_c$ ) значительно меньше общей толщины слоя расплава ( $\delta_c \ll l$ ), т. е. концентрационный пограничный слой развивается в узкой области вблизи затравочного кристалла, в которой можно принять линейную аппроксимацию профиля скорости:

$u = \frac{\tau_{ст} y}{\mu}$ , где  $\tau_{ст}$  — трение на стенке;  $\mu$  — коэффициент динамической вязкости. Учитывая последнее, уравнение концентрационного пограничного слоя для течения типа (6) можно представить в виде

$$By \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} = \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2}, \quad (7)$$

где  $B = \frac{\tau_{ст}}{D\mu}$ ;  $\bar{C} = \frac{C - C_2}{C_1 - C_2}$ ;  $C_2$  — концентрация углерода в металлическом расплаве в области пограничного слоя;  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации углерода в расплаве у поверхностей затравки и шихты соответственно. Считая, что скорость процесса лимитируется интенсивностью массообмена, принимаем концентрации  $C_1$  и  $C_2$  равными величинам растворимости алмаза при температурах поверхности затравки  $t_1$  и поверхности шихты  $t_2$  соответственно.

Интегрируя уравнение (7) при граничных условиях  $\bar{C} = 1$  при  $y = 0$ ,  $\bar{C} = 0$  при  $y \geq \delta_c$  с использованием подстановки  $\eta = y \left( \frac{B}{x} \right)^{1/3}$  [Швец, 1954], получаем выражение для коэффициента массообмена

$$\bar{\alpha}_c = - \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} \alpha_c dx = \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} -D \left( \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} \right)_{y=0} dx = 0,445 \frac{D}{x_0} \left( \frac{x_0^2 \beta g \Delta t \cos \gamma}{\nu D} \right)^{1/3}, \quad (8)$$

или в безразмерном виде:

$$Nu_c = \frac{\bar{\alpha}_c x_0}{D} = 0,445 K_0^{2/3} (\cos \gamma)^{1/3} Gr^{1/3} Sh^{1/3},$$

где  $Nu_c$  — критерий Нуссельта,  $K_0 = x_0/l$ .

Подставляя в соотношение (8) численные значения величин  $D$ ,  $\beta$ ,  $g$ ,  $l$ ,  $\nu$ ,  $\cos \gamma$ , получаем выражение для мгновенной ( $j_c$ ) и средней во времени ( $\bar{j}_c$ ) скорости массопереноса углерода на поверхность кристалла:

$$j_c = \bar{\alpha}_c \cdot \Delta C = 10^{-5} (\Delta t)^{4/3} \cdot x_0^{-1/3};$$

$$\bar{j}_c = 10^{-5} \frac{S_K^{11/6} - S_0^{11/6}}{S_K^2 - S_0^2} (\Delta t)^{4/3} \approx 10^{-5} (\Delta t)^{4/3}, \quad (9)$$

где  $S_0$  и  $S_K$  — начальная и конечная площади растущих граней кристалла [мм<sup>2</sup>]; размерности  $j_c$  [мг·мм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>],  $\Delta t$  [°C],  $x_0$  [мм].

Температурный перепад ( $\Delta t$ ) в опытах равен 5—10°C, при этом расчетная скорость массопереноса  $1 \cdot 10^{-4}$  —  $2 \cdot 10^{-4}$  хорошо совпадает с приведенными выше экспериментальными значениями. Отметим, что рассчитанная скорость чисто диффузионного переноса, т. е. в предположении, что конвекция отсутствует, имеет величину, на порядок меньшую экспериментального значения скорости массопереноса углерода. Таким обра-



зом, при наклонном положении ячейки высокого давления скорость массопереноса углерода в процессе перекристаллизации алмаза осуществляется тепловой гравитационной конвекцией и описывается уравнениями (8), (9). В отличие от процесса синтеза алмаза из графита скорость массопереноса углерода при перекристаллизации слабо зависит от  $P$  —  $T$ -параметров и определяется температурным градиентом в кристаллизационном объеме, его пространственными характеристиками, теплофизическими и транспортными свойствами растворителя углерода. Скорость переноса углерода при перекристаллизации обычно значительно меньше, чем при синтезе алмаза. Этим определяется различие свойств алмазов, полученных при синтезе и при перекристаллизации. Рассмотрим некоторые особенности алмазов, полученных по методу температурного перепада (перекристаллизованные алмазы).

Характеризуя кристаллы алмаза, полученные при перекристаллизации, прежде всего следует остановиться на их морфологических особенностях. Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металл-углеродных системах Ni—C и Ni—Mn—C позволили дополнить известный морфологический ряд кристаллов искусственного алмаза куб—октаэдр ромбододекаэдрическим габитусным типом (см. Приложение, фото 6) и установить непрерывность ряда от октаэдра к ромбододекаэдру [Yamaoka et al., 1977; Чепуров и др., 1982a]. Важным отличительным признаком данных кристаллов является отсутствие элементов скелетного строения, что, по-видимому, обусловлено невысокими скоростями роста.

Реализуя в процессе перекристаллизации алмаза малые скорости роста, удалось получить кристаллы с антискелетным строением граней (см. Приложение, фото 7). Поскольку антискелетные кристаллы алмаза получены экспериментально впервые [Пальянов, Хохряков, 1982], особое внимание было уделено изучению их морфологии. При этом установлено, что исходными для антискелетных кристаллов являются плоскостные разновидности морфологического ряда куб — октаэдр — ромбододекаэдр. Важный элемент антискелетных кристаллов алмаза — пирамиды выклинивания граней  $\{111\}$ , сложенные уменьшающимися тригональными слоями роста. Форма пирамид выклинивания чрезвычайно разнообразна и определяется контуром исходной грани, характером строения боковых поверхностей пирамид и степенью их усеченности. В зависимости от условий роста боковые поверхности пирамид выклинивания могут быть выпуклыми, вогнутыми или плоскими. Различное сочетание перечисленных факторов приводит к формированию очень большой группы морфологически различных многогранников, называемых антискелетными кристаллами и связанных едиными генетическими условиями роста. При рассмотрении механизма антискелетных кристаллов важен тот факт, что грани  $\{100\}$  и  $\{110\}$  с определенного момента либо совсем не росли, либо скорость их роста была значительно меньше скорости роста граней  $\{111\}$ . В таком случае грани  $\{100\}$  и  $\{110\}$  можно рассматривать как грани торможения. Торможение роста граней при малых величинах массопереноса, вероятно, вызвано локализованной адсорбцией примесей, образующих на поверхности грани так называемый «частькокол Кабреры», препятствующий движению слоев роста. При сильной адсорбции блокируются не только грани торможения, но и торцы слоев роста на быстрорастущих гранях, смежных с гранями торможения.

Морфология алмазов, полученных при перекристаллизации, весьма чувствительна к изменениям условий роста и чрезвычайно разнообразна. В частности, представляют интерес пластинчатые и игольчатые кристаллы, у которых отношение длины к толщине достигает 30 и более. На основании детального морфологического анализа выделены следующие основные типы аномально искаженных кристаллов:

- кристаллы и двойники в форме правильных или искаженных гексагональных пластин (уплощение по  $L_3$ ) (см. Приложение, фото 8a);
- кристаллы и двойники в форме удлинённых пластин (уплощение по  $L_3$  и удлинение по  $L_2$ ) (фото 8б):



— призматические удлиненные и игольчатые кристаллы и двойники (удлинение по  $L_2$ ) (фото 8в).

На рост удлиненных и уплощенных кристаллов синтетического алмаза при перекристаллизации определяющее влияние оказывают два фактора: наличие двойниковых границ в кристаллах и благоприятная ориентировка индивидов относительно питающего потока. При относительно большом числе центров кристаллизации, образованных на этапе зародышеобразования, дальнейший рост алмаза происходит в соответствии с законом геометрического отбора. Классическое рассмотрение стадий группового роста кристаллов включает параллельно-шестоватый рост индивидов в друзе на заключительной стадии [Григорьев, 1961]. Однако в данном случае срастание индивидов происходит лишь на раннем этапе группового роста, и в дальнейшем имеет место преимущественный рост отдельных индивидов. Последнее связано с тем, что для индивидов, содержащих двойниковые границы, скорости роста в направлении источника питания существенно превышают скорости роста во всех остальных направлениях.

При большом массопереносе углерода, как отмечалось при описании кристаллов алмаза, полученных при синтезе из графита, распространенным является двойникование. При росте пластинчатых и игольчатых кристаллов также наблюдается большое количество двойников срастания, циклических и полисинтетических двойников. Наряду с макродвойниками широко распространены и двойниковые ламели, толщина которых составляет обычно 0,5—10 мкм. При перекристаллизации в условиях малого массопереноса углерода, например при росте антискелетных кристаллов, двойники образуются очень редко. Для данных кристаллов характерно слабое двупреломление, а отдельные образцы полностью изотропны.

Кристаллы алмаза, полученные путем перекристаллизации, содержат значительно меньше металлических включений, чем синтезные. В отличие от последних, в перекристаллизованных алмазах отсутствуют нитевидные включения. С другой стороны, в них установлены типы включений, не известные ранее для искусственного алмаза. Это относится, например, к ограненным включениям [Бакуменко и др., 1984]. В огранке включений принимают участие грани  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{hll\}$  и редко  $\{hhl\}$  и  $\{hko\}$ . Облик их изометричный либо удлиненный, реже — пластинчатый. По составу среди ограненных включений выделяются металлические (сплав Ni и Mn) и газовые (смесь газов CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и др.). Экспериментальное исследование кристаллизации алмаза позволило уточнить отдельные детали механизма образования ограненных включений. В частности, установлено морфологическое сходство ограненных включений в перекристаллизованных алмазах с включениями в природных, что свидетельствует и о сходстве механизма образования включений в искусственных и природных алмазах. Это подтверждает возможность сложного совместного роста алмаза и силикатных минералов с разными скоростями роста в гетерогенной среде [Соболев Н. В., 1983].

По кристалломорфологическим свойствам алмазы, полученные при перекристаллизации, близки к природным. Их основные габитусные типы относятся к морфологическому ряду куб — октаэдр — ромбододекаэдр. Все без исключения типы кристаллов этого ряда известны и для природного алмаза. Скелетные кристаллы не характерны как для природных алмазов, так и для алмазов, полученных перекристаллизацией. По характеру строения граней полученные кристаллы относятся к плоскогранным и антискелетным разновидностям ряда куб — октаэдр — ромбододекаэдр. Сопоставление данных по морфологии природных алмазов, объединенных в группу комбинационных многогранников ряда октаэдр — ромбододекаэдр, сложенных тригональными слоями роста [Бартошинский, 1983], с данными по изучению антискелетных кристаллов синтетического алмаза свидетельствует о том, что в обоих случаях грани октаэдрических кристаллов сложены уменьшающимися тригональными слоями роста, которые обуславливают пластинчато-ступенчатое строение граней. Вблизи ребер тригональные



слои образуют кривогранные комбинационные поверхности, близкие по положению к граням ромбододекаэдра или тригонтриоктаэдра. Часто за счет пластинчато-ступенчатого развития граней {111} образуются желобки по ребрам октаэдра.

Таким образом, полученные антискелетные октаэдрические кристаллы представляют собой морфологические аналоги ламинарных октаэдров природного алмаза. Очевидно, что алмазы, полученные при перекристаллизации, обнаруживают определенное сходство с природными кристаллами, однако при этом они не так разнообразны морфологически, как природные. Последнее, вероятно, можно объяснить тем, что большинство кристаллов природного алмаза, проходя путь из больших глубин к поверхности, подвергалось частичному растворению и соответственно морфология ростовых форм претерпела существенные изменения.

По физическим свойствам перекристаллизованные алмазы также обнаруживают значительное сходство с алмазами из кимберлитовых трубок. Они имеют высокую теплопроводность, близкую к теплопроводности алмазов типа IIa [Strong, Chrenko, 1971], и по механическим свойствам также близки природным алмазам. Методом температурного перепада удалось вырастить кристаллы алмаза с пониженным содержанием азота (до  $10^{17}$  атом/см<sup>3</sup> и менее), в которых исчезает видимая желтая окраска [Strong, Wentorf, 1972]. При этом спектры поглощения, люминесценция и электрическое сопротивление свидетельствуют о большом сходстве таких алмазов с природными типами IIa. Введение в шихту небольших количеств легирующих добавок позволяет изменять ряд свойств перекристаллизованных алмазов: цвет, электропроводность, твердость, абразивную стойкость и т. д. Так, при добавлении бора образуются алмазы, имеющие электрическое сопротивление от 10 до  $10^6$  Ом·см [Strong, Wentorf, 1972]. При этом искусственные алмазы приобретают голубую окраску и являются аналогами редких природных алмазов с полупроводниковыми свойствами типа IIb.

**О роли переходных металлов в процессах природного алмазообразования.** Впервые предположение о связи алмазов с углеродсодержащими расплавленными массами железа в глубинных зонах Земли было высказано в 1897 г. Круксом [Орлов, 1984]. Серьезное подкрепление это предположение получило после успешного синтеза алмаза в поле термодинамической стабильности в присутствии переходных металлов (Fe, Ni, Co, Cr, Mn и др.). С этой позиции авторы работы [Wentorf, Vovenkerk, 1961] рассмотрели образование алмаза в природе, но механически перенесли данные по синтезу из графита на сложный процесс природного алмазообразования. В последующие годы представление о роли самородного железа и других переходных металлов в зарождении и росте алмаза обсуждалось в литературе [Ваганов, Горохов, 1981; Симаков, 1982].

Рассмотрим факторы, свидетельствующие о роли расплава переходных металлов в образовании алмазов\*.

**Растворимость углерода.** В расплавах переходных металлов растворимость углерода намного выше, чем в силикатных. Причем в сухом силикатном расплаве растворяется не более 0,1 мас. % углерода, а концентрация насыщения углеродом расплава железа при 60 кбар и 1300°C составляет около 4 мас. % [Strong, Chrenko, 1971].

**Каталитические свойства переходных металлов.** Кроме растворения углерода переходные металлы катализируют процесс зародышеобразования алмаза, т. е. уменьшают его энергию активации. Это проявляется в снижении температур синтеза алмаза до 1200—1300°C и соответственно давления до 50—55 кбар. В системе Cu—Ni—C, содержащей несколько процентов никеля, алмаз синтезировался при температурах 1400—1500°C, в то время как в металлических расплавах, характеризующихся такой же растворимостью углерода, но

\* Возможность метастабильного роста алмаза при низком давлении не рассматривается.



не содержащих переходных элементов для образования алмаза, необходимы температуры порядка  $\sim 2000^\circ\text{C}$  и выше. Попытки синтеза алмаза в углерод-силикатных системах оказались безуспешными: в кимберлитовом расплаве при параметрах, отвечающих полю устойчивости алмаза, образуется метастабильный графит [Wentorf, Vovenkerk, 1961].

**Фугитивность кислорода.** О восстановительной обстановке при кристаллизации алмаза свидетельствует присутствие самого алмаза, графита, самородного Fe и сульфидов в ассоциации с алмазом. Потенциал кислорода определяется буфером  $\text{C}-\text{CO}_2$ , который, по-видимому, обуславливает восстановление металлов в силикатном расплаве, появление их в свободном состоянии.

**Температура.** По температурным равновесиям пироксеновых и гранат-пироксеновых пар включений в алмазах процесс природного алмазообразования происходил в интервале  $1000-1500^\circ\text{C}$  [Соболев Н. В., 1983]. Вместе с тем при давлениях до 80 кбар, при которых предполагается образование алмазов кимберлитовых трубок, сухие основные породы, а тем более породы ультраосновного состава не плавятся в поле устойчивости алмаза. Введение воды в силикатные расплавы снижает температуру их плавления, однако проведенные нами эксперименты показали, что в водонасыщенном силикатном расплаве не происходит перекристаллизации алмаза или графита в опытах длительною несколько часов при температуре  $1200-1400^\circ\text{C}$  и давлении 50 кбар. По-видимому, углерод в присутствии воды окисляется.

Температура плавления эвтектического сплава переходных металлов с углеродом, которые используют при синтезе, немногим превышает  $1000^\circ\text{C}$ . При 50 кбар расплав в системе Ni—Mn—C появляется при  $1200^\circ\text{C}$ , а в системе Fe—Ni—C около  $1250^\circ\text{C}$  [Strong, Chrenko, 1971]. Учитывая расслаивание силикатного и металлического расплавов, можно считать, что в любом природном парагенезисе при восстановительной обстановке среды достигаются условия для плавления переходных металлов (Fe, Ni, Mn и т. п.) в поле устойчивости алмаза. С другой стороны, как отмечалось выше, существует нижняя температурная граница синтеза алмаза из графита (около  $1200^\circ\text{C}$ ) в присутствии металла-катализатора, обусловленная ограничением по температуре их каталитического действия. Эта температурная граница синтеза близка нижнему значению температурного интервала природного алмазообразования, установленному по равновесиям минералов.

В заключение необходимо отметить, что алмазы, получаемые при синтезе из графита и при перекристаллизации, существенно различаются. При этом алмазы, которые синтезируют из графита, сильно отличаются от природных алмазов. С другой стороны, искусственные алмазы, перекристаллизованные в металлах группы железа, являются близкими аналогами природных алмазов. Можно предполагать, что переходные металлы играют важную роль в зарождении и перекристаллизации алмаза в природных условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

- Андреев А. В., Алешин В. Г., Шульженко А. А. и др. Контактное взаимодействие сплава Ni—Mn с графитовой подложкой в условиях высоких давлений // Сверхтвердые материалы.— 1985.— № 1.— С. 3—6.
- Бакуменко И. Т., Соболев Н. В., Хохряков А. Ф., Чепуров А. И. Ограниченные включения в кристаллах алмаза // Докл. АН СССР.— 1984.— Т. 278, № 6.— С. 1461—1465.
- Бартошнский З. В. Основные морфологические типы кристаллов синтетического алмаза // Минералог. сб. Львовск. гос. ун-та.— 1966.— № 20, вып. 1.— С. 16—21.
- Бартошнский З. В. Минералогическая классификация природных алмазов // Минерал. журн.— 1983.— Т. 5.— С. 84—93.
- Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Королев Д. Ф. Некоторые кристаллографические черты синтетических алмазов // Рост кристаллов.— М.: Наука, 1967.— Т. 7.— С. 109—115.
- Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Самойлович М. И. Синтетический алмаз.— М.: Недра, 1976.— 119 с.



- Бовеперк Х.** Некоторые исследования морфологии и физических характеристик искусственного алмаза // Физика высоких давлений.— М.: Иностранная литература, 1963.— С. 128—167.
- Бокий Г. Б., Санжаринский Н. Г., Помчалов А. В.** Особенности кинетики процесса кристаллизации алмаза в системе графит — металл // Новое в теории и практике создания и применения синтетических сверхтвердых материалов в промышленности: Тез. докл. Всесоюз. конф., секция 1.— Киев, 1977.— С. 47—49.
- Бокий Г. Б., Семенова-Тян-Шанская А. С., Генштафт Ю. С., Налетов А. М.** Изучение некоторых особенностей структуры и свойств алмазов типа карбонадо // Физико-химические проблемы синтеза сверхтвердых материалов.— Киев: ИСМ АН УССР, 1978.— С. 48—50.
- Борздов Ю. М., Поиков А. Д.** Распределение температуры в твердофазовой ячейке многопуансонного аппарата // Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1983.— С. 71—77.
- Ваганов В. И., Горохов С. С.** Возможные пути алмазообразования в природных процессах // Самородное минералообразование в магматическом процессе: Тез. докл.— Якутск, 1981.— С. 143—148.
- Варшавский А. В.** Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза.— М.: Наука, 1968.— 92 с.
- Варшавский А. В., Буланова Г. П.** Микрокристаллы природного алмаза // Докл. АН СССР.— 1974.— Т. 217, № 5.— С. 1069—1072.
- Воронин Г. А., Мальнев В. И., Невструев Г. Ф.** Влияние включений на прочность синтетических алмазов при высоких температурах // Сверхтвердые материалы.— 1984.— № 2.— С. 33—37.
- Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. Н.** Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости.— М.: Наука, 1972.— 392 с.
- Григорьев Д. П.** Онтогенез минералов.— Львов: Изд-во Львов. гос. ун-та, 1961.— 284 с.
- Жихарева В. П.** Кристалломорфология мелких кристаллов природных алмазов // Минералог. сб. Львов. гос. ун-та.— 1979.— № 31/1.— С. 75—78.
- Квасница В. Н.** Мелкие алмазы.— Киев: Наук. думка, 1985.— 216 с.
- Кирдяшкин А. Г., Мухина Н. В.** Свободная конвекция в наклонных слоях жидкости и при ступенчатом изменении температуры поверхности теплообмена // ПМТФ.— 1971.— № 6.— С. 115—121.
- Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н.** Фазовые превращения в углероде и нитриде бора.— Киев: Наук. думка, 1979.— 186 с.
- Лапицкая Т. С., Генштафт Ю. С.** Морфологические особенности кристаллов алмаза и их зависимость от условий образования // Алмазы.— 1970.— № 5.— С. 14—19.
- Литвин Ю. А., Бугузов В. П.** О кинетике роста алмаза из раствора в расплаве металла // Рост кристаллов.— М.: Наука, 1972.— Т. 9.— С. 65—69.
- Орлов Ю. Л.** Минералогия алмаза.— М.: Наука, 1984.— 264 с.
- Оситинская Т. Д.** Теплопроводность монокристаллов природных и синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы.— 1980.— № 4.— С. 13—16.
- Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф.** Некоторые аспекты генезиса антискелетных кристаллов алмаза // Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1982.— С. 104—110.
- Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Чепуров А. И.** Циклические двойники синтетического алмаза // Физико-химические исследования минералообразующих систем.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1982.— С. 3—11.
- Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Чепуров А. И.** Образование двойников прорастания синтетического алмаза // Зап. ВМО.— 1983.— Ч. 112, вып. 3.— С. 354—357.
- Ран Э. Н., Малиновский И. Ю.** Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом // Экспериментальные исследования по минералогии (1974—1975).— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1975.— С. 149—154.
- Симаков С. К.** Образование и кристаллизация алмаза в мантийном расплаве из флюида // Докл. АН СССР.— 1982.— Т. 266, № 2.— С. 470—473.
- Соболев Е. В.** Твердые алмазы.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984.— 125 с.
- Соболев Н. В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1974.— С. 264.
- Соболев Н. В.** Парагенезисы алмаза и проблема глубинного минералообразования // Зап. ВМО.— 1983.— Ч. 112, вып. 4.— С. 389—397.
- Соболев Н. В., Чепуров А. И., Малиновский И. Ю.** Некоторые вопросы экспериментального исследования кристаллизации алмаза // Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1983.— С. 3—22.
- Сонин В. М., Сокол А. Г.** Разработка метода ДТА на многопуансонном аппарате высокого давления // Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1983.— С. 78—82.
- Фарафонов В. И., Галашников Я. А.** Механизм каталитического превращения графита в алмаз // Журн. физ. химии.— 1976.— Т. 50, № 4.— С. 830—838.
- Федоров И. И., Сонин В. М., Чепуров А. И., Санников В. Е.** К вопросу о синтезе алмаза в присутствии Mn, Ni-катализатора // Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1982.— С. 90—103.



- Федоров И. И., Чепуров А. И., Хохряков А. Ф. Массоперенос углерода при высоких  $P$  —  $T$ -параметрах и особенности кристаллизации алмаза // Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1983. — С. 23—37.
- Федоров И. И., Чепуров А. И. Массоперенос углерода и особенности кристаллизации алмаза в металлических системах // Сверхтвердые материалы. — 1984. — № 5. — С. 6—11.
- Федосеев Д. В., Варнин В. П. Фазовые превращения в тонких слоях углерода // Поверхностные силы в тонких пленках: Тез. докл. 6-й конф. по поверхностным силам. — М., 1979. — С. 203—206.
- Федосеев Д. В., Новиков Н. В., Вишневикий А. С., Теремецкая И. Г. Алмаз: справочник. — Киев: Наук. думка, 1981. — 76 с.
- Ферман А. Е. Кристаллография алмаза. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — 565 с.
- Чепуров А. И., Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф. и др. Морфология кристаллов алмаза синтезированных в системе Ni—Mn—C на аппарате типа «разрезной куб» // Проблемы теоретической и генетической минералогии. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. — С. 38—40.
- Чепуров А. И., Пальянов Ю. Н. Влияние условий образования на морфологию и дефекты кристаллов алмаза // Экспериментальная петрология высоких давлений. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1981. — С. 59—64.
- Чепуров А. И., Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф. Морфологический ряд октаэдр — ромбододекаэдр кристаллов синтетического алмаза // Сверхтвердые материалы. — 1982а. — № 4. — С. 6—8.
- Чепуров А. И., Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Малиновский И. Ю. Признаки и причины неконтролируемого изменения давления в процессе синтеза алмаза // Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1982б. — С. 111—128.
- Чепуров А. И., Федоров А. Н., Санников В. Е. и др. Контроль и измерение температуры в ячейке многопуансонного аппарата при 4—6 ГПа // Современная техника и методы экспериментальной минералогии: Тез. докл. — Черноголовка: ИЭМ АН СССР, 1983. — С. 86—87.
- Швец М. Е. О решении одной задачи для уравнения параболического типа // ПММ. — 1954. — Т. 18, вып. 2. — С. 243—244.
- Шеманин В. И. Гониометрическое изучение кристаллов синтетического алмаза // Геология и геофизика. — 1966. — № 11. — С. 116—118.
- Шульженко А. А. Определение предела прочности синтетических алмазов при сжатии // Синтетические алмазы. — 1969. — Вып. 6. — С. 27—30.
- Bovenkerk H. P., Bundy F. P., Hall H. T. et al. Preparation of diamond // Nature. — 1959. Vol. 184, N 10. — P. 14—18.
- Bundy F. P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus // J. Chem. Phys. — 1963. — Vol. 38. — P. 631—643.
- Giardini A. A., Tydings T. E. Diamond synthesis: observation of the mechanism of formation // Amer. Miner. — 1962. — Vol. 47, N 11—12. — P. 1393—1421.
- Harris J. W., Gurney J. J. Inclusions in diamond // The properties of diamond. — N. Y., 1979. — P. 555—591.
- Kanda H., Akaishi M., Endo T. et al. Growth of large diamond crystals // High Pressure Sci. and Technol.: Proc. 7-th Int AIRAPT conf. le Creusot, 1979. — Oxford e. a., 1980. — Vol. 1. — P. 548—550.
- Kawai N., Endo S. The generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus // The Review of Sci. Instrum. — 1970. — Vol. 41, N 8. — P. 1178—1181.
- Kennedy C. S., Kennedy G. C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // J. of Geophys. Research. — 1976. — Vol. 81, N 4. — P. 2467—2470.
- Lee Jee, Korpela Suppo A. Multicellular natural convection in a vertical slot // J. Fluid Mech. — 1983. — Vol. 126. — P. 91—124.
- Robinson D. N. The characteristics of natural diamond and their interpretation // Miner. Sci. and Eng. — 1978. — Vol. 10, N 2. — P. 55—72.
- Strong H. M., Hanneman R. E. Crystallization of diamond and graphite // J. Chem. Phys. — 1967. — Vol. 46, N 9. — P. 3668—3676.
- Strong H. M., Chrenko R. M. Further studies on diamond growth rates and physical properties of laboratory — made diamond // J. Phys. Chem. — 1971. — Vol. 75, N 12. — P. 1838—1848.
- Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // Die Naturwissenschaften. — 1972. — Bd. 59, H. 1. — S. 1—7.
- Wentorf R. H. Some studies of diamond growth rates // J. Phys. Chem. — 1971. — Vol. 75, N 12. — P. 1833—1837.
- Wentorf R. H. Diamond formation at high pressures // Advances in High-Pressure Research. — London, N. Y., 1974. — Vol. 4. — P. 249—281.
- Wentorf R. H., Bovenkerk H. P. On the origin of natural diamonds // Astrophys. — 1961. — Vol. 138, N 3. — P. 995—1005.
- Yamaoka S., Komatsu H., Kanda H., Setaka N. Growth of diamond with rhombic dodecahedral faces // J. Crystal Growth. — 1977. — Vol. 37. — P. 349—352.



## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ОКРАШЕННЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГАЗОТРАНСПОРТНОГО БЕРИЛЛА

В природных условиях берилл образуется в основном в гидротермальных, пегматитовых, кварцево-жильных месторождениях, генетически связанных с гранитоидами. Наличие берилла в гранитах, не затронутых процессами послемагматического изменения, не доказано. В гидротермальных месторождениях верхняя температурная граница образования берилла оценивается в 450—500°C, а в некоторых типах пегматитов — в 650—700°C [Беус, Диков, 1967; Базаров и др., 1974]. Многими исследователями подчеркивается исключительно важная роль фтора в процессах кристаллизации берилла в большинстве типов месторождений с берилловым оруденением [Беус, Соболев, 1962; Власов, 1956; Косале, 1976].

Кроме того, образование берилла в природе возможно в ограниченных масштабах при кристаллизации из газовой фазы в условиях более высоких температур и низких давлений. Так, в Топазовых горах (США) берилл найден в пустотах закристаллизовавшихся лавовых потоков. Кристаллики берилла красного цвета в ассоциации с тридимитом, спессартином, гематитом, топазом образуются в кислых пузырчатых лавах на стенках некоторых пузырьков при температурах 870—1400°C. Топаз, ассоциирующий с бериллом, имеет необычно высокую фтористость (20—37%). Температура образования (около 1200°C), высокое содержание фтора, низкое давление (примерно 1 атм) свидетельствуют об отсутствии воды в минералообразующей среде и о росте кристаллов берилла из газовой фазы за счет дифференциации летучих в лаве [Palache, 1934; Nassau, Wood, 1968].

Возможность транспортировки бериллия, алюминия, кремния и кислорода в газовой фазе с помощью фторсодержащих соединений была показана еще в начале 60-х годов при кристаллизации фенакита и силлиманита [Новоселова, Соболев, 1959; Новоселова и др., 1966]. Однако высокая агрессивность парообразных фторидов в отношении кварцевого стекла ампул, а также токсичность летучих соединений бериллия не позволили создать надежную методику выращивания кристаллов данных соединений из газовой фазы.

Впервые кристаллы берилла и его окрашенных разновидностей получены из газовой фазы методом химических газотранспортных реакций в Институте геологии и геофизики СО АН СССР [Родионов, Павлюченко, 1980; Родионов, Букин, 1982].

**Методика проведения экспериментов.** Для экспериментов использовались толстостенные (4—6 мм) ампулы из кварцевого стекла диаметром 20 мм и длиной 10 см, нефутерованные и футерованные слоем пирографита, а также металлические контейнеры из жаропрочных сплавов диаметром 30 мм, длиной 10—12 см. Опыты проводились при температурах в зоне растворения ( $T_1$ ) 1000—1150°C и перепаде температуры ( $\Delta T$ ) 5—130°C. Пирографит был нанесен на внутреннюю поверхность ампул путем термического разложения паров ацетона в потоке инертного газа при температуре 800—900°C по специальной методике [Кроль и др., 1961].

Затравочные кристаллы крепились в пазах кварцевых штапиков. После загрузки шихты, транспортирующего агента и монтажа затравки ампулы запаивались с помощью кислород-ацетиленовой горелки при остаточном давлении  $10^{-3}$  гПа —  $10^{-3}$  МПа. Продолжительность экспериментов с использованием нефутерованных ампул составляла 3—5 сут, а футерованных пирографитом — до 15 сут.



Для длительных экспериментов (20—30 сут) применялись контейнеры из жаропрочных сплавов со вкладышами из меди, железа или никеля. Герметизация контейнеров и вкладышей обеспечивалась привариванием крышек электродно-дуговой сваркой в атмосфере аргона или гелия (для медных вкладышей). Затравки крепились на крышках вкладышей и контейнеров с помощью фольги из соответствующего материала.

Исходными компонентами при выращивании газотранспортных бериллов служили природный берилл, оксиды бериллия, алюминия, кремния различных фракций, а также оксиды элементов-хромофоров с различной степенью окисления металла-хромофора. Соединения-транспортеры добавлялись непосредственно в шихту в количестве 2—10% от ее общего веса. Все исходные вещества, не разлагающиеся при нагревании (в том числе и затравочные кристаллы берилла), прокаливались на воздухе и затем хранились в эксикаторе. Для берилла и оксидов бериллия, алюминия, кремния различных фракций были определены удельные поверхности методом тепловой десорбции аргона (общая погрешность определения составляет 10—20% [Буянова и др., 1978]).

Для затравок применялись пластинки природного синтетического берилла, ориентированные параллельно граням  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{0001\}$ .

В качестве нагревательных устройств применялись шахтные печи сопротивления с одной или двумя обмотками. Двухзонные печи позволяли создавать изотермические условия, прямой ( $T_1 > T_2$ ) или обратный ( $T_1 < T_2$ ) температурные перепады до 150°C на контейнерах и ампулах длиной 10—12 см. В зависимости от конструкции печи и задачи эксперимента одновременно в печь помещали 1—6 ампул (контейнеров).

Необходимые температурные условия поддерживались с помощью регуляторов ВРТ-3 (точность поддержания  $\pm 5^\circ\text{C}$ ). Температура в опытах регистрировалась с помощью платиновых-платиновых термомпар и самописца КСП-4 с градуировкой ПП-1300.

**Условия кристаллизации берилла.** В качестве транспортирующих агентов в экспериментах использовались различные фторидные и хлоридные соединения. Взаимодействие их паров и расплавов с бериллом, оксидами бериллия, алюминия и кремния позволило выявить группу таких транспортирующих агентов, которые обеспечивают одновременный перенос бериллия, алюминия, кремния, кислорода в газовой фазе, а также кристаллизацию (при  $T_2$ ) фенакита, хризоберилла, берилла, тридимита, корунда, фторбертрандита и фтортопаза, муллита. Условия мономинеральной кристаллизации берилла из газовой фазы определялись с помощью специальных экспериментов по изучению фазообразования в системах  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  — галогениды, проводимых при разных температурах в зоне растворения ( $T_1$ ), соотношениях поверхностей оксидов в шихте ( $S_{\text{BeO}}$ ,  $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $S_{\text{SiO}_2}$ ), перепадах температуры между зонами растворения и кристаллизации ( $\Delta T$ ), составах транспортирующего агента [Родионов, 1980; Родионов, Махов, 1981; Родионов, 1982].

Последовательное увеличение  $S_{\text{BeO}}$  при постоянных  $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $S_{\text{SiO}_2}$ ,  $\Delta T$  приводит к смене ассоциаций: (муллит) — (муллит — хризоберилл) — (хризоберилл) — (хризоберилл — берилл) — (берилл — хризоберилл — фенакит) — (фенакит — хризоберилл) (рис. 1). Увеличение  $\Delta T$  при фиксированном отношении  $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}/S_{\text{BeO}}$  и постоянном  $S_{\text{SiO}_2}$  обуславливает несколько иную смену ассоциаций (рис. 2): (муллит) — (муллит — хризоберилл) — (муллит — топаз — хризоберилл) — (берилл — хризоберилл — фенакит) — (хризоберилл — берилл). В ассоциациях образуются фазы в виде спонтанных кристаллов. Тридимит в большинстве ассоциаций представляет собой стабильную фазу и может быть получен с помощью затравок, помещенных в шихту или зону роста. Кроме того, тридимит обычно образуется за счет раскристаллизации кварцевого стекла по всей внутренней поверхности ампулы. Фазы каждой ассоциации кристаллизуются в верхней части ампул в виде зон с перекрывающимися границами. В металлических контейнерах все фазы ассоциаций образуются, как



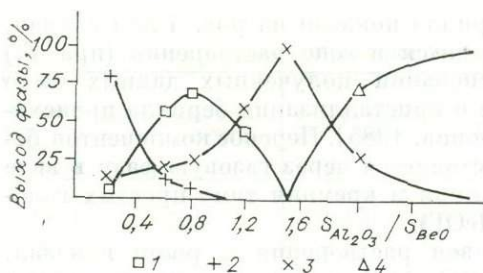


Рис. 1. Смена ассоциаций фаз при увеличении  $S_{\text{BeO}}$ .

1 — берилл; 2 — фенакит; 3 — хризоберилл; 4 — муллит.

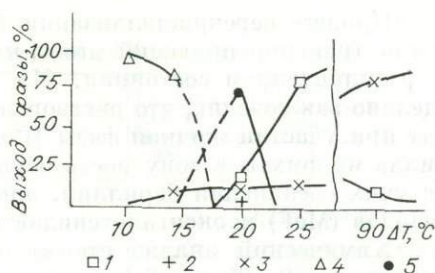


Рис. 2. Смена ассоциаций фаз при увеличении  $\Delta T$ .

1—4 — см. на рис. 1; 5 — топаз.

правило, на поверхности крышки. При больших перепадах температуры (свыше  $50^\circ\text{C}$ ) кристаллы растут и на стенках контейнера.

Вся совокупность экспериментально полученных ассоциаций фаз может быть представлена на треугольнике составов системы  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  — транспортирующий агент (рис. 3). Диаграмма отражает относительное изменение концентраций  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  в газовой фазе зоны роста, которое дает ту или иную ассоциацию твердых фаз [Родионов, 1980; Родионов, Махов, 1981; Родионов, 1982]. Действительно, берилл кристаллизуется на затравке в хризоберилл-фенакитовой, хризоберилл-берилловой, берилл-фенакитовой, берилл-хризоберилл-фенакитовой, берилл-топазовой ассоциациях и в области мономинерального роста берилла (см. Приложение, фото 1—4), а замещение затравки берилла муллитом происходит в области образования хризоберилл-муллитовой ассоциации (см. Приложение, фото 5).

Скорости роста граней  $\{0001\}$  и  $\{10\bar{1}0\}$  газотранспортного берилла сопоставимы со скоростями роста флюсового берилла в температурном интервале  $1050-1100^\circ\text{C}$ . На затравках из флюсового берилла (площадью до нескольких квадратных сантиметров) получен прирост газотранспортного берилла, равный 2—3 мм; скорости роста граней  $\{0001\}$  и  $\{10\bar{1}0\}$  составили 0,1—0,15 мм/сут (см. Приложение, фото 6).

Перекристаллизация шихты берилла с образованием в зоне роста только берилла (см. Приложение, фото 7) может быть осуществлена подбором многочисленных параметров процесса, главным образом состава транспортирующего агента, температуры в зоне растворения, перепада температур, геометрических параметров контейнера.

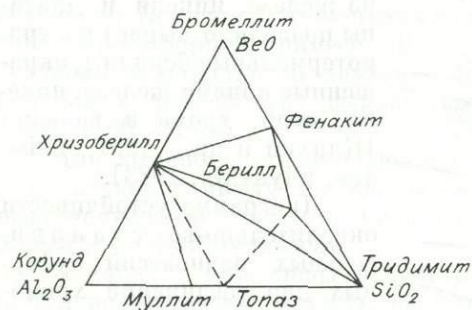


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  — галогенид, построенная для зоны кристаллизации по экспериментально полученным ассоциациям фаз.

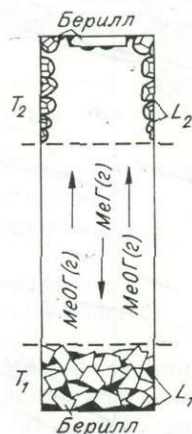


Рис. 4. Процесс перекристаллизации берилла по механизму пар — жидкость — кристалл.  $L_1$  и  $L_2$  — галогидно-силикатные расплавы в зонах растворения и кристаллизации;  $T_1 = 1000-1150^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 950-1100^\circ\text{C}$ ;  $\text{MeOГ}(г)$ ,  $\text{MeГ}(г)$  — газообразные оксигалогениды и галогениды алюминия, бериллия, кремния.



Процесс перекристаллизации берилла показан на рис. 4 для случая, когда транспортирующий агент находится в зоне растворения (при  $T_1$ ) в расплавленном состоянии. На основании полученных данных было сделано заключение, что растворение и кристаллизация берилла происходят при участии жидкой фазы [Родионов, 1985]. Перенос компонентов берилла из шихты в зону роста осуществляется через газовую фазу в виде летучих соединений бериллия, алюминия и кремния типа простых галогенидов ( $MeG$ ) и оксигалогенидов ( $MeOG$ ).

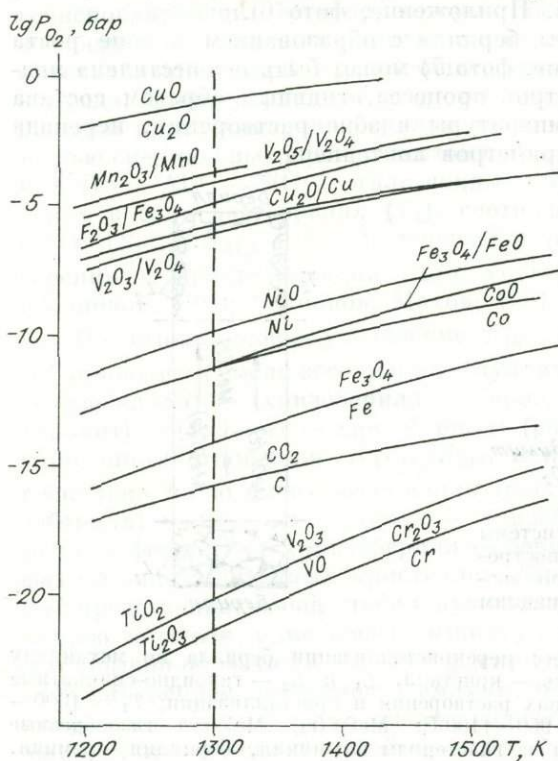
Химический анализ стекол из зон растворения и роста показал, что они на 80—90 мас. % состоят из  $BeO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , т. е. представляют собой высококонцентрированные галоидно-силикатные раствор-расплавы.

Исследования состава включений подтверждают возможность образования газотранспортных бериллов при участии высококонцентрированных галоидно-силикатных раствор-расплавов по механизму пар — жидкость — кристалл. Для части газотранспортных бериллов не исключена возможность кристаллизации по механизму пар — кристалл. Изучавшие образование форстерита  $Mg_2SiO_4$  в условиях перепада температуры за счет испарения фторидного алюмосиликатного расплава считают, что, несмотря на присутствие фторидного расплава в зоне роста, кристаллы форстерита растут из газовой фазы по такой реакции:  $2KMgF_3(r) + 4SiOF_2(r) = Mg_2SiO_4(r) + 3SiF_4(r) + 2KF(ж)$  (Голенко и др., 1982).

Вопрос о механизмах кристаллизации газотранспортного берилла сложен, для его решения нужно привлекать данные по другим минералам, образующимся вместе с бериллом: фенакиту, хризобериллу, топазу.

**Выращивание окрашенных бериллов.** Установлено, что окислительно-восстановительные условия, химический состав растворов и раствор-расплавов в основном определяют вхождение, валентность, структурное положение и концентрацию элементов-хромофоров в бериллах, выращенных гидротермальными и флюсовыми методами [Букин и др., 1981; Lebedev et al., 1983; Солицев, 1981].

Влияние химического состава среды кристаллизации на вхождение хромофорных примесей обычно не рассматривается в литературе. Эффективным способом регулирования парциального давления кислорода



( $P_{O_2}$ ) в системе является применение буферных пар соединений, в том числе материала сосудов, в которых происходит рост кристаллов. Использование вкладышей из железа, никеля и платины позволило вырастить гидротермальные бериллы, окрашенные ионами железа, никеля, меди, хрома и ванадия [Кляхин и др., 1981; Lebedev, Klyakhin, 1983].

Диаграмма устойчивости окислительно-восстановительных равновесий буферных пар соединений хромофорных примесей в координатах  $lg P_{O_2} - T$  К (рис. 5) построена с использованием известных уравнений термо-

Рис. 5. Диаграмма окислительно-восстановительных равновесий буферных пар соединений элементов-хромофоров.



Характеристики газотранспортных бериллов

Номер образца	Соединение элемента-хромофора	Содержание Me в шихте, г	Цвет берилла	Содержание Me в кристалле, мас. %	Параметры элементарной ячейки		№
					a	c	
29	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,027	Зеленый	0,38	9,215	9,193	1,560
9	$\text{V}_2\text{O}_3$	0,027	Травяно-зеленый	0,57	9,218	9,196	1,561
30	$\text{V}_2\text{O}_3/\text{VO}_2$	0,022/0,020	Зеленый	1,53	—	—	1,564
31	$\text{VO}_2$	0,020	Светло-зеленый	0,02	—	—	1,559
32	$\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$	0,020/0,020	»	0,24	—	—	1,560
33	$\text{V}_2\text{O}_5$	0,020	Бесцветный	0,04	—	—	1,559
34	$\text{Fe}_{\text{мет}}$	0,06	»	0,03	—	—	1,559
35	$\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,045/0,045	»	0,90	9,218	9,194	1,563
13	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,10	Светло-голубой	1,84	9,266	9,192	1,566
36	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,028	»	2,26	9,226	9,199	1,568
37	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	0,095	Зеленый	2,03	9,223	9,200	1,567
38	$\text{Cu}_{\text{мет}}$	0,036	Бесцветный	0,01	—	—	1,559
39	$\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$	0,036/0,038	Бесцветный	0,03	9,214	9,194	1,559
40	$\text{Cu}_2\text{O}$	0,038	Бирюзовый	1,18	9,221	9,201	1,564
41	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$	0,038/0,038	»	1,27	9,222	9,203	1,565
42	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0,015	Желтый	0,01	—	—	1,559
43	$\text{MnO}$	0,046	Светло-розовый	0,05	9,213	9,192	1,560
14	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0,015	Розовый	0,11	9,217	9,197	1,560
44	$\text{MnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$	0,011/0,012	Светло-розовый	0,03	—	—	1,559
10	$\text{Ni}_2\text{O}_3$	0,028	Светло-зеленый	0,20	9,218	9,196	1,560
45	$\text{Ni}_2\text{O}_3$	0,057	Яблочно-зеленый	0,68	9,227	9,200	1,564
12	$\text{Co}_2\text{O}_3$	0,057	Малиновый	0,74	9,226	9,202	1,563
15	Без примесей	—	Бесцветный	—	9,212	9,190	1,559

динамики и табличных значений констант равновесий соединений для температурного интервала 1200—1500 К [Robie et al., 1978]. На диаграмме диапазон  $P_{\text{O}_2}$  разбивается наклонными линиями на области устойчивости оксидов элементов-хромофоров в определенной степени окисления хромофорной примеси. Штриховая вертикальная линия фиксирует значения парциального давления кислорода при температуре 1300 К, близкой к температуре выращивания кристаллов берилла из газовой фазы (1300—1050°C).

Для выращивания окрашенных бериллов мы использовали пять типов сосудов: ампулу из кварцевого стекла, футерованную графитом, нефутерованную ампулу из кварцевого стекла, железный (сталь 3), никелевый и медный вкладыши.

В табл. 1 приведены результаты экспериментов с использованием ампул из кварцевого стекла, не футерованных пирографитом, и элементов-хромофоров с разной степенью окисления. В общем случае кварцевое стекло ампулы принимает участие в химических процессах лишь как источник двуокиси кремния и не может оказывать непосредственного влияния на окислительно-восстановительные равновесия соединений элементов-хромофоров в шихте и в газовой фазе. Именно поэтому в нефутерованных ампулах удалось обеспечить перенос в газовой фазе и входжение хромофорной примеси в берилл за счет использования той или иной буферной пары или отдельного соединения элемента-хромофора с необходимой степенью окисления.



Содержание элементов-хромофоров в кристаллах берилла, выращенных в различных контейнерах при 1300—1320 К (Ме, мас. %)

Элемент-хромофор	Цвет кристалла	Ампула из кварцевого стекла, футерованная графитом	Вкладыш		
			из железа	из никеля	из меди
Титан	Сиреневый	0,1	0,15	0,06	Не входит
Хром	Голубовато-зеленый	0,2	0,4	0,7	2,5
Ванадий	Желтовато-зеленый	0,4	0,6	4,1	5,6
Железо	Слабо-голубой	0,15	0,5	0,1	2,4
Кобальт	Малиново-красный	Не входит	0,1	0,2	0,4
Никель	Яблочно-зеленый	»	0,05	1,5	2,0
Марганец	Розовый	»	0,05	0,05	0,1
Медь	Бирюзово-голубой	»	Не входит	Не входит	0,06

Данные табл. 2 характеризуют эксперименты по выращиванию окрашенных бериллов в контейнерах, материал которых может буферировать парциальное давление кислорода на том или ином уровне при температуре роста 1300 К. Для каждого типа контейнера указаны максимальные для данных условий содержания элементов-примесей в структуре берилла.

Полученные экспериментальные данные в целом удовлетворительно объясняются с позиций устойчивости соединения элемента-хромофора с той или иной степенью окисления лишь при определенных значениях  $P_{O_2}$ . Действительно, в области устойчивости графита в берилл входят трехвалентные ионы  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и не удается ввести в структуру берилла двух- и трехвалентные ионы кобальта, никеля, марганца и меди, так как для устойчивости их соединений необходимы более высокие значения парциального давления кислорода.

В медных контейнерах не удается ввести в структуру берилла ионы  $Ti^{3+}$ , поскольку в условиях равновесия  $Cu/Cu_2O$  достигается устойчивость соединений  $Ti^{4+}$ , и одновременно с бесцветным бериллом часто образуется рутил в виде самостоятельной фазы.

Таким образом, газотранспортный метод позволяет получить всю гамму окрашенных бериллов за счет регулирования парциального давления кислорода в системе, подбора материала контейнера и валентного состояния соединения хромофорной примеси в шихте.

**Окраска газотранспортных бериллов по данным ЭПР и оптической спектроскопии.** Для выращивания окрашенных бериллов использовались плоскопараллельные пластинки толщиной 0,5—1,0 мм и размером не менее  $5 \times 5$  мм, ориентированные параллельно граням  $\{0001\}$  и  $\{10\bar{1}0\}$ . Валентное состояние и координация примесных элементов изучались с помощью радиоспектрометра РЭ-1301 при температуре 300 К. Спектры поглощения записаны на спектрофотометре СФ-8 в поляризованном свете при комнатной температуре. Содержание примесей в бериллах определялось непосредственно в пластинках на микрозонде.

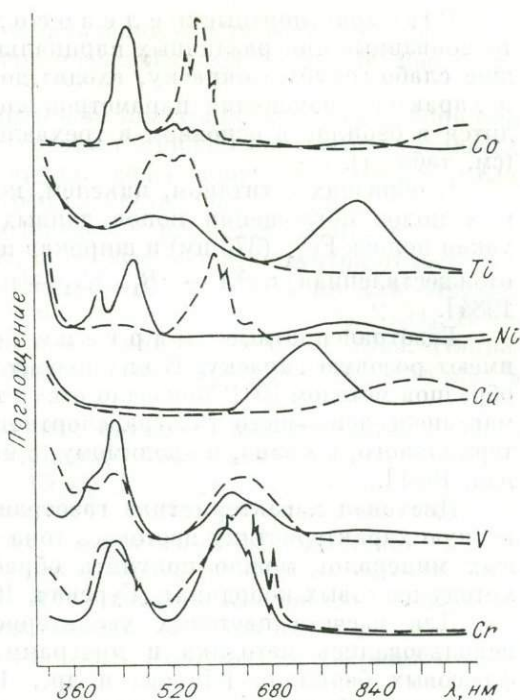
Кратко охарактеризуем разноокрашенные бериллы, спектры поглощения которых приведены на рис. 6.

**Х р о м с о д е р ж а щ и й б е р и л л** (изумруд) характеризуется интенсивным спектром ЭПР от ионов  $Cr^{3+}$ , замещающих  $Al^{3+}$  [Солнцев, 1981]. Спектр поглощения газотранспортных хромсодержащих бериллов представлен двумя широкими полосами с максимумами при 420( $\pi$ ), 438( $\sigma$ ) и 640( $\pi$ ), 600( $\sigma$ ) нм ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_2, {}^4E, {}^4T_1(P)$  и  ${}^4A_1, {}^4E, {}^4T_1(F)$  переходы соответственно) и рядом более острых пиков поглощения при 476( $\pi$ ), 638( $\sigma, \pi$ ), 662( $\pi$ ), 681( $\pi$ ), 683( $\sigma, \pi$ ) нм, характерных для ионов  $Cr^{3+}$  в октаэдрическом окружении. Зеленая окраска хромсодержащих газотранспортных бериллов полностью определяется наблюдаемым поглощением.

Исследование в а н а д и й с о д е р ж а щ и х б е р и л л о в (изумрудов) методом ЭПР показало отсутствие в образцах ионов  $V^{2+}$  и  $V^{4+}$ . Содержание  $V_2O_3$  в синтезированных бериллах, по данным микрозондного



Рис. 6. Спектры поглощения ионов кобальта, титана, никеля, меди, ванадия и хрома в газотранспортном берилле при 300К. Сплошная линия —  $E \perp L_6$  ( $\sigma$ -поляризация), штриховая —  $E \parallel L_6$  ( $\pi$ -поляризация).



анализа, составляет 0,5 — 8,5 мас. %. По-видимому, как и для гидротермальных бериллов, зеленая окраска газотранспортных ванадиевых изумрудов связана с ионами  $V^{3+}$ , замещающими  $Al^{3+}$ . Полосы поглощения 395, 640( $\pi$ ), 430, 610( $\sigma$ ) нм обусловлены  $E(^3T_1) \rightarrow ^3A_2$ ,  $^3A_1$  и  $E(^3T_1)$ ,  $E(^3T_2)$  переходами в ионах  $V^{3+}$ . Это хорошо согласуется с ранее полученными данными [Beckwith, Troop, 1971].

В газотранспортных титансодержащих бериллах ионы  $Ti^{3+}$  замещают в основном  $Al^{3+}$  (точечная симметрия  $D_3$ ). В поле симметрии  $D_3$ ,  $^2D$ -терм расщепляется на верхний ( $E$ ) и нижние ( $A$  и  $E$ ) уровни. Дальнейшее расщепление  $E$ -уровней происходит за счет эффекта Яна — Теллера и спин-орбитального взаимодействия. Наблюдаемый спектр поглощения (двугорбая полоса с максимумами при 490 и 540 нм) хорошо объясняется  $E - E$ -переходами в ионах  $Ti^{3+}$ , ответственными за интенсивную розовую окраску образцов.

Спектр поглощения ионов никеля в никельсодержащем берилле описан впервые для гидротермальных образцов [Ильин и др., 1980; Солнцев, 1981], в которых он представлен ионами  $Ni_{Al}^{3+}$ ,  $Ni_{Al}^{2+}$  и  $Ni_{Be}^{2+}$ . В газотранспортных никельсодержащих бериллах спектр поглощения представлен в основном полосами  $Ni_{Al}^{3+}$ : 410 ( $\sigma$ ), 460( $\sigma$ ) и 590( $\pi$ ) нм —  $^4T_1 \rightarrow ^2A_1(^2G)$ ,  $^4E$  и  $^4A_2$  переходы в ионах  $Ni^{3+}$ . В области 570—660 нм проявляются несколько узких полос поглощения, характерных для ионов  $Ni^{2+}$  в тетраэдрическом окружении. Полосы поглощения ионов  $Ni_{Al}^{2+}$  выражены слабо. Окраска бериллов от желто-зеленой (вдоль оси  $L_2$ ) до зелено-голубой (вдоль оси  $L_2$ ) определяется в основном ионами  $Ni_{Al}^{3+}$ .

В кобальтсодержащих бериллах, выращенных флюсовым и гидротермальными методами, ионы кобальта замещают преимущественно  $Al^{3+}$  в состоянии  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ , а также  $Be^{2+}$  в состоянии  $Co^{2+}$  [Солнцев, 1981]. В видимой области газотранспортных бериллов наблюдаются полосы поглощения иона  $Co_{Al}^{2+}$ : 450 ( $\sigma$ ) и 565( $\pi$ ) нм — переходы  $^4T_1(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ :  $^4E$  и  $^4A_2$ . Пики в области 520—600 нм отнесены к  $^4B_1 - ^4T_1(P)$  переходам  $Co_{Be}^{2+}$ , а широкая полоса вблизи 1000 нм отнесена к  $Co_{Al}^{2+}$ . Окраска кобальтсодержащих бериллов (от желто-красной вдоль оси  $L_6$  до красно-малиновой вдоль оси  $L_2$ ) связана в основном с ионами  $Co_{Al}^{2+}$  и отчасти с  $Co_{Be}^{2+}$ .

В гидротермальных медьсодержащих бериллах, по данным ЭПР и спектрам поглощения, ионы меди замещают  $Be^{2+}$  и ответственны за голубовато-зеленую окраску образцов [Солнцев, 1981]. В газотранспортных медьсодержащих бериллах спектр поглощения представлен полосами 750( $\sigma$ ), 1160( $\sigma$ ) и 880( $\pi$ ) нм, которые вызваны переходами  $^2B_3 \rightarrow ^2A$ ,  $^2A$  и  $^2B_1$  в ионах  $Cu^{2+}$ .



В газотранспортные железосодержащие бериллы, синтезированные при различных парциальных давлениях кислорода и имеющие слабо-голубую окраску, входит до 3 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . По данным ЭПР и характеру изменения параметров элементарной ячейки, железо находится в берилле в основном в трехвалентном состоянии в позиции  $\text{Al}^{3+}$  (см. табл. 1).

В образцах с титаном, никелем, кобальтом, медью, кроме характерных полос поглощения ионов данных элементов, наблюдалась слабая узкая полоса  $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$  (375 нм) и широкая полоса с максимумом при 820(σ)нм, отождествленная с  ${}^5A \rightarrow {}^5B_1$ ,  ${}^5B_2$  — переходами  $\text{Fe}_{\text{Be}}^{2+}$  [Солицев и др., 1984].

Газотранспортные марганецсодержащие бериллы имеют розовую окраску. В них входит до 0,2 мас. %  $\text{MnO}$ . Исследование образцов методом ЭПР показало отсутствие ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Розовая окраска марганецсодержащего газотранспортного берилла, так же как и гидротермального, связана, по-видимому, с ионами  $\text{Mn}^{3+}$  в позиции  $\text{Al}^{3+}$  (Солицев, 1981).

**Цветовая характеристика газотранспортных изумрудов.** Количественную характеристику цветового тона и насыщенности окраски прозрачных минералов можно получить обработкой спектров пропускания по методу цветowych координат [Гуревич, 1950; Wright, 1969].

Для расчета цветowych характеристик газотранспортных бериллов использовались методика и программа для ЭВМ, разработанные для флюсовых бериллов [Лохова и др., 1981]. Спектры пропускания для окрашенных бериллов снимались на спектрофотометре «Спекорд» с пластинок толщиной 0,5—1,2 мм. Содержание примесей в образцах определялось на микрозонде. Цветовые характеристики рассчитывались на толщину кристалла 1 мм при источнике света, воспроизводящем дневное освещение. Точность воспроизведения цветowych характеристик при использовании методики  $\pm 0,5$  нм. На рис. 7 приведен стандартный цветовой треугольник, на который нанесен цвет образцов хром- и ванадийсодержащих газотранспортных изумрудов в направлении оси  $L_2$  (цвет со стороны призмы). Результаты расчета полностью подтвердили данные, полученные ранее для хромсодержащих флюсовых изумрудов [Букин и др., 1981].

Действительно, цветовой тон хромсодержащих флюсовых и газотранспортных изумрудов в направлении оси  $L_2$  составляет 500—503 нм (голубовато-зеленые тона) и 508—511 нм в направлении оси  $L_6$  (желтовато-зеленые тона). Величина плеохроизма равна в обоих случаях 8—10 нм.

Цвет ванадийсодержащих изумрудов полностью попадает в область желто-зеленых тонов. Так, для образца с содержанием 1,2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  цветовой тон в направлении оси  $L_2$  составляет 543,2 нм, а в направлении оси  $L_6$  — 553,5 нм, т. е. величина плеохроизма равна 10,3 нм. При увеличении содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$  до 5 мас. % и более образцы берилла толщиной 1 мм сохраняют прозрачность. Например, для образца, содержащего

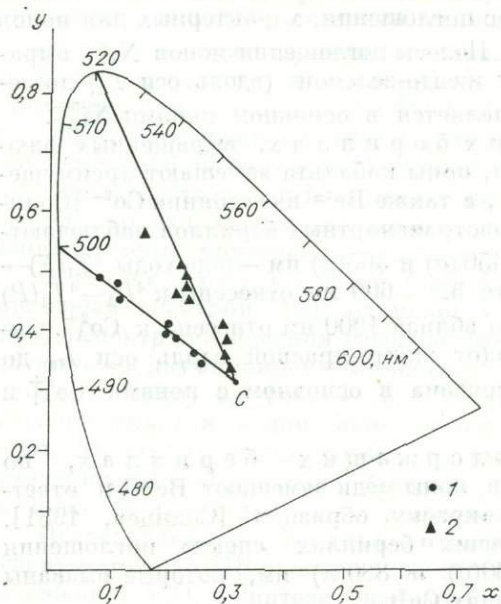


Рис. 7. Цветовые характеристики образцов изумруда (1 — хромсодержащего, 2 — ванадийсодержащего) на стандартном цветовом графике, рассчитанные по спектрам пропускания изумрудов, снятых вдоль оси  $L_2$ .



5,23 мас. %  $V_2O_3$ , цветовой тон в направлении оси  $L_2$  составляет 514,8 нм, а в направлении оси  $L_6$  для образца с содержанием  $V_2O_3$  4,99 мас. % эта величина равна 541,2 нм.

Присутствие  $Ti^{3+}$  смещает цветовой тон хромсодержащих бериллов в более длинноволновую область спектра и придает образцам желтоватый оттенок. Так, цветовой тон изумруда, содержащего 1,25 мас. %  $Cr_2O_3$  и 2,20 мас. %  $Ti_2O_3$  в направлении оси  $L_2$ , составляет 553,0 нм.

Примесь никеля в ванадийсодержащем изумруде сдвигает цветовой тон образцов в направлении оси  $L_6$  в желтую область спектра относительно ванадийсодержащего берилла. Например,  $\lambda = 557,4$  нм для образца, содержащего 3,54 мас. %  $V_2O_3$ , 0,33 мас. %  $Cr_2O_3$  и 0,5 мас. %  $Ni_2O_3$ . В направлении оси  $L_2$  присутствие никеля усиливает зеленые тона. Например,  $\lambda = 511,3$  нм для образца, содержащего 5,15 мас. %  $V_2O_3$ , 0,48 мас. %  $Cr_2O_3$  и 1,59 мас. %  $Ni_2O_3$ .

Образцы хром-ванадийсодержащего изумруда имеют сочный зеленый цвет со слегка желтоватым оттенком. Так, для образца берилла с 2,22 мас. %  $V_2O_3$  и 2,05 мас. %  $Cr_2O_3$   $\lambda = 521,8$  нм в направлении оси  $L_2$ .

Цвет чисто никельсодержащих газотранспортных бериллов, как и выращенных флюсовым методом, находится в области сине-зеленых и желтых тонов [Букин и др., 1981]. Цветовой тон никельсодержащих образцов в направлении оси  $L_2$  составляет 530—540 нм, а по оси  $L_6$  — 560—575 нм при содержании  $Ni_2O_3 = 0,15$ —0,8 мас. %. Величина плеохроизма 30—40 нм.

**Химический состав и свойства газотранспортных бериллов.** В экспериментах по выращиванию окрашенных бериллов в течение 5—25 сут получается 0,5—2 г спонтанных кристаллов. На них определены показатели преломления, параметры элементарной ячейки, плотность, химический состав образцов, изучен габитус кристаллов и состав включений. Точность определения содержания компонентов берилла при химическом анализе образцов составляла для  $SiO_2$   $66,5 \pm 0,5\%$ , для  $BeO$   $14,0 \pm 0,3\%$ , для  $Al_2O_3$   $19,5 \pm 0,3\%$ .

Параметры элементарной ячейки синтезированных бериллов определены В. С. Павлюченко на дифрактометре ТУР-62М методом съемки с эталоном. Съемка велась в медном излучении с никелевым фильтром при  $V = 36$  кВ:  $I = 25$  мА. Параметры элементарной ячейки рассчитывались по рефлексам (0006) и (4153) с точностью  $\pm 0,002 \text{ \AA}$ .

Обыкновенный ( $N_o$ ) и необыкновенный ( $N_e$ ) показатели преломления окрашенных разновидностей берилла определялись в натровом свете на микроскопе «Ampleval» по методу Бекке с точностью  $\pm 0,002$ . Фазовый состав включений исследовался в проходящем свете на универсальном микроскопе Nu-2E («Карл Цейс», ГДР).

Таблица 3

Химический состав газотранспортных бериллов, мас. %

Номер образца	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$BeO$	$Na_2O$	$Cr_2O_3$	$V_2O_3$	$Ti_2O_3$	$Co_2O_3$	$Ni_2O_3$	$Mn_2O_3$	$Fe_2O_3$	Сумма
9	66,14	18,84	13,86	—	—	0,84	—	—	—	—	0,013	100,29
10	66,53	19,02	13,76	—	—	—	—	—	0,28	—	0,018	99,65
11	66,58	19,05	13,80	—	—	—	0,51	—	—	—	—	99,08
12	66,47	19,04	13,81	—	—	—	—	1,03	—	—	—	100,35
13	65,93	17,11	13,78	—	—	—	—	—	—	—	2,63	99,45
14	67,09	18,96	13,68	—	—	—	—	—	—	0,22	—	99,95
15	67,37	19,04	13,87	—	—	—	—	—	—	—	—	100,28
16	66,69	18,47	13,65	0,10	0,66	—	—	—	—	—	—	99,57
17	66,37	18,86	13,75	0,07	0,51	—	0,47	—	—	—	0,024	100,05
18	65,93	18,21	13,68	—	0,074	—	0,31	—	0,014	—	0,016	99,23
19	65,38	14,47	13,62	—	3,39	—	3,55	—	0,019	—	0,020	100,45
20	65,73	15,61	13,60	—	2,65	—	2,44	—	0,012	—	0,009	100,04

Примечание. Прочерк обозначает отсутствие данных.



Плотность нескольких образцов газотранспортных бериллов была определена по методике, описанной в работе В. А. Кляхина и А. Г. Ильина [1978].

Спонтанные кристаллы газотранспортного берилла обычно образованы гранями призмы  $\{10\bar{1}0\}$  и пинакоида  $\{0001\}$ . Размер кристаллов, как правило, не превышает  $5 \times 5 \times 5$  мм. Габитус кристаллов в значительно большей степени связан с соотношением компонентов берилла в зоне роста, чем со скоростью роста отдельных кристаллов. Экспериментально показано, что анизотропия скоростей роста габитусных граней  $\{0001\}$  и  $\{10\bar{1}0\}$  обуславливает образование кристаллов берилла сплюснутого и призматического габитусов [Родионов, 1984].

Светопреломление природных бериллов определяется главным образом содержанием щелочных металлов и воды [Шерстюк, 1958; Такубо, 1977]. Отсутствие этих компонентов позволило исследовать зависимость величины обыкновенного ( $N_o$ ) показателя преломления окрашенных бериллов от содержания в них титана, железа, хрома, ванадия, кобальта, никеля [Родионов, Павлюченко, 1980]. Самое низкое значение  $N_o$  (1,599) имеет берилл, синтезированный в системе без хромофоров (см. табл. 1, образец 15). Отдельные металлы-хромофоры влияют на величину  $N_o$  незначительно и практически одинаково (см. табл. 1). Для хромосодержащих бериллов (изумрудов) значение  $N_o$  меняется от 1,561 до 1,570, а величина  $N_e$  — от 1,557 до 1,565;  $N_o - N_e = 0,004$  [Rodionov et al., 1983].

Химический состав газотранспортных бериллов зависит от валентного состояния, содержания элемента-хромофора в шихте, а также от состава материала контейнера и транспортирующего агента. В табл. 3 представлены 20 химических анализов бериллов, полученных при «транспорте» берилла из смеси оксидов и перекристаллизации шихты природного берилла. Газотранспортные бериллы практически не содержат щелочных элементов и имеют составы, близкие к теоретическому.

Изучение параметров элементарной ячейки природных бериллов показало, что преимущественное замещение  $Al^{3+}$  в октаэдрической позиции вызывает увеличение параметра  $a$  ( $o$ -бериллы), замещение  $Ve^{2+}$  в тетраэдрической позиции увеличивает параметр  $c$  ( $t$ -бериллы), а при одновременном замещении  $Al^{3+}$  и  $Ve^{2+}$  увеличиваются оба параметра ( $ot$ -бериллы) [Бакакин, Рылов, 1969].

Установлено, что газотранспортные бериллы разделяются на три группы:  $n$ ,  $o$  и  $ot$ . К группе  $n$ -бериллов относятся бериллы без хромофорных примесей с параметрами ячейки, близкими к таковым для берилла теоретического состава (см. табл. 1, образец 15; плотность этого образца составляет  $2,652$  г/см<sup>3</sup>).

В группу  $o$ -бериллов входят все хром- и титансодержащие, а также часть железосодержащих бериллов. В них обнаружена практически линейная зависимость параметра  $a$  от содержания элемента-хромофора (рис. 8). Параметр  $c$  элементарной ячейки при таком типе замещения не увеличивается, а начиная с некоторого количества примеси в берилле (1,5 мас.% титана, 2,1 мас.% хрома) даже уменьшается. В образцах

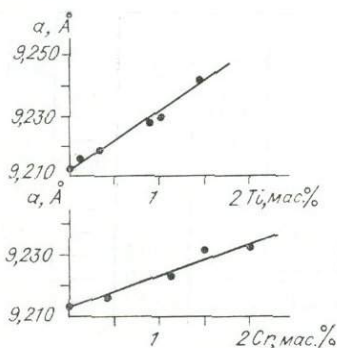


Рис. 8. Зависимость параметра  $a$  элементарной ячейки берилла от содержания Cr и Ti в кристалле ( $o$ -бериллы).



19 и 20 (см. табл. 3) высокие содержания  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  в позиции  $\text{Al}^{3+}$  наряду с увеличением параметра  $a$  (9,263 Å; 9,250 Å) приводят к уменьшению параметра  $c$  от 9,192 Å до 9,180 и 9,181 Å соответственно. Эффект уменьшения параметра  $c$  при увеличении  $a$  связан с характером деформации элементарной ячейки берилла по различным кристаллографическим направлениям.

Для *ot*-бериллов характерно одновременное увеличение параметров  $a$  и  $c$ . Оно наблюдается у никель-, кобальт-, марганецсодержащих и у части железосодержащих бериллов (см. табл. 1).

**Включения в кристаллах газотранспортного берилла.** В спонтанных кристаллах берилла включения сосредоточены в основном в центральной части и в секущих кристалл залеченных трещинах. Размер включений — от доли микрометра до 100 мкм. В пределах залеченных трещин включения, как правило, хорошо обособлены и имеют достаточно правильную форму.

Характерной особенностью включений в газотранспортных бериллах является высокое содержание кристаллических фаз (60—80%) и стекла (20—40%). Чисто газовые включения отсутствуют. Такой фазовый состав включений бериллов, выращенных методом газотранспортных реакций из паробразных галогенидов и оксигалогенидов, оказался весьма неожиданным. При первоначальном исследовании включений предполагалось, что твердые фазы представляют собой кристаллические галогениды, а стекло является расплавом последних. Однако наблюдение за фазовым составом включений при нагреве показало, что стекло плавится при температуре роста кристаллов (1000—1100°C), а кристаллические фазы не растворяются в расплаве даже при 1100—1200°C. Можно предположить, что эти твердые фазы являются оксидами и силикатами, образовавшимися из захваченного кристаллом гомогенного галоидно-силикатного расплава в результате медленной кристаллизации.

Предположение о возможности кристаллизации газотранспортного берилла из высокотемпературного галоидно-силикатного расплава подтверждается химическим составом стекол из шихты и зоны роста. Стекло из зоны роста имеет характерную форму сферолитов, фиксируемых после окончания опытов на крышке контейнеров и на поверхности кристаллов берилла (см. Приложение, фото 8). Очевидно, что капельки расплава образуются при конденсации газовой фазы. В равновесных условиях процесса кристаллизации в результате сложных химических реакций газообразные соединения бериллия, алюминия, кремния, кислорода, фтора, хлора и других элементов могут, по-видимому, образовывать на поверхности растущих кристаллов галоидно-силикатный раствор-расплав с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ , из которого и происходит кристаллизация берилла. Хорошая обособленность включений в залеченных

Т а б л и ц а 4

Геммологическая характеристика искусственных изумрудов

Свойство	Методы выращивания		
	Газотранспортный	Гидротермальный	Флюсовый
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,65—2,67	2,67—2,70	2,65—2,67
$N_o$	1,560—1,570	1,578	1,560—1,567
$N_e$	1,556—1,566	1,572	1,563—1,570
$N_e - N_o$	—0,004	—0,006	—0,003
Включения	Двух- и трехфазные включения оксидов, стекла, силикатных фаз	Двух- и трехфазные включения, включения гематита	Вуалеобразные включения флюса и кристаллических фаз
Флюоресценция при 3650 Å	Ярко-красная или отсутствует	Отсутствует	Ярко-красная



трещинах подтверждает высокую активность данных раствор-расплавов в отношении берилла.

Если принять, что газотранспортные бериллы могут быть образованы из конденсированного галлоидно-силикатного раствор-расплава по механизму пар — жидкость — кристалл, то полученные бериллы являются газотранспортными по способу переноса вещества и флюсовыми — по среде кристаллизации.

Сравнение основных геммологических свойств газотранспортных, флюсовых и гидротермальных кристаллов изумруда, выращенных в Институте геологии и геофизики СО АН СССР разными методами, приведены в табл. 4.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Базаров Л. Ш., Кляхин В. А., Сенина В. А. Первичные включения растворов-расплавов в изумрудах Урала // Минералогия эндогенных образований. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1974. — С. 96—108.
- Бакакин В. В., Рылов Г. М. О рентгенографических характеристиках бериллов в связи с особенностями их химического состава // Рентгенография минерального сырья. — 1969. — № 7. — С. 7—20.
- Беус А. А., Диков Ю. П. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования. — М.: Недра, 1967. — 329 с.
- Беус А. А., Соболев Б. П. О галлоидном переносе элементов в эндогенных процессах // Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. — М., 1962. — С. 67—75.
- Букин Г. В., Лохова Г. Г., Рипинен О. И., Вейс Н. С. Влияние изоморфных примесей на цветовые характеристики бериллов // Исследование физических свойств и состава синтетических минералов и монокристаллов. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1981. — С. 20—28.
- Буянова Н. Е., Карнаухов А. П., Алабужев Ю. А. Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1978. — 74 с.
- Власов К. А. Эманационный процесс и кристаллизационная дифференциация как ведущие факторы образования ряда месторождений редких элементов // Вопросы геохимии и минералогии. — М., 1956. — С. 83—93.
- Голенко В. П., Матвеев С. И., Смирнова С. А. Кристаллизация форстерита при участии летучих компонентов фторсиликатного расплава // Синтез монокристаллического минерального сырья. — М.: Недра, 1982.
- Гуревич М. М. Цвет и его изменения. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950. — 300 с.
- Ильин А. Г., Кляхин В. А., Павлюченко В. С., Чепурнова Г. А. Физические свойства монокристаллов некоторых разновидностей берилла, выращенных в гидротермальных условиях // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1980. — С. 3—41.
- Кляхин В. А., Ильин А. Г. Об определении плотности минералов методом уравнивания в тяжелых жидкостях // Экспериментальные исследования по минералогии. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1978. — С. 39—53.
- Кляхин В. А., Лебедев А. С., Ильин А. Г., Солнцев В. П. Выращивание гидротермального берилла // Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1981. — С. 45—66.
- Косале Я. А. Основные черты геохимии редких элементов в гранитоидных расплавах и растворах. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1976. — 232 с.
- Кроль Л. Я., Нашельский А. Я., Хлытовская М. Д. Методика покрытия кварцевых изделий графитом // Завод. лаб. — 1961. — № 2. — С. 177—178.
- Лохова Г. Г., Рипинен О. И., Букин Г. В., Вейс Н. С. Анализ влияния качества исследуемых образцов берилла на цветовые характеристики // Проблемы теоретической и генетической минералогии. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. — С. 89—92.
- Новоселова А. В., Бабин В. Н., Соболев Б. П. Получение кристаллов силлиманита в транспортной химической реакции // Кристаллография. — 1966. — № 11, вып. 3. — С. 477—478.
- Новоселова А. В., Соболев Б. П. О роли фтористых соединений в переносе бериллия и образовании фенакита // Геохимия. — 1959. — № 1 — С. 20—28.
- Родионов А. Я. Синтез и рост кристаллов хризоберилла в газотранспортных условиях // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1980. — С. 71—79.
- Родионов А. Я. Кристаллизация бериллиевых минералов в системе  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  — галогенид методом химических газотранспортных реакций // ММА, XIII-й конгресс; Тез. докл. — Варна, 1982. — С. 260.
- Родионов А. Я. Экспериментальное изучение габитуса кристаллов газотранспортных берилла и фенакита // Геохимия, минералогия и петрология, 19. — София, 1984. — С. 52—58.



- Родионов А. Я. Кристаллизация  $A_2Be_3Si_6O_{18}$  методом химических газотранспортных реакций по механизму пар — жидкость — кристалл // VI Всесоюз. конф. по росту кристаллов: Тез. докл.— Ереван, 1985.— С. 232—233.
- Родионов А. Я., Букин Г. В. Выращивание кристаллов окрашенных разновидностей берилла методом химических газотранспортных реакций (ХГРТ) // ММА, XIII-й конгресс: Тез. докл.— Варна, 1982.— С. 206.
- Родионов А. Я., Махов В. Г. Кристаллизация бериллиевых минералов в газотранспортных условиях // Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1981.— С. 67—75.
- Родионов А. Я., Павлюченко В. С. Кристаллизация окрашенных разновидностей берилла в газотранспортных условиях // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1980.— С. 62—70.
- Солнцев В. П. Природа центров окраски и ЭПР в берилле и хризоберилле // Проблемы теоретической и генетической минералогии.— Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1981.— С. 92—140.
- Солнцев В. П., Букин Г. В., Кляхин В. А. и др. Природа центров окраски и ЭПР железосодержащих бериллов // Физико-химические исследования сульфидных и силикатных систем.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1984.— С. 109—119.
- Такубо Х. Коэффициент преломления и удельный вес берилла // Кобунугаку.— 1977.— Т. 4, № 3.— С. 99—104 (Пер. с японского, № 7293, ГПНТБ, Новосибирск, 1979).
- Шерстюк А. Н. О влиянии изоморфных примесей в берилле на его показатель преломления // Научные доклады высшей школы. Геолого-географические науки.— 1958.— № 2.— С. 52—56.
- Beckwith P. J., Troup G. J. The Optical and Infrared Absorption of  $V^{3+}$  in Beryl ( $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ) // Phys. Status Sol.— 1971.— Vol. 45, Ser. B.— P. 259—264.
- Lebedev A. S., Ilyin A. G., Klyakhin V. A. Variétés de béryl «gemme» hydrothermal // Revue de Gemmologie a. f. g.— 1983.— N 76.— P. 4—5.
- Lebedev A. S., Klyakhin V. A. Hydrothermal Growth of Mixed Beryl Crystals // Abstracts of VII International Conference on Crystal Growth.— Stuttgart, Germany FR, 1983.— G. A. 1.64.
- Nassau K., Wood D. An examination of red beryl from Utah // Amer. Miner.— 1968.— Vol. 53.— P. 801—806.
- Palache C. Minerals from Topaz Mt., Utah // Amer. Miner.— 1934.— Vol. 19, N 1.— P. 14—15.
- Robie R., Hemingway B., Fisher J. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 Bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures // Geol. Surv. Bull.— Wash., 1978.— 1452 p.
- Rodionov A. Ya., Bukin G. V., Weis N. S. et al. Gas Transport of Emerald (Crystal Growth and Properties) // Abstracts of VII International Conference on Crystal Growth.— Stuttgart, Germany FR, 1983.— G A/8.
- Wright W. D. The Measurement of Colour.— London: Hilger, 1969.— 4-th ed.— 340 p.

А. С. Лебедев, Г. М. Рылов

## МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БЕРИЛЛОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Морфология, внутреннее строение и химический состав кристаллов минералов отражают историю развития индивида в связи с физико-химической обстановкой, определяющей особенности построения, упорядочивания и разрушения данной кристаллической структуры [Григорьев, Жабин, 1975]. С этой точки зрения выявление внутренней неоднородности состава и свойств минеральных индивидов представляет особый интерес для решения генетических проблем. В данной работе представлены результаты изучения анатомии и внешней морфологии граней прозрачных разновидностей из Забайкалья, Урала и Украины.

Кристаллы изучались методом рентгеновской дифракционной топографии, теньвым методом и в отраженном свете на микроскопе NU-2N. Рентгенотопограммы снимались в камере ДТС-1 с применением  $MoK_{\alpha}$ -излучения. При расшифровке природы дефектов применялись также излучения  $AgK_{\alpha}$  и  $CuK_{\alpha}$ . Для изучения использовались срезы природных кристаллов берилла, параллельные (0001), (11 $\bar{2}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 0), которые полировались алмазными пастами и протравливались в растворе



## Химический состав бериллов (ана

№ п/п	Месторождение	Развитая пирамида роста	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO
1	Пегматиты, УССР	<0001>	66,06	18,36	0,40	13,62
		<1010>	66,27	18,37	0,41	13,68
2		<1121> <0001>	66,77	18,02	0,45	13,82
3	Забайкалье	<0001>	66,56	18,68	0,50	13,97
4		<1121> <0001>	66,40	18,26	0,97	13,21
5	Урал	<0001>	64,92	17,61	0,17	13,69
6	Пегматиты, Урал	<0001>	64,34	18,23	0,21	11,62
		<1010>				

\* Кроме указанных элементов в кристалле обнаружено 0,14 мас. % NiO.

0,1M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> + 0,2M HNO<sub>3</sub> при 400—500°C в течение 1—2 ч. Толщина пластинок варьировалась в пределах 0,5—1,0 мм. В большинстве случаев применялись отражения  $10\bar{1}0$ , 0002, а также  $11\bar{2}0$ ,  $11\bar{2}2$ ,  $21\bar{3}1$  и др. Химические анализы образцов выполнены по методике, описанной ранее [Шацкий и др., 1981а].

Бериллы из пегматитов Украины представлены желтовато-зелеными кристаллами призматического габитуса со следами сильного растворения. Их можно отнести к 1-му и 2-му морфологическим типам, где обычные грани гексагональной призмы  $\{10\bar{1}0\}$ \*, пинакоида  $\{0001\}$  и бипирамиды  $\{11\bar{2}1\}$ . Размер кристаллов варьировал в пределах 2—4 см вдоль оси *c* и 0,7—1,5 см в диаметре. На рентгенограммах их срезов ( $11\bar{2}0$ ) (см. Приложение, фото 1) хорошо видны ростовая зональность по пирамиде  $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ , призме  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  и ростовые дислокации, резко изменяющие свое направление на границе секторов роста. В срезах по (0001) выход дислокаций совпадает с гексагональными воронками селективного травления, оканчивающимися в глубине узким каналом в направлении дислокации. Особый интерес представляют планарные нарушения структуры, не отмечавшиеся ранее при рентгенографических исследованиях природных кристаллов берилла [Graziani et al., 1981; Scandale, Scordari, 1979]. В плоскости базальных срезов они представлены системами интерференционных полос, ориентированных вблизи  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(12\bar{3}0)$  и  $(14\bar{5}0)$ . Первая система, подобно перфорированной ленте, описывает вокруг пирамиды роста  $\langle 0001 \rangle$  шестиугольную реберную звезду с асимметрично развитыми лучами, вторая оттеняет плоскости пятиугольников, формирующие эту звезду, а третья образует отдельные зоны или общий фон на периферийных участках пирамиды роста  $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ . Частота, толщина и интенсивность полос в каждой системе различна, что свидетельствует о различной их природе и углах наклона соответствующих им дефектных плоскостей относительно оси *c*. Описанные планарные дефекты не обнаружены в пирамидах нарастания граней призмы. По морфологическим особенностям внутреннего строения среди изученных кристаллов можно выделить индивиды со слабо развитыми пирамидами роста призматических граней, образованные главным образом пирамидами  $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ , и индивиды с хорошо развитыми

\* Формы кристаллов приводятся по Гольдшмидту.

## литик О. А. Козьменко), мас. %

MgO	CaO	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	П.п.п.	Σ
Сл.	Сл.	0,02	0,04	Нет	Сл.	0,11	0,87	99,47
Нет		0,02	Сл.	»		»	0,12	0,67
Сл.	Нет	Нет	0,12	0,02	—	Нет	0,93	100,13
0,15	Нет	Нет	0,09	0,02	Нет	Нет	0,76	99,73
Сл.	—	Нет	0,07	Нет	Нет	Нет	1,03	99,94
0,15	Нет	0,21	0,70	Нет	Нет	Нет	2,45	99,90
Нет	Нет	1,02	1,49	0,02	Нет	0,14	2,62	99,83*

пирамидами роста  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  (см. фото 1). Оба морфологических типа кристаллов имеют сравнительно мало дефектов, весьма однородны по составу и содержат незначительное количество примесей. В кристаллах с развитой пирамидой роста  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  имеется Cs, не обнаруженный в кристаллах другого типа (см. таблицу).

Бериллы Забайкалья. Изученные нами кристаллы из Забайкалья относятся некоторыми исследователями ко второй морфологической группе и представлены прозрачными аквамаринами и гелиодорами размером до 3 см в длину и 0,5 см в диаметре. Основными формами этих кристаллов являются призма  $\{10\bar{1}0\}$ , пинакоид  $\{0001\}$ , бипирамида  $\{10\bar{1}1\}$ . На гранях пинакоида присутствуют фигуры роста в виде гексагональных слоев. Рельеф призматических граней образован вертикальной штриховкой, детально описанной В. Г. Фекличевым [1961, 1964]. В сечениях по (0001),  $(10\bar{1}0)$  и  $(11\bar{2}0)$  наблюдается секториально-зонарное строение кристаллов. Среди них есть индивиды с развитыми пирамидами роста  $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  и кристаллы, образованные пирамидой столбчатого нарастания пинакоида, которые не были обнаружены среди изученных бериллов из пегматитов Украины. На крупных кристаллах забайкальского берилла, кроме того, часто имеется внешняя зона, образованная пирамидой роста  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , содержащей Cs [Шацкий и др., 1981б]. На фото 2 (см. Приложение) показан интересный случай регенерации обломка кристалла, в котором представлены пирамиды послойного роста  $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  и пирамида столбчатого роста  $\langle 0001 \rangle$  с большим количеством каналов, вытянутых вдоль оси *c*. Следует отметить, что внешняя зона большинства изученных кристаллов была представлена пирамидами столбчатого роста пинакоида с грубой вертикальной штриховкой. У кристаллов с развитыми бипирамидальными гранями на призме  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  чаще наблюдались плоские шестиугольные выступы [Фекличев, 1961]. На топограммах забайкальских кристаллов (см. Приложение, фото 3) также хорошо видны каналы и ростовые дислокации, плотность которых в пирамидах  $\langle 0001 \rangle$  и  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  значительно выше, чем в бериллах из пегматитов Украины. Дефекты планарного типа, наблюдаемые нами в пинакоидальных срезах забайкальских кристаллов, выглядят гораздо менее четко, чем на аналогичных срезах кристаллов берилла Украины. В таблице приведены данные химических анализов забайкальских аквамарин, относящихся к двум из названных выше морфологи-



ческих типов. Из этих данных видно, что по составу они близки к бериллам Украины, но в кристалле, имеющем столбчатое строение, содержится заметное количество Mg, который не был обнаружен в кристаллах другого типа. По данным химического анализа двух зональных кристаллов забайкальского аквамарина [Барабанов, 1977], магний в количестве  $> 0,1$  мас. % также содержится только в их внутренней (центральной) зоне.

Бериллы Урала, отобранные для исследования, были представлены в нашей выборке бесцветными и чуть зеленоватыми кристаллами короткопризматического габитуса из гидротермальных жил. Размер кристаллов варьировал от 1 до 2,5 см вдоль оси  $c$  и от 0,7 до 1,5 см в поперечном направлении. Основные формы граней: пинакоид  $\{0001\}$ , призма  $\{10\bar{1}0\}$ , бипирамидальные грани имеют подчиненное значение. На пинакоиде обычно присутствуют гексагональные слои роста, а грани призмы  $\{10\bar{1}0\}$  часто покрыты вертикальной штриховкой и копьевидными фигурами роста, описанными В. И. Жернаковым [1980]. Они распространяются вдоль оси  $c$  от торца ступеней, образовавшихся по трещинам, секущим грани призмы. Направление их распространения определяется только положением торца ступени (направлением сдвига), и поэтому на одной грани могут присутствовать копьевидные фигуры роста, направленные в противоположные стороны. Рентгенотопографическое исследование этих кристаллов показало, что большинство из них не имеет ярко выраженной ростовой зональности и представлено пирамидами роста  $\langle 0001 \rangle$ , имеющими столбчатое строение. Фрагменты ростовой зональности и зоны различного контраста, видимые на топограммах некоторых кристаллов (см. Приложение, фото 4), указывают на их поликристаллическое строение. Обилие дефектов в виде тонких базальных трещин, каналов вдоль оси  $c$  и блочности обычно затеняет детали внутреннего строения кристаллов уральского берилла. Химический анализ одного из кристаллов, имеющих ярко выраженное столбчатое строение, указывает на присутствие в нем магния, так же как и в кристаллах забайкальского берилла аналогичного типа. Однако в отличие от бериллов Забайкалья и Украины уральский берилл относится к щелочному натриевому типу и содержит больше воды.

Кристаллы берилла из занорышей гранитных пегматитов на Урале были представлены несколькими водяно-прозрачными бесцветными кристаллами призматического габитуса размером 1,5—2 см вдоль оси  $c$  и 0,4—0,6 см в диаметре. Основными формами этих кристаллов являются пинакоид  $\{0001\}$ , призма  $\{10\bar{1}0\}$  и бипирамида  $\{11\bar{2}1\}$ . Бипирамида  $\{10\bar{1}1\}$  слабо развита. На гранях пинакоида присутствуют весьма своеобразные фигуры роста\* в виде гексагональных пирамид с зеркально-гладкими искривленными гранками в зоне призмы  $\{11\bar{2}0\}$  и ступенчатыми гранками в зоне призмы  $\{10\bar{1}0\}$  (см. Приложение, фото 5). Грани бипирамиды  $\{11\bar{2}1\}$  покрыты округленными усеченными треугольными пирамидами, повторяющими реберное очертание основной грани, а на гранях призмы  $\{10\bar{1}0\}$  имеются характерные для берилла фигуры роста в виде ромбов и «бритвенных лезвий», описанных ранее Т. Грифффином [Griffin, 1950] и В. Г. Фекличевым [1964]. Оптическое исследование срезов по  $(0001)$  и  $(11\bar{2}0)$  двух кристаллов этого месторождения показало, что они представлены равномерно развитыми пирамидами роста пинакоида  $\{0001\}$  и призмы  $\{10\bar{1}0\}$ , имеющими отчетливо выраженную ростовую зональность. Из-за больших внутренних напряжений рентгенотопограммы этих бериллов оказались сильно затемненными, и по ним не удалось получить новой информации о внутреннем строении кристаллов. Данные химиче-

\* По-видимому, эти фигуры образовались на стадии регенерации растворявшейся ранее поверхности пинакоида.



ского анализа показали, что эти образцы представляют собой натрово-литиевую разновидность берилла с небольшим содержанием Cs.

Результаты проведенного исследования прозрачных кристаллов берилла из различных месторождений позволяют выделить некоторые общие аспекты взаимосвязи морфологии, анатомии и химического состава изученных кристаллов. На основании морфологических признаков можно выделить три основных типа кристаллов берилла, отражающих определенные условия их формирования.

1. Удлиненно-призматические кристаллы с развитыми пирамидами роста бипирамидальных граней и фигурами роста в виде вытянутых шестиугольников на гранях  $\{10\bar{1}0\}$ .

2. Короткопризматические кристаллы с равномерно развитыми пирамидами роста  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ,  $\langle 0001 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  и плоскими фигурами роста в виде «лезвия бритвы» (ромбов) на гранях  $\{10\bar{1}0\}$ .

3. Призматические кристаллы с развитой пирамидой роста  $\langle 0001 \rangle$ , имеющей столбчатое строение и вертикальную штриховку на гранях  $\{10\bar{1}0\}$ .

К первому типу относятся большинство изученных бериллов из пегматитов Украины и наиболее высококачественные бериллы из Забайкалья. Кристаллы этого типа сравнительно однородны, имеют минимальную плотность ростовых дислокаций и содержат незначительное количество щелочей, магния и других примесей. Особенностью их внутреннего строения является присутствие хорошо выраженных планарных дефектов, внешне напоминающих дефекты упаковки, описанные у кристаллов кварца [Ланг, Миусков, 1967]. Недавно аналогичные нарушения в природных бериллах были найдены при рентгенотопографическом исследовании кристаллов с использованием синхротронного источника излучений [Herres, Lang, 1983]. Эти дефекты представляют собой плоскости нарушения регулярного кристаллического строения из-за дефектов упаковки, границ деформационных двойников, антифазных границ или других нарушений без больших изменений в когерентности кристаллической решетки. На топограммах украинских бериллов они представлены в виде систем интерференционных полос, которые подчеркивают гексагональную симметрию решетки и пространственно приурочены к границе секторов роста различных граней. Причина их появления пока не ясна. Вероятно, они связаны с напряжениями, возникающими при остывании уже сформировавшихся кристаллов за счет появления резкой анизотропии коэффициентов теплового расширения берилла вдоль осей  $a$  и  $c$  при температуре ниже  $300^\circ\text{C}$  [Morosin, 1972]. При этом наиболее сильные напряжения возникают на границах пирамид роста граней разных простых форм. Этими же напряжениями, по-видимому, обусловлена аномальная двуосность бериллов [Фекличев, 1964].

Второму типу близки некоторые кристаллы украинского берилла, содержащие заметное количество Cs, и уральские бериллы с повышенным содержанием Li и Cs. Морфологической особенностью уральских кристаллов является отсутствие вертикальной штриховки и кошьевидных фигур, вытянутых вдоль оси  $c$ , которые отражают резкую анизотропию скоростей роста в плоскости  $(10\bar{1}0)$ . Грани призмы этих кристаллов либо выглядят зеркально-гладкими, либо имеют плоские спирали роста, форма которых отражает анизотропию скоростей роста. В частности, появление ромбических спиралей со сторонами, параллельными ребру  $(10\bar{1}0) : (11\bar{2}1)$ , подчеркивает минимальную скорость роста поверхности  $(11\bar{2}1)$  на последних этапах формирования индивида.

К третьему типу относятся большинство кристаллов Урала и некоторые кристаллы Забайкалья, содержащие Mg. Они характеризуются столбчатым строением пирамиды нарастания  $\langle 0001 \rangle$ , связанным с наличием в ней тончайших каналов, вытянутых вдоль оси  $c$ , присутствием на гранях призмы кошьевидных фигур роста и вертикальной колебательной



штриховкой. Указанные морфологические особенности кристаллов подчеркивают резкую анизотропию роста в плоскости  $(10\bar{1}0)$ . По мнению В. Г. Фекличева [1961], она связана с наличием «активных рядов», вдоль которых распространяются питательное вещество и растущий слой. По-видимому, в случае роста кристаллов берилла по этому механизму грань призмы является «гранью торможения», отравленной примесями, и ее пирамида нарастания формируется за счет столбчатого роста отдельных субиндивидов по законам, аналогичным законам пластинчатого роста призматических граней кварца [Брызгалов, Клещев, 1970; Клещев и др., 1974]. Отличие столбчатого роста от пластинчатого заключается лишь в том, что в первом случае тормозится рост ступенек не одной, а сразу двух ориентаций. Подобный этому механизм роста характерен также для кристаллов турмалина, которые рассматриваются М. М. Сливко и И. Е. Воскресенской [1966] как субпараллельные сростки отдельных субиндивидов. Химический анализ кристаллов уральских и забайкальских бериллов, имеющих столбчатое строение, показывает наличие в них заметного количества магния и небольшое содержание щелочных катионов. Ранее на основании химического анализа природных и синтетических кристаллов берилла В. С. Шацким и др. [1981а] было показано, что присутствие в растворе и растущем кристалле Li, Rb, Cs способствует образованию индивидов сплюснутого габитуса с развитой пирамидой нарастания  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , а присутствие магния — кристаллов вытянутого габитуса, для которых обычна вертикальная штриховка на гранях  $\{10\bar{1}0\}$ . Исследование морфологии, анатомии и химического состава кристаллов берилла позволяет предполагать, что ионы магния являются одной из активных примесей, входящих в структуру этого минерала, которая тормозит послойный рост граней  $(10\bar{1}0)$  и приводит к анизотропному росту кристаллов в направлении оси *c*. Этот механизм роста не обеспечивает нормального продвижения и стыковки ступеней роста в плоскости призматических граней, обуславливая образование индивидов с большим количеством каналов в пирамиде  $\langle 0001 \rangle$  и характерной колебательной штриховкой на гранях призматического пояса. Примеси Li, Rb и Cs, напротив, сглаживают анизотропию роста кристаллов берилла, обеспечивая послойное формирование пирамид нарастания граней  $(10\bar{1}0)$  совместно с пирамидами роста других граней. Для кристаллов берилла, содержащих эти примеси при отсутствии магния, характерно появление на гранях  $(10\bar{1}0)$  спиралей роста в виде упомянутых выше ромбов, шестиугольников или «лезвий бритвы», по Т. Гриффину [Griffin, 1950], которые отражают анизотропию скоростей роста берилла на заключительной стадии формирования индивида.

В заключение следует рассмотреть, насколько сопоставимо влияние указанных примесей на механизм роста кристаллов берилла по отношению к другим факторам процессов минералообразования. Экспериментальные данные по синтезу берилла в гидротермальных [Шацкий и др., 1981а, б], флюсовых [Ткаченко, 1980] и газотранспортных [Родионов, Махов, 1981] условиях показывают, что температура, давление и температурный перепад, определяющий изменение степени пересыщения, не оказывают заметного влияния на облик его кристаллов. А. Я. Родионову и В. Г. Махову [1981] удалось достичь изменения габитуса кристаллов беспримесного берилла в газотранспортных условиях от уплощенного до призматического только путем увеличения активности бериллия по отношению к алюминию в системах без избытка кремнезема. Этого же эффекта в гидротермальных условиях [Шацкий и др., 1981а] достичь не удалось, так как низкая по отношению к  $\text{SiO}_2$  растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BeO}$  в системах, где была реализована кристаллизация берилла, не позволила эффективно регулировать скорость растворения этих оксидов. В то же время введение в ростовые системы магния, а также двухвалентного железа и фосфора приводит к столбчатому росту длиннопризматических кристаллов берилла как в гидротермальных условиях при 400—600°C, так и во флюсовых



расплавах при 1000—1200°C. Экспериментально полученные результаты хорошо согласуются с данными изучения морфологии и состава природных кристаллов [Фекличев, 1964; Косале, Рылов, 1977] и объясняют, почему щелочные бериллы, содержащие значительное количество магния и фосфора [Чистякова, 1968; Shaller et al., 1962], имеют удлиненно-призматический габитус.

Авторы признательны Ю. Н. Пальянову, В. Г. Томасу за любезно представленные образцы берилла из пегматитов Урала.

## ЛИТЕРАТУРА

- Барабанов В. Ф. Генетическая минералогия.— Л.: Недра, 1977.— 326 с.
- Брызгалов А. Н., Клещев Г. В. О пирамидах нарастания граней гексагональной призмы кристаллов кварца // Зап. ВМО.— 1970.— Ч. 99, вып. 1.— С. 106—109.
- Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогенез минералов.— М.: Наука, 1975.— 337 с.
- Жеряков В. И. Морфология и внутреннее строение уральских изумрудов // Онтогенез пегматитов Урала.— Свердловск, 1980.— С. 79—90.
- Клещев Г. В., Скобелева Л. В., Никитичев П. И. и др. Пластинчатое строение кристаллов // Вопросы физики твердого тела.— Челябинск: ЧГПИ, 1974.— Вып. 5.— С. 68—79.
- Косале Я. А., Рылов Г. М. Зависимость геохимических особенностей бериллов от состава вмещающих пород // Минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние.— 1977.— С. 134—153.
- Ланг А. Р., Миусков В. Ф. Дефекты в природном и синтетическом кварце // Рост кристаллов.— М.: Наука, 1967.— Т. 7.— С. 133—146.
- Родионов А. Я., Махов В. Г. Кристаллизация бериллиевых минералов в газотранспортных условиях // Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1981.— С. 67—75.
- Сливко М. М., Воскресенская И. Е. О росте кристаллов турмалина // Минералог. сб.— 1966.— № 20, вып. 3.— С. 407—412.
- Ткаченко А. А. Строение кристаллов изумруда, выращенных флюсовым методом // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1980.— С. 41—44.
- Фекличев В. Г. О колебательной штриховке на гранях призмы (10 $\bar{1}$ 0) кристаллов берилла // Тр. ИМГРЭ.— 1961.— Вып. 7.— С. 138—149.
- Фекличев В. Г. Бериллы.— М.: Наука, 1964.— 125 с.
- Чистякова М. Б. Берилл и бацит из хрусталоносных полостей гранитных пегматитов Казахстана // Тр. минералог. музея АН СССР.— 1968.— Вып. 18.— С. 140—153.
- Шацкий В. С., Лебедев А. С., Козьменко О. А. О причинах изменчивости габитуса кристаллов берилла // Проблемы теоретической и экспериментальной минералогии.— Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние.— 1981а.— С. 80—89.
- Шацкий В. С., Лебедев А. С., Павлюченко В. С. и др. Исследование условий вхождения щелочных катионов в структуру берилла // Геохимия.— 1981б.— № 3. С. 351—360.
- Graziani G., Scandale E., Zarka A. Growth a beryl single crystal — history of development and genetic Medium // J. Appl. Cryst.— 1981.— N 14.— P. 241—246.
- Griffin T. L. Observation of unimolecular growth steps on crystal surface // Phil. Mag.— 1950.— Vol. 41, N 313.— P. 216—223.
- Herres N., Lang A. R. X-ray topography of Natural Beryl using sinehrotron and conventional sources // J. Appl. Cryst.— 1983.— N 16.— P. 47—56.
- Morosin B. Structure and thermal expansion of Beryl // Acta Cryst.— 1972.— B. 23.— P. 1899—1907.
- Scandale E. P., Scordari F. Etude des Defauts dans des Monocristaux Natures de Beryl // J. Appl. Cryst.— 1979.— N 12.— P. 78—83.
- Shaller W. T., Stewens R. E., Jahns R. H. An unusual beryl from Arizona // Amer. Miner.— 1962.— Vol. 47, N 5—6.— P. 672—699.



## ОСОБЕННОСТИ ВХОЖДЕНИЯ ХРОМА В БЕРИЛЛ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ (экспериментальные данные)

Несмотря на появление в последнее время многочисленных работ, посвященных как кристаллохимии берилла в целом [Бакакин, Белов, 1962; Бакакин и др., 1967; Шацкий и др., 1981; Almeida Sampaio Filho et al., 1973; и др.], так и изоморфному вхождению отдельных элементов, некоторые вопросы изоморфизма оказались еще недостаточно изученными. В частности, это относится к изоморфному вхождению конкретных элементов в берилл. Так, известно, что хром изовалентно замещает алюминий в октаэдрической позиции ( $Al_6$ ). Наши предварительные исследования показали, что замещение  $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$  в условиях практически полного отсутствия других d-элементов обязательно сопровождается более сложными параллельными замещениями в структуре берилла.

Для уточнения характера происходящих изоморфных замещений, сопровождающих вхождение  $Cr^{3+}$  в структуру, были выращены бериллы в чистых условиях — в платиновых вкладышах, что позволило снизить суммарное содержание примеси посторонних d-элементов в берилле (прежде всего железа) до  $< 0,2$  мас. %.

**Методика экспериментов.** Эксперименты проводились в платиновых вкладышах плавающего типа объемом 60 и 110 мл при средней температуре автоклава  $T_{cp} = \frac{T_n + T_v}{2} = 612 \pm 3^\circ C$  ( $T_n$  и  $T_v$  — температуры низа и верха автоклава соответственно), температурном перепаде  $\Delta T = T_n - T_v = 70 \pm 3^\circ C$  и давлении  $1,4 \pm 0,1$  кбар. Выращивание берилла производилось путем синтеза из оксидов или перекристаллизации его на травку, ориентированную по (5.5.10.6). После загрузки вкладыш герметизировался сваркой и помещался в автоклав объемом 190—210 мл. Длительность выращивания берилла по схеме синтеза составляла 17 сут.

Основным методом изучения выращенных кристаллов являлся химический анализ, который выполнялся по следующим методикам: Al определялся титриметрически, Fe и Si — фотометрически, остальные элементы — атомно-абсорбционной спектроскопией на спектрофотометре фирмы «Перкин — Элмер» марки 400. Содержание каждого элемента находилось как среднее двух-четырёх независимых измерений.

Результаты химического анализа и точность определения каждого компонента представлены в табл. 1. Помимо специально вводимых в изученную систему элементов (Si, Al, Be, Cr, Li или Na) выращенные кристаллы содержали также небольшие количества Cu (до 0,06 мас. % CuO), Fe (до 0,20 мас. %  $Fe_2O_3$ ) и K (до 0,05 мас. %  $K_2O$ ). Химические анализы пересчитаны на формульные единицы (табл. 2). Расчет производился на 18 атомов кислорода.

Для некоторых выращенных кристаллов были определены параметры элементарной ячейки. Определение параметров выполнено на дифрактометре ДРОН-3 по рефлексам от плоскостей (0006) и (4153) с точностью  $\pm 0,002 \text{ \AA}$ . На рентгеновском микроанализаторе JXA-5A фирмы Джеол (Япония) изучено распределение элементов-примесей у двух выращенных кристаллов по профилю, перпендикулярному плоскости (5.5.10.6) нарощеного слоя.

В статье использованы следующие обозначения:

[M] — содержание иона M в берилле в атомных количествах;



## Химические анализы выращенных кристаллов берилла, мас. %

Номер образца	SiO <sub>2</sub>	BeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	П.п.п.	Σ	Параметры элементарной ячейки, Å	
												a	c
<i>Минерализатор Li — F</i>													
4	65,89	13,80	18,35	0	0,08	0,03	0,19	0,01	0	1,21	99,56	9,212	9,201
5	65,84	14,00	18,43	0,09	0,06	0,02	0,13	0,02	0	1,23	99,82	9,214	9,197
8	65,79	13,78	18,45	0,02	0,08	0,04	0,18	0,03	0	1,25	99,60	9,213	9,198
9	66,32	13,78	18,39	0,11	0,08	0,02	0,10	0	0	1,13	99,89	9,213	9,193
10	66,32	13,73	17,84	0,36	0,10	0,04	0,04	0,05	0,02	0,94	99,44	9,215	9,194
11	66,49	13,66	17,77	0,46	0,10	0,02	0,02	0,02	0,01	1,01	99,55	9,215	9,193
12	66,00	13,50	18,47	0,17	0,12	0	0,12	0,01	0,03	1,03	99,45	—	—
13	66,46	13,58	18,15	0,23	0,13	0,03	0,09	0,02	0,03	0,97	99,69	—	—
31	66,31	13,64	18,40	0,24	0,06	0,01	0,05	0,06	0,03	1,02	99,82	—	—
48	66,50	13,81	18,17	0,36	0,12	0	0,05	0	0,05	0,95	100,01	—	—
49	66,03	13,72	18,48	0,17	0,12	0	0,10	0,01	0	1,13	99,76	—	—
<i>Минерализатор Na — F</i>													
56	66,40	13,70	17,29	0,77	0,20	0	0	0,01	0	1,19	99,58	—	—
57	66,50	13,74	18,17	0,22	0,19	0	0	0,06	0	1,11	99,99	—	—
63	66,02	13,90	18,33	0,41	0,04	0,05	0	0,02	0	1,05	99,82	—	—
64	66,11	14,00	18,42	0,21	0,09	0,06	0	0,09	0	0,85	99,83	—	—
65	65,87	14,10	18,51	0,06	0,09	0	0	0,10	0	1,15	99,89	—	—
72	66,02	14,03	18,65	0,06	0,06	0	0	0,13	0	1,07	100,02	—	—
73	66,14	13,86	18,74	0,09	0,07	0	0	0,13	0	1,06	100,09	—	—
99	66,36	13,68	18,39	0,38	0,13	0,05	0	0,05	0	1,01	100,05	—	—
100	66,38	13,62	18,44	0,46	0,17	0,01	0	0	0	0,85	99,93	—	—
101	66,51	13,32	18,10	0,42	0,13	0,02	0	0	0	1,00	99,50	—	—
<i>Минерализатор 5н. р-р NH<sub>4</sub>Cl</i>													
59	66,47	13,58	17,29	1,04	0,09	0	0	0	0	0,98	99,47	—	—
60	66,49	13,67	17,32	1,02	0,07	0	0	0	0	0,94	99,51	—	—
61	66,59	13,63	17,24	1,10	0,16	0	0	0	0	0,95	99,67	—	—
106	65,97	13,70	18,54	0,18	0,08	0,10	0	0	0,03	0,98	99,59	—	—
107	66,27	13,98	18,22	0,56	0,07	0,03	0	0,02	0,02	0,82	99,99	—	—
109	66,18	13,55	18,54	0,28	0,08	0,05	0	0,02	0,01	0,94	99,65	—	—
116	66,15	13,80	18,82	0	0,07	0	0	0	0	0,99	99,83	—	—
117	66,16	13,65	17,81	0,92	0,06	0	0	0	0	0,98	99,58	—	—
119	66,15	13,70	17,68	0,99	0	0	0	0	0	1,00	99,57	—	—
Точность определения (абс. %)	0,4	0,2	0,3	0,05	0,05	0,05	0,03	0,05	0,05	0,1			

$$\Delta Al = 2 - [Al];$$

$$\Delta Be = 3 - [Be];$$

□ — вакансии в позиции;

$\gamma_M$  — заряд катиона M ( $\gamma_{Si} = 4$ ,  $\gamma_O = -2$  и т. д.);

$\Delta q = \sum_i^n \gamma_i [M_i]$ , где  $n$  — число различных элементов, содержащихся в берилле;

$k$  — коэффициент корреляции;

$M_1 \rightarrow M_2$  — ион  $M_1$  замещается ионом  $M_2$ .

**Результаты экспериментов.** Поставлены две серии опытов в сложных фторсодержащих растворах, отличающихся друг от друга щелочным катионом. Первая серия — с литием, вторая — с натрием. Кроме того, были выращены бериллы по бесщелочной схеме в 5н. растворе NH<sub>4</sub>Cl [Flanigen, Mumbach, 1971].

Вхождение Cr в берилл в присутствии Li — содержащего минерализатора. Опыты этой серии отличались друг от друга только количеством хрома в системе, вводимого в виде CrO<sub>3</sub>. Так как CrO<sub>3</sub> является окислителем и его количество может вли-



## Пересчеты химических анализов выращенных кристаллов берилла на формульные единицы

Номер образца	Si	Be	Al	Cr	Fe	Cu	Li	Na	K	H <sub>2</sub> O
<i>Минерализатор Li — F</i>										
4	5,993	3,016	1,968	0	0,005	0,002	0,070	0,002	0	0,367
5	5,974	3,052	1,971	0,006	0,004	0	0,047	0,004	0	0,372
8	5,986	3,012	1,979	0,001	0,005	0,003	0,066	0,005	0	0,380
9	6,008	2,999	1,964	0,008	0,005	0,001	0,036	0	0	0,342
10	6,032	3,000	1,913	0,026	0,007	0,003	0,018	0,009	0,002	0,285
11	6,046	2,984	1,905	0,033	0,007	0,001	0,007	0,004	0,001	0,307
12	6,009	2,953	1,982	0,012	0,008	0	0,044	0,002	0,003	0,313
13	6,033	2,962	1,942	0,017	0,009	0,002	0,033	0,004	0,003	0,294
31	6,014	2,972	1,967	0,017	0,004	0,001	0,018	0,011	0,003	0,309
48	6,015	3,001	1,937	0,026	0,008	0	0,018	0	0,006	0,287
49	5,995	2,993	1,978	0,012	0,008	0	0,037	0,002	0	0,342
<i>Минерализатор Na — F</i>										
56	6,053	3,001	1,858	0,056	0,014	0	0	0,002	0	0,362
57	6,025	2,991	1,941	0,016	0,013	0	0	0,011	0	0,335
63	5,989	3,029	1,960	0,029	0,003	0,003	0	0,004	0	0,318
64	5,982	3,044	1,965	0,015	0,006	0,004	0	0,016	0	0,257
65	5,970	3,070	1,977	0,004	0,006	0	0	0,018	0	0,348
72	5,972	3,049	1,989	0,004	0,004	0	0	0,023	0	0,323
73	5,982	3,012	1,998	0,006	0,005	0	0	0,023	0	0,320
99	6,009	2,976	1,963	0,027	0,009	0,003	0	0,009	0	0,305
100	6,009	2,962	1,967	0,033	0,012	0,001	0	0	0	0,257
101	6,056	2,914	1,942	0,030	0,009	0,001	0	0	0	0,304
<i>Минерализатор 5н. р-р NH<sub>4</sub>Cl</i>										
59	6,059	2,974	1,858	0,075	0,006	0	0	0	0	0,298
60	6,053	2,990	1,859	0,073	0,005	0	0	0	0	0,285
61	6,057	2,979	1,848	0,079	0,011	0	0	0	0	0,288
106	5,996	2,992	1,986	0,013	0,005	0,007	0	0	0,003	0,297
107	5,990	3,036	1,941	0,040	0,005	0,002	0	0,004	0,002	0,247
109	6,011	2,957	1,985	0,020	0,005	0,003	0	0,004	0,001	0,285
116	5,990	3,000	2,008	0	0,005	0	0	0	0	0,299
117	6,023	2,983	1,910	0,066	0,004	0	0	0	0	0,300
119	6,023	2,995	1,897	0,071	0,003	0	0	0	0	0,304

ять на  $P_{O_2}$  в системе, нами во всех экспериментах создавалось более высокое  $P_{O_2}$ . Берилл в этих опытах синтезировался из оксидов.

Как и предполагалось, прослеживается корреляция между концентрацией Cr, вошедшего в выращенный берилл, и содержащимся в нем Al (рис. 1, а):

$$\Delta Al = 2,151[Cr] + 0,014, k = 0,85. \quad (1)$$

Если исходить из реализации схемы изовалентного изоморфизма  $1Cr \rightarrow 1Al$ , то отношение  $\Delta Al/[Cr]$  должно быть равно 1, что значительно отличается от полученного нами. В нашем случае, как это следует из уравнения регрессии (1), вхождение атома хрома в структуру берилла приводит к удалению из нее примерно двух атомов алюминия.

Чтобы понять происходящие в структуре берилла замещения, была оценена корреляция между другими компонентами берилла. В результате установлена корреляция (рис. 1, б, в, 2) между  $[Li] - [Cr]$ ,  $[Si] - [Cr]$  и  $[Si] - (\Delta Al + \Delta Be)$ , которая описывается уравнениями регрессии:

$$[Li] = -1,772[Cr] + 0,061, k = -0,94; \quad (2)$$

$$[Si] = 1,549[Cr] + 5,986, k = 0,79; \quad (3)$$

$$[Si] = 0,524(\Delta Al + \Delta Be) + 5,983, k = 0,98. \quad (4)$$

Обращает на себя внимание высокая корреляция между содержанием  $[Si]$  и суммой  $\Delta Al$  и  $\Delta Be$  (уравнение 4), в то время как корреляция вида



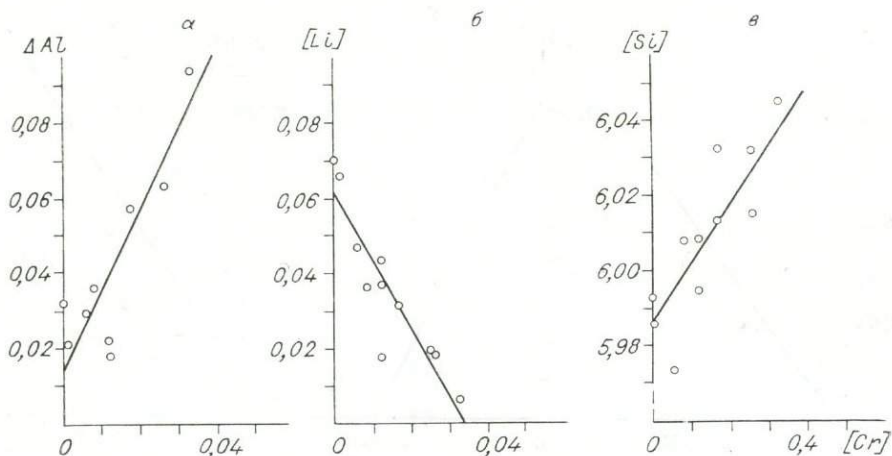
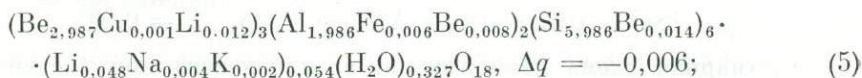


Рис. 1. Корреляция содержания Cr с дефицитом Al (а), концентрацией Li (б), концентрацией Si (в) в Li-содержащих бериллах.

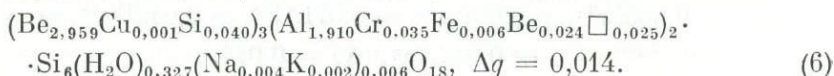
$[Si] = f(\Delta Al)$  и  $[Si] = f(\Delta Be)$  гораздо слабее ( $k = 0,51$  и  $k = 0,40$  соответственно). Это говорит в пользу существования сложной схемы изоморфизма, в основе которой лежит возможность перераспределения этих элементов между  $T'$ ,  $T''$  и O-позициями берилла в зависимости от конкретных условий эксперимента (соотношение активностей между Si, Al, Be и т. д.).

Взяв за основу полученные уравнения регрессии (1)–(4) и подставив в них известные количества Cr, можно найти среднестатистические содержания остальных компонентов берилла. Используя этот прием, мы вывели статистически усредненные (далее просто статистические) кристаллохимические формулы бериллов различного состава\*:

а) берилл, не содержащий хрома,

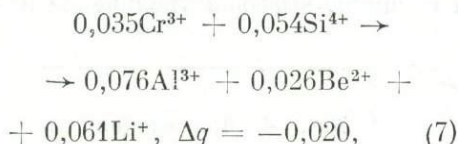


б) хромсодержащий берилл,  $[Cr] = 0,035$ ,



В кристаллохимические формулы введены также в усредненных количествах примеси, не вводимые специально в систему, но постоянно присутствующие в выращенных кристаллах.

Из формул (5) и (6) следует суммарная схема изоморфизма в берилле, возникающего при введении хрома в систему:



или в приведенном виде после

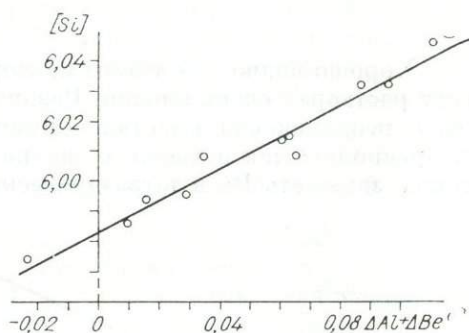


Рис. 2. Корреляция содержания Si с  $\Delta Al + \Delta Be$  в Li-содержащем берилле.

\* Использовать кристаллохимические формулы конкретных бериллов затруднительно, поскольку на них накладываются ошибка определения химического состава и ошибка эксперимента, которые в значительной мере уменьшаются в статистических формулах.



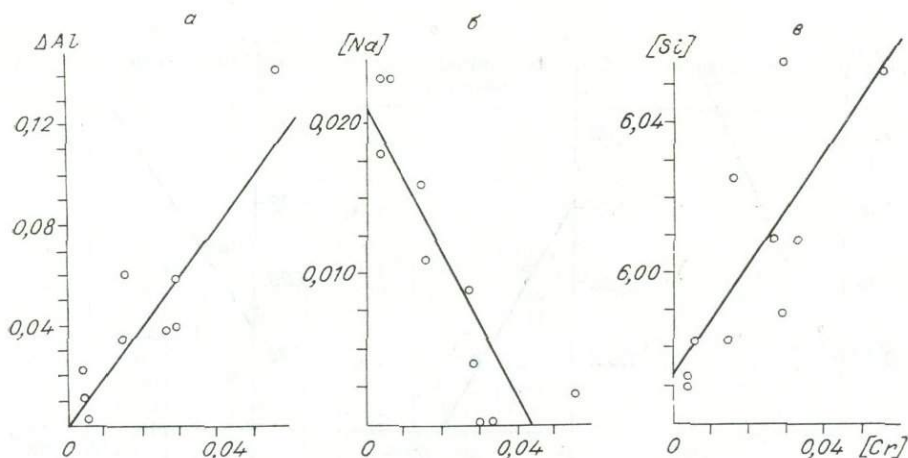
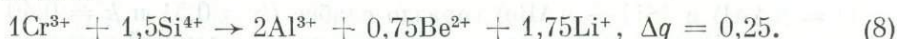


Рис. 3. Корреляция содержания Cr с дефицитом Al (а), концентрацией Na (б), концентрацией Si (в) в Na-содержащих бериллах.

округления:



Вхождение хрома в присутствии Na-содержащего минерализатора. Опыты этой серии от предыдущей отличались только тем, что в систему вместо Li вводился Na. Результаты представлены на рис. 3 и 4. Полученные зависимости описываются уравнениями регрессии:

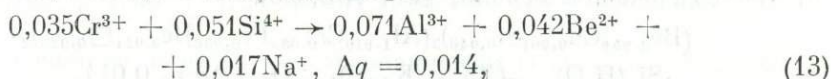
$$\Delta\text{Al} = 2,069 [\text{Cr}], \quad k = -0,87; \quad (9)$$

$$[\text{Na}] = -0,477[\text{Cr}] + 0,021, \quad k = 0,86; \quad (10)$$

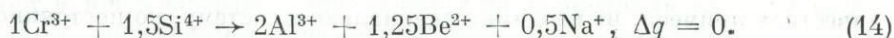
$$[\text{Si}] = 1,464[\text{Cr}] + 5,973, \quad k = 0,76; \quad (11)$$

$$[\text{Si}] = 0,455(\Delta\text{Be} + \Delta\text{Al}) + 5,988, \quad k = 0,99. \quad (12)$$

Суммарная схема изоморфизма, возникающего при введении Cr в систему с Na, выглядит следующим образом:



или в приведенном виде:



Хорошо видно, что схемы изоморфизма (8) и (14) в Li- и Na-содержащих растворах очень близки. Различия между ними, по-видимому, связаны с неодинаковой кристаллохимической ролью Na и Li в структуре: Na располагается в каналах внутри колец  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , тогда как Li может также замещать Be в тетраэдрической позиции, вызывая увеличение па-

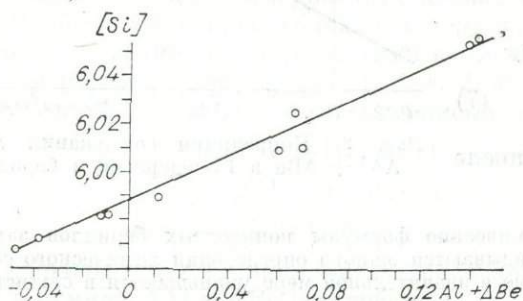
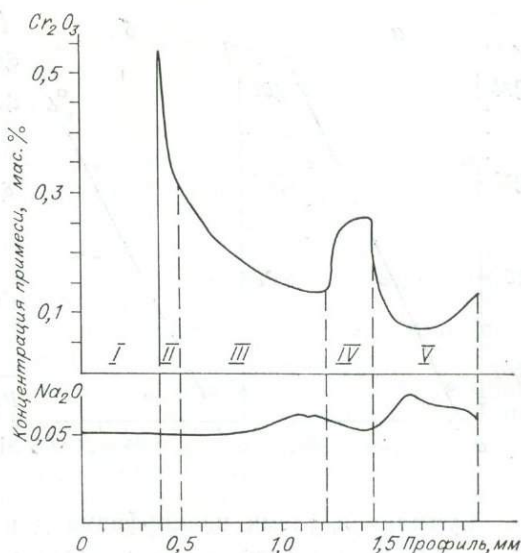


Рис. 4. Корреляция содержания Si с  $\Delta\text{Al} + \Delta\text{Be}$  в Na-содержащих бериллах.



Рис. 5. Корреляция между концентрацией  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в берилле по данным рентгеновского зондового микроанализа.

I — затравочная пластина; II — V — слои берилла, выросшие при температурном перепаде  $\Delta T = 70^\circ\text{C}$  (II, III),  $\Delta T = 40^\circ\text{C}$  (IV) и  $\Delta T = 80^\circ\text{C}$  (V).



раметра с [Бакакин и др., 1967], что мы и наблюдаем для наших образцов (см. табл. 1).

В проведенных экспериментах переменным параметром являлось содержание  $\text{CrO}_3$ . Поэтому крайне желательно было вырастить кристалл берилла с переменным содержанием  $\text{Cr}^{3+}$  при постоянном количестве  $\text{CrO}_3$  в растворе, чтобы убедиться в отсутствии влияния концентрации  $\text{CrO}_3$  на систему.

С этой целью был проведен эксперимент по перекристаллизации берилла в присутствии  $\text{CrO}_3$ , в котором изменение содержания  $\text{Cr}$  в нарастающем слое в течение одного опыта достигалось с помощью установленной ранее зависимости вхождения  $\text{Cr}$  от скорости роста кристалла. Опыт проводился при постоянных средней температуре автоклава, концентрации  $\text{CrO}_3$  и давлении. В процессе перекристаллизации изменялся только температурный перепад. Понижение  $\Delta T$  приводило к снижению скорости роста берилла и, как следствие, к увеличению содержания  $\text{Cr}$  в кристалле.

Из участвующих в предложенной схеме изоморфизма (14) катионов  $\text{Be}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$  и  $\text{Na}$  наиболее информативным является щелочной катион, относительное изменение содержания которого при вхождении  $\text{Cr}$  в структуру наиболее значительно.

В предварительном эксперименте (синтез берилла на затравку, не содержащую хром) было показано, что вхождение  $\text{Na}$  в берилл не зависит от скорости роста кристалла.

На рис. 5 представлен профиль через выращенный кристалл берилла. Четкая обратная корреляция между содержанием хрома и натрия в выросшем слое проявляется, таким образом, и при постоянном содержании  $\text{CrO}_3$  в системе.

Последние эксперименты позволяют утверждать, что в основе сложных изоморфных замещений (8) и (14) лежат кристаллохимические причины. Следовательно, закономерности, подобные (8) и (14), должны наблюдаться для любых гидротермальных бериллов, выращенных при  $T = 600^\circ\text{C}$  и  $P = 1,5$  кбар, содержащих не более 1,40% мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и менее 0,2% примеси других катионов, способных замещать  $\text{Al}$  в октаэдрической позиции.

Для проверки этого предположения был проведен синтез  $\text{Cr}$ -берилла на затравку в присутствии принципиально иного минерализатора — 5н. раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Результаты представлены на рис. 6, 7. Видно, что, как и в вышеописанных случаях, прослеживаются корреляции вида  $\Delta\text{Al} = f([\text{Cr}])$ ,  $[\text{Si}] = f([\text{Cr}])$  и  $[\text{Si}] = f(\Delta\text{Al} + \Delta\text{Be})$ , которые описываются уравнениями регрессии

$$\Delta\text{Al} = 2,210 [\text{Cr}] + 0,023, \quad k = 0,996; \quad (15)$$

$$[\text{Si}] = 0,977[\text{Cr}] + 5,979, \quad k = 0,90; \quad (16)$$

$$[\text{Si}] = 0,444(\Delta\text{Al} + \Delta\text{Be}) + 5,983, \quad k = 0,996. \quad (17)$$



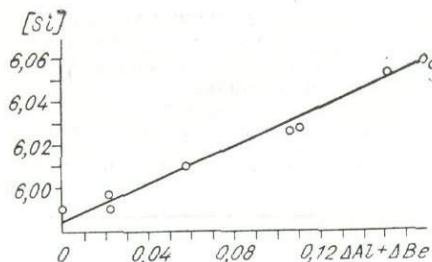
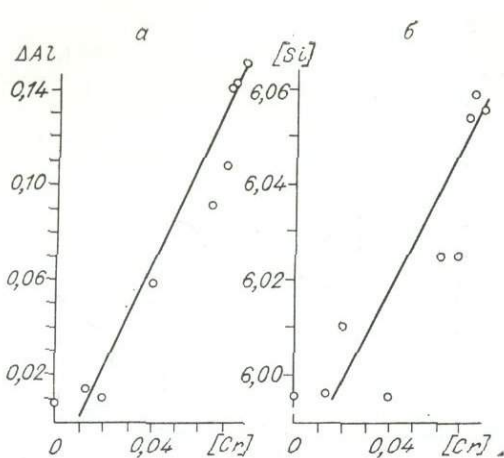
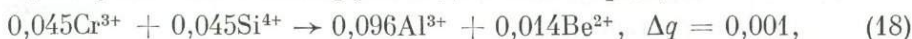


Рис. 7. Корреляция содержания Si с  $\Delta Al + \Delta Be$  в бериллах, выращенных в 5 н. растворе  $NH_4Cl$ .

Рис. 6. Корреляция содержания Cr с дефицитом Al (а), концентрацией Si (б) в бериллах, выращенных в 5 н. растворе  $NH_4Cl$ .

Суммарная схема изоморфизма для этих образцов:



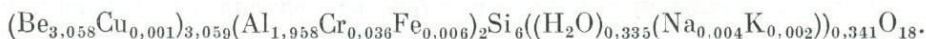
или:



То есть, как и предполагалось, принципиально схема (19) подобна схемам (8) и (14).

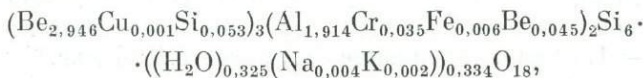
Как указывалось выше, пересчет результатов химических анализов в формульные единицы производился по общепринятой методике на 18 атомов кислорода [Бакакин, Белов, 1962]. Рассмотрим некоторые другие возможные варианты пересчета и сравним результаты с формулами (5) и (6):

$\sum_i [M_i^{3+}] = 2$ . Этот пересчет вызовет появление избыточных количеств Be и Si по отношению к формуле. Формула (6) примет вид:



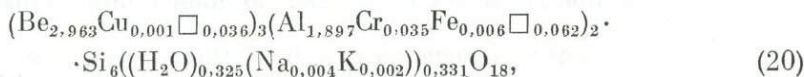
Поскольку в структуре берилла отсутствуют позиции для размещения избыточных количеств Si и Be (кроме атомов в междуузлии), этот вариант пересчета приводит к нелогичному результату.

$\sum_i [M_i^{2+}] = 11$  ( $n = 2, 3, 4$ ). Подобный вариант трудноприменим, так как часто Li может входить в позицию  $T'$ . Для берилла, не содержащего Li, пересчет дает:

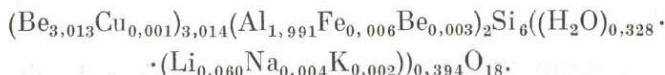


что мало отличается от формулы (6).

Si = 6, весь Si в  $T''$  позиции. Формула (6) преобразуется в



а формула (5) в



Как можно заметить, в  $T'$ -позиции появляется избыток Be при полном заполнении  $T''$  и O-позиций, и мы не можем поместить Li в позицию  $T'$ , как этого требует увеличенный параметр с элементарной ячейки.



Таким образом, наиболее приемлемой (поскольку нет прямых данных о расположении катионов в структуре берилла при вхождении в него хрома) формой пересчета химических анализов на формульные единицы наших бериллов является расчет на 18 атомов кислорода.

Обратимся к схемам изоморфизма (8), (14), (19). Обобщая их, можно сказать следующее. Вхождение одного атома Cr в структуру берилла влечет за собой появление в структуре дополнительного атома Si и удаление двух атомов Al. Атомы щелочных металлов (если они присутствуют в берилле) и бериллия также удаляются из структуры, компенсируя этим появление избытка положительного заряда.

Мы предлагаем следующее объяснение сложной схемы изоморфного вхождения Cr в берилл в гидротермальных условиях.

Вхождение  $\text{Cr}^{3+}$ , имеющего ионный радиус  $R = 0,064$  нм [Бокий, 1960], в структуру берилла вместо  $\text{Al}^{3+}$  ( $R = 0,057$  нм) вызывает заметные искажения структуры в ближайшем окружении замещенного алюминия. Объем октаэдрических позиций, находящихся в этом окружении, уменьшается, и вместо  $\text{Al}^{3+}$  более предпочтительным оказывается вхождение катиона меньшего размера:  $\text{Si}^{4+}$  ( $R = 0,039$  нм) или бериллия (0,034 нм).

**Заключение.** Вхождение  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрические позиции Al (при отсутствии заметных количеств катионов других d-элементов) в берилле в гидротермальных условиях при 600°C и 1,5 кбар обуславливает появление в структуре дополнительных количеств Si с одновременным уменьшением Al, Be и щелочного катиона в случае наличия последнего.

Следовательно, изоморфное вхождение Cr в структуру берилла не подчиняется простому изовалентному изоморфизму  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ , принятому в настоящее время для берилла.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия берилла // Геохимия. — 1962. — № 5. — С. 420.
- Бакакин В. В., Рылов Г. М., Белов Н. В. О корреляции химического состава и параметров элементарной ячейки // Докл. АН СССР. — 1967. — Т. 173, № 6. — С. 1404.
- Бокий Г. В. Кристаллохимия. — М.: Изд-во МГУ, 1960. — 357 с.
- Шацкий В. С., Лебедев А. С., Павлюченко В. С. и др. Исследование условий вхождения щелочных катионов в структуру берилла // Геохимия. — 1981. — № 3. — С. 351.
- Almeida Sampaio Filho, Sighinolfi G. P., Galli E. Contribution to the Cristal Chemistry of Beryl // Contribs. Mineral. and Petrol. — 1973. — Vol. 38, N 4. — P. 279.
- Flanigen E. M., Mumbach N. R. Pat. USA N 3, 567, 643, Mar. 2, 1971.

*М. Ю. Михайлов*

## МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ЭВКРИПТИТ — КВАРЦ

Для редкометалльных гранитных пегматитов натролитиевого типа наиболее характерно присутствие в них минералов — концентраторов лития. Более 90% известных литиевых минералов свойственны исключительно пегматитам, причем в ряде случаев эти минералы являются породообразующими. Это относится главным образом к сподумену, петалиту и эвкриптиту — обычным источникам промышленного извлечения лития. С генетической точки зрения в плане дальнейшего совершенствования представлений о термодинамических условиях пегматитообразования представляется важным, что пространственно-временные соотношения этих минералов с другими порообразующими минералами пегматитов, и прежде всего с кварцем, позволяют выделить ряд парагенезисов, последовательная смена которых в ходе пегматитового процесса дает воз-



возможность определить характер изменения температуры и давления в достаточно широком временном интервале.

Сподумен является наиболее распространенным литиевым минералом. На большинстве месторождений основная масса сподумена представлена сильно вытянутыми, часто катаклазированными и изогнутыми кристаллами. В пегматитах микроклин-альбитового типа\* сподумен, агрегированный с кварцем (реже с кварцем и микроклином), развит в виде прерывистых оболочек и отдельных участков, образуя участково-зональные и зональные текстуры.

В альбитовых и альбит-сподуменных пегматитах сподумен совместно с кварцем и альбитом (кварц-альбит-сподуменная зона) образует гнездовые выделения неправильной формы, прерывистые полосы, каемки, тяготеющие к лежащим бокам жил.

Во всех случаях сподумен ассоциирует с кварцем, причем количество кварца, как показывают результаты химических анализов пегматитов в целом и отдельных зон с литиевой минерализацией [Stewart, 1978], вполне достаточно для образования петалита — минерала с большим содержанием кремнезема по реакции  $Sp + 2Kv \rightarrow Pet$ . Но петалитовые пегматиты встречаются значительно реже сподуменных. Установлено [Россовский, Ключкова, 1965; Россовский, 1967], что петалит в пегматитах занимает ту же пространственную позицию, что и сподумен в сподуменных. При этом для пегматитов с петалитом гиганто- и крупнозернистый сподумен не характерен [Уколов и др., 1974]. При микроскопическом изучении в петалите обнаруживаются реликты сподумена [Россовский, Ключкова, 1965]. Известны и случаи частичной петалитизации кварц-сподуменных агрегатов [Гинзбург, 1959].

Хотя для пегматитов с петалитом гигантозернистый сподумен не типичен, достаточно часто встречаются мелкозернистые кварц-сподуменные агрегаты характерной симплектитовой структуры. В ходе детальных исследований [Гинзбург, 1959; Россовский, Матросов, 1974; Černý, Ferguson, 1972] установлено, что эти структуры представляют собой псевдоморфозы кварц-сподуменного агрегата по петалиту. Обнаружены также ранние стадии процесса распада петалита на сподумен и кварц по реакции  $Pet \rightarrow \alpha-Sp + 2Kv$  — образование мелкозернистого агрегата по плоскостям спайности в петалите [Černý, Ferguson, 1972]. Таким образом, в редкометалльных пегматитах мы наблюдаем своеобразную последовательность выделения петалита и сподумена, определяемую протеканием реакции  $Pet \rightleftharpoons \alpha-Sp + 2Kv$  как в прямом, так и обратном направлении, что в силу изохимичности рассматриваемого равновесия свидетельствует о сложном характере изменения температуры и давления в ходе пегматитового процесса.

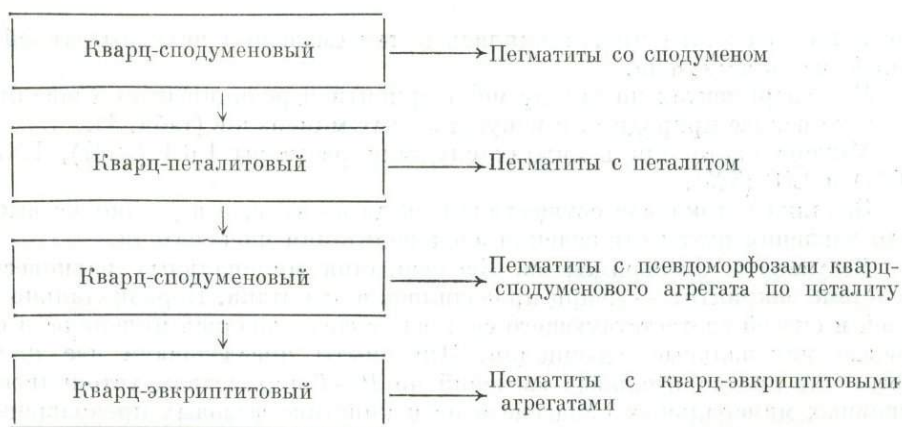
Рассмотрим также чрезвычайно редкие случаи образования эвкриптитовых пегматитов. Эвкриптит впервые установлен в пегматитах как продукт замещения сподумена альбитом и впоследствии описывался в аналогичных условиях нахождения как минералогическая редкость [Соседко, Гордиенко, 1957; Гинзбург, 1959]. Единственным исключением был пегматит Бикита (Зимбабве), где эвкриптит, агрегированный с кварцем, являлся породообразующим минералом и добывался в значительных количествах [Hurlbut, 1962]. Впоследствии такие пегматиты были обнаружены в других странах [Černý, Ferguson, 1972; Leavens, Hurlbut, 1968; Seppo, Pekka, 1982], в том числе и на территории СССР [Россовский, 1974; Луговский и др., 1977]. Особенность этих пегматитов состоит в тесной пространственной и, возможно, парагенетической связи эвкриптитов с кварцем, выражающейся в образовании полиэдрических кварц-эвкриптитовых агрегатов. Обращает на себя внимание тот факт, что в пегматитах с кварц-эвкриптитовыми агрегатами одновременно присутствуют пе-

\* Типы пегматитов приводятся в соответствии с классификацией Н. А. Солодова [Солодов, 1962]. Используются следующие сокращенные названия минералов: Sp — сподумен, Pet — петалит, Kv — кварц, Эвк — эвкриптит.



талит либо кварц-сподуменовые псевдоморфозы по петалиту. Часто именно к участкам развития кварц-сподуменовых псевдоморфоз по петалиту и приурочены гнездовые выделения кварц-эвкриптитовых агрегатов. Исследование шлифов показало наличие в эвкриптите реликтов сподумена, и «можно установить последовательный переход от кварц-сподуменного агрегата к редким разобленным и, в значительной мере, замещенным зернам сподумена, находящимся в эвкриптите или кварце, окружающем эвкриптит» [Луговский и др., 1977]. Предполагается, что образование эвкриптита в данном случае происходило по реакции:  $\alpha\text{-Сп} \rightleftharpoons \alpha\text{-Эвк} + \text{Кв}$ . В тех относительно редких случаях, когда кварц-эвкриптитовый агрегат контактирует с блоками петалита, наблюдается интенсивное замещение петалита кварцем, который отделяет кристаллы эвкриптита и петалита. Но и в этом случае усматривается возможность образования кварц-эвкриптитового агрегата по петалиту согласно реакции:  $\text{Пет} \rightleftharpoons \alpha\text{-Эвк} + 3\text{Кв}$ .

Резюмируя вышеизложенный материал, можно наметить последовательность смены парагенезисов в ходе пегматитового процесса (справа соответствующий характер литневой минерализации в пегматитах):



Полная последовательность парагенезисов реализуется только в уникальных пегматитах. Гораздо чаще мы встречаемся с отдельными фрагментами приведенной схемы, что само по себе отражает многообразие условий процессов пегматитообразования.

Последовательность смены парагенезисов соответствует фазовым превращениям в системе эвкриптит — кварц, и таким образом важность экспериментального изучения этой системы для целей генетической минералогии становится вполне очевидной.

**Техника и методика экспериментов.** Исследования при давлении 100 МПа проведены в автоклавах объемом 14 см<sup>3</sup>. Давление определялось по коэффициенту заполнения для чистой воды. Температура измерялась на наружной стенке автоклава хромель-алюмелевой термопарой. Точность измерения температуры и давления оценивается величинами  $\pm 10^\circ\text{C}$  и  $\pm 10$  МПа соответственно.

Основные эксперименты выполнены на установке высокого гидростатического давления [Ряпосов, Киркинский, 1985] с использованием полисилоксановой жидкости в качестве среды, передающей давление. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ , давление — манометром СВ и манганиновым манометром с точностью  $\pm 10$  МПа.

Исследуемые навески помещались в герметичные платиновые ампулы объемом 0,3 см<sup>3</sup>. В отдельных опытах использовались платиновые ампулы объемом до 5 см<sup>3</sup>. Исходные смеси 4 SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, петалитового, эвкриптитового и сподуменного составов изготавливались по методике Д. Гамильтона [Hamilton, Henderson, 1968] с использованием реактивов марки ЧДА.



Составы исходных смесей в экспериментах по методу моновариантной реакции

Номер смеси	Смесь	Содержание SiO <sub>2</sub> , мас. %
П-1	Пет + α-СП + Кв	80
П-2	Пет + α-СП + Кв	80
П-3	α-СП + α-Эвк + Пет	70
П-4	Пет + α-СП + β-СП <sub>т.р</sub>	75
П-5	Пет + γ-СП <sub>т.р</sub> + β-СП <sub>т.р</sub> + Кв	78
П-6	α-СП + Кв + γ-СП <sub>т.р</sub> + β-СП <sub>т.р</sub>	78

Примечание. Смеси 1, 3 на основе природных минералов. Петалит и α-сподумен из пегматитов Казахстана [Геохимия..., 1966], эвкрипит из пегматитов Восточной Сибири [Луговский и др., 1977]. γ- и β-сподуменовые твердые растворы соответствуют LiAlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Во всех смесях использовался искусственный кварц.

Смеси иного состава приготавливались путем смешения исходных гелей и аморфного кремнезема.

В экспериментах по методу моновариантной реакции использовались смеси на основе природных и искусственных минералов (табл. 1).

Минерализаторами в опытах служили растворы LiCl (40%), LiOH (10%) и LiF (5%).

Закалка автоклавов осуществлялась на воздухе, а в установке высокого давления путем отключения электропитания нагревателя.

**Результаты экспериментов.** Исследования минеральных равновесий в системе эвкрипит — кварц проводились в два этапа. Первоначально из гелей и смесей соответствующего состава синтезировались минералы и основные минеральные ассоциации. Эти опыты преследовали две цели: получение предварительных сведений по *P—T*-параметрам устойчивости основных минеральных парагенезисов и кинетике фазовых превращений; получение необходимых количеств исходных минералов для дальнейшего исследования минеральных равновесий по методу моновариантной реакции. Результаты опытов представлены в табл. 2—4.

В процессе экспериментов получены следующие фазы: петалит, α-эвкрипит, β-сподумен (β-сподуменовые твердые растворы), γ-сподумен (γ-сподуменовые твердые растворы), α-сподумен, кварц и силикаты лития — Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Петалит.** В растворах LiCl петалит синтезирован в виде пластинчатых кристаллов, уплощенных по (001), а в растворах LiOH — кристаллов игольчатого габитуса. По оптическим свойствам ( $N_g = 1,516 \pm 0,003$ ,  $N_p = 1,505 \pm 0,002$  и  $N_m = 1,510 \pm 0,002$ ) и параметрам элементарной ячейки ( $a_0 = 15,176 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 5,140 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 11,73 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ) синтезированный петалит отвечает природному [Геохимия..., 1966].

**α-эвкрипит.** Хорошо образованные кристаллы эвкрипита размером до 1 мм удлиненно-призматического габитуса и друзовидные агрегаты получены в опытах при относительно низких температурах в ассоциации с петалитом. В ассоциации с β-сподуменом синтезированы изометричные кристаллы эвкрипита с преимущественным развитием бипирамидальных граней.

Независимо от условий синтеза оптические свойства ( $N_o = 1,572 \pm 0,002$ ,  $N_e = 1,586 \pm 0,002$ ) и параметры элементарной ячейки ( $a_0 = 13,476 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 9,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ) не отличаются от таковых для большинства природных и искусственных эвкрипитов [Cerny, Ferguson, 1972]. Исключение составляет эвкрипит из пегматитов Восточной Сибири



## Результаты экспериментов по методу синтеза при давлении 100 МПа

Номер опыта	Исходный состав	$P_{ТВ}/P_{фл}$	$T, ^\circ C$	Длительность, ч	Конечные продукты
1	$Al_2O_3 \cdot 17SiO_2$	1,0	530	720	$\overline{\text{Пет}} + \overline{\text{Кв}} + Li_2Si_2O_5$
2	$Al_2O_3 \cdot 10SiO_2$	1,1	530	720	$\overline{\text{Пет}} + \overline{\text{Кв}} + (Li_2Si_2O_5)$
3	$Сп(r) + SiO_2(a)$ [93]	1,3	530	720	$\overline{\text{Пет}} + \overline{\text{Кв}} + Li_2Si_2O_5$
4	$\text{Пет}(r) + SiO_2(a)$ [96]	0,8	530	720	$\text{Пет} + Li_2Si_2O_5 + \alpha\text{-Эвк}$
5	$Сп(r)$	0,9	530	720	$\alpha\text{-Эвк} + Li_2Si_2O_5 + (\text{Пет})$
6	$Сп(r) + SiO_2(a)$ [90]	0,9	550	600	$Li_2Si_2O_5 + \alpha\text{-Эвк} + Li_2SiO_3$
7	$Al_2O_3 \cdot 17SiO_2$	0,7	550	600	$Li_2Si_2O_5 + \alpha\text{-Эвк} + Li_2SiO_3$
8	$Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$	0,6	550	600	$\alpha\text{-Эвк} + Li_2SiO_3 + (Li_2Si_2O_5)$
9	$Al_2O_3 \cdot 17SiO_2$	0,7	600	340	$\beta\text{-Сп}_{Т.р} + \text{Пет} + Li_2Si_2O_5$
10	$Al_2O_3 \cdot 14SiO_2$	1,0	600	340	$Li_2Si_2O_5 + \text{Пет} + \beta\text{-Сп}_{Т.р} + \overline{\text{Кв}}$
11	$\text{Пет}(r)$	0,6	600	340	$Li_2Si_2O_5 + Li_2SiO_3 + \beta\text{-Сп}_{Т.р}$
12	$Al_2O_3 \cdot 10SiO_2$	0,5	600	340	$Li_2SiO_3 + Li_2Si_2O_5 + \beta\text{-Сп}_{Т.р}$
13	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	0,8	600	340	$Li_2SiO_3 + \alpha\text{-Эвк} + \beta\text{-Сп}_{Т.р}$
14	$Сп(r)$	1,0	600	340	$Li_2SiO_3 + \alpha\text{-Эвк} + \beta\text{-Сп}_{Т.р}$
15	$Сп(r)$	0,2	600	340	$\alpha\text{-Эвк} + Li_2SiO_3$
16	$Сп(r)$	0,8	550	480	$\beta\text{-Сп}_{Т.р} + \alpha\text{-Эвк}$
17	$Сп(r) + 5\% \text{Пет}(к)$	1,7	550	340	$\alpha\text{-Эвк} + \text{Пет} + (\beta\text{-Сп}_{Т.р})$
18	$Сп(r) + 5\% \text{Пет}(к)$	0,9	550	240	$\alpha\text{-Эвк} + \text{Пет} + (\beta\text{-Сп}_{Т.р})$
19	$Сп(r) + 5\% \text{Пет}(к)$	0,9	550	170	$\alpha\text{-Эвк} + \text{Пет} + (\beta\text{-Сп}_{Т.р}) + (Li_2Si_2O_5)$
20	$Сп(r) + 5\% \text{Пет}(к)$	0,8	550	70	$\alpha\text{-Эвк} + \text{Пет} + (\beta\text{-Сп}_{Т.р})$
21	$Сп(r) + 5\% \text{Пет}(к)$	1,0	550	24	$\beta\text{-Сп}_{Т.р} + \alpha\text{-Эвк} + (\text{Пет})$
22	$Сп(r) + 5\% \text{Пет}(к)$	0,8	585	340	$\beta\text{-Сп}_{Т.р} + \text{Пет} + \alpha\text{-Эвк}$
23	$Сп(r) + 5\% \text{Пет}(к)$	0,4	600	340	$\beta\text{-Сп}_{Т.р} + \alpha\text{-Эвк}$
24	$Сп(r) + 5\% \text{Пет}(к)$	1,0	640	90	$\beta\text{-Сп}_{Т.р} + \alpha\text{-Эвк}$
25	$Сп(r) + 5\% \text{Пет}(к)$	1,3	685	170	$\beta\text{-Сп}_{Т.р} + \alpha\text{-Эвк}$
26	$\text{Пет}(r) + Сп(r) + 5\% \text{Пет}(к)$ [76]	0,3	600	340	$\text{Пет} + \beta\text{-Сп}_{Т.р}$
27	Тот же	1,0	640	90	$\text{Пет} + \beta\text{-Сп}_{Т.р}$
28	»	1,4	685	170	$\beta\text{-Сп}_{Т.р} + \text{Пет}$
29	$Сп(r) + SiO_2(a)$ [93]	1,0	550	240	$\text{Пет} + \overline{\text{Кв}} + (Li_2Si_2O_5)$
30	$Сп(r) + SiO_2(a)$ [93]	1,0	670	170	$\text{Пет} + \overline{\text{Кв}} + (Li_2Si_2O_5)$
31	$Сп(r) + SiO_2(a)$ [93]	1,0	695	80	$\text{Пет} + \overline{\text{Кв}} + \beta\text{-Сп}_{Т.р}$
32	$\text{Пет}(r) + 10\% \text{Пет}(к)$	1,0	700	120	$\beta\text{-Сп}_{Т.р} + \gamma\text{-Сп}_{Т.р} + (Li_2Si_2O_5)$
33	$Сп(r) + 5\% \text{Пет}(к) + 5\% LiF$	1,7	570	240	$\alpha\text{-Эвк} + \text{Пет}$
34	$Сп(2) + 5\% \text{Пет}(к) + 5\% LiF$	0,7	600	340	$\alpha\text{-Эвк} + \beta\text{-Сп}_{Т.р}$
35	$\text{Пет}(r) + 5\% \text{Пет}(к) + 5\% LiF$	0,5	570	240	$\text{Пет}$

Примечание. В графе исходный состав: а — аморфный, к — кристаллический, г — гель; в квадратных скобках содержание  $SiO_2$  в навеске в мас. %. В графе конечные продукты: подчеркнуты одной чертой преобладающие фазы; в круглых скобках — следы; индекс т. р — твердый раствор.  $P_{ТВ}/P_{фл}$  — отношение веса сухой навески к весу раствора. Состав раствора для опытов 1—15 —  $LiOH$ , 16—32 —  $LiCl$ , 33—35 —  $H_2O$ .



## Результаты экспериментов по методу синтеза в интервале давлений 100—1000 МПа в растворах LiCl

Номер опыта	Исходный состав	T, °C	P, МПа	Длительность, ч	Конечные продукты
36	Сп(г)	550	850	31	$\alpha$ -Сп + (Кв)
37	Пет(г)	550	600	36	$\alpha$ -Сп + Кв
38	Пет(г) + 10% Пет(к)	550	550	54	$\alpha$ -Сп + Кв
39	Пет(г)	450	400	46	Пет + ( $\alpha$ -Сп)
40	Пет(г) + 10% Пет(к)	630	525	42	Пет + ( $\beta$ -Сп <sub>т.р</sub> )
41	Пет(г) + 10% Пет(к)	630	600	40	$\alpha$ -Сп + Кв
42	Пет(г)	730	600	24	$\gamma$ -Сп <sub>т.р</sub> + $\beta$ -Сп <sub>т.р</sub>
43	Пет(г)	750	1000	16	$\alpha$ -Сп + Кв
44	Пет(г)	780	1000	5	$\alpha$ -Сп + Кв
45	Пет(г)	800	1000	10	$\gamma$ -Сп <sub>т.р</sub>
46	Пет(г) + 10% Пет(к)	585	400	40	Пет
47	Пет(г) + 10% Пет(к)	630	400	36	$\beta$ -Сп <sub>т.р</sub> + $\gamma$ -Сп <sub>т.р</sub>
48	Пет(г)	600	160	20	$\beta$ -Сп <sub>т.р</sub> + (Пет)
49	Пет(г)	700	500	32	$\gamma$ -Сп <sub>т.р</sub>

П р и м е ч а н и е. Условные обозначения те же, что и в табл. 2.  $P_{ТВ}/P_{фл}$  в опытах 0,5—1,0.

[Луговский и др., 1977], для которого отмечаются значимые различия по параметру  $a_0$ .

$\beta$ -сподумен ( $\beta$ -сподуменовые твердые растворы). Синтезирован в основном в виде мелкозернистых агрегатов. Размер отдельных индивидов бипирамидального габитуса до 0,2 мм. В некоторых опытах при повышенных температурах синтезированы розеткообразные кристаллы. Оптические свойства  $\beta$ -сподуменовых твердых растворов мало контрастны [Hatch, 1943], поэтому мы ограничились измерением среднего показателя преломления —  $1,519 \pm 0,003$ . Отмечено уменьшение двупреломления с ростом содержания кремнезема. Определение состава  $\beta$ -сподуменовых твердых растворов проводилось рентгеновскими методами на основе известной зависимости параметров элементарной ячейки от состава [Skinner et al., 1960; Ostertag et al., 1968] (табл. 5).

$\gamma$ -сподумен ( $\gamma$ -сподуменовые твердые растворы). Синтезирован в широком интервале давлений при относительно высоких температурах в ассоциации с  $\alpha$ - и  $\beta$ -сподуменом. Кристаллизуется в виде призматических кристаллов размером до 0,5 мм.

Составы  $\gamma$ -сподуменовых твердых растворов определены рентгеновскими методами на основе известной [Муроз, 1967—1968] зависимости параметров элементарной ячейки от состава (см. табл. 5).

$\alpha$ -сподумен. Синтезирован при давлениях выше 250 МПа в ассоциации с петалитом, а при давлениях выше 450 МПа — с кварцем. Образуется в виде вытянутых по оси призматических и пластинчатых кристаллов размером до 0,5 мм. В крупных кристаллах, синтезированных при высоких давлениях, часто присутствуют многочисленные вроски кварца неправильной формы. По оптическим свойствам ( $Np = 1,663 \pm 0,003$ ,  $Ng = 1,674 \pm 0,003$ ) и рентгенограмме синтезированный нами  $\alpha$ -сподумен близко соответствует известным природным и искусственным  $\alpha$ -сподуменам [Иванова, 1977].

К в а р ц. Кварц синтезирован в виде кристаллов неправильной формы во многих опытах с большим содержанием кремнезема в исходных навесках. В связи с возможностью ограниченного изоморфизма  $Al \rightarrow S$

## Результаты экспериментов по методу моновариантной реакции

Номер опыта	T, °C	P, МПа	Длительность, ч	Конечные продукты
<b>II-1</b>				
50	505	390	108	$\text{Пет} \rightarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Кв}}$
51	500	370	108	$\text{Пет} \rightarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Кв}}$
52	500	340	144	$\underline{\text{Пет}} \leftarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Кв}}$
53	500	310	170	$\underline{\text{Пет}} \leftarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Кв}}$
54	560	380	60	$\text{Пет} \rightleftharpoons \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Кв}}$
55	550	410	60	$\text{Пет} \rightarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Кв}}$
56	550	430	72	$\text{Пет} \rightarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Кв}}$
57	590	430	48	$(\text{Пет}) \rightarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Кв}}$
58	645	430	30	$\underline{\text{Пет}} \leftarrow (\underline{\alpha\text{-Сп}}) + (\underline{\text{Кв}})$
<b>II-2</b>				
59	555	380	96	$\underline{\text{Пет}} \leftarrow (\underline{\alpha\text{-Сп}}) + (\underline{\text{Кв}})$
60	555	410	72	$\text{Пет} \rightarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Кв}}$
61	635	420	50	$\underline{\text{Пет}} \leftarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Кв}}$
62	610	430	60	$\text{Пет} \rightarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Кв}}$
<b>II-3</b>				
63	570	200	60	$\alpha\text{-Сп} \rightarrow \underline{\text{Пет}} + \underline{\alpha\text{-ЭВК}}$
64	520	180	170	$\alpha\text{-Сп} \rightarrow \underline{\text{Пет}} + \underline{\alpha\text{-ЭВК}}$
65	510	190	166	$\alpha\text{-Сп} \rightarrow \underline{\text{Пет}} + \underline{\alpha\text{-ЭВК}}$
66	460	180	240	$\alpha\text{-Сп} \rightarrow \underline{\text{Пет}} + \underline{\alpha\text{-ЭВК}}$
67	530	220	120	$\alpha\text{-Сп} \leftarrow \underline{\text{Пет}} + (\underline{\alpha\text{-ЭВК}})$
68	410	190	300	$\alpha\text{-Сп} \rightleftharpoons \underline{\text{Пет}} + (\underline{\alpha\text{-ЭВК}})$
69	470	300	240	$\alpha\text{-Сп} + \underline{\text{Пет}}$
70	530	250	170	$\alpha\text{-Сп} + \underline{\text{Пет}}$
<b>II-4</b>				
71	595	300	72	$(\beta\text{-Сп}_{\text{T,P}}) \rightarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Пет}}$
72	610	300	50	$\beta\text{-Сп}_{\text{T,P}} \leftarrow \underline{\alpha\text{-Сп}} + \underline{\text{Пет}}$
<b>II-5</b>				
73	630	380	40	$\beta\text{-Сп}_{\text{T,P}} + \underline{\text{Кв}} \rightarrow \underline{\text{Пет}}$
74	650	380	36	$\beta\text{-Сп}_{\text{T,P}} + \underline{\text{Кв}} \rightarrow \underline{\text{Пет}}$
75	670	380	30	$\beta\text{-Сп}_{\text{T,P}} + \underline{\text{Кв}}$
76	700	380	24	$(\text{Пет}) \rightarrow \beta\text{-Сп}_{\text{T,P}} + \underline{\text{Кв}}$
77	630	460	48	$\beta\text{-Сп}_{\text{T,P}} + \underline{\text{Кв}}$
<b>II-6</b>				
78	680	520	10	$\alpha\text{-Сп} + \underline{\text{Кв}}$
79	695	520	10	$\underline{\gamma\text{-Сп}_{\text{T,P}}} + \underline{\beta\text{-Сп}_{\text{T,P}}} + (\underline{\text{Кв}})$
80	750	850	10	$\alpha\text{-Сп} + \underline{\text{Кв}}$
81	780	850	10	$\alpha\text{-Сп} + \underline{\gamma\text{-Сп}_{\text{T,P}}}$
82	800	850	10	$\alpha\text{-Сп} + \underline{\gamma\text{-Сп}_{\text{T,P}}}$
83	800	1000	10	$\alpha\text{-Сп} + \underline{\text{Кв}}$

Примечание. II-1, ..., II-6 — см. табл. 1. Условные обозначения те же, что и в табл. 2.



Параметры элементарной ячейки и составы  $\beta$ -сподуменовых и  $\gamma$ -сподуменовых твердых растворов

Номер опыта	Ассоциация	$\beta$ -сподумен			$\gamma$ -сподумен		
		$a_0$ , Å	$c_0$ , Å	состав $\text{SiO}_2$ , мас. %	$a_0$ , Å	$c_0$ , Å	состав $\text{SiO}_2$ , мас. %
26	$\beta\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \text{Пет}$	7,526	9,120	69,2			
27	$\beta\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \text{Пет}$	7,521	9,100	71,6			
28	$\beta\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \text{Пет}$	7,506	9,064	75,6			
23	$\beta\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \alpha\text{-ЭВК}$	7,525	9,124	68,7			
24	$\beta\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \alpha\text{-ЭВК}$	7,527	9,128	68,2			
25	$\beta\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \alpha\text{-ЭВК}$	7,533	9,141	66,7			
16	$\beta\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \alpha\text{-ЭВК}^*$	7,524	9,110	70,4			
32	$\beta\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \gamma\text{-Cп}_{\text{T.P.}}^*$	7,505	9,055	76,7	4,942	5,41	98,2
47	$\beta\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \gamma\text{-Cп}_{\text{T.P.}}^*$	7,493	9,052	76,8	5,047	5,441	85
72	$\beta\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \text{Пет}$	7,526	9,098	71,5			
75	$\beta\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \text{Кв}$	7,503	9,049	77,3			
82	$\gamma\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \alpha\text{-Cп}$				5,120	5,449	83,8
81	$\gamma\text{-Cп}_{\text{T.P.}} + \alpha\text{-Cп}$				5,109	5,458	83,1

Примечание. Звездочкой отмечены метастабильные ассоциации с точностью определения параметров  $a_0$  и  $c_0$   $\pm 0,002$  и  $\pm 0,005$  соответственно, точность определения содержания  $\text{SiO}_2 \pm 0,5$  мас. %.

с одновременным вхождением лития в пустоты структуры [Павлишин и др., 1978] можно было бы ожидать изменения свойств синтезированного при разных условиях кварца, однако чувствительность и точность используемых нами методов диагностики не позволили определить эти малые отклонения.

**С и л и к а т ы л и т и я.** Наиболее легко синтезируются в растворах LiOH. В растворах LiCl синтезируются эпизодически в незначительных количествах на уровне следов.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  кристаллизуется в виде длинных игольчатых кристаллов и сростков, а  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  — в виде пластинчатых кристаллов и друзовидных агрегатов. Рентгенограммы этих фаз идентичны рентгенограммам, приведенным в A.S.T.M. [1946—1969].

**Обсуждение результатов.** Все опыты по синтезу проводились в условиях избытка лития, задаваемого растворами LiCl, LiOH и кристаллическим LiF, причем характер синтезированных ассоциаций существенно определялся солевым составом системы.

В растворах LiOH наряду с алюмосиликатными фазами, как правило, синтезируются и силикаты лития. При этом изначально высокая концентрация лития в растворе уменьшается вследствие протекания реакций



По окончании синтеза в растворе устанавливается низкая концентрация лития и pH остаточных растворов близко к 7,0.

Мы сопоставили валовые исходные составы с количественным соотношением фаз в синтезированных ассоциациях. При температурах 530—550°C валовый химический состав системы удовлетворительно определяет фазовый состав парагенезисов (рис. 1, а). При более высоких температурах (600°C) синтезированы ассоциации с меньшим содержанием кремнезема и относительно более высоким содержанием лития (рис. 1, б). Можно предположить, что при этих температурах становится ощутимой растворимость силикатных фаз в воде. В целом наши данные по синтезу в растворах LiOH существенно дополняют результаты предшествующих исследова-

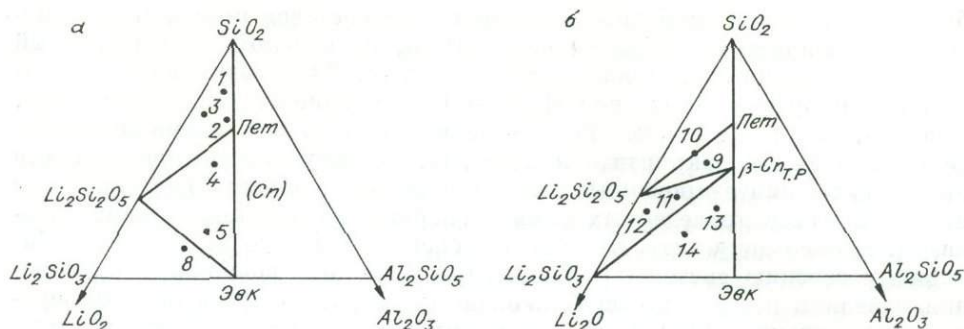
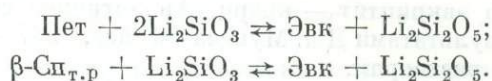


Рис. 1. Изотермические сечения системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , построенные на основе экспериментов в растворах  $\text{LiOH}$  при давлении 100 МПа и температуре 530—550°C (а) и 600°C (б).

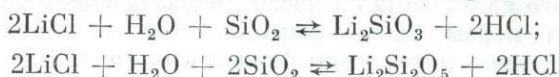
дований по изменению петалита и сподумена в щелочных условиях [Чепуров, Пальянов, 1980], так как проведены в более широком диапазоне составов. В наших опытах  $\beta$ -сподумен как продукт синтеза появляется при температурах 550—600°C, что значительно ниже температуры устойчивости  $\beta$ -сподумена в опытах А. И. Чепурова — 680°C. Кроме того, как показывает сравнение изотермических сечений диаграммы системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при давлении 100 МПа, построенных на основе наших опытов, в интервале температур 550—600°C имеет место одна из нижеследующих реакций:



Дополнительные исследования этих реакций нами не проводились, так как эти превращения не реализуются в природных процессах минералообразования. Время, необходимое для достижения равновесия, в связи с низкой реакционной способностью воды и растворов  $\text{LiOH}$  достигает 500—600 ч. В опытах меньшей длительности синтезируются четырехфазные минеральные ассоциации и фиксируются остатки исходного геля.

В растворах  $\text{LiCl}$  и  $\text{LiF}$  синтез проходил примерно за 100 ч, при этом синтезируются биминеральные ассоциации, а силикаты лития не образуются вовсе либо отмечаются на уровне следов.

Вероятно, образованию силикатов лития по реакциям



препятствует незначительный гидролиз  $\text{LiCl}$  в растворах [Жариков и др., 1972]:



При этом высокая концентрация лития в растворе сохраняется и по окончании синтеза твердых фаз, а валовый состав полученных ассоциаций близко отвечает стехиометрии исходных смесей. Изучение свойств твердых фаз подтверждает этот вывод.

В настоящее время мы располагаем ограниченной информацией об особенностях химизма искусственных литиевых алюмосиликатов, поэтому в своих выводах мы опираемся на результаты исследований природных минералов. Количество примесей в природных литиевых алюмосиликатах (в основном  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , в меньшей степени —  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) невелико и обычно не превышает 2%, причем во многих случаях примеси можно связать с наличием в изучаемых минералах посторонних включений и прежде всего альбита, мусковита, кварца [Геохимия..., 1966]. Непосредственно в системе  $\text{Li}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  допускаются незначительные замещения  $\text{Si}$  на  $\text{Al}$  в сподумене [Гордиенко, 1970] и эвкриптите [Hurlbut, 1962]. На-



более характерной особенностью химических составов природных литиевых алюмосиликатов является постоянный, но в целом незначительный дефицит лития по сравнению со стехиометрией. Для сподумена предполагается изоморфное замещение  $H_3O^+ \rightarrow Li^+$  [Гордиенко, 1970; Фекличев, Иванова, 1971]. Не исключено, что изоморфизм по этой схеме объясняет дефицит лития в эвкриптите и петалите, поэтому соответствие свойств природных и синтезированных нами минералов не обязательно указывает на соответствие проведенных нами экспериментов сечению эвкриптит — кварц. Можно допустить, что наши эксперименты относятся к псевдобинарному сечению системы  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ , хотя возможные отклонения невелики и, судя по опубликованным анализам природных минералов, соотношение  $Al_2O_3/Li_2O$  в синтезированных нами фазах не превышает 1,2.

При определении составов  $\beta$ - и  $\gamma$ -сподуменов мы опирались на результаты измерения зависимости параметров элементарной ячейки от состава [Skinner et al., 1960; Ostertag et al., 1968; Munoz, 1967—1968]. Так как синтез в приводимых работах осуществлялся в сухих условиях, то возможные отклонения от стехиометрии могут быть обусловлены лишь погрешностями приготовления исходных смесей. Тем не менее результаты определения составов  $\beta$ -сподуменовых твердых растворов в сечении  $SiO_2-LiAlSiO_4$  в приводимых работах хорошо совпадают лишь по параметру  $c_0$ , в то время как отличия по параметру  $a_0$  намного превосходят оговоренные погрешности измерений. Наши измерения лучше соотносятся с результатами У. Остертага и др. [Ostertag et al., 1968] в предположении о соответствии составов синтезированных нами  $\beta$ -сподуменовых твердых растворов сечению эвкриптит — кварц. Аналогичное соответствие устанавливается и с результатами Дж. Муназа [Munoz, 1967—1968] по  $\gamma$ -сподуменовым твердым растворам.

Ранее проведенные эксперименты [Штернберг и др., 1971; Кузнецов и др., 1970] показали, что  $\beta$ -сподумен легко синтезируется в широком интервале составов при давлениях 100—400 МПа и температурах 400—700°C. Но в пегматитах  $\beta$ -сподумен не обнаружен ни как продукт первичной кристаллизации, ни как продукт изменения, что, возможно, указывает на метастабильный характер его кристаллизации в условиях опытов. Для проверки этого предположения проведена серия изотермических экспериментов различной длительности. При синтезе из геля сподуменного состава ассоциация  $\beta$ -СП +  $\alpha$ -Эвк была получена в опытах длительностью до 500 ч (опыт 16). При добавлении к исходному гелю в качестве затравок кристаллического петалита (до 5 мас. %) образование  $\beta$ -сподумена наблюдалось только на первых этапах синтеза. В опытах длительностью 70 ч и более обнаруживались лишь следы  $\beta$ -сподумена (рис. 2). Можно предположить, что образование равновесной ассоциации Пет +  $\alpha$ -Эвк в этих усло-

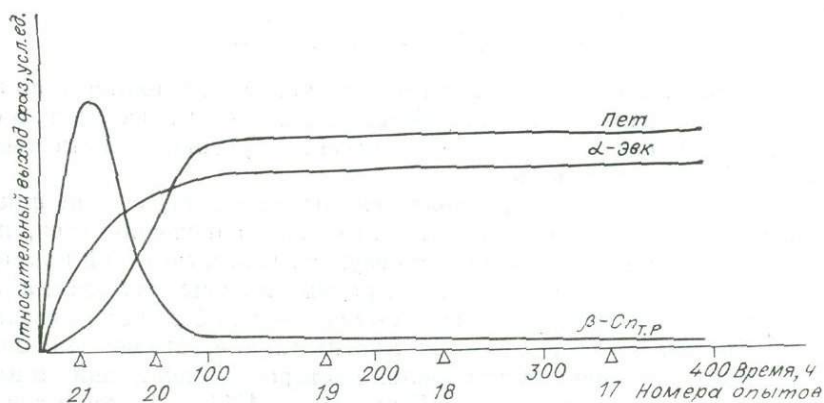
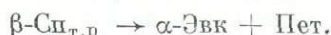


Рис. 2. Кинетика синтеза фаз в растворах  $LiCl$  при температуре 550°C и давлении 100 МПа.

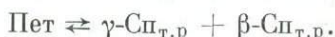
виях протекает в две стадии:



Лимитирующей является вторая стадия процесса, что, вероятно, обусловлено высокими значениями энергии активации зародышеобразования петалита в твердой фазе. Рентгеновскими методами в исходном геле обнаружены следы  $\beta$ -сподумена. Это обстоятельство не является определяющим при метастабильном его образовании, так как аналогичные результаты получены при использовании стехиометрической смеси окислов [Штернберг и др., 1972] и кристаллического природного  $\alpha$ -сподумена [Roy et al., 1950].

Эксперименты с составом Сп (г) + 5% Пет (к) в температурном интервале 550—700°C (опыты 22—25) позволили установить нижнюю температурную границу устойчивости  $\beta$ -сподумена —  $585 \pm 10^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры происходит разложение вводимых затравок петалита и равновесный синтез ассоциации  $\beta\text{-Сп}_{\text{T.P}} + \alpha\text{-Эвк}$ . Эти результаты хорошо согласуются с нашими данными по синтезу в растворах LiOH. В опытах с составами, содержащими 76 мас.% кремнезема (опыты 26—28) в интервале температур 550—700°C, синтезирована ассоциация Пет +  $\beta\text{-Сп}_{\text{T.P}}$ .

Эксперименты в области составов, обогащенных кремнеземом (опыты 29—32), показали, что при температурах  $695 \pm 10^\circ\text{C}$  происходит разложение петалита по реакции



Температура и характер разложения петалита совпадают с результатами экспериментов Д. Стюарта [Stewart, 1978], хотя в данном случае нельзя исключить возможность метастабильного образования  $\gamma$ -сподумена. Результаты экспериментов по синтезу в растворах LiOH и LiCl обобщает диаграмма системы эвкрипит — кварц при давлении 100 МПа (рис. 3), которая в целом хорошо соотносится с результатами моделирования процессов минералообразования в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  с использованием термодинамических данных [Скворцов и др., 1983]. В частности, очень близки температуры, определяющие нижнюю границу устойчивости  $\beta$ -сподумена, но авторы модели исключают устойчивость ассоциации  $\alpha\text{-Эвк} + \beta\text{-Сп}_{\text{T.P}}$  в условиях наших экспериментов и неоправданно расширяют область устойчивости ассоциаций Пет + Кв в область высоких температур. Эти противоречия, на наш взгляд, вызваны тем обстоятельством, что в приводимой работе не учтено влияние твердых растворов  $\beta$ -сподумена на исследуемые реакции, так как изначально предполагалась изохимичность  $\beta$ - и  $\alpha$ -сподумена.

Эксперименты по методу синтеза в интервале давлений 200—1000 МПа (см. табл. 2) позволили получить предварительную информацию об основных минеральных равновесиях. Окончательное положение линий равновесия в  $P-T$ -координатах определялось по методу моновариантной реакции.

Минерализатором во всех опытах являлся раствор LiCl. Выбор раствора минерализатора диктовался следующими соображениями, вытекающими из наших экспериментов по синтезу: а) концентрация лития в ра-

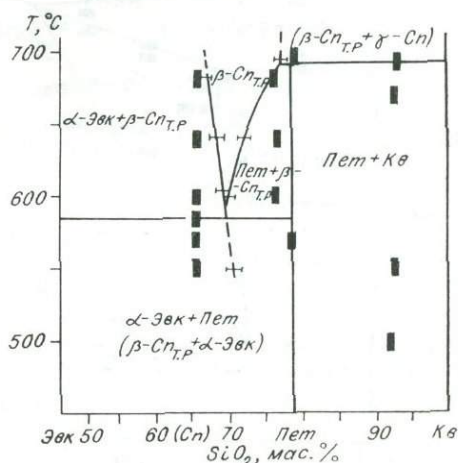


Рис. 3. Система эвкрипит — кварц при давлении 100 МПа.



створе в ходе реакции остается в первом приближении постоянной; б) плавление в изучаемой системе не наблюдалось даже при температурах  $\sim 800^\circ\text{C}$ ; в) высокая активность растворов LiCl обусловила и достаточную скорость фазовых превращений. Соотношение веса исходных смесей и раствора в опытах выдерживалось приблизительно постоянным — 0,5—1,5.

Длительность экспериментов в большинстве случаев оказалась такова, что для определения стабильных продуктов реакции достаточно было простых наблюдений в иммерсионных препаратах. Дополнительно фиксировались кристалломорфологические особенности конечных продуктов. В отдельных случаях проводился полуколичественный рентгеновский анализ. Результаты экспериментов приведены в табл. 4, а в графическом виде — на рис. 4 в виде  $P - T$ -диаграммы.

Сопоставление наших результатов с данными работ А. А. Штернберга с соавторами [Штернберг и др., 1971] прежде всего выявляет значительное смещение границ устойчивости  $\alpha$ -сподумена в сторону низких давлений. Основная причина расхождений обусловлена, вероятно, кинетическими ограничениями, которые проявились и в наших опытах по методу синтеза.

Наиболее важной для минералогической термобарометрии является реакция  $\text{Пет} \rightleftharpoons \alpha\text{-Сп} + 2\text{Кв}$ , ранее исследованная Д. Стюартом [Stewart, 1964] и Д. Лондоном [London, 1980]. С методической точки зрения наиболее достоверны результаты Д. Лондона. Он проводил исследования по методу моновариантной реакции в двух изобарических сечениях — 200 и 400 МПа. При давлении 400 МПа температура перехода —  $665^\circ\text{C}$ ; при давлении 200 МПа получено только верхнее по температуре ограничение устойчивости ассоциации  $\alpha\text{-Сп} + \text{Кв}$  —  $440^\circ\text{C}$ . Максимальный наклон линии равновесия — 0,85 МПа/град. Соответствующий расчет по уравнению Клаузиуса — Клапейрона приводит к величине  $S_{298}^0$  для петалита 233 Дж/моль·град, что близко соответствует значениям  $S_{298}^0$ , определенным калориметрически.

Линия моновариантного равновесия  $\text{Пет} \rightleftharpoons \alpha\text{-Сп} + 2\text{Кв}$ , определенная из наших опытов, смещена в сторону более высоких давлений относительно результатов Д. Лондона приблизительно на 60 МПа при хорошем в обоих случаях соответствии в наклоне линии равновесия в  $P - T$ -координатах. Предположительно причины такого расхождения заклю-

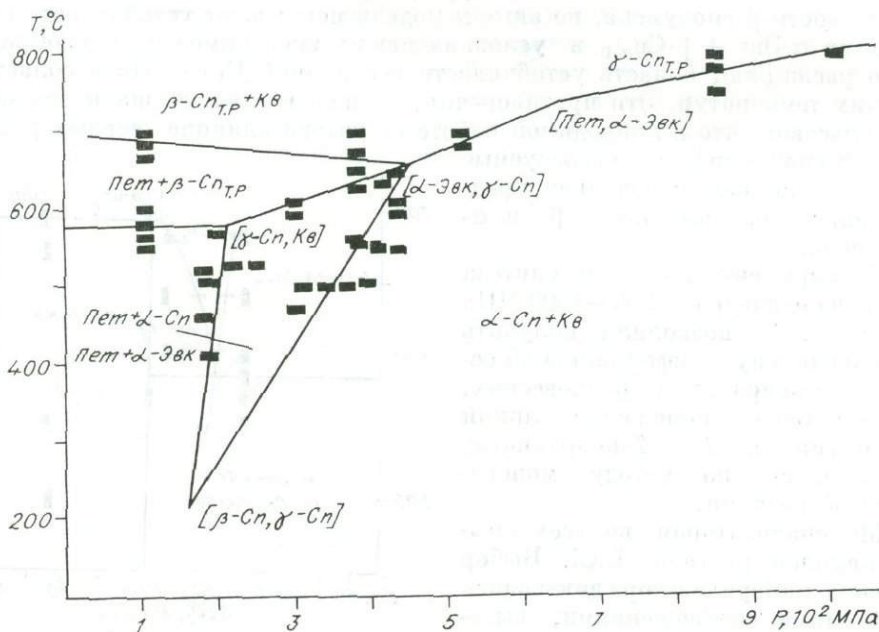
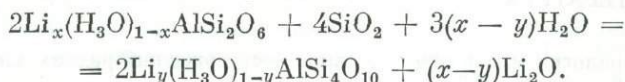


Рис. 4.  $P - T$ -диаграмма системы эвкрипит — кварц.

чаются в следующем: в наших экспериментах, как и в опытах Д. Лондона, использовались смеси на основе природных минералов и нельзя исключить возможность влияния примесей на  $P - T$ -параметры реакции. Однако нами проделаны контрольные опыты с использованием смесей на основе искусственных минералов, и, таким образом, в этом плане наши результаты оказываются предпочтительнее. С другой стороны, соотношение твердых фаз и раствора в наших опытах составляло 0,5—1,5, тогда как в экспериментах Д. Лондона — 15. В первом приближении можно считать, что количество и состав жидкой фазы не влияют на изучаемое равновесие, но ситуация усложняется, если допустить возможность изоморфизма  $H_3O^+ \rightarrow Li^+$ . В этом случае изучаемое равновесие можно отобразить уравнением реакции гидролиза:



С учетом изоморфизма  $H_3O^+ \rightarrow Li^+$  превращение Пет  $\rightleftharpoons \alpha$ -Сп + 2Кв не является изохимическим, и соотношение активностей ионов  $Li^+$  и  $H^+$  наряду с температурой и давлением будет влиять на изучаемое равновесие. Оценить значимость этого фактора на основе имеющегося материала затруднительно, поэтому проверка высказанного предположения является целью дальнейших исследований.

Нами определено положение линии равновесия Пет + 2 $\alpha$ -Эвк  $\rightleftharpoons \alpha$ -Сп. Точка пересечения линий равновесия Пет  $\rightleftharpoons \alpha$ -Сп + 2Кв и Пет + 2 $\alpha$ -Эвк  $\rightleftharpoons \alpha$ -Сп ( $\sim 180$  МПа,  $200^\circ C$ ) определяет условия стабильности неинвариантной ассоциации Пет +  $\alpha$ -Сп +  $\alpha$ -Эв + Кв и верхний по температуре предел устойчивости ассоциации  $\alpha$ -Эвк + Кв, который в нашем случае оказался меньшим, чем это следует из расчета на основе термодинамических данных ( $340^\circ C$ ) [Скворцов и др., 1983].

Исследования в высокотемпературной области  $P - T$ -диаграммы показали, что с ростом температуры петалит разлагается по реакции Пет  $\rightleftharpoons \beta = \text{Сп}_{Т.р} + \text{Кв}$ , тогда как результаты Д. Стюарта и наши эксперименты по синтезу допускали возможность разложения петалита по схеме — Пет  $\rightleftharpoons \gamma$ -Сп<sub>Т.р} +  $\beta$ -Сп<sub>Т.р}.</sub></sub>

При давлениях 800—1000 МПа и с ростом температуры ассоциация  $\alpha$ -Сп + Кв сменяется ассоциацией  $\alpha$ -Сп +  $\gamma$ -Сп<sub>Т.р}. Из общего расположения полей устойчивости на  $P - T$ -диаграмме можно предположить наличие равновесия  $\alpha$ -Сп + Кв  $\rightleftharpoons \beta$ -Сп<sub>Т.р} в интервале давлений 400—700 МПа и соответственно при давлении  $\sim 700$  МПа и температуре  $\sim 750^\circ C$  неинвариантной точки, отвечающей условиям стабильности ассоциации  $\alpha$ -Сп + Кв +  $\beta$ -Сп<sub>Т.р} +  $\gamma$ -Сп<sub>Т.р}. Однако проведенных экспериментов оказалось недостаточно для однозначного определения характера фазовых равновесий в указанном интервале давлений, хотя верхняя по температуре граница устойчивости ассоциации  $\alpha$ -Сп + Кв в этих опытах определена достаточно точно.</sub></sub></sub></sub>

Несмотря на отмеченные выше несоответствия, представленная  $P - T$ -диаграмма системы эвкрипит — кварц является, на наш взгляд, надежной основой для оценки характера изменения  $P - T$ -параметров в ходе пегматитового процесса.

Основные выводы проделанной работы сводятся к следующему.

1. Установлено верхнее по давлению ограничение поля устойчивости петалита, что позволяет оценить возможное давление образования петалитовых пегматитов величинами 250—450 МПа. Давление в ходе кристаллизации сподуменовых пегматитов было больше 300—450 МПа.

2. Установлена верхняя по температуре граница устойчивости петалита и ассоциации  $\alpha$ -сподумен + кварц с последующим разложением по реакциям: Пет  $\rightarrow \beta$ -Сп<sub>Т.р} + Кв;  $\alpha$ -Сп + Кв  $\rightarrow \gamma$ -Сп<sub>Т.р};  $\alpha$ -Сп + Кв  $\rightarrow \beta$ -Сп<sub>Т.р}.</sub></sub></sub>

Ввиду отсутствия  $\beta$ - и  $\gamma$ -сподумена в пегматитах параметры этих реакций определяют возможные верхние температурные границы кристалли-



зации литиевых алюмосиликатов в пегматитах, хотя в отдельных случаях допускается кристаллизация  $\beta$ -сподумена на ранних стадиях пегматитового процесса с последующим распадом и образованием псевдоморфоз.

3. Установлена нижняя по давлению граница устойчивости  $\alpha$ -сподумена  $\sim 200$  МПа. Оценена верхняя по температуре граница устойчивости  $\alpha$ -эвкрипит + кварц —  $200^\circ\text{C}$ .

4. Экспериментально определена нижняя по температуре граница устойчивости  $\beta$ -сподуменных твердых растворов в изучаемом сечении. Построена диаграмма системы эвкрипит — кварц при давлении 100 МПа.

## ЛИТЕРАТУРА

- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. — М.: Наука, 1966. — Т. 1. — 829 с.
- Гиназбург А. И. Сподумен и процессы его изменения // Тр. Минералог. музея АН СССР. — 1959. — Вып. 9. — С. 19—52.
- Гордиенко В. В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменных пегматитов. — Л.: Недра, 1970. — 229 с.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И. Минеральные равновесия в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . — М.: Наука, 1972. — 159 с.
- Иванова Г. Н. Минералогическое исследование природных и синтетических  $\alpha$ -сподуменов: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. — М., 1977. — 27 с.
- Кузнецов В. А., Штернберг А. А., Иванова Т. К. Гидротермальная кристаллизация литиевых силикатов. Синтез сподумена // Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. — М.: Наука, 1970. — С. 153—163.
- Луговский Г. П., Руб А. К., Рябцев В. В. Эвкрипит из пегматитов Сибири // Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 237, № 1. — С. 195—198.
- Павлишин В. И., Мазыкин В. В., Матяш И. В., Возняк Д. К. Тенденция изменения содержания структурной примеси алюминия в процессе роста кристаллов кварца // Геохимия. — 1978. — № 2. — С. 266.
- Россовский Л. Н. Особенности формирования петалитовых и сподуменных пегматитов // Геология руд. месторождений. — 1967. — № 1. — С. 19—30.
- Россовский Л. Н. О находке эвкрипита в петалит-микроклиновых пегматитах Средней Азии // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 197, № 6. — С. 1398—1401.
- Россовский Л. Н., Клочкова Г. Н. О находке петалит-микроклиновых пегматитов // Зап. ВМО. — 1965. — Вып. 5, ч. 94. — С. 507—519.
- Россовский Л. Н., Матросов И. И. Псевдоморфозы кварца и сподумена по петалиту и их роль в пегматитовом процессе // Докл. АН СССР. — 1974. — Т. 216, № 5. — С. 1135—1137.
- Ряпосов А. П., Киркинский В. А. Сосуды высокотемпературного нагрева в аппаратах гидростатического давления // Современная техника и методы экспериментальной минералогии. — М.: Наука, 1985. — С. 26—29.
- Скворцов В. А., Казьмин Л. А., Карнов И. К. Минеральные равновесия в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  // Докл. АН СССР. — 1983. — Т. 272, № 5. — С. 1220—1222.
- Солодов Н. А. Внутреннее строение и геохимия редкометалльных пегматитов. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 234 с.
- Соседко А. Ф., Гордиенко В. В. Эвкрипит из пегматитов северной части Кольского полуострова // Докл. АН СССР. — 1957. — Т. 116, № 1. — С. 135—136.
- Уколов М. М., Шаманаева З. В., Степаненко Н. И. Минеральные парагенезисы микроклин-альбитовых пегматитов // Материалы по минералогии Казахстана. — Алмата, 1974. — С. 133—142.
- Фекличев В. Г., Иванова Т. Н. Закономерности химического изменения сподумена // Методические минералогические исследования. — М.: Наука, 1971. — С. 254—263.
- Чепуров А. И., Пальянов Ю. Н. Изменения сподумена и петалита в щелочном растворе при повышенных температурах и давлениях // Геология и геофизика. — 1980. — № 5. — С. 68—73.
- Штернберг А. А., Кузнецов В. А., Иванова Т. К. Гидротермальный синтез литиевых силикатов // Труды VII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. — М.: Наука, 1971. — С. 154—159.
- A. S. T. M. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia, 1946—1969.
- Černý P., Ferguson R. B. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba // Canad. Miner. — 1972. — Vol. 11, pt 3. — P. 660—713.
- Hamilton D. L., Henderson C. M. B. The preparation of silicate compositions by a gelyny method // Miner. Mag. — 1968. — Vol. 36. — P. 832—838.
- Hatch R. A. Phase equilibrium in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // Amer. Miner. — 1943. — Vol. 28, N 9-10. — P. 471—492.

- Hurlbut C. S. Eucryptite from Bikita, Southern Rhodesia // Amer. Miner. — 1962. — Vol. 47, N 5-6. — P. 557—561.
- Leavens P. B., Hurlbut C. S. Eucryptite and bikitaite from King's Mountain, North Carolina // Amer. Miner. — 1968. — Vol. 53. — P. 1202—1207.
- London D. Preliminary experimental results in the system  $\text{LiAlSiO}_4\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  // Annual report Dir. Geophys. lab., Carnegie Inst. — Washington, 1980—1981. — P. 341—347.
- Munoz G. H. X-ray properties and stability relations of Quartz solid solutions along join  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{—SiO}_2$  // Annual report Dir. Geophys. lab., Carnegie Inst. — Washington, 1967—1968. — P. 137.
- Ostertag W., Fischer G. R., Williams I. P. Thermal expansion of synthetic  $\beta$ -spodumene and  $\alpha$ -spodumene — silica solid solution // J. Amer. Ceram. Soc. — 1968. — Vol. 51, N 11. — P. 651—654.
- Roy R., Roy D., Osborn E. F. Compositional and stability relationships among the lithium aluminosilicates, eucryptite, spodumene and petalite // J. Amer. Ceram. Soc. — 1950. — Vol. 33. — P. 152.
- Seppo L., Pekka K. The composition, physical properties and occurrence of eucryptite from Haapaluma pegmatite, Finland // Bull. Geol. Soc. Finl. — 1982. — N 54, pt 1-2. — P. 5—13.
- Skinner B. J., Howard T., Evanns J. Crystal chemistry of  $\beta$ -spodumene solid solutions on the join  $\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  // Amer. J. Sci. — 1960. — Vol. 258-A. — P. 312—324.
- Stewart D. B. Petrogenesis and mineral assemblage of lithium-rich pegmatites // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. — 1964. — N 76. — P. 159.
- Stewart D. B. Petrogenesis of lithium-rich pegmatites // Amer. Miner. — 1978. — Vol. 63. — P. 970—980.

*Г. Н. Черкасов*

## СИЛЛИМАНИТЫ БАЗЫБАЙ-КАЗЫРСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ ВОСТОЧНОГО СЯНА

Потребности народного хозяйства в алюминии заставляют обращать внимание на силлиманитовые и андалузитовые породы. Промышленно ценные силлиманитовые руды установлены в междуречье Базыбая и Казыра. Район междуречья представляет собой вытянутый в субширотном направлении горст размером  $22 \times 58$  км, ограниченный крупными региональными разломами, отделяющими его от позднепротерозойского и раннекембрийского структурных комплексов. В геологическом строении горста участвуют нижнепротерозойские гнейсы и кристаллические сланцы базыбайской свиты, залегающей в виде антиклинальной складки с гофрированными крыльями, прорванной вдоль шарнира в западной части Булкинским габбро-диоритовым, а в восточной — Ольховским гранодиорит-плаггиогранитовым комплексами, являющимися, по мнению ряда исследователей, составными компонентами единого расслоенного интрузива (Базыбайский массив). Внедрение его в метаосадочную толщу вызвало зональный метаморфизм последней, затухающий по мере удаления от интрузива.

Западная часть Базыбайского массива более приподнята и эродирована сильнее, чем восточная, поэтому здесь вскрываются в основном габбро, габбро-диориты и диориты. В восточной части массива сохранились верхи расслоенной интрузии, представленные гранодиоритами и плаггиогранитами ( $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 0,11\text{—}0,40$ ). Восточная часть интрузии окружена мелкими телами и жилами высокоглиноземистых пегматитов ( $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 0,10\text{—}10,20$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} = 4,5$ ) и двуслюдяных гранитов ( $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1,42\text{—}1,98$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} = 9,7$ ).

В процессе геологических исследований сотрудниками ПГО «Красноярскгеология» в разные годы по северному и южному обрамлениям вос-



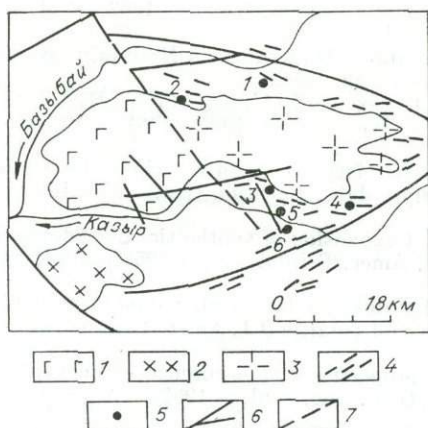


Рис. 1. Схема размещения силлиманитовых месторождений и проявлений в Базыбай-Казырском междуречье (составил Г. Н. Черкасов в 1985 г. по материалам геологических съемок). 1 — габбро, габбро-диориты; 2 — диориты, гранодиориты; 3 — гранодиориты, плагиограниты; 4 — дайки калиевых высокоглиноземистых гранитов и пегматитов; 5 — месторождение или проявление силлиманита и его номер (1 — Кедровское, 2 — Базыбайское, 3 — Высоты 1190,6, 4 — Казырское-1, 5 — Казырское-2, 6 — Бочуриинское); 6, 7 — разломы: 6 — установленные, 7 — предполагаемые.

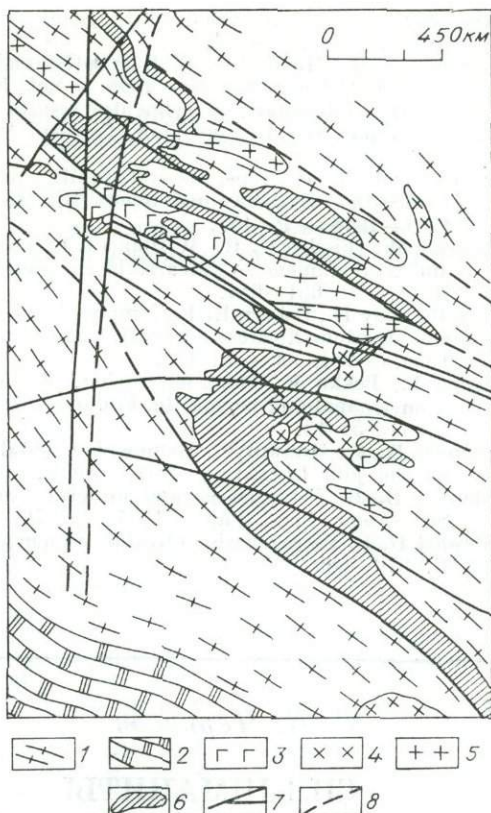


Рис. 2. Схематическая геологическая карта Базыбайского месторождения силлиманита (составил Г. Н. Черкасов в 1985 г. по материалам ПГО «Красноярскгеология» и СНИИГГиМС).

1, 2 — базыбайская свита нижнего протерозоя: 1 — гнейсы, кристаллические сланцы, 2 — мрамора; 3—5 — магматические породы: 3 — габбро, габбро-диориты, диориты, 4 — гранодиориты, плагиограниты, 5 — высокоглиноземистые калиевые граниты и пегматиты; 6 — силлиманитовые тела; 7, 8 — разломы: 7 — установленные, 8 — предполагаемые.

точной части Базыбайского массива установлено шесть проявлений силлиманита (рис. 1), приуроченных к зонам и узлам тектонического дробления и сопровождающихся пегматитами и вытнатыми жильоподобными телами двуслюдяных калиевых гранитов (рис. 2).

Наиболее изученным является Базыбайское месторождение, установленное в конце 60-х годов Н. Я. Азановой. Месторождение представлено двумя крупными рудными залежами произвольной формы, образующими положительные формы рельефа и в значительной части выходящими на дневную поверхность. В пределах месторождения окварцеванию с последующей силлиманитизацией подвергнуты гнейсы, габбро, габбро-диориты, гранодиориты и плагиограниты. Каких-либо следов изменения двуслюдяных калиевых гранитов и пегматитов не отмечается. Руды белого, серо- и розовато-белого цвета четко выделяются на фоне темно-серых и черных вмещающих пород. Последние не только вмещают руды, но и сами сохраняются в них в виде реликтовых блоков. Контакт руд с вмещающими породами довольно четкий через маломощную зону окварцевания или постепенный. Структура руд мелко-, средне- и крупнозернистая, текстура полосчатая. Основными минералами руд являются кварц, силлиманит, пирит и часто мусковит. Кроме них в рудах встречаются рутил, топаз, шпинель, циркон, сфен, магнетит, халькопирит, графит, а вблизи контакта с вмещающими породами фиксируются гранат, мусковитизированные биотит и плагиоклаз, микроклин, андалузит, хлорит, хлоритоид, ставролит и альбит.

Основную массу руды составляет кварц двух генераций. Первая представлена белыми, бело-серыми изометричными трещиноватыми зер-



нами с включениями пузырьков газа, иногда мелких чешуек биотита и апатита. По-видимому, это зерна кварца, оставшиеся от исходных пород. Вторая — чистыми свежими аутигенными зернами, синхронными по времени образования силлиманиту. Кварц серого и темно-серого цвета и распределяется по породе в виде гнезд размером от 0,4 до 1,0 см, собранных в полосы совместно с силлиманитом и мусковитом. Агрегаты и зерна аутигенного кварца обычно насыщены иглами силлиманита, кристаллами пирита, рутила, очень редко шпинели (плеонаста) и бывают участками пропылены графитом, придающим рудам грязно-серую окраску.

Силлиманит в рудах присутствует в спутанно-волокнистых, фибролитовых и метельчатых агрегатах белого цвета, распределяясь по породе в виде струй. Форма кристаллов игольчатая, шестоватая, призматическая, в поперечном сечении ромбовидная с ясно выраженной спайностью по 001. Размеры кристаллов 0,01—1,00 мм в поперечнике и до 1,00 см по длинной оси, ориентированной обычно по струйчатости или сланцеватости. В случае субгоризонтального залегания исходных пород рудная струйчатость субвертикальна и сечет сланцеватость. При наклонном залегании пород (30—70°) струи силлиманита распространяются по сланцеватости, часто давая плейчатые текстуры, и сопровождаются агрегатами аутигенного кварца и пирита, иногда несущего включения халькопирита. Силлиманит в струях находится в тесном сростании с мусковитом, и между ними часто наблюдаются взаимные переходы. Силлиманитовые струи обычно огибают обломки кварца первой генерации, и иглы силлиманита кристаллизуются только в трещинах зерен и по их кромке. В то же время агрегаты кварца второй генерации пронизываются этими иглами. Часть зерен первичного кварца в контакте с силлиманитовыми струями теряет кристалличность и становится «изотропной» под микроскопом. Такой «изотропный» кварц очень хрупок, напоминает перекаленное стекло и при изготовлении шлифа почти полностью выкрашивается. Это свидетельствует о неоднородности кварца первой генерации в гнейсах. По периферии струй в аутигенном кварце встречаются овальные зерна прозрачного топаза размером 0,03—0,30 мм, образующего иногда скопления и распределенного по породе неравномерно. Струи кварц-мусковит-силлиманитового состава мощностью 0,1—3,0 см чередуются в рудах с кварцевыми прослоями мощностью 0,3—3,5 см, обуславливая полосчатую текстуру руд.

Силлиманитовые тела встречаются внутри интрузивных пород, чаще в крупнокристаллическом амфиболовом габбро и плагиогранитах. В первом случае между рудой и исходной породой фиксируется переходная зона буровато-зеленого цвета мощностью 0,5 м. В ней первичные кристаллы габбро размером 0,3—1,5 см раздроблены до размерности 0,05—0,20 см, частично корродированы кварцем, составляя до 50% общей массы и погружены в кварц-микроклинный цемент. Дробление исходных пород и минералов обычно наблюдается в магматитах при прохождении через них под большим давлением и со взрывом газовой-жидких флюидов. По амфиболам фиксируется биотитизация. Новообразованные биотиты, в свою очередь, хлоритизируются. Здесь же появляется мусковит (2—3%). Хлорит зеленого, грязно-зеленого, голубовато-зеленого цвета в форме шестоватых простых и сдвойникованных кристаллов размером до 3 мм по длинной оси в сноповидных и лучистых агрегатах присутствует по всей массе породы. Силлиманит (до 5%) появляется в переходной зоне, очевидно, вместе с мусковитом, с которым они локализируются в ее краевой части, содержащей реликты корродированных кварцем плагиоклазов, пироксенов и амфиболов. Однако наблюдаются очень маломощные (до 1 см) зоны перехода, например, в габбро-диоритах, когда блоки изверженных пород сразу преобразуются в силлиманитовые руды с сохранением реликтов исходных образований.

В контакте с плагиогранитами в переходной зоне мощностью 0,2—0,3 м, сложенной кварцем, появляются альбит, микроклин и андалузит. Последний фиксируется в виде прямоугольных бесцветных пластинок



размером  $1 \times 2$  мм с ясной спайностью. Переходная зона сменяется кварц-силлиманитовыми с мусковитом рудами, в которых по мере удаления от переходной зоны сначала исчезают альбит и андалузит, а затем и микроклин. Силлиманитовые руды по изверженным породам отличаются от таковых по гнейсам. Это массивные зернистые породы, в которых нет ослабленных зон по сланцеватости или трещиноватости, поэтому силлиманит растет во все стороны одинаково, образуя розеткоподобные или звездчатые короткостолбчатые агрегаты.

Физико-химические исследования силлиманитовых пород позволили по химическому и минеральному составам выделить монокварциты, силлиманит-кварцевые и кварц-силлиманитовые руды. Взаимопереходы от одного типа руд к другому в залежах постепенные и не всегда улавливаются визуально.

Монокварциты в виде участков размером до  $5 \times 5$  м без каких-либо закономерностей выделяются по всему рудному полю и составляют примерно 10% всех руд. Породы светлые мелкозернистые, состоящие (мас. %) из кварца (79,1—89,6), силлиманита (6,9—14,3), пирита (0,5—3,7), магнетита (0,5—2,9), изредка с примесью плагиоклазов (до 1,8), топаза (до 1,5), шпинели (до 0,9), альбита (до 0,8), мусковита (до 0,5) и рутила (до 0,3). Участками монокварциты графитизированы и имеют грязно-серую окраску. Химический состав монокварцитов приводится в табл. 1.

Силлиманит-кварцевые руды составляют основную массу (80%) месторождения и сложены (мас. %) кварцем (56,9—81,9), силлиманитом (17,5—33,0), мусковитом (0,5—8,5), пиритом, иногда включающим халькопирит (2,5—4,7). В небольших количествах присутствуют рутил (до 0,9), топаз (до 0,8) и сера (до 0,1). В краевых частях рудных залежей, вблизи контакта с вмещающими породами, в зависимости от состава последних в рудах фиксируются (мас. %) хлорит (до 15,0), корродированные кварцем пироксены и амфиболы (до 13,0), микроклин (до 12,0), мусковитизированный биотит (до 10,8), гранат (до 1,0). В участках, где руды эпигенетически ожелезнены, в них появляются гетит, гидрогетит, ярозит (до 9,0) и кальцит (до 3,2) (см. табл. 1).

Кварц-силлиманитовые руды, как и монокварциты, образуют среди силлиманит-кварцевых гнездообразные или линзовидные тела мощностью до 12,0 м и составляют 8—10% общей рудной массы. Сложены они (мас. %) кварцем (32,8—64,3), силлиманитом (32,3—55,9), мусковитом (0,5—4,5), пиритом (0,4—3,4), иногда присутствуют магнетит (до 3,5), рутил (0,1—1,1), а вблизи контактов с вмещающими породами фиксируются мусковитизированный биотит (до 4,5) и корродированные кварцем амфиболы (до 2,0) (см. табл. 1).

Вмещающие породы и руды содержат послойные и секущие прожилки кварц-силлиманитового состава мощностью от 1,0 до 10,2 см, сложенные (мас. %) кварцем (19,1—72,3), силлиманитом (23,2—66,7), пиритом (1,3), рутилом (0,2—7,4), магнетитом (до 4,2), мусковитом (до 0,6), топазом (до 0,5). Прожилковый силлиманит составляет до 1% рудной массы. Обогащение прожилковых руд рутилом, магнетитом и топазом гнездовое. Качество руд в прожилках различное и не зависит от вмещающих пород. Эпигенетическое ожелезнение руд и вмещающих пород, проявившееся на месторождении, носит локальный характер, связано, по-видимому, с мезозойско-кайнозойской тектонической активизацией района и практически не влияет на качество руд.

Для определения геохимии процесса рудообразования использовалась методика В. Линдгрена [Lindgren, 1935], по которой рассчитывался баланс рудообразующих компонентов в процессе метасоматической трансформации контрастных по составу исходных пород (габбро и гнейсов) в силлиманитовые руды. Результаты расчета сведены в табл. 2. Расчеты показывают, что в процессе формирования руд наряду с преобразованием и перераспределением вещества исходных пород из недр дополнительно поступали  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , сера и вода.

Химический состав руд и рудных пород Базыбайского месторождения силлиманита, мас. %

Компонент	Монокварциты, n = 5			Силлиманит-кварцевые, n = 49			Кварц-силлиманитовые, n = 11			Кварц-силлиманитовые жилы, n = 11			Средне- взвешен- ный сос- тав руд
	min	max	$\bar{x}$	min	max	$\bar{x}$	min	max	$\bar{x}$	min	max	$\bar{x}$	
SiO <sub>2</sub>	85,01	92,41	89,36	72,79	88,27	77,76	55,68	78,35	66,27	44,99	81,88	63,81	77,74
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,31	0,19	0,09	0,90	0,27	0,12	1,12	0,51	0,20	7,40	1,17	0,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,06	8,40	6,55	10,31	19,57	15,35	20,05	40,36	25,79	13,65	39,24	29,24	15,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	1,96	0,94	0,03	4,42	1,83	0,10	6,64	2,46	0,12	10,75	2,21	2,05
FeO	1,05	2,44	1,26	0,53	3,12	1,28	0,61	2,95	1,15	0,46	2,60	0,93	1,03
MnO	0,00	0,01	Сл.	0,00	0,04	0,01	0,00	0,01	Сл.	0,00	0,09	0,02	0,01
CaO	0,00	0,36	0,12	0,00	1,23	0,12	0,00	0,43	0,17	0,00	0,61	0,19	0,12
MgO	0,00	0,25	0,05	0,00	1,61	0,16	0,00	2,38	0,13	0,00	0,63	0,15	0,15
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,09	0,06	0,02	1,59	0,12	0,02	0,30	0,09	0,02	0,71	0,24	0,11
K <sub>2</sub> O	Сл.	0,06	0,04	0,01	1,37	0,20	Сл.	1,02	0,13	0,02	0,70	0,24	0,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,05	0,03	0,01	0,26	0,05	»	0,39	0,07	0,01	0,10	0,05	0,05
S <sub>c-д</sub>	—	—	1,04	1,32	2,47	2,05	0,22	1,97	1,16	—	—	0,73	1,86
SO <sub>3</sub>	—	—	—	0,00	0,25	0,06	0,02	0,89	0,45	—	—	Сл.	1,17
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,28	1,04	0,70	0,00	3,31	1,06	0,12	4,46	1,55	0,00	3,77	0,85	1,07
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	0,04	0,04	0,15	0,10	0,04	0,11	0,09	0,08	0,23	0,15	0,09
Σ	—	—	100,38	—	—	100,49	—	—	100,08	—	—	100,16	100,41
ρ, г/см <sup>3</sup>	2,75			2,87			2,90			2,91			
% от общего веса руд	10,00			80,00			9,00			1,00			100,00
ρ <sub>ср. взв</sub>	0,28			2,30			0,26			0,03			2,87

Примечание. Анализы выполнены в химико-аналитической лаборатории под руководством Н. М. Резановой и в лаборатории физических методов исследований под руководством А. Д. Бакулова в СНИИГГимСе.



Баланс вещества при образовании силлиманитовых руд по габбро и гнейсам

Компонент	Амфиболовое габбро ( $\rho = 2,90$ )	Силлиманитизированное габбро ( $\rho = 2,87$ )	Привнос	Вынос	Гнейсы ( $\rho = 2,72$ )	Силлиманитизированные гнейсы ( $\rho = 2,87$ )	Привнос	Вынос
SiO <sub>2</sub>	53,40/1,52	64,57/1,85	0,33	—	60,13/1,64	71,45/2,06	0,42	—
TiO <sub>2</sub>	1,15/0,03	0,50/0,01	—	0,02	0,77/0,02	0,40/0,01	—	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,90/0,31	16,97/0,49	0,18	—	15,11/0,41	18,29/0,53	0,12	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,27/0,12	2,33/0,07	—	0,05	5,49/0,14	2,26/0,06	—	0,08
FeO	7,21/0,21	4,48/0,13	—	0,08	4,19/0,11	1,87/0,05	—	0,06
MnO	0,21/0,01	0,16/Сл.	—	0,01	0,18/0,01	0,06/Сл.	—	0,01
CaO	11,23/0,32	3,05/0,09	—	0,23	7,19/0,20	3,05/0,09	—	0,11
MgO	10,77/0,31	4,71/0,13	—	0,18	3,02/0,08	0,80/0,02	—	0,06
Na <sub>2</sub> O	1,20/0,03	0,82/0,02	—	0,01	3,04/0,08	1,06/0,03	—	0,05
K <sub>2</sub> O	0,37/0,01	0,77/0,02	0,01	—	0,82/0,02	0,40/0,01	—	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,01/Сл.	Сл.	—	0,06/Сл.	0,04/Сл.	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,01/0,03	1,97/0,06	0,03	—	0,40/0,01	0,54/0,02	0,01	—
$\Sigma$	100,42/2,90	100,34/2,87			100,40/2,72	100,22/2,87		

Примечание.  $\rho$  — плотность пород, г/см<sup>3</sup>; первая цифра — содержание компонента в породе в мас. %, вторая — в г/см<sup>3</sup>.

Важное значение для рудообразования в данном процессе имеет фтор, поэтому спектральным методом (порог чувствительности 0,01%) были определены и рассчитаны средние содержания фтора в породах субстрата, рудах и калиевых гранитах и пегматитах (большой частью тоже калиевых), сопровождающих руды, но не подвергшихся каким-либо изменениям. Полученные данные сведены в табл. 3.

Как вытекает из полученных результатов, процесс силлиманитизации пород сопровождался большим привносом фтора и источником его, по-видимому, была щелочная гранитоидная магма, давшая высокоглиноземистые калиевые граниты и пегматиты, более молодые по возрасту, чем интрузивные породы Базыбайского массива.

Рассмотрим кратко возможный механизм образования силлиманитовых руд. Ряд исследователей [Литвиновский, Леонтьев, 1979] полагают, что богатые калием гранитоидные магмы могут зарождаться на различных уровнях земной коры и мантии, обуславливаясь мантийными флюидами, богатыми Са, Na, К и F. Как свидетельствуют экспериментальные данные, два последних элемента играют важную роль в эволюции гра-

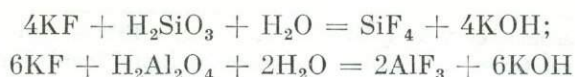
Таблица 3

Средние содержания фтора в породах субстрата, рудах и образованиях, сопровождающих руды, г/т

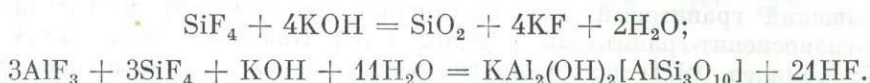
Породы субстрата	Фтор	Породы, сопутствующие рудам	Фтор	Силлиманитовые породы и руды	Фтор
Гнейсы, $n = 40$	850	Калиевые граниты, $n = 5$	1300	Монокварциты, $n = 10$	3170
Плагииграниты, $n = 9$	620	Пегматиты, $n = 4$	3500	Силлиманит-кварцевые, $n = 89$	3130
Гранодиориты, $n = 6$	605			Кварц-силлиманитовые, $n = 19$	1002
Габбро, $n = 6$	515			Жильные, $n = 12$	1250
Среднее . . .	759		2278		2648

Примечание.  $n$  — количество анализов. Анализы выполнены в ЦЛ ПГО «Запсибгеология» под руководством Г. С. Соболевой.

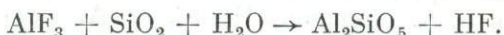
ниитоидной магмы, поскольку благоприятствуют растворению в ней воды [Коваленко, Писарская, 1977]. Обогащение магмы водой значительно снижает вязкость расплава [Хитаров и др., 1978; Персигов, 1980] и приводит к частичному разрушению алюмосиликатных тетраэдров [Лебедев, 1975; Персигов, 1980]. Появившиеся в результате этого процесса свободные метаалюминиевая и метакремниевая кислоты реагируют в присутствии воды с подвижным и агрессивным фтором по реакциям



и обособляются в магме в форме фторидов как несмешивающиеся жидкости. Возможность сосуществования в расплавах несмешивающихся жидкостей в присутствии щелочей показана в работах советских [Дымкин, Махнач, 1977; Маракушев и др., 1979] и зарубежных [Visser, Köster, 1979] исследователей и широко применяется в различных отраслях промышленности [Мелентьев и др., 1972]. Кроме этого, в работах И. А. Островского [1982] показана возможность сосуществования в магмах на больших глубинах  $\text{H}_2\text{O}$  и весьма летучего  $\text{SiF}_4$ . И только на малых глубинах в условиях пониженных давлений в момент остановки расплава и начала кристаллизации интрузии  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  покидают его, уходя по ослабленным, чаще вертикальным, зонам от застывающего расплава. В связи с нарушением параметров сосуществования они вступают в обменные реакции между собой и производят калий-кремниевый метасоматоз вмещающих пород, давая кварц и мусковит по реакциям



Присутствие в летучих  $\text{KF}$  способствовало образованию силлиманита по реакции



Освобождавшийся при этом  $\text{HF}$  (температура испарения  $20^\circ\text{C}$ ) частично задерживался в метасоматитах (топаз, мусковит), а в основном по уплотненным зонам во вмещающих породах вместе с избытком  $\text{H}_2\text{O}$  (пар) уходил в атмосферу. Поскольку щелочная гранитоидная магма бедна железом и титаном, то и силлиманитовые руды содержат их в небольших количествах (см. табл. 1), что весьма положительно отражается на их промышленной ценности.

## ЛИТЕРАТУРА

- Дымкин А. М., Махнач А. С. Физико-химические особенности формирования титаномагнетитовых руд в расслоенных габброидах // Докл. АН БССР. — 1977. — Т. 21, № 10. — С. 297—300.
- Коваленко Н. И., Писарская В. А. О растворимости воды во фторсодержащих плюмазитовых расплавах // Геохимия эндогенных процессов. — Иркутск, 1977. — С. 176—179.
- Лебедев Е. Б. Физические свойства магматических расплавов // Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. — М.: Наука, 1975. — С. 33—47.
- Литвиновский Б. А., Леонтьев А. Н. О месте зарождения богатых калием гранитоидных магм // Докл. АН СССР. — 1979. — № 6. — С. 1448—1452.
- Маракушев А. А., Иванов И. П., Римкевич В. С. Значение ликвации и генезис магматических горных пород // Вестн. МГУ. Сер. геол. — 1979. — № 1. — С. 3—22.
- Мелентьев Г. Б., Делицын Л. М., Мелентьев Б. Н. Ликвация и ее значение в петрологии // Редкометалльные граниты и проблемы магматической дифференциации. — М.: Недра, 1972. — С. 253—285.



- Островский И. А. Термодинамика агрессивных газов в условиях мантии Земли. Общая часть // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1982. — № 5. — С. 5—12.
- Персиков Э. С. Исследование вязкости базальтовых расплавов // Современный вулканизм и связанные с ним геологические, геофизические и геохимические явления: Тез. докл. 5-го Всесоюз. вулканол. совещ. — Тбилиси, 1980. — С. 56—58.
- Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Дорфман А. М., Слущкий А. Б. Вязкость сухих и водосодержащих базальтовых расплавов под давлением // Геохимия. — 1978. — № 6. — С. 900—905.
- Lindgren W. Metasomatism // Bull. Geol. Soc. Amer. — 1935. — Vol. 36. — P. 18—27.
- Visser W., Köster van Gross A. F. Effect of pressure on liquid immiscibility in the system  $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$  // Amer. J. Sci. — 1979. — Vol. 279, N 10. — P. 1160—1175.

---

*В. Л. Хомичев*

## ГЕНЕЗИС ГРАНИТОИДОВ КУЗНЕЦКОГО АЛАТАУ

В отношении генезиса гранитоидов Кузнецкого Алатау существуют две точки зрения. Одни исследователи выделяют три интрузивных комплекса — мартайгинский габбро-диорит-гранодиоритовый, тигертышский гранитовый и карлыганский (тельбесский) диорит(монзонит)-граносиенит-гранитовый [Додин, 1958; Иванова, 1963; Кортусов, 1967; Хомичев, 1971; и др.], другие рассматривают их как производные одной батолитовой формации, образовавшейся на месте путем магматического замещения [Дембо, 1956; Дистанова, 1965; Кузнецов и др., 1971]. Исходя из сущности процесса магматического замещения, по Д. С. Коржинскому [1952] и В. А. Жарикову [1969], Ю. А. Кузнецов [1964] определил ряд признаков таких гранитоидов, главным из которых является зависимость состава плутонов от состава вмещающих пород. При этом такая зависимость должна иметь региональный характер, ибо в локальных масштабах явления реакционного взаимодействия гранитоидов с вмещающими породами сопровождают и интрузивные тела. Они приводят к диоритизации, гранитизации, огнейсованию пород, в результате чего образуются постепенные переходы от пород массива к вмещающим породам, появляются «просвечивающие» структуры, в разной мере переработанные ксенолиты, а в наиболее крупных телах — и элементы магматического замещения [Масайтис и др., 1979]. Очевидно, разногласия в генезисе гранитоидов сводятся к масштабам этого процесса. Поэтому при доказательстве той или иной точки зрения нельзя оперировать частными наблюдениями по отдельным массивам, чтобы локальные явления не принять за региональные. Это касается и зависимости состава гранитоидов от состава вмещающих пород или их автономности.

С этой целью по материалам многих авторов составлена сводная стратиграфическая колонка Кузнецкого Алатау, проведено систематическое опробование свит по опорным разрезам и для каждой свиты выведен средневзвешенный химический состав (табл. 1). Эти данные сопоставлены с составом гранитоидов мартайгинского, тигертышского и карлыганского комплексов (табл. 2). Баланс вещества при возможном палингенном образовании гранитоидов представлен в табл. 3. При элементарном объеме расплава 1000 атомов привнос — вынос даже для наиболее благоприятных к замещению вулканогенно-осадочных кульбурстюгской, устькундатской и боголюльской свит составляет 270—690 атомов, т. е. от 1/4 до 1/2 объема пород. Но поскольку гранитоиды развиты по всей стратиграфической колонке, то необходимо допускать магматическое замещение и существенно карбонатных толщ, для которых привнос — вынос

Средневзвешенный состав геосинклинальных отложений восточного склона Кузнецкого Алатау

Шкала времени	Свита	Мощность, м	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣFe	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Сумма
R <sub>2</sub>	Полуденная	2000	30,57 277	0,68 5	6,99 75	4,27 32	3,09 42	27,88 271	1,59 28	0,66 7	22,69 280	98,42 949
R <sub>2-3</sub>	Тюримская	1500	10,62 94	0,10 1	0,48 5	0,69 5	6,44 87	44,12 416	0,08 1	0,05 1	37,13 446	99,91 1056
R <sub>3</sub>	Кульбюрстюгская	1300	46,03 493	1,52 12	14,23 179	8,64 77	3,55 57	12,11 139	3,92 81	1,22 12	6,22 91	97,44 1142
R <sub>3</sub> — Y	Мартюхинская	2600	9,43 85	0,05 1	0,39 4	0,47 4	9,75 124	39,12 357	0,08 2	0,07 1	40,23 468	99,56 1045
Є <sub>1</sub>	Устькундатская	950	35,83 329	0,75 6	6,81 74	5,33 41	2,70 37	24,74 243	1,24 22	1,02 12	19,24 241	97,69 1005
Є <sub>1</sub>	Усинская	1200	1,95 34	0,03 —	0,33 5	0,34 3	1,95 26	52,50 498	0,10 1	0,07 1	42,22 515	99,19 1083
Є <sub>1</sub>	Боголюльская	1600	49,08 454	0,87 5	13,83 151	6,10 47	3,21 44	11,56 115	3,68 67	1,42 17	8,01 101	97,68 1002
Є <sub>2</sub>	Карасукская	500	10,43 96	0,38 3	3,17 33	2,59 20	2,52 53	43,87 429	0,41 7	0,26 3	34,69 433	98,32 1059
Є <sub>2-3</sub>	Берикульская	1300	44,85 442	0,87 7	13,75 159	9,64 88	5,13 76	13,22 139	2,54 49	0,85 11	7,87 66	98,72 1037
Є <sub>3</sub> — O	Тейская, кошкуланская	2000	57,75 541	0,97 7	16,05 177	6,55 51	2,88 40	4,53 46	4,10 74	3,35 40	1,83 24	98,01 1000

Примечание. Здесь и в табл. 2, 4 первая строка — состав в мас. %, вторая — молекулярные количества по Барту.



## Средневзвешенный состав гранитоидных комплексов Кузнецкого Алатау

Объем комплекса	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣFe	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
<b>Мартайгинский</b>									
Диориты, спенодиориты, их кварцевые разности (II фаза)	56,22 533	0,97 7	17,40 195	7,08 50	3,47 49	6,19 63	4,15 76	2,42 28	97,90 1007
Гранодиориты, плагвограниты, граниты (III фаза)	68,08 610	0,41 3	16,01 169	3,18 24	0,94 12	2,63 25	4,61 80	2,94 34	98,80 957
50% II фазы + 50% III фазы	62,15 573	0,69 5	16,71 182	5,04 39	3,21 30	4,41 44	4,38 78	2,68 32	98,27 983
Тигертышский: 75% II фазы + 25% III фазы	69,54 622	0,34 2	15,40 162	2,85 21	0,72 9	1,93 19	4,49 78	3,58 41	98,85 954
<b>Карлыганский</b>									
Диориты, монцониты, граносиениты (II фаза)	54,52 520	1,10 8	17,93 202	7,50 59	3,37 48	6,62 68	4,33 80	2,66 33	98,03 1018
Граниты, граносиениты, кварцевые сиениты (III фаза)	68,35 641	0,41 3	15,40 163	3,28 25	0,79 11	1,81 17	4,61 80	3,95 45	98,60 958
25% II фазы + 75% III фазы	64,89 594	0,58 4	16,03 173	4,25 32	1,43 20	3,01 30	4,54 80	3,62 42	98,35 975

Таблица 3

## Баланс вещества при возможном палингеном образовании гранитоидов способом магматического замещения (привнос +, вынос -)

Свита	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣFe	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Эффект
-------	------------------	------------------	--------------------------------	-----	-----	-----	-------------------	------------------	--------

*Мартайгинский комплекс*

Полуденная	+296	0	+107	+7	-12	-227	+50	+25	724
Тюримская	+479	+4	+175	+34	-57	-372	+77	+31	1229
Кульбюрстюгская	+80	-7	+3	-38	-27	-96	-3	+20	273
Мартюхинская	+488	+4	+178	+35	-94	-313	+76	+31	1219
Устькундатская	+244	-1	+108	-2	-7	-199	+56	+20	637
Усинская	+539	+5	+177	+36	+4	-454	+77	+31	1323
Боголюльская	+119	-1	+31	-8	-14	-71	+11	+15	270
Карасукская	+477	+2	+149	+19	-5	-385	+71	+29	1137
Берикульская	+131	-2	+23	-49	-46	-96	+29	+21	396

*Тигертышский комплекс*

Полуденная	+345	-3	+87	-11	-33	-252	+50	+34	815
Тюримская	+528	+1	+157	+16	+78	-397	+77	+40	1294
Кульбюрстюгская	+129	-10	-17	-56	-48	-120	-3	+50	433
Мартюхинская	+537	+1	+158	+17	-115	-338	+76	+40	1282
Устькундатская	+293	-4	+88	-20	-28	-224	+56	+29	742
Усинская	+588	-2	+157	+18	-17	-479	+77	+40	1378
Боголюльская	+168	-4	+11	-26	-35	-96	+11	+24	375
Карасукская	+526	-1	+129	-1	-26	-410	+71	+38	1202
Берикульская	+180	-5	+3	-67	-67	-120	+30	+30	501

*Карлыганский комплекс*

Полуденная	+317	-1	+98	0	-22	-241	+52	+35	766
Тюримская	+500	+3	+168	+27	-57	+386	+79	+41	1261
Кульбюрстюгская	+101	-8	-6	-45	-37	-109	-1	+30	337
Мартюхинская	+509	+3	+169	+28	-104	-327	+78	-41	1259
Устькундатская	+265	-2	+99	-9	-17	-213	+58	+30	693
Усинская	+560	+4	+168	+29	-6	-468	+79	+41	1355
Боголюльская	+140	-2	+22	-15	-24	-85	+13	+25	326
Карасукская	+498	+1	+140	+12	-15	-399	+77	+39	1181
Берикульская	+152	-3	+14	-56	-56	-109	+31	+31	452
Тейская	+53	-3	-4	-19	-20	-16	+6	+2	123

соизмерим с полным объемом образующихся таким путем массивов, что представляется нереальным.

Следует отметить и ряд других возражений. Во-первых, вокруг гранитоидов отсутствуют признаки такого огромного и повсеместного выноса кальция. Это в особенности касается Саралинского массива, у которого в районе Агаскырского месторождения сохранилась практически неизменная кровля эффузивных пород. То же можно сказать о вулканогенных породах Ипчульского месторождения, перекрывающих гранитный массив.

Во-вторых, вмещающие породы геосинклинального разреза не испытывали глубокого метаморфизма и в целом не подготовлены к гранитизации, что является одним из условий автохтонного палингенеза [Дубровский, 1974; Кузнецов, 1966; Файф, 1972].

В-третьих, в разрезе геосинклинальных отложений наблюдается чередование свит с резко отличным составом, и при переходе из одной свиты в другую существенно меняются состав и масса привносимых и выносимых компонентов. Так, при замещении мартайгинскими гранитоидами тюримской карбонатной свиты необходим привнос 479 атомов  $\text{SiO}_2$ , 175 атомов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 34 атомов  $\text{FeO}$  и 77 атомов  $\text{Na}_2\text{O}$ , а вышележащей культурстюгской свиты — лишь 80 атомов  $\text{SiO}_2$ , 3 атомов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и уже вынос  $\text{FeO}$  (38 атомов) и  $\text{Na}_2\text{O}$  (3 атома). В условиях устойчивого потока трансмагматических растворов (инфильтрационная гранитизация) следует ожидать выравненного состава гранитоидов, а между тем состав пород мартайгинского, тигертышского и карлыганского комплексов значительно разнится. При диффузионном характере процесса на границе разнородных свит должен изменяться состав гранитоидов, а он в каждом комплексе остается постоянным в условиях разной среды.

Независимый от состава вмещающих пород состав батолитовых гранитоидов установлен и на Алтае. Существенные изменения в содержании главных компонентов во вмещающих толщах не сопровождаются соответствующими изменениями состава гранитоидов, а по некоторым из них тенденции противоположные [Алабина и др., 1972]. Авторы считают, что состав гранитоидов Алтая определяется более глубинными факторами.

В автохтонных гранитоидах зависимость состава от вмещающих пород следует ожидать в еще большей мере в отношении малых, в том числе рудных, элементов. Для выяснения этого вопроса составлена геохимическая характеристика каждой свиты (приближенно-количественные спектральные анализы выполнены в лаборатории СНИИГГиМС под руководством Л. Д. Молюшко). Сопоставление геохимии гранитоидов и стратифицированных толщ приводит к выводу об отсутствии связи между ними. Набор и содержание элементов в карбонатных и вулканогенных толщах резко различны, а геохимия гранитоидов каждого формационного типа очень устойчива и в целом индивидуальна независимо от состава среды. Высокие концентрации олова и особенно стронция в геосинклинальном разрезе не находят отражения в гранитоидах, а повышенные содержания в гранитоидах молибдена, меди, свинца, титана не согласуются с низкими содержаниями их во вмещающих породах в целом и для конкретного уровня.

Аналогичным образом стоит вопрос о возможном влиянии вмещающей среды на металлогеническую специализацию гранитоидных комплексов. Некоторые исследователи отводят вмещающим породам первостепенное значение как источнику рудного вещества [Тугаринов, 1963; Шербаков, 1964; Чайковский и др., 1965; Поляков, 1971]. Повышенное содержание в них рудных элементов является, по их мнению, обязательным условием рудообразования на соответствующем уровне. Это положение тем более справедливо для гранитоидов, образовавшихся на месте. Однако сопоставление геохимических особенностей геосинклинальных отложений и положения оруденения в стратиграфической колонке не подтверждает какой-либо зависимости между ними (рис. 1). Прежде всего это касается вольфрама, рудопроявления которого известны на нескольких уровнях в



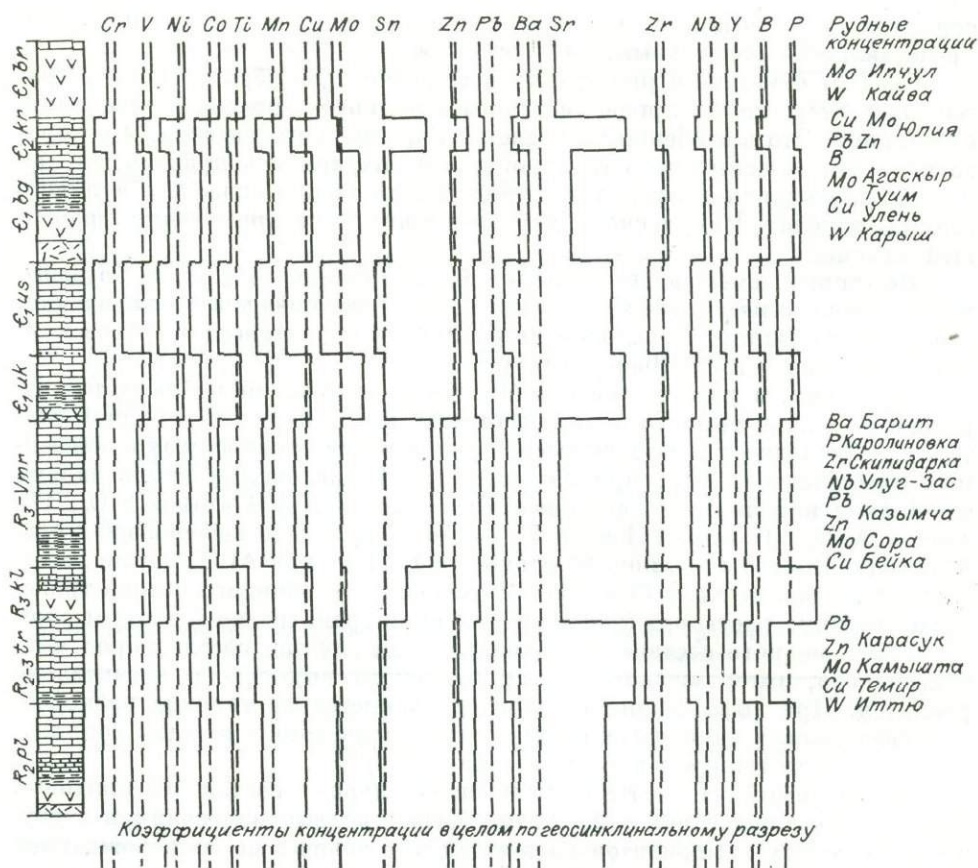


Рис. 1. Геохимическая характеристика геосинклиального разреза восточного склона Кузнецкого Алатау и стратиграфическое положение рудных концентраций ряда элементов.

связи с мартайгинским и тигертышским комплексами, в то время как в осадочно-вулканогенных породах содержание его ниже предела чувствительности анализа. То же относится и к свинцу.

Содержание меди выше всего в эффузивах бериккульской свиты, а промышленные ее концентрации находятся на уровне карасукской, богоюльской, мартюхинской и тюримской свит, бедных медью. Аналогичное несоответствие уровней концентрации в рудах и стратифицированных отложениях имеет место для бария, фосфора, циркония, бора, цинка.

Особый интерес представляет в этом отношении молибден, так как на восточном склоне Кузнецкого Алатау широко развиты его месторождения. Содержание молибдена в геосинклиальных отложениях в целом равно кларку и, казалось бы, согласуется с развитием промышленного оруденения. Однако, исходя из распределения молибдена по разрезу, следовало ожидать приуроченности месторождений к устьгундатской и богоюльской свитам, но не к мартюхинской и бериккульской, в которых находятся наиболее крупные объекты.

При активном влиянии среды на гранитоидный магматизм и эндогенную металлогению на восточном склоне Кузнецкого Алатау должно было проявиться оловянное оруденение, поскольку региональный кларк олова в 1,5 раза выше мирового, а в отложениях мартюхинской и карасукской — в 3 раза выше. Однако здесь нет даже мелких рудных точек олова.

Возможность магмообразования на высоких уровнях встречает затруднения энергетического характера. Термодинамические расчеты свидетельствуют о том, что реальный теплопоток  $0,05 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч}$ , который в



«базальтовом» и «гранитном» слоях коры приводит к магмообразованию в масштабах, соизмеримых с крупными гранитными плутонами, в «осадочном» слое сопоставим с теплотокотом у поверхности и приводит лишь к незначительному увеличению температуры. Даже предельный теплотокот  $0,1 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч}$  обеспечивает только равновесие между отводом тепла к поверхности и его подводом к границе возможного магмообразования [Кудрявцев и др., 1967].

Д. С. Коржинский и В. А. Жариков, хотя и допускают магматическое замещение на высоких уровнях, подчеркивают развитие его в глубоких зонах коры, где  $P - T$ -условия близки к ультраметаморфизму и, во всяком случае, не ниже амфиболитовой ступени. На основании большого экспериментального материала и геотермических градиентов общепринятым является мнение, что наиболее оптимальные условия для образования гранитной магмы в континентальной земной коре существуют на глубинах 15—25 км. Источником необходимого дополнительного тепла одни считают базальтовые выплавки, поднимающиеся из мантии в кору, другие — восходящий по ослабленным зонам мантийный газовой-флюидный поток. Общая последовательность магматизма в складчатых областях от основных интрузий к кислым отражает прогрессирующий во времени процесс плавления, который начинается в верхней мантии, а затем перемещается в «базальтовый» и «гранитный» слои земной коры. Гетерогенностью мантии и субстрата коры можно объяснить существование провинций с разной ролью щелочей и рудных компонентов. Последовательная миграция магматического очага или смещение базальтовой и гранитной магм обуславливают появление прерывисто-непрерывных габбро-гранитных серий, раздельная генерация магм и их несмешиваемость ведут к самостоятельным габброидным и гранитоидным комплексам или контрастным сериям.

В этой связи небезынтересны выводы А. Ф. Белоусова и др. [1971] о генезисе кислых вулканитов геосинклиналей, орогенов и платформ. Кислые эффузивы платформ по составу близки к «сухим» обогащенным калием легкоплавким аплитовидным гранитам с низким содержанием глинозема [Винклер, Платен, 1968]. Это связано с пониженным теплотокотом на платформах и возможностью выплавления только наиболее легкоплавких магм из достаточно обогащенных калием субстратов, какими могут быть гранитоиды глубоких зон фундамента.

Химизм геосинклинальных эффузивов характеризуется резким преобладанием натрия над калием, повышенной основностью, меланократовостью и пересыщенностью кремнекислотой. Это свидетельствует об образовании их из перегретых расплавов [Винклер, Платен, 1968] и находит объяснение в повышенном теплотокоте геосинклиналей.

Особенности состава орогенных вулканитов (меньшая доля натрия в сумме щелочей, пониженная апортитовость, меланократовость и пересыщенность кремнекислотой) указывают на меньший перегрев расплава, хотя теплотокот в орогенных зонах высокий. Это связано с повышенной ролью воды в магмообразовании и согласуется с подъемом фронта магмообразования на самые высокие уровни, в богатую водосодержащими минералами амфиболитовую зону.

Закономерное изменение щелочности и калиевости кислых эффузивов от геосинклиналей к орогенам и платформам прослежено повсеместно, согласуется с аналогичной тенденцией базальтоидов и имеет, очевидно, одну и ту же причину. Соответствующее изменение профиля щелочей в ювенильных трансмагматических потоках как возможное объяснение эволюции состава вулканитов, по мнению А. Ф. Белоусова и др., гипотетично. Менее гипотетично исторически подготовленное изменение состава расплавов за счет состава магмообразующих субстратов коры. Эта зависимость доказана экспериментально.

Генезис гранитоидов складчатых областей, в принципе, аналогичен кислым эффузивам, поскольку состав их эволюционирует в том же направлении. Поэтому состав их должен определяться составом субстрата



на глубине магмообразования. Обращаясь с этих позиций к Кузнецкому Алатау, отметим, что Салаирская геосинклиналь в его пределах заложилась на гетерогенном консолидированном байкальском основании, фрагментом которого является Томско-Терсинский кристаллический массив. В блоковых зонах он перекрыт слабо метаморфизованными геосинклинальными отложениями не менее 10 км мощностью, в подвижных зонах — 15—18 км. Из-за низкой теплопроводности они служили хорошим экраном для глубинных термо-массопотоков. Кроме того, мигматизированные и гранитизированные породы байкальского фундамента были структурно и энергетически подготовлены к плавлению. Все это способствовало генерации гранитных магм именно в таком субстрате в период тектонической активности Салаирской геосинклинали.

Справедливость этих рассуждений подтверждает баланс вещества при образовании мартайгинского, тигертышского и карлыганского комплексов. Томско-Терсинский кристаллический массив, который мы принимаем за фрагмент фундамента, сложен преимущественно амфиболитами, мигматизированными кристаллическими сланцами, гранито-гнейсами с подчиненным значением мраморов, полимиктовых песчаников, кварцитов. Среди них залегают гнейсо-диориты тебинского и гнейсо-граниты томского комплексов. Количественные соотношения между названными породами в объеме байкалид не известны. Поэтому мы подсчитали средний состав двух главных составляющих байкальского субстрата — меланократовой и лейкократовой (табл. 4). Их смеси дают составы, очень близкие к гранитоидам мартайгинского, тигертышского и карлыганского комплексов. Это относится и к их средним составам, и к отдельным фазам. Самый незначительный привнос — вынос (1—2% объема субстрата) необходим для образования мартайгинского комплекса из смеси 45% меланократовой и 55% лейкократовой составляющих байкальского субстрата (табл. 5). Примерно таков же масштаб обменных реакций при образовании тигертышских гранитов из состава томских гнейсо-гранитов и гранито-гнейсов. Несколько больше суммарный обменный эффект при образовании карлыганских пород, но даже для случая наибольшего различия субстрата и магматической породы привнос — вынос не превышает 8% объема. Реальность такого процесса вряд ли может вызвать сомнения.

Способ становления и другие генетические особенности гранитоидов в значительной мере определяются их водосодержанием. Эти вопросы специально рассмотрены В. С. Соболевым и др. [1970], Д. С. Штейнбергом и др. [1971], Г. Б. Ферштатером и Н. С. Бородиной [1975] на основе

Т а б л и ц а 4

Усредненный состав главных типов пород Томско-Терсинского кристаллического массива

Породы	Число проб	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣFe	MgO	CaO	NaO	K <sub>2</sub> O	П.п.п.	Сумма
Амфиболиты	67	49,03	1,11	16,92	10,30	6,02	9,59	2,67	0,94	2,65	99,23
Гнейсо-диориты тебинские	77	51,92	1,00	17,55	8,85	5,27	8,53	3,47	0,90	1,90	99,39
Состав меланократовой части кристаллического массива	144	50,57 496	1,04 8	17,28 200	9,53 78	5,60 82	9,03 95	3,10 59	0,92 12	2,25	99,32
Гнейсо-граниты томские	164	71,11	0,26	14,83	2,51	0,53	1,87	4,28	3,35	0,73	99,47
Гранито-гнейсы мигматизированные	15	70,65	0,30	15,90	2,43	0,46	2,10	3,80	2,98	0,95	99,57
Кристаллические сланцы мигматизированные	13	59,81	0,97	12,80	4,82	5,85	4,67	3,32	1,86	5,70	99,80
Состав лейкократовой части кристаллического массива	192	70,31 627	0,31 2	14,78 155	2,66 20	0,88 12	2,08 20	4,17 72	3,22 36	1,08	99,49

## Баланс вещества при палингеном образовании гранитоидов по субстрату Томско-Терсинского массива

Комплекс, фаза, субстрат	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣFe	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Суммарный эффект
Диоритоиды II фазы мартайгинского комплекса	533	7	195	56	49	63	76	28	
Субстрат: 70% меланократовой +30% лейкократовой частей	535	6	187	61	60	72	63	19	
Привнос (+) — вынос (-)	-2	+1	+8	-5	-11	-9	+13	+9	58
Гранитоиды III фазы мартайгинского комплекса	610	3	169	24	12	25	80	34	
Субстрат: 10% меланократовой +90% лейкократовой частей	614	3	160	26	19	27	71	33	
Привнос — вынос	-4	0	+9	-2	-7	-2	+9	+1	34
Мартайгинский комплекс: 50% II фазы + 50% III фазы	561	5	177	49	47	57	66	24	
Субстрат: 45% меланократовой + 55% лейкократовой частей	568	5	175	46	44	55	67	25	
Привнос — вынос	-7	0	-2	+3	+3	+2	-1	-1	19
Тигертышский комплекс: 75% II фазы + 25% III фазы	622	2	162	21	9	19	78	41	
Субстрат: 100% лейкократовой части	627	2	155	20	12	20	72	36	
Привнос — вынос	-5	0	+7	+1	-3	-1	+6	+5	28
Диоритоиды II фазы карлыганского комплекса	520	8	202	59	48	68	80	33	
Субстрат: 70% меланократовой +30% лейкократовой частей	535	6	187	61	60	72	63	19	
Привнос — вынос	-15	+2	+15	-2	-11	-4	+17	+14	80
Гранитоиды III фазы карлыганского комплекса	614	3	169	25	11	17	80	45	
Субстрат: 10% меланократовой +90% лейкократовой частей	614	3	160	25	19	27	71	33	
Привнос — вынос	0	0	+3	-1	-8	-10	+9	+12	43
Карлыганский комплекс: 25% II фазы + 75% III фазы	594	4	173	32	20	30	80	42	
Субстрат: 20% меланократовой +80% лейкократовой частей	602	3	164	31	26	35	70	31	
Привнос — вынос	-8	+1	+9	+1	-6	-5	+10	+11	51

диаграмм плавления при разных давлениях паров воды. В качестве крайних типов выделяются «сухие» (или вулканические) и «водные» (или плутонические) граниты. Первые завершают габбро-гранитные серии, характеризуются повышенной температурой магмы (800—850°), бимодальным распределением SiO<sub>2</sub> с максимумом 70—71 и 75—76%, избыточным сравнительно основным плагиоклазом, пониженным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, повышенным отношением Na/K, в них часто отсутствуют минералы с гидроксильной группой и много магнетита (> 1,5%) с высоким содержанием в нем титана (3—4%). В интерстициях обычен микропегматит, а среди жильных пород преобладают аплиты и порфиры. Массивы мало-водных гранитов размещаются в эвгеосинклинальных и наложенных вулканогенных зонах. Имея относительно высокую температуру и широкий интервал кристаллизации (150—200°), магма «сухих» гранитов может внедряться на самые высокие уровни и производить термальный метаморфизм вмещающих пород, для них не запрещена связь с вулканитами.

Второй тип гранитов характеризуется противоположными чертами. Они входят в состав гранитных комплексов (биотитовые и лейкократовые граниты), имеют выдержанный состав, отвечающий наиболее легкоплавкой котектике (650—700°), одномодальное распределение SiO<sub>2</sub> с максимумом 72—73%, повышенное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пониженное отношение



Na/K, в них обычны гидроксилсодержащие цветные минералы, мало магнетита (до 0,3%) и титана в нем (< 1%). Полевые шпаты в «водных» гранитах высокоупорядоченные, плагиоклаз кислый плавнозональный, для них обычны мирмекиты, а среди жильных пород — пегматиты. Массивы их имеют пластовую субгоризонтальную форму с резким контактом в кровле и постепенными переходами в субстрат — в подошве. Они приурочиваются к поднятиям (куполам) с развитой корой, размещаются на мезоабиссальном уровне и обнаруживают связь с региональным метаморфизмом и гранитизацией, а связь с вулканитами для них невозможна.

Из числа гранитоидных комплексов Кузнецкого Алатау к маловодным нужно отнести прежде всего гранитоиды карлыганского комплекса. Они завершают диорит-граносиенитовый ряд и обнаруживают комагматичную связь с трахиандезитовым вулканизмом наложенных орогенных прогибов  $\epsilon_3$  — O. Кристаллизовались они в три этапа с выделением вначале избыточного основного плагиоклаза и роговой обманки, а в конце — микропегматитового агрегата. Концентрация титанистого магнетита в них высокая, а содержание  $Al_2O_3$  пониженное. Среди жильных пород преобладают гранит- и граносиенит-порфиры, а пегматитов практически нет. Массивы карлыганского комплекса имеют штоковую форму с большими вертикальными размерами и сопровождаются широкими ореолами роговиков. Некоторым отклонением от характеристики маловодных гранитов являются одномодальное распределение  $SiO_2$  с максимумом 70%, повышенная железистость цветных минералов, пониженное отношение Na/K.

Гранитоиды мартайгинского комплекса также отвечают маловодным гранитам по многим параметрам. Они завершают габбро-диорит-гранодиоритовую серию, имеют бимодальное распределение  $SiO_2$ , повышенное отношение Na/K, содержат избыточное против котектики количество основного плагиоклаза. В них нередко встречается клинопироксен, магнетит присутствует в высоких концентрациях, содержание титана в нем около 3%, цветные низкожелезистые, среди жильных пород обычны мелкозернистые граниты, а пегматиты редки. Массивы мартайгинского комплекса размещаются в эвгеосинклинальных зонах (частично заходя в блоковые структуры) и связаны с их развитием, форма их грибообразная вертикально-штоковая. Отклонения от маловодных гранитов заключаются в несколько повышенном содержании  $Al_2O_3$  и незначительном развитии пород с высоким (74—76%) содержанием  $SiO_2$ .

Тигертышские граниты в противоположность карлыганским и мартайгинским являются наиболее водосодержащими. Они образуют существенно гранитную ассоциацию, имеют выдержанный котектический состав, одномодальное распределение  $SiO_2$  с максимумом 70%, пониженное отношение Na/K, упорядоченную структуру пертитизированного калишпата, низкое содержание магнетита и титана в нем, повышенную железистость биотита; среди жильных пород часты аплит-пегматиты и пегматиты. Массивы тигертышского комплекса имеют пластовую морфологию с интрузивными контактами, но без закалок и мелкозернистых эндоконтактовых фаций. Термальный метаморфизм около них проявлен слабо и в узком ореоле. Связи с вулканизмом они не обнаруживают, приурочены к купольным структурам (блоковым зонам) с развитой (мощной) сиалической корой. Очевидно, тигертышские граниты следует отнести к умеренноводным (а не водным) в понимании Д. С. Штейнберга и Г. Б. Ферштатера. Это подтверждает мнение многих авторов, что в зоне амфиболитовой ступени метаморфизма, где генерируется гранитная мама, содержание воды за счет разложения слюд и амфиболов вряд ли выше 1—2% и в этих условиях возникают только недосыщенные водой расплавы. Лишь при подъеме магм в связи с уменьшением растворимости воды расплав все более приближается к насыщенному.

Иллюстрацией сказанному служит эволюция составов мартайгинского, тигертышского и карлыганского комплексов на проекциях четырехкомпонентной диаграммы (рис. 2). Все три комплекса обнаруживают одну тенденцию: в направлении к поздним производным в них падает содер-

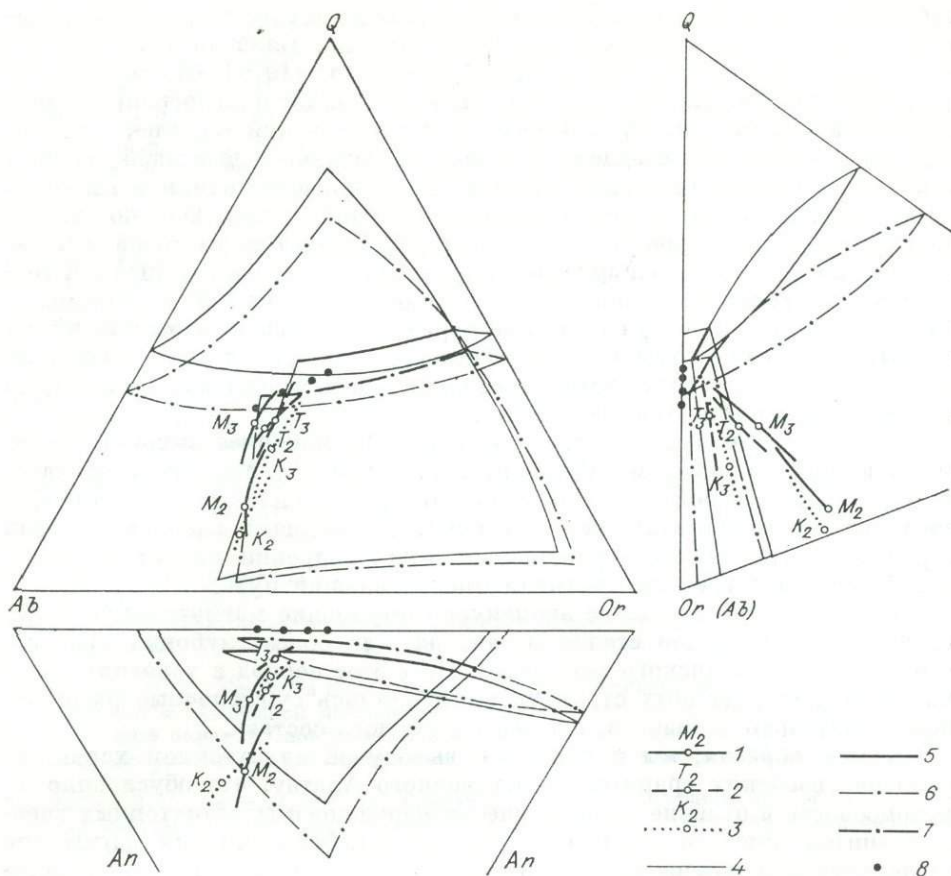


Рис. 2. Эволюция составов мартайгинского (1), тигертышского (2), карлыганского (3) комплексов на проекциях четырехкомпонентной гранитной диаграммы Е. И. Кравцовой [1974] (4 — поверхности кристаллизации при  $P_{H_2O} = 0,5$  кбар, 5 — линии тройной котектики при том же давлении воды, 6 — поверхности кристаллизации при  $P_{H_2O} = 3$  кбар, 7 — линии тройной котектики при том же давлении воды, 8 — точки тройного минимума в интервале  $P_{H_2O}$  от 0,5 до 3 кбар).

жание анортита и увеличивается количество кварца и отчасти ортоклаза. В мартайгинском комплексе это изменение идет плавно и почти непрерывно, в карлыганском — с резким скачком между II и III фазами.

Тигертышские граниты бедны анортитом, но в них разрыв между фазами улавливается. Что касается водонасыщения, то самые крайние составы гранитов едва достигают котектических линий при  $P_{H_2O} = 0,5$  кбар. Это свидетельствует о небольшой глубине кристаллизации всех комплексов и о достижении насыщения водой лишь лейкократовыми гранитами тигертышского комплекса. Гранитоиды других комплексов насыщаются водой лишь в ходе кристаллизации расплава.

Прямым подтверждением генетических особенностей гранитоидов Кузнецкого Алатау являются первые определения  $P - T$ -параметров по расплавленным включениям в них, полученные О. Н. Косухиным по нашим образцам: температура образования карлыганских гранитоидов составляет  $1100-1150^\circ$ , давление флюидов  $< 2$  кбар, тигертышских —  $630-650^\circ$  и  $> 3$  кбар, мартайгинских —  $750^\circ$  и  $2-3$  кбар.

Таким образом, и с точки зрения водонасыщенности гранитоиды Кузнецкого Алатау не являются автохтонными. Магматический очаг мартайгинского комплекса находился достаточно глубоко в базальтовом слое и медленно мигрировал вверх. Выплавление расплавов все более кислого состава осуществлялось под воздействием тепла, привнесенного



габброидами ранней фазы. Достаточно высокая «сухость» магмы обусловила подъем ее на мезогипабиссальный уровень. Близкая точка зрения изложена в монографии В. Л. Масайтиса и др. [1979] «Магматические формации СССР». Авторы ее считают, что тоналит-плагиогранит-гранодиоритовая формация, куда отнесен и мартайгинский комплекс, не может быть прямо сопоставлена с исходной базальт-андезитовой магмой, так как на составе ее весьма значительно отражается влияние вещества коры (большая роль умеренно кислых разновидностей пород). Однако сходство главных петрохимических свойств пород базальт-андезитовой и тоналит-плагиогранит-гранодиоритовой формаций, отчетливый базитовый геохимический облик даже кислых пород последней позволяют предположить непосредственное участие в ее образовании базальтовой мантийной магмы. Очаги ее не только служили источником энергии для возникновения вторичных коровых очагов плавления, но и участвовали в процессе массообмена с ними [Масайтис и др., 1979].

Тигертышские граниты генерировались из наиболее высокого горизонта в кристаллическом фундаменте, на какой мог подняться магматический очаг, и, вероятно, непосредственно под кровлей слабометаморфизованных геосинклинальных отложений. Гранитовый расплав обладал гораздо большим водосодержанием, и при внедрении на тот же мезогипабиссальный уровень проходил много меньший путь.

Карлыганский комплекс знаменует отступление магматического очага на позднеорогенной стадии на тот же или более глубокий уровень, что и для мартайгинского комплекса. Но в этот период в условиях жестких консолидированных структур выплавлялись субщелочные расплавы последовательно основного, среднего и кислого состава.

Таким образом, мы приходим к выводу об аллохтонном характере раннепалеозойских гранитоидов Кузнецкого Алатау, что обусловило их рудоносность в отличие от практически нерудоносных автохтонных гнейсо-гранитов томского комплекса. Глубокая дифференциация магмы при ее подъеме и в камере кристаллизации обусловила концентрацию летучих, подвижных и многих рудных компонентов в ограниченных объемах поздних дифференциатов, занимающих, как правило, фронтальное положение в магматической системе.

Очевидно, выводы по гранитоидам Кузнецкого Алатау имеют общее значение для соответствующих формационных типов других регионов Алтае-Саянской области и за ее пределами.

## ЛИТЕРАТУРА

- Алабина А. А., Арнаутов П. В., Зеркалова М. И., Слободской Р. М. Соотношения между составами вмещающих пород и гранитоидных батолитов Алтая // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 203, № 3. — С. 667—669.
- Белоусов А. Ф., Налетов Б. Ф., Полякова З. Г. Статистическое сравнение химизма кислых вулканитов геосинклинальных, орогенных и платформенных областей и вопросы их петрогенезиса // Геология и геофизика. — 1971. — № 10. — С. 3—12.
- Винклер Х., Платен Х. Экспериментальный метаморфизм. Экспериментальное анатектическое плавление и его петрографическое значение // Экспериментальный метаморфизм и анатексис. — Новосибирск, 1968. — С. 142—155.
- Дембо Т. Н. Явления анатексиса, гибридизма и ассимиляции гранодиоритовой интрузии северной части Кузнецкого Алатау // Сов. геология. — 1956. — № 51. — С. 92—112.
- Дистанова А. Н. Мартайгинский гранитоидный комплекс // Магматические формации Алтае-Саянской складчатой области. — М.: Наука, 1965. — С. 122—159.
- Додин А. Л. Магматизм Кузнецкого Алатау и Горной Шории // Геологическое строение СССР. — М.: Госгеолтехиздат, 1958. — Т. 2. — С. 207—240.
- Дубровский М. И. Гранитные эвтектики, минимумы и магмы // Проблемы петрологии и геохимии гранитоидов. — Свердловск, 1971. — С. 54—68.
- Жариков В. А. Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение // Проблемы петрологии и генетической минералогии. — М.: Наука, 1969. — Т. 1. — С. 62—79.
- Иванова Т. Н. История геологического развития магматизма Кузнецкого Алатау в палеозое // Вопросы магматизма, метаморфизма и рудообразования. — М.: Госгеолтехиздат, 1963. — С. 5—20.



- Коржинский Д. С.** Гранитизация как магматическое замещение // Изв. АН СССР. Сер. геол.— 1952.— № 2.— С. 56—60.
- Коргусов М. П.** Палеозойские интрузивные комплексы Маринской Тайги, Кузнецкий Алатау.— Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1967.— Т. 1.— 163 с.
- Кравцова Е. И.** Система  $Ab-An-Or-H_2O$  и  $Ab-An-Or-Q-H_2O$  при  $P_{H_2O}$  от 0 до 1000 кбар // Изв. АН СССР. Сер. геол.— 1974.— № 3.— С. 5—24.
- Кудрявцев В. А., Меламед В. Г., Шаранов В. Н.** Плавление пород в условиях слоисто-неоднородной среды и градиента температур // Геология и геофизика.— 1967.— № 12.— С. 3—11.
- Кузнецов Ю. А.** Главные типы магматических формаций.— М.: Недра, 1964.— 387 с.
- Кузнецов Ю. А.** О главных типах гранитоидного магматизма и механизме образования гранитных тел // Геология и геофизика.— 1966.— № 6.— С. 3—15.
- Кузнецов Ю. А., Богнибов В. И. и др.** Раннепалеозойская гранитоидная формация Кузнецкого Алатау.— М.: Наука, 1971.— 352 с.
- Масайтис В. Л., Москалева В. Н., Румянцева Н. А. и др.** Магматические формации СССР.— Л.: Недра, 1979.— 597 с.
- Поляков Г. В.** Палеозойский магматизм и железоруденение юга Средней Сибири.— М.: Наука, 1971.— 308 с.
- Соболев В. С., Бакуменко И. Т., Добрецов Н. Л. и др.** Физико-химические условия глубинного петрогенезиса // Геология и геофизика.— 1970.— № 4.— С. 24—35.
- Тугаринов А. И.** О причинах формирования рудных провинций // Химия земной коры.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.— Т. 1.— С. 153—177.
- Файф У.** Несколько мыслей о гранитных магмах // Механизм интрузии магмы.— М.: Мир, 1972.— С. 173—187.
- Ферштатер Г. Б., Бородин Н. С.** Петрология магматических гранитоидов.— М.: Наука, 1975.— 288 с.
- Хомичев В. Л.** Тектономагматическое развитие Кузнецкого Алатау // Магматизм и металлогения Алтае-Саянской складчатой области.— Новосибирск, 1971.— С. 37—43.
- Чайковский В. К., Горбачев О. В., Новиков А. К.** Сравнительная характеристика эндогенной и экзогенной металлогении осадочной толщи некоторых районов юго-восточной окраины Сибирской платформы // Металлогения девона и нижнего карбона межгорных впадин Алтае-Саянской складчатой области.— М.: Наука, 1965.— С. 194—210.
- Штейнберг Д. С., Ферштатер Г. Б., Бородин Н. С. и др.** Основные проблемы петрологии геохимии гранитоидов // Проблемы петрологии и геохимии гранитоидов.— Свердловск, 1971.— С. 3—33.
- Щербаков Ю. Г.** О корреляционной зависимости рудных комплексов, связанных с гранитоидами, от состава вмещающих их формаций // Докл. АН СССР.— 1964.— Т. 156, № 2.— С. 359—362.

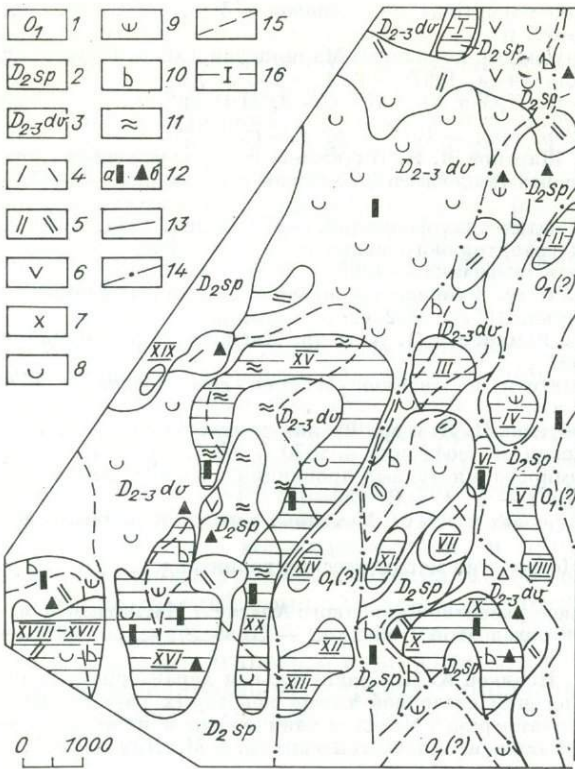
*Е. Я. Залиева, А. Г. Придухин*

## ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО КАРТИРОВАНИЯ ПРИ ПОИСКАХ СКРЫТОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОРУДЕНЕНИЯ НА НОВОГОРЬЕВСКОМ УЧАСТКЕ (западная часть Рубцовского района, Рудный Алтай)

Новогорьевский участок расположен в западной части Рубцовского рудного района, который перекрыт мощным чехлом рыхлых отложений (50—290 м), в связи с чем основным поисковым методом здесь является бурение.

Разрез палеозойских отложений участка представлен осадочными и вулканогенно-осадочными образованиями шипуновской свиты (верхний живет среднего девона) и грубообломочными вулканотерригенными песчаниками смешанного состава давыдовской свиты (живет-франский, верхний — средний девон). Стратифицированные толщи прорваны магматическими образованиями двух комплексов: верхнедевонским субвул-





Карта метасоматической зональности и комплексных геохимических аномалий Новогорьевского участка.

1 — метаморфизованные терригенные отложения нижнего палеоя; 2 — осадочные отложения шипуновской свиты; 3 — вулканогенно-осадочные отложения давидовской свиты; 4 — интрузивные верхнедевонские — нижнекаменноугольные образования: липаритовые порфиры (4), дацитовые порфиры (5), андезиодацитовые порфиры (6), гранодиориты (7); 8—11 — зоны гидротермально-метасоматического изменения пород: пропилитизация (8), эпидотизация (9), калишпатизация (10), аргиллизация (11); 12 — минерализация: халькопиритовая (а), галенит-сфалерит-халькопиритовая (б); 13 — геологические границы; 14 — разрывные нарушения; 15 — контуры метасоматических зон; 16 — геохимические аномалии и их номера.

каническим, экструзивно-жерловым и верхнедевонским — нижнекаменноугольным интрузивным. Вулканогенные образования представлены липаритовыми порфирами и их лавобрекчиями ранней фа-

зы и дацитовыми порфирами поздней фазы внедрения; интрузивные образования — гранодиоритами.

На участке проведены комплексные исследования: геологические, геофизические, геохимические и детальные петрографо-минералогические. Результаты петрографо-минералогических исследований отражены на двух параллельных колонках: литологической и метасоматической. Первая отображает литолого-петрографический состав пород и используется для построения геологических разрезов, карт и выработки стратиграфо-литологических и магматических критериев; вторая отображает состав минеральных ассоциаций и применяется для построения метасоматических разрезов и карты метасоматической зональности на геологической основе; последняя служит для прогнозирования перспективных участков.

В результате изучения минеральных ассоциаций на участке выделились два типа гидротермально-метасоматических изменений: площадной и локальный (см. рисунок). Зона площадного изменения захватывает интрузивные образования давидовской и частично шипуновской свит. В породах сохраняются первичные структуры. Изменение состава выражается в увеличении содержаний кварца (30—60%), перераспределении альбита с содержанием от 10 до 47%, в подчиненном количестве развиты серицит (20%), хлорит (16%), карбонат (10%). Минеральный состав типичен для низкотемпературных пропилитов. Аналогичные зоны, связанные с широким проявлением вулканизма, развиты на всех промышленных месторождениях Рубцовского района и рудопроявлениях, где они соответствуют внешней зоне дорудного выщелачивания [Бальтер, 1977]. Из-за широкого площадного распространения эта зона не может быть использована для выделения участков под детальные работы.

Локальные изменения представлены зонами эпидотизации, калишпатизации, аргиллизации. Эпидотизированные породы отвечают средне-температурной фации метаморфизма и, как правило, являются отрицательным поисковым признаком для полиметаллического оруденения. Минеральная ассоциация зоны калишпатизации: калишпат (15—40%), кварц (35—50%), альбит (15—28%), серицит (4—37%), хлорит (3—15%).



Калишпатизированные породы сопровождаются рассеянной полиметаллической минерализацией. Калишпатизация отмечается на флангах всех известных месторождений Рубцовского района, а также и на месторождениях Лениногорского района [Верещагин, 1981]. Следовательно, эти зоны должны учитываться при детальном поисковых работах.

Породы зоны аргиллизации имеют повышенное содержание глинистых минералов: гидрослюда до 40%, каолинита до 10%, монтмориллонита до 14%, кварца от 30 до 50%, хлорита до 15%. Зона аргиллизированных пород соответствует зоне рудного выщелачивания на месторождениях Рубцовского района, и, следовательно, площади с развитием этих пород являются наиболее перспективными для постановки детальных поисковых работ на полиметаллическое оруденение [Бальтер, Чинаков, 1976]. В пределах Новоегорьевского участка зона аргиллизированных пород развита в восточной и западной частях участка. Восточный участок ввиду близости интрузивных образований менее перспективен, западный участок более перспективен. Он расположен на удалении 0,5—1,5 км от интрузий, имеет те же литологический состав и стратиграфический уровень, что и месторождения района, и характеризуется повышенными геохимическими аномалиями.

Таким образом, в результате минералогического картирования построена карта метасоматической зональности, на которой выделены локальные участки, перспективные на полиметаллическое оруденение. Следует еще раз подчеркнуть, что для прогнозирования и направления поисков полиметаллического оруденения наряду с геологической картой целесообразно представлять и карту метасоматической зональности на полиметаллической основе. Данная карта отображает распределение минеральных ассоциаций на площади, вещественный состав пород и должна увязываться с геохимическими и геофизическими аномалиями.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бальтер Б. Л. Типы околорудно измененных пород Рубцовского района и их поисковое значение // Разведка и охрана недр. — 1977. — № 6. — С. 8—13.
- Бальтер Б. Л., Чинаков И. Г. Гидротермальная аргиллизация рудовмещающих пород на Рубцовском месторождении Рудного Алтая // Геохимия, минералогия, петрология, литология, полезные ископаемые Сибири: Тр. Западно-Сибирского отдел. ВМО. — 1976. — Вып. 4. — С. 83—93.
- Верещагин В. А. Калишпатизация — индикатор гидротермальной деятельности в связи с колчеданно-полиметаллическим оруденением (на примере Тишинского месторождения, Рудный Алтай) // Закономерности размещения полиметаллических месторождений Казахстана. — Алма-Ата, 1981. — С. 73—79.

---

*Б. Л. Бальтер,  
Е. Я. Залиева, Н. В. Карташова*

### **РУДОВМЕЩАЮЩАЯ ТОЛЩА ЗАХАРОВСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ РУБЦОВСКОГО РАЙОНА (Рудный Алтай)**

Захаровское рудное поле приурочено к северо-восточному крылу Рубцовской синклинали Рудного Алтая. Центральная часть синклинали прорвана сложной субвулканической интрузией липарит-дацитового состава позднедевонского возраста. К востоку от интрузивного тела расположено Захаровское полиметаллическое месторождение, к западу — Западно-Захаровское рудопроявление [Доронин, Карташов, 1982].



Разрез рудовмещающей толщи Захаровского месторождения сложен осадочными породами шипуновской свиты живецкого яруса — подрудными, давидовской свиты живец-франского яруса — рудовмещающими и каменевской свиты франского яруса — надрудными.

Подрудные породы представлены глинисто-кремнистыми, карбонатно-глинистыми алевролитами, алевропелитами, состоящими из кварца (30—50%), серицита (30—35%), хлорита (до 15%), кальцита (до 20%), доломита (15—25%), хлорит — магнезиально-железистый с коэффициентом железистости 40—48%.

Надрудные породы сложены кремнисто-глинистыми, известковисто-глинистыми алевролитами, алевролитами, биотит-кварц-полевошпатовыми, известковистыми песчаниками. Минеральный состав пород: кварц (35—40%), альбит (15—20%), серицит (15—25%), хлорит (15—25%), биотит (3—5%), кальцит (3—10%). Хлорит — магнезиально-железистый,  $F = 40—50\%$ .

Рудовмещающие породы давидовской свиты характеризуются переслаиванием в различной степени измененных карбонатных, кремнистых, глинистых алевропелитов, туфопесчаников. Состав пород в нижней части ближе к образованиям шипуновской свиты, а в верхней — каменевской.

Рудные тела и рудовмещающие метасоматиты, слагающие рудную зону месторождения, имеют очень небольшие размеры, что затрудняет их поиски. Они прослеживаются в субширотном направлении в виде узкой полосы в зоне контакта каменевской и давидовской свит согласно с последней. Глубина залегания рудных тел от дневной поверхности 100—200 м. На северо-западе рудная зона примыкает к субвулканическому телу, на юго-востоке ограничена дизъюнктивным нарушением.

Захаровское месторождение является единственным в Рубцовском районе, где можно проследить метасоматическую зональность в литологически однородной среде.

Зона околорудно измененных пород состоит из рудовмещающих метасоматитов и более широкого ореола пород, в которых сохранилась первичная структура, но отмечается слабое изменение состава. Для выявления этого ореола было проведено детальное изучение вещественного состава рудовмещающих пород.

Вертикальная метасоматическая колонка рудная; в центральной части месторождения состоит из хорошо развитых трех зон (снизу вверх): подрудной, рудовмещающих метасоматитов и надрудной.

Подрудный ореол представлен окварцованными алевропелитами, которые по степени интенсивности изменения делятся на три зоны (по направлению к рудному телу): внешнюю, промежуточную и внутреннюю (подрудные кварциты). Внешняя зона имеет видимую мощность около 500 м. Изменения минерального состава выражаются в увеличении содержания кварца до 60%, Mg, Fe хлорита до 20%, за счет замещения ими доломита и серицита в первичных породах. Промежуточная зона имеет мощность 200—450 м, минеральный состав изменяется аналогично внешней. Отличие заключается в более интенсивном проявлении магнезиально-метасоматоза, выразившегося в замещении Mg, Fe хлорита Mg хлоритом и большим количеством последнего. Подрудные кварциты мощностью 50—100 м характеризуются более высоким содержанием кварца (до 60—70%) и замещением Mg хлорита брейнеритом, серицитом.

Рудовмещающие метасоматиты состоят из двух зон карбонатно-хлоритового и кварц-галлуазитового состава. Карбонатно-хлоритовые метасоматиты развиты в лежащем боку рудных тел или полностью слагают метасоматическую колонку. Мощность метасоматитов 3—20 м, состоят в основном из Mg хлорита (65%), брейнерита (до 10%), гидрослюды [Бальтер, 1978]. Кварц-галлуазитовые метасоматиты (аргиллизиты) развиты в верхней части (рудовмещающей колонки) или слагают колонку по восстанию. Мощность их 4—8 м, минеральный состав: галлуазит (51—52%), кварц (11—22%), пирит (10%), полиметаллическая руда.

Надрудный ореол представлен двумя зонами по направлению к рудному телу: альбит-серицит-кварцевой и серицит-кварцевой. От подрудного ореола отличается большим содержанием серицита (до 43%) и меньшим хлорита.

Разрез рудовмещающей толщи Захаровского рудопроявления представлен осадочными породами: кремнисто-глинистыми алевролитами каменноугольной свиты в надрудной части и субвулканическими липаритовыми порфирами — в подрудной.

Оруденение приурочено к вулканогенно-осадочным породам давидовской свиты, перекрывающим липаритовые порфиры, и представлено кварц-баритовыми жилками с полиметаллической минерализацией в кремнистых алевропелитах и туфопесчаниках.

Вертикальная метасоматическая колонка представлена одной слабо дифференцированной зоной, которая по минеральной ассоциации близка к внешней зоне подрудного ореола Захаровского месторождения.

Таким образом, изучение минералого-петрографического состава рудовмещающей толщи Захаровского рудного поля и характера ее изменения показало различное строение метасоматических колонок. Вертикальная метасоматическая колонка (рудная) Захаровского месторождения имеет сложное строение. Наряду с маломощными метасоматитами, вмещающими рудные тела, в ней отмечаются более широко развитые ореолы окolorудно измененных пород с проявлением магниезиального метасоматоза в подрудной части и калиевого метасоматоза в надрудной. Метасоматическая колонка Западно-Захаровского рудопроявления имеет простое строение и характеризуется меньшим изменением вещественного состава пород и близким составом надрудного и подрудного ореола.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бальтер Б. Л. Минеральный состав метасоматитов Захаровского рудного поля (Рудный Алтай) // Новые данные по геологии и полезным ископаемым Западной Сибири. — Томск, 1978. — Вып. 13. — С. 64—68.
- Доронин А. Я., Карташов В. Я. Особенности геологического строения Захаровского полиметаллического месторождения // Новые данные по геологии и полезным ископаемым Алтая: Тез. докл. — Барнаул: НТГО, Алт. отдел., 1982. — С. 115—117.



## СОДЕРЖАНИЕ

Н. Н. Амшинский. Важнейшие проблемы и задачи геохимии . . .	3
Г. Г. Лепезин. Оценка режима давления воды при метаморфизме кордиеритосодержащих комплексов . . . . .	5
А. И. Чепуров, Ю. Н. Пальянов, И. И. Федоров. Экспериментальное исследование кристаллизации алмаза . . . . .	26
А. Я. Родионов, В. П. Солнцев, Н. С. Вейс. Кристаллизация и свойства окрашенных разновидностей газотранспортного берилла . . . . .	41
А. С. Лебедев, Г. М. Рылов. Морфологические особенности бериллов различного состава . . . . .	53
В. Г. Томас, В. А. Кляхин. Особенности вхождения хрома в берилл в гидротермальных условиях (экспериментальные данные) . . . . .	60
М. Ю. Михайлов. Минеральные равновесия в системе эвкрипит — кварц . . . . .	67
Г. Н. Черкасов. Силлиманиты Базыбай-Казырского междуречья Восточного Саяна . . . . .	81
В. Л. Хомичев. Генезис гранитоидов Кузнецкого Алатау . . . . .	88
Е. Я. Залиева, А. Г. Придухин. Применение минералогического картирования при поисках скрытого полиметаллического оруденения на Новогорьевском участке (западная часть Рубцовского района, Рудный Алтай) . . . . .	99
Б. Л. Бальтер, Е. Я. Залиева, Н. В. Карташова. Рудовмещающая толща Захаровского рудного поля Рубцовского района (Рудный Алтай) . . . . .	101

## МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

### В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Утверждено к печати  
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редактор издательства Е. С. Иванова  
Художественный редактор М. Ф. Глазырина  
Художник С. Н. Машков  
Технический редактор А. В. Сурганова  
Корректоры Л. А. Шестаков, Г. Д. Смоляк

ИБ № 30234

Сдано в набор 14.10.86. Подписано к печати 01.04.87. МН-02224. Формат 70×108 1/16. Бумага типографская № 1. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 9,1+1,4 на офсетной бумаге. Усл. кр.-отт. 10,9. Уч. изд. л. 11. Тираж 1000 экз. Заказ № 400. Цена 2 р. 20 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука». Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

2 р. 20 к.

173  
Blm. 679