

The cover features three diagonal strips of microscopic images showing various mineral textures, including fibrous and layered structures, set against a dark green background.

Н. Г. СТЕНИНА

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ
ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
В ЗАДАЧАХ
ГЕНЕТИЧЕСКОЙ
МИНЕРАЛОГИИ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
ВЫПУСК 611

Н. Г. СЕНИНА

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ
ЭЛЕКТРОННАЯ
МИКРОСКОПИЯ
В ЗАДАЧАХ
ГЕНЕТИЧЕСКОЙ
МИНЕРАЛОГИИ

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук В. Н. Шаратов



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1985

УДК 549. + 548.4 + 553.2 : 548.74

Степина Н. Г. Просвечивающая электронная микроскопия в задачах генетической минералогии.— Новосибирск: Наука, 1985.

Приводятся новые методические, теоретические и методологические разработки по использованию современных методов просвечивающей дифракционной электронной микроскопии для решения задач генетической минералогии и петрографии. На их основе проведены конкретные исследования механизма реакций рудного метасоматоза, форм вхождения примесей и воды в минералы, природы газовой-жидких включений субмикронных—микронных размеров, термической истории эклогитоподобных пород, геологической истории ряда интрузивных тел, особенностей флюидального режима в зонах глубинных разломов.

Для минералогов, петрологов, а также специалистов в различных областях физики твердого тела.

Рецензенты А. Л. Асеев, А. М. Дорошев

Аналитический прием разделения явлений приводит к неполному и неверному представлению, т. к. в действительности природа есть организованное целое.

В. И. Вернадский

ВВЕДЕНИЕ

В сложной науке о Земле, какой является геология, можно выделить два уровня познания: 1) выявление, описание и классификация геологических структур (системный подход) и 2) восстановление обусловивших их физико-химических процессов (генетический подход). Последнее невозможно без применения физических и химических методов, что в целом и отражает практика современных геологических исследований. Каждый новый метод позволяет достичь более глубокого уровня понимания природного процесса, но при этом имеет свои ограничения из-за несоответствия между сложной совокупностью физико-химических явлений, составляющих суть геологического процесса, и односторонним его «видением» каждым из методов. Выход при интерпретации результатов за пределы объективно существующих рамок возможностей метода приводит к серьезным ошибкам в геологических выводах (ниже приведены примеры таких заблуждений вследствие чрезмерного увлечения некоторыми из современных методов).

Опыт исследований в физике твердого тела и в материаловедении показывает, что существует взаимосвязь между условиями образования кристаллов, параметрами последующих физико-химических воздействий, с одной стороны, и дефектами их решетки — с другой. На этом основано изучение дефектной структуры твердофазных объектов с целью понимания физической природы их свойств и управления на этой основе их ростом для получения кристаллов с заданными характеристиками. Минералы в этом плане не являются исключением. Их природные образцы содержат разнообразные несовершенства кристаллической решетки, совокупности дефектов, часто по своей сложности намного превосходящие особенности микроструктуры кристаллов элементарных веществ и простых соединений. Это означает, что существует принципиальная возможность использования дефектов кристаллической решетки (для определения их совокупности в дальнейшем используются термины «микроструктура» или «микроструктурные особенности») с целью восстановления условий образования и параметров преобразования минералов и включающих их пород. Таким образом, микроструктура минерала представляет собой своеобразный генетический код, расшифровка которого служит источником первичной генетической информа-

ции. С другой стороны, известно, что смысл петрологии как науки заключается именно в выявлении генетических критериев, наиболее адекватно соответствующих реальным геологическим процессам, и построении на этой основе их физико-химических моделей.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), используемая в данной работе как основной метод, наиболее информативна при наблюдении и расшифровке микроструктурных особенностей минералов. Опыт ее использования в минералогических исследованиях составляет более трех десятков лет, но только в последние 13 лет, начиная с первых работ Дж. Бэйли [Bailey e. a., 1970] и С. Рэдклиффа [Radcliff e. a., 1970] по изучению пироксенов из лунных пород, за рубежом стали проводиться интенсивные исследования дефектной структуры минералов с целью непосредственного решения геолого-минералогических задач. К настоящему времени в этом направлении получен обширный объем информации по актуальным вопросам генетической минералогии и петрографии: распаду твердых растворов и полиморфным превращениям в силикатах, деформации пород и ряду других [Электронная ..., 1979; Патнис, Мак-Коннел, 1983]. Для обозначения этого направления применения ПЭМ в геолого-минералогических исследованиях используется термин «электронная петрография».

Настоящая монография отличается от известных работ в этой области целенаправленным использованием электронно-микроскопических и других физических методов для непосредственного решения задач генетической минералогии и петрографии. Это потребовало разработки аппарата решения обратной задачи перехода от дефектов, выявляемых ПЭМ, к параметрам геологических процессов. В основе методологического подхода к решению обратных задач лежит правильный выбор соотношения элементов анализа и синтеза. Так как минерал с присущими ему отклонениями от идеальности является конечным продуктом, итогом сложных процессов его образования и преобразования в течение длительной геологической истории, то для ее восстановления необходимо рассмотрение всей совокупности дефектов кристаллической решетки или микроструктуры минерала. В этом — элемент синтеза. Методически же задача должна решаться путем сопоставления наблюдаемых типов дефектов с разными механизмами их образования. В этом состоит элемент анализа в решении проблемы.

Разработанный подход представляет собой основу решения петрологических задач с помощью данных ПЭМ о микроструктуре минералов. Он объединяет в единое целое круг задач генетической минералогии и петрологии, представленных в этой книге и выполненных по научной тематике Института геологии и геофизики СО АН СССР. В процессе решения этих задач рассмотрены актуальные вопросы известных проблем генетической минералогии: однородность — неоднородность минералов, природа микроскопических газово-жидких включений, вода и примеси в минералах. На примере изучения реакционных зон при замещении магнетитом скарновых минералов показана перспектив-

ность метода для исследования механизмов реакций минералообразования. Особое внимание уделено использованию информации о дефектах субсолидных превращений в твердых растворах силикатов, предоставляемой ПЭМ, для непосредственного решения задач петрологии.

В работе использованы известные данные по изучению методами ПЭМ реальной структуры природных и синтетических минералов, а также результаты модельных экспериментов по определению физико-химических параметров образования дефектов в минералах. Знание последних необходимо для строгого решения задач генетической минералогии. Однако сведения, полученные в этой области к настоящему времени, далеко не полны и часто носят противоречивый характер, что обуславливает критическое отношение к их использованию. Поэтому вопросы, поставленные в данной работе, решаются в основном качественно, что соответствует современному уровню развития наук о Земле. Кроме ПЭМ для решения поставленных задач использовались другие методы, выбор которых определялся целями исследования.

В основе решения конкретных задач лежат экспериментальные данные по наблюдениям дефектной структуры природных минералов. При этом возможность получения первичной генетической информации о минералах и породе с помощью ПЭМ позволяет использовать ее в качестве средства прямого решения петрологических задач. Такая формулировка может показаться не вполне корректной исследователю, привыкшему строить научные концепции на изучении глобальных геологических структур в рамках полевых исследований, а также на последующем изучении структурно-текстурных взаимоотношений в породе и шлифе. Однако справедливость данного высказывания следует из аналогичной с точки зрения познания природных процессов роли исследований геологических структур, петрографических взаимоотношений и дефектного строения (микроструктуры) минералов в восстановлении причин, обусловивших эти разномасштабные структуры. При этом, как будет показано ниже, при наличии достоверных знаний в первых двух звеньях исследования микроструктуры минералов открывают качественно новый источник информации о природных процессах.

Настоящая работа — результат творческого союза автора со специалистами-геологами, квалифицированно и со знанием возможностей метода поставившими геологические задачи для решения методами ПЭМ. Им — Л. Ш. Базарову, П. А. Балыкину, М. П. Мазурову, В. Н. Шарапову, В. С. Шацкому — автор выражает глубокую признательность.

Автор благодарит также профессора, доктора физ.-мат. наук В. Н. Рожанского, сотрудников Института физики твердого тела и электронной микроскопии АН ГДР проф. Й. Хайденрайха, доктора Г. Кэстнера, Х. Барча, М. Бартель за поддержку и помощь в проведении исследований на высоковольтном электронном микроскопе и за творческое обсуждение полученных результатов.

ПОСТАНОВКА МЕТОДА ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ И ПЕТРОГРАФИИ

Реализация принципиально существующей возможности использования данных о микроструктуре минерала, получаемых с помощью ПЭМ для непосредственного решения задач генетической минералогии требует разработки методологических, методических и теоретических вопросов, которым посвящена настоящая глава. Без этого не могли бы осуществиться исследования по конкретным проблемам, решение которых составляет основное содержание книги.

§ 1. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

Учитывая новизну данного направления использования электронной микроскопии в исследовании минералов, следует остановиться на ряде общих вопросов. Прежде всего необходимо определить место электронной петрографии среди других, традиционных, физико-химических методов.

Объектом исследования методом ПЭМ являются дефекты кристаллической решетки минерала (микроструктура). Опыт изучения природных минералов — кварца, магнетита, граната, плагиоклаза, пироксенов разного генезиса (материал настоящей книги), а также предыдущие исследования зависимости дефектной структуры синтетических минералов от условий их образования [Стенина, 1975] показывают, что существует однозначная взаимосвязь микроструктуры минерала с физико-химическими условиями его (а также соответствующей породы) образования и преобразования. Это утверждение основано на двух положениях:

1) на полном подобии микроструктурных особенностей образцов минералов, взятых из разных геологических объектов, но образованных в результате одного и того же физико-химического процесса. Яркой иллюстрацией тому являются одинаковые блочные микроструктуры магнетитов (из ксенолитов базитовых пород в лавах вулканов Курил) и пироксенов (из эклогитов Мюнхбергского массива, ФРГ), рекристаллизованных в результате

высокотемпературной деформации (см. Приложение, фото 1). В качестве другого примера можно привести наличие микроскопических (шириной 1—2 мкм) зон промежуточных продуктов реакции метасоматоза на границе магнетит — нерудный минерал (гранат, пироксен, кальцит) (см. Приложение, фото 7);

2) на идентичности микроструктурных признаков в образцах минералов одного генезиса, но из разных точек геологического тела с постоянными параметрами минералообразования. Так, например, наблюдалось полное подобие дефектов структуры в образцах кварца гидротермального, из пегматитов, магматического и принципиальное различие между микроструктурами образцов из разных генетических групп (см. Приложение, фото 12—14). Плагноклазы, изученные из близкорасположенных точек плутонов с разной геологической историей, обнаружили идентичные микроструктурные признаки в образцах, принадлежащих одному телу, и полное их различие в минералах из разных интрузий. Такие же примеры можно привести из исследований пироксенов, минералов из ксенолитов базит-ультрабазитовых пород. Критерий сходства и различия был установлен в процессе решения каждой задачи на значительной подборке образцов: 5—10 для каждого генетического типа. Таким образом, микроструктура минерала конкретного генезиса имеет индивидуальный набор характерных особенностей, т. е. микроструктура минерала является его типоморфным признаком. Этот тезис, как уже было показано, подтверждают результаты, полученные в рамках конкретных исследований. При этом выявлены определенные типы дефектов, которые могут рассматриваться как индикаторы определенных геологических процессов. К таким дефектам относятся, например, ламели сложного строения (см. Приложение, фото 20, 21) — признак метаморфического процесса. Учитывая сказанное, для выполнения дальнейших задач число образцов данного генезиса может быть ограничено одним-двумя.

Таким образом, ПЭМ принадлежит к методам самостоятельного исследования, сочетающим наблюдение и расшифровку дефектов кристаллической решетки минералов и физико-химическую интерпретацию обусловившего их процесса. Этим он принципиально отличается от чисто аналитических методов.

Определив место ПЭМ в ряду других методов изучения минералов, следует остановиться на методологии проведения конкретных исследований. Благодаря ионному утонению — универсальной методике препарирования минералогических объектов для ПЭМ, дефекты структуры в мономинеральных индивидах (дислокации, двойники, ламели распада, микровключения), тонкие срастания и межфазовые границы могут быть изучены без разрушения природной ассоциации минералов. Это дает возможность пространственно сопоставить образец, исследуемый с помощью ПЭМ, с выбранным местом в шлифе, изучаемым оптически, который, в свою очередь, занимает опре-

деленную позицию в геологической структуре. Тем самым достигается логически верная последовательность изучения объектов: геологическая структура → тело → его фрагмент → порода → участок породы → типичный минерал или парагенетическая ассоциация → микроструктура минерала и тонких минеральных сростаний. Решение задачи в последнем звене этой цепи (микроструктура минерала → параметры его образования и преобразования), как будет показано ниже, позволяет получить качественно новую информацию о характере и параметрах геологических процессов, недостижимую на более высоких уровнях данной последовательности. Необходимыми условиями для этого являются: а) квалифицированная постановка геологической задачи, обязательным элементом которой должна быть непрерывность исследования объектов при переходах от макро- к микроуровню; б) комплексное изучение особенностей микроструктуры методами электронной микроскопии, предполагающее сопоставление результатов, получаемых разными методиками, и их обобщение с целью решения физико-химической задачи истории минерала и пород.

При этом имеются два уровня решения петрологических задач: 1) определение генезиса минерала и породы с помощью данных о его микроструктуре как типоморфном признаке; 2) реконструкция параметров и характера геологического процесса на основе физико-химической интерпретации дефектов. Для строгого количественного решения последней задачи необходимы модельные эксперименты. Однако, как показывает практический опыт исследования конкретных вопросов, многие задачи петрологии могут быть решены на качественном уровне путем анализа совокупности всех микроструктурных особенностей минерала и использования известных из литературы экспериментальных данных о параметрах фазовых и полиморфных превращений, деформации минералов.

Определив место электронной петрографии в ряду других методов и организацию исследований на его основе, остановимся на новых методических разработках, проведенных с целью использования ПЭМ для самостоятельного решения петрологических задач.

§ 2. МЕТОД ИОННОГО УТОНЕНИЯ ПОДГОТОВКИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Необходимым условием становления ПЭМ как метода решения задач генетической минералогии и петрографии является внедрение в практику электронно-микроскопических исследований ионного утонения образцов, прозрачных для прохождения пучка электронов с ускоряющим напряжением 100 кВ и выше (толщина 0,1—0,5 мкм). Ионное утонение — универсальный метод приго-

товления непроводящих образцов для исследования с помощью ПЭМ. Это единственный способ изучения минералогических объектов без разрушения природной ассоциации минералов, что дает возможность решить задачу в соответствии с логической схемой, приведенной выше.

Исследования по ионному утонению начали интенсивно развиваться в 60-х гг. [Paulus, Reverchon, 1961; Le bombardement Ionique, 1962]. Метод основан на разрушении поверхности твердофазного объекта ионами высокой энергии. Подробное описание установок и методики ионного утонения содержится в обзорах М. Молчика [Molcik, 1970] и Н. Тайга [1979]. Здесь же будут рассмотрены основные положения.

Необходимое условие постановки ионного утонения — соответствующая аппаратура. Существуют два типа установок для получения ионов с высокой энергией. В установках первого типа утонение препарата осуществляется пучками ионов, формирующимися пушками, расположенными по обе стороны образца, который при этом может вращаться и ориентироваться относительно направления падения ионов под любым, вплоть до скользящего углом. В установках второго типа используется диодная система. Здесь в качестве катода служит кольцеобразный держатель образца, находящийся в центре анода — кольца большого диаметра. Образец, помещаемый в центре катода, служит мишенью для пучка ионов, образованных в пространстве между анодом и катодом и ускоренных сферически симметричным полем. Образец при этом неподвижен и расположен нормально к падению заряженного пучка ионов. Этот способ в литературе называется травлением в плазме низкого давления.

В качестве исходных объектов для ионного утонения используются тонкие плоскопараллельные пластинки. В применении к геологическим образцам — это кусочки минералогических шлифов с максимальным поперечным размером менее 3 мм и толщиной 15—30 мкм, обработанные на последней стадии шлифовки алмазной пастой с диаметром зерна 2—3 мкм. В установке ионного травления образец утоняется, как правило, до появления сквозного отверстия. Прилегающие к нему участки шлифа толщиной 0,1—0,5 мкм пригодны для изучения в просвечивающем электронном микроскопе. Образец, подготовленный ионным утонением, имеет обычно специфический характер травленной поверхности (см. Приложение, фото 2), для обозначения которой используется термин «текстура типа апельсиновой кожуры». В минералогических объектах, зачастую многофазных (на площади в несколько квадратных микрон иногда устанавливается до 3—5 фаз; см. Приложение, фото 4) и имеющих сложную микроструктуру, происходит селективное вытравливание слагающих образец фаз или неоднородное травление по дефектам кристаллической решетки минерала (см. фото 2). Такой характер утонения образца в целом является недостатком. Для его уменьшения, т. е. сглаживания неровностей поверхности и более однородного

травления гетерофазных образцов, применяется наклонное падение пучков ионов на поверхность вращающегося образца. Это конструктивно предусмотрено в установках первого типа, наиболее известной современной моделью которых является *IBT-200* (производство английской фирмы «Edwards»).

Диодная система уступает описанной по получаемым результатам, т. е. по качеству поверхности утоненного препарата, но она проще в изготовлении и эксплуатации. Все результаты настоящей работы получены на установке ионного утонения, сконструированной по принципу диодной системы на базе вакуумного поста ВУП-2К в Институте геологии и геофизики СО АН СССР [Стенина, Титов, 1979]. Соответствующая методика внедрена в ряде институтов АН СССР геологического и физического профиля.

В процессе практического использования ионного травления для утонения твердотельных непроводящих объектов эмпирическим путем выработаны оптимальные значения параметров: а) в качестве ионизируемого газа используется аргон, б) ускоряющее напряжение ионов аргона 2—4 кВ, в) ток пучка 50—100 мкА, г) давление газа (в диодной системе) — 10^{-1} — 10^{-3} торр, д) оптимальный угол между направлением ионного пучка и касательной к поверхности образца (в установках с пушками) $\sim 15^\circ$. Соответствующая данным параметрам скорость утонения при травлении образца с двух сторон составляет 1—3 мкм/ч.

Несмотря на очевидные достижения в технике и практике применения ионного утонения, вопрос о механизме разрушения образца под воздействием пучка ионов с высокой энергией остается неясным. Его решение необходимо для установления соответствия между конечной структурой утоненного объекта, изучаемой ПЭМ, и строением исходной пластинки (шлифа), а также для выяснения природы «артефактов» ионного травления. Очевидно, что при все более широком внедрении в практику электронно-микроскопических исследований данного способа препарирования объектов решение этого вопроса становится принципиально важным.

Полученные нами экспериментальные данные по утонению разных природных и синтетических минералов (кварца, магнетита, шпинели, граната, кальцита, пироксена, плагиоклаза, хризоберилла), имеющих разную степень структурного совершенства и фазовой однородности, позволили выявить определенные закономерности. По скорости утонения и его характеру все изученные минералогические объекты могут быть выстроены в следующей последовательности.

1. Фазово-неоднородные образцы (тончайшие сростания с размером отдельных монокристаллических индивидов до десятых — сотых долей микрона; см. Приложение, фото 3, 4). Время их утонения 8—15 ч. При этом происходит селективное вытравливание слагающих образец фаз. Многоступенчатое травление такого образца с просмотром в электронном микроскопе после каждого этапа утонения позволяет восстановить фазовое строение объекта

в объеме тонкой пластинки исходного минералогического шлифа [Стенина, Титов, 1979].

2. Силикаты со значительной анизотропией связей между Si—O и O—Me (пироксены, амфиболы, плагиоклазы, гранаты), утоняющиеся за 15—25 ч. Скорость травления существенно возрастает в образцах, имеющих дефекты: ламели распада, блоки мозаики и др. При этом характер утоненной пластинки показывает, что преимущественно травление происходит по структурно-несовершенным участкам: зерновым и межблочным границам, поверхностям раздела матрица — ламель. Время травления дефектных образцов уменьшается до 8—10 ч.

3. Минералы с незначительной анизотропией связей в структуре (кварц, синтетический хризоберилл), содержащие невысокую плотность дефектов. Время их утонения 20—30 ч. Из всех изученных минералов для этих соединений получен наилучший результат утонения (в используемой установке с нормальным падением пучка ионов аргона на поверхность образца). Утоненные пластинки имеют значительные площади, пригодные для просмотра в ПЭМ.

4. Наибольшая длительность утонения (от 50 до 75 ч) установлена для образцов со структурой шпинели, имеющих низкую плотность дефектов (магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{O}_4$, шпинель MgAl_2O_4). Неожиданным оказалось резкое увеличение длительности утонения (65 ч) для образцов клинопироксена одного из генетических типов (клинопироксен из эклогитов в ассоциации с ультраосновными породами). В отличие от быстроутоняющихся (8—12 ч) клинопироксенов со структурами распада эти образцы содержат дислокационные субструктуры, характеризующиеся блоками мозаики и плотной дислокационной сеткой (см. Приложение, фото 1, б), нетипичной для пироксенов с основной действующей системой (100) [001]. Наиболее низкое качество травления отмечается в бездефектных образцах шпинели и магнетита: края сквозных отверстий в травленных пластинках имеют большой угол конусности, вследствие чего площадь областей кристалла, прозрачных для электронов, весьма незначительна.

Вероятные артефакты ионного утонения — кластеры имплантированных атомов аргона, имеющих характерный дифракционный контраст в виде черных точек, о природе и механизме образования которых ведется оживленная дискуссия [Price, Smith, 1980], наблюдались в твердых растворах со структурой шпинели (в некоторых участках отдельных образцов) или — редко — в пироксенах.

Приведенные данные позволяют предложить следующую феноменологическую модель механизма разрушения твердофазных объектов ионами с высокой энергией. Так как энергия падающих ионов аргона, ускоренных напряжением 2 кВ, превышает примерно на два порядка энергию связей атомов в кристаллической структуре, то при бомбардировке поверхности кристалла ионы аргона, внедряясь в решетку, выбивают атомы из ее узлов и со-

здают локально разупорядоченные участки на длине своего пробега в кристалле — треки [Мейер и др., 1973]. Часть ионов аргона, произведя поверхностные нарушения, покидает кристалл, однако определенное количество имплантированных ионов совместно с образованными точечными дефектами мигрируют из микрообластей разупорядоченной решетки с повышенной потенциальной энергией в структурные позиции с минимальной потенциальной энергией. Последние соответствуют либо направлениям наименьших значений энергий межатомных связей в решетке, либо структурно нарушенным участкам, т. е. дефектам: точечным (вакансиям), плоским (межфазовым и межблочным границам) и т. д.

В результате взаимодействия с собственными дефектами структуры внедренные атомы и точечные дефекты могут образовывать более сложные структурные нарушения: дислокационные петли, сегрегаты, микрополости, заполненные выделившимися из решетки газами и водой [Treilleux, 1981]. Такой процесс предопределяет более высокую скорость разрушения структуры в направлениях с минимальной энергией межатомных взаимодействий в кристаллах с большой анизотропией связей (пироксены, амфиболы), а также в дефектных участках, особенно по межфазовым и межблочным границам.

В свете таких представлений резкое увеличение времени утонения образца клинопироксена с деформационными структурами может быть объяснено уничтожением анизотропии связей, присутствующих в цепочечной структуре пироксена, в результате введения в кристалл при высокотемпературной деформации дислокационной сетки.

Присутствие вероятных артефактов ионного утонения (кластеров примесных атомов с контрастом на электронных микрофотографиях в виде черных точек) главным образом в изотропных структурах с решеткой шпинели [Price, 1979; собственные данные] подтверждает такой механизм разрушения кристаллической структуры. При наличии «стоков», роль которых выполняют структурные позиции с минимумом потенциальной энергии кристаллической решетки, совпадающие с направлениями цепочек кремнекислородных тетраэдров в силикатах, или дефектные зоны, внедренные атомы и образованные точечные дефекты сегрегируют в основном именно в этих позициях. Так как при дальнейшем утонении кристалл разрушается по таким границам, то тонкие области монокристаллических фаз, составляющих подобные образцы, после ионного утонения, как правило, не содержат вышеупомянутых артефактов.

В изотропных структурах, к которым принадлежат структуры шпинели и магнетита, «стоки» точечных дефектов в виде линейных или двумерных дефектов отсутствуют. В этом случае происходит взаимодействие генерированных ионной бомбардировкой дефектов с точечными дефектами самой решетки, в результате чего они сегрегируют вблизи структурных позиций вакансий или примес-

ных атомов. Поскольку твердые растворы со структурой шпинели имеют высокую концентрацию таких дефектов, то этим объясняются нередкие случаи наблюдения в этих минералах дефектов, интерпретируемых как «артефакты» ионного утонения. В то же время тонкодисперсный контраст на кластерах размером 20—50 Å (black dots contrast) не является характерным для всех шпинелей. Он отсутствует, например, в ульвошпинели [Price, 1979], а также в полиморфных модификациях шпинели [Putnis, Price, 1979]. Как справедливо было замечено Д. Барбером [Barber, 1970], процесс ионного утонения выявляет собственные точечные дефекты, распределенные в объеме кристалла, или, вернее, локальные напряжения, обусловленные вакансиями или примесными атомами.

Для установления точной физической картины явлений, происходящих при ионном утонении, требуется проведение специальных экспериментов. Тем не менее настоящая модель позволяет предопределить результат утонения минералогического образца для ПЭМ и отделить вероятные артефакты ионного утонения от собственных дефектов объекта, что имеет практически важное значение в процессе исследования минералов с помощью ПЭМ.

§ 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ РАСШИФРОВКИ КОНТРАСТА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДЕФЕКТОВ В ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛАХ

Формирование электронного изображения кристаллического объекта

На электронных микрофотографиях, содержащихся в настоящей книге, зафиксированы дефекты кристаллической структуры и тонкие фазовые неоднородности минералов, являющиеся объектом экспериментального изучения методом ПЭМ. Они визуализируются в виде контрастных деталей на снимках благодаря контрасту, который называется дифракционным. Теоретические принципы формирования такого контраста и методические приемы его расшифровки изложены во многих специальных работах [Хирш и др., 1968; Edington, 1975; Электронномикроскопические изображения..., 1976; Электронная микроскопия в минералогии, 1979]. Остановимся на основных принципах образования дифракционного контраста на дефектах, необходимых для понимания дальнейшего материала.

В колонне электронного микроскопа просвечивающего типа (рис. 1) электроны, ускоренные до высоких энергий (90 кэВ в микроскопе TESLA-BS 500 и 1000 кэВ в микроскопе JEM-1000) в специальных устройствах, называемых электронными пушками, фокусируются с помощью электромагнитных линз (конденсоров, которых обычно два) в тонкий пучок, падающий на объект,

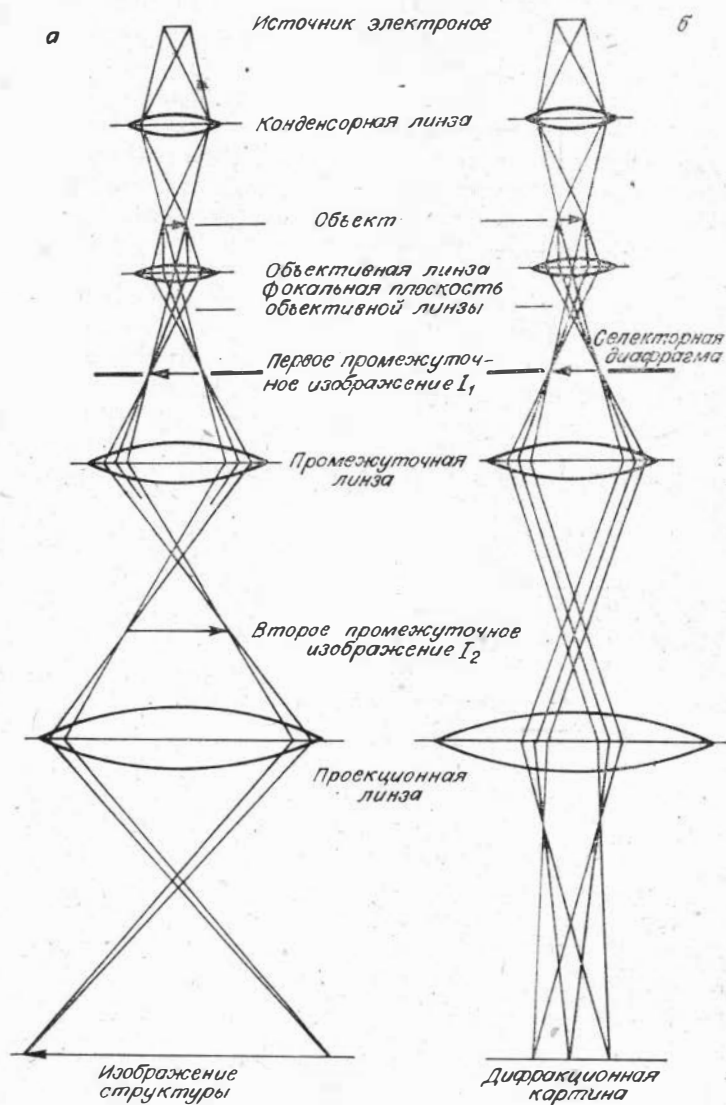


Рис. 1. Путь лучей в колонне электронного микроскопа, а — в режиме наблюдения дефектов кристаллической решетки (микроструктуры) объекта; б — в режиме микродифракции.

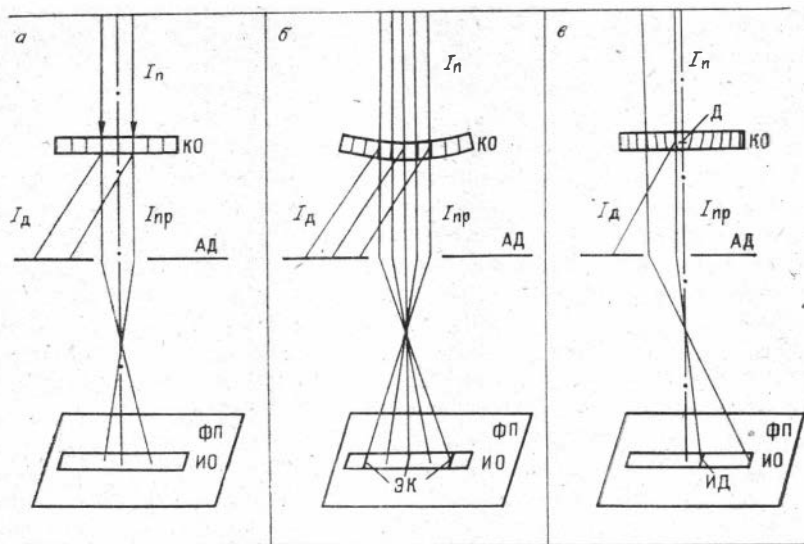


Рис. 2. Схема взаимодействия электронного пучка с тонким кристаллическим объектом, объясняющая возникновение дифракционного контраста. *а* — прохождение электронного пучка через совершенную плоскопараллельную пластинку (на электронно-микроскопическом изображении объекта контрастные детали отсутствуют); *б* — контрастные линии (изгибные контуры экстинкции) на изображении объекта, обусловленные неоднородными по кристаллу перераспределениями интенсивности между проходящим и дифрагированным на отдельных атомных плоскостях пучками электронов; *в* — контрастная линия (изображение дислокации), возникшая из-за нарушения распределения интенсивности между проходящим и дифрагированным пучками вследствие деформации атомных плоскостей вблизи дефекта.
 $I_{п}$, $I_{д}$, $I_{пр}$ — падающий, дифрагированный и проходящий пучки соответственно, КО — кристаллический объект, АД — апертурная диафрагма, ФП — фотопластинка, ИО — изображение объекта, ЭК — экстинкционные контуры (изгибные), Д — дислокация, ИД — изображение дислокации.

помещаемый в передней фокальной плоскости объектива, третьей по ходу электронного пучка электромагнитной линзы. В данном случае объект — это тонкая кристаллическая пластинка, подготовленная ионным утонением из минералогического шлифа. Его изображение формируется в задней фокальной плоскости объектива и с помощью двух линз (промежуточной и проекционной с большим увеличением — до 200 000 раз) переносится на специальный экран или фотопластинку. Наблюдаемые на ней контрастные детали есть результат особенностей прохождения электронного пучка сквозь тонкий кристалл.

При взаимодействии высокоэнергетичных электронов с кристаллическим веществом объекта происходит следующее (рис. 2, *а*). Часть электронов проходит сквозь тонкий кристалл без изменения скорости и направления движения (проходящий пучок $I_{пр}$). Другая часть испытывает брэгговскую дифракцию на кристаллических плоскостях, при которой возникают упругие столкновения электронов с атомами решетки, в результате чего изменяется только направление движения электронов при постоянной скорости; при этом они не теряют энергии и также выходят из кри-

талла, но под другим углом ($I_{\text{дифр}}$). Определенная доля электронов падающего пучка испытывает неупругие столкновения с атомами решетки. При этом они теряют свою энергию, передавая ее решетке и остаются в кристалле ($I_{\text{погл}}$).

В идеальном случае бездефектной плоскопараллельной пластинки, расположенной перпендикулярно падающему пучку I_0 , перераспределение его интенсивности в результате взаимодействия с кристаллической решеткой будет происходить во всем объеме образца одинаково, поэтому интенсивность выходящего из кристалла пучка $I_{\text{пр}}$ будет для всех точек объекта постоянной, чему соответствует одинаковая интенсивность фона (отсутствие контрастных деталей) на электронной микрофотографии. Здесь следует отметить, что ниже объекта находится диафрагма (см. рис. 2), позволяющая выделить из электронов, выходящих из кристалла, проходящий пучок $I_{\text{пр}}$ или любой из дифрагированных пучков, отраженных от разных семейств плоскостей решетки и поэтому выходящих из кристалла под разными углами. Электронное изображение, сформированное в проходящем пучке, называется светлопольным, изображение в одном из дифрагированных пучков — темнопольным. При выводе апертурной диафрагмы на фотопластинке фиксируется дифракционная картина кристаллического объекта.

При небольших изгибах кристалла-объекта (см. рис. 2, б) или при наличии в нем локальных неоднородностей (дефектов), являющихся причиной упругих напряжений и деформации кристаллической решетки (см. рис. 2, в), на электронном изображении объекта возникают контрастные детали. Они обусловлены тем, что из пучка электронов, проходящего через отдельные микроучастки объекта, вычитается определенная доля электронов, дифрагированных на плоскостях, попавших в положение точного брэгговского отражения благодаря либо общему изгибу пластинки, либо искажению атомных плоскостей вблизи дефектов. Соответствующее место на микрофотографии будет либо темным по сравнению с остальным изображением объекта (светлопольный снимок), либо светлым (темнопольный снимок). Темные (или светлые) линии, обусловленные случайными изгибами пластинки, называются изгибными контурами экстинкции. При небольших изменениях ориентации объекта они быстро движутся по его электронному изображению. Контрастные линии, обусловленные дефектами кристаллической структуры, при этом перемещаются на незначительные расстояния параллельно себе. Эта разница в их поведении при изменении ориентации объекта дает возможность легко отличить контраст, обусловленный случайными причинами (изгибами объекта), от контраста, обусловленного дефектами в кристалле. Особенности последнего позволяют расшифровать тип соответствующих дефектов, так как каждому дефекту присущ определенный вид производимой им деформации решетки и, следовательно, характерные только для данного нарушения правила изменения дифракционного контраста при разных ори-

ентациях кристаллической пластинки относительно направления падающего электронного пучка (теоретические основы и методика анализа дифракционного контраста на дефектах изложены в указанной выше литературе).

Принципы анализа микроструктуры и расшифровки сложных дефектов в природных минералах

Микроструктура природных минералов, как правило, представляет собой совокупность разных, в том числе и сложных, ранее неизвестных типов дефектов. Это иллюстрирует большинство микрофотографий данной работы. Ясно, что решение петрологических задач на основе анализа и физико-химической интерпретации микроструктурных признаков минерала не может быть осуществлено путем расшифровки всех без исключения дефектов, обнаруженных в образце. Следовательно, должен быть выработан определенный критерий значимости дефектов для дальнейших физико-химических построений. При проведении конкретных исследований было установлено, что таким критерием, или руководящим принципом анализа микроструктуры минерала, должна быть цель, стоящая перед исследователем. В зависимости от нее из совокупности дефектов, наблюдаемых в минерале или их природной ассоциации, могут быть выделены основные, второстепенные и случайные. Так, при изучении механизма метасоматоза в скарнах основное внимание было уделено строению реакционных зон при замещении магнетитом скарновых минералов; при исследовании термической истории пород — дефектам фазовых превращений в твердых растворах силикатов; при решении вопроса о природе газовой-жидких включений в минералах — структурному состоянию и механизму миграции примесей в их решетке и т. д. Однако несмотря на то, что конечная цель исследования позволяет установить определенную последовательность в изучении микроструктурных признаков минерала, анализ этих особенностей в рамках решения задач генетической минералогии и петрологии является во многом творческой задачей.

Особое внимание при исследовании микроструктуры образца должно быть уделено расшифровке основных или типичных дефектов, отражающих какой-либо из важных факторов геологической истории минерала. В случае известных структурных нарушений к ним применимы стандартные методы анализа дифракционного контраста. Однако многие из дефектов, обнаруженных в природных минералах, принадлежат к новому, ранее не описанному в литературе типу и характеризуются сложным дифракционным контрастом, практически не поддающимся расшифровке стандартными методами анализа. Особенно это касается дефектов обусловленных субсолидусными процессами распада и упорядочения в твердых растворах силикатных минералов (см. Приложение

ние, фото 20, 21), расшифровка которых необходима для восстановления термической истории соответствующих пород.

Интерпретация таких дефектов проводилась комплексным методом. Для этого использовались: а) особенности дифракционного контраста изображений и подобие отдельных его элементов уже расшифрованным картинам контраста, известным из литературы; б) эффекты тонкой структуры микродифракционных картин; в) специфика структуры и состава минерала; г) известные данные о механизмах структурно-химических превращений в соответствующих твердых растворах силикатов. На основании этих данных построены структурные модели дефектов (см. Приложение, фото 21, е), реальность которых подтверждается наблюдениями аналогичных дефектов в тех же минералах с помощью высоко-разрешающей электронной микроскопии [Wenk, Nakajima, 1980; Iijima, Buseck, 1975].

Основы физико-химической интерпретации дефектов

Как уже говорилось, строгое количественное решение обратной задачи перехода от наблюдаемых особенностей микроструктуры природных минералов к параметрам обусловивших их физико-химических причин возможно только на основе данных модельных экспериментов и при наличии соответствующих количественных теорий. Развитие этих вопросов является объективно необходимым, однако такие работы сложны и находятся на этапе первоначальных разработок. В то же время в области физики твердого тела, в металловедении накоплен достаточный экспериментальный и теоретический материал по зависимости дефектов структуры кристаллов от параметров процессов. Наиболее изучены вопросы деформации кристаллов, фазовых превращений в сплавах [Gibbs, 1948; Кристиан, 1978; Cahn, 1968].

Учитывая, что физические законы, связывающие параметры процессов и дефектообразование, едины для всех твердых кристаллических тел (это будет, в частности, показано в главе V при рассмотрении фазовых превращений в силикатах), в решении вопросов настоящей работы были использованы известные данные для металлов и полупроводниковых кристаллов. Например, наличие в минерале малоугловой дислокационной границы или мозаичной рекристаллизованной структуры свидетельствует об имевшей место в его геологической истории высокотемпературной деформации [Фридель, 1967; Хоникомб, 1972]; обнаружение определенных особенностей дефектов фазовых превращений указывает на конкретный механизм субсолидусных преобразований и т. д. Однако в процессе конкретных исследований выявлен ряд новых типов дефектов и их сочетаний, интерпретация которых потребовала разработки качественных моделей.

В заключение следует отметить, что к решению петрологических задач на основе ПЭМ нужен комплексный подход, т. е. привлечение, где это необходимо, других физико-химических ме-

тодик, выбор которых диктуется конкретной проблемой. Для вопросов, рассматриваемых в этой книге, были использованы сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, ЭПР, рентгеновские методы.

Глава II

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ МАГНЕТИТОВ ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Как известно, магнетит принадлежит к минералам, образующимся в широком диапазоне физико-химических условий. Поэтому его изучение современными методами ПЭМ дает важную информацию для решения многих вопросов эндогенного минералообразования.

§ 1. ОДНОРОДНОСТЬ МАГНЕТИТА

Данные о неоднородности природных минералов давно используются в разнообразных генетических построениях, поскольку сложившаяся ассоциация минералов (вплоть до микроскопического размера мономинеральных фаз) определяется физико-химическими параметрами обусловившего ее геологического процесса. Поэтому естественно, что возможности каждого вновь появляющегося метода проверяются при решении этой проблемы и успешно используются для получения новых знаний об однородности природных минералов. Известно большое количество работ, посвященных исследованию неоднородности минералов оптическими, электронно-микроскопическими, рентгеновскими, рентгеноспектральными и спектральными методами [Вопросы однородности..., 1971]. По мере поступления и переработки информации, получаемой оптическими методами, все большее значение приобретают новые данные о тонкодисперсной неоднородности минералов, выявляемой на электронно-микроскопическом уровне. Однако изучение такой неоднородности с помощью ПЭМ ионно-утоненных образцов дает факты, качественно отличающиеся от сведений, предоставляемых другими электронно-микроскопическими методами: исследованием препарата в суспензиях, с помощью простых реплик и реплик с извлечением, изучением в режимах вторичных и обратно рассеянных электронов естественных и обработанных селективными травителями минеральных сколов. Это различие проявляется в том, что изучение ионно-утоненного препарата позволяет, во-первых, наблюдать природно-сложившуюся ассоциацию минералов вплоть до отдельных неоднородностей размерами в десятки ангстрем, во-вторых, исследо-

вать взаимоотношения, в том числе и реакционные, между отдельными микрофазами, составляющими препарат. Такой уровень информации, позволяя наблюдать всю цепочку структурных и фазовых превращений в минеральных объектах, дает возможность более строгого решения как вопросов собственно неоднородности минералов, так и понимания обусловивших ее физико-химических причин.

Следует отметить, что вопрос относительно сущности понятия однородности — неоднородности минералов остается пока неясным из-за подхода к его изучению разными методами и следующей отсюда трактовкой с разных позиций. Поскольку затронутые проблемы имеют непосредственное отношение к основному предмету настоящей книги, то представляется необходимым четко определить понятие неоднородности минерала с учетом разрешения ПЭМ. Под неоднородностью минерала будем понимать его фазовую неоднородность, представляющую собой совокупность мономинеральных зерен с размерами отдельных индивидов до сотен и десятков ангстрем, ориентационные соотношения между которыми часто отсутствуют. Конкретный вид данной совокупности фаз определяется термодинамическими условиями ее кристаллизации. Все отклонения от идеальной решетки в объеме монокристаллических индивидов, в том числе и микрокристаллические включения других минералов, выделения в виде сегрегатов или самостоятельных фаз, ламели распада — отнесем к дефектам кристалла (минерала), другими словами — к его микроструктуре. Все субмикроскопические «неоднородности» или дефекты такого рода имеют, как правило, ориентационные соотношения с включающей их матрицей кристалла.

Здесь представлены результаты изучения титаномагнетитов из Чинейского расслоенного габброидного плутона, а также магнетитов из разных зон ксенолитов магнетитовой руды в граносиените; из «рудного» роговика (биотит-амфибол-кварц-полевошпатовой породы с тонкораспыленным магнетитом), составляющего до 35—40% объема породы; и из разных типов скарновой руды. Практически все исследованные образцы магнетита характеризуются значительной фазовой и структурной неоднородностью, конкретный вид которой определяется генезисом минерала.

Титаномагнетиты Чинейского расслоенного габброидного плутона содержат ламели распада ульвошпинели шириной около 600 Å, образующие прямоугольную (по направлению [100], см. Приложение, фото 3, а) или косоугольную (по [110]; фото 3, б) трехмерные сетки. Дислокационные ряды на межфазовых границах свидетельствуют о полукогерентном сопряжении ульвошпинели с магнетитом. Наблюдались также двойные структуры распада: в крупных ламелях отмечаются более тонкие фазовые выделения. Титаномагнетит со структурами распада содержит в виде включений агрегаты тонковолокнистых амфиболовых волокон (см. фото 3, в).

В образцах магнетита других генетических типов установлен сложный фазовый состав оптически однородных магнетитов. Так, в рудном роговике мелкие (размером в десятые доли 1 мкм) зерна магнетита идиоморфной формы находятся в ассоциации с нерудными минералами — тонковолокнистыми силикатами и другими фазами (см. Приложение, фото 4, а). Образцы магнетита из внешних зон ксенолита магнетитовой руды в граносиените представляют собой ассоциацию удлиненных монокристаллов магнетита с тонковолокнистыми силикатами и кальцитом. При этом, как нетрудно видеть из электронных микрофотографий, на площади в 2—5 мкм² находятся несколько разных фаз и до сотни отдельных монокристаллических индивидов. Пример сложной, до конца не ясной природной ассоциации минералов — окислов железа представлен на микрофотографии 4, б (см. Приложение). Здесь в матрице магнетита находятся тонкодисперсные, периодически распределенные включения другой фазы, дающие на микродифракционной картине четкие кольца. Измеренные по ним параметры, а также известные условия образования образца дают основание предполагать, что данный минерал является результатом процесса мартитизации — образования псевдоморфоз тригонального гематита α — Fe_2O_3 по додекаэдрическим граням магнетита.

На электронных микрофотографиях показаны примеры фазово-неоднородных образцов магнетита (см. Приложение, фото 4). Примеры примесных неоднородностей, являющихся дефектами кристаллической решетки матрицы магнетита, приведены на фото 5. Для образцов природного магнетита характерны примесные дефекты, присутствующие в кристаллической решетке в виде микровывделений (сегрегатов) по плотноупакованным октаэдрическим плоскостям {111} (фото 5, а) или неупорядоченно в матрице магнетита (фото 5, б). В матрице магнетита скарных месторождений часто обнаруживаются микрокристаллические включения пироксенов и амфиболов, которые могут быть захвачены в процессе роста монокристаллических зерен.

Структурная (на уровне дефектов структуры) и фазовая (на уровне тонкодисперсных сростаний) неоднородность природного магнетита является иногда причиной неверных выводов об изоморфном вхождении кремния в решетку магнетита, которые приводят к неправильным генетическим построениям. Последние основаны на данных изучения химического состава таких образцов с помощью рентгеновского микроанализа [Shcheka e. a., 1977; Петрова, Татарский, 1975]. Как видно на фото 4 (см. Приложение), на площади в 1—1,5 мкм², соответствующей минимальному размеру анализируемого с помощью рентгеноспектрального микроанализа участка, устанавливаются несколько разных номинеральных индивидов. В частности, образец «кремнийсодержащего» магнетита представляет собой ассоциацию микронных и субмикронных зерен магнетита с тонковолокнистыми силикатами, причем в матрице самих монокристаллических зерен магнетита

содержатся кристаллографически упорядоченные и неупорядоченные микровыделения примесей, образующие, судя по особенностям микродифракционных картин от отдельных зерен, самостоятельную фазу (фото 4, в). Естественно, что в интегральном спектре химического состава от таких образцов должны присутствовать кроме линий железа линии других элементов: Si, Ca, Mg, Na и т. д.

Информация о тонкой фазовой неоднородности образцов природного магнетита сохраняется благодаря препарированию методом ионного утонения; в продиспергированных образцах, изучаемых в суспензиях, все составляющие его фазы образуют механическую смесь. Изучение реакционных взаимоотношений между составляющими образец фазами предоставляет прямую информацию о механизме и кинетике реакций минералообразования. Далее рассмотрен ряд конкретных вопросов механизма рудоотложения в скарнах, решенных на этой основе.

§ 2. КИНЕТИКА МЕТАСОМАТОЗА В СКАРНАХ

Отложение магнетитовых руд в известковых скарнах происходит метасоматически, в результате реакции гидротермального раствора с ранее существовавшими минералами, при которой они растворяются и замещаются магнетитом и нерудными минералами, устойчивыми в изменившихся физико-химических условиях. Об этом свидетельствуют переходы вкрапленных, брекчиевидных и брекчиевых руд, содержащих обломки скарнов, в сплошные руды, наличие секущих жилков магнетита в скарнах, а также микроструктурные признаки — пересечение, разъедание, «коррозия» магнетитом в той или иной степени раздробленных зерен скарновых минералов, замещение их вплоть до образования псевдоморфоз.

Физическая сущность и механизм метасоматического минералообразования, представляющего собой процесс растворения исходных минералов, формирование в результате этого минералообразующего раствора, зарождение и рост из него кристаллов новых минералов, их перекристаллизацию и агрегацию, остаются, вследствие недостаточной изученности перечисленных элементов, неясными [Поспелов, 1973]. Информацию для решения этих вопросов можно получить при изучении методами ПЭМ строения границ магнетита с нерудными минералами, а также дефектной структуры мономинеральных фаз на фронте метасоматического замещения и в прилегающих к нему участках [Стенина и др., 1979, 1981а, 1982]. С этой целью были изучены образцы, содержащие реакционные границы при метасоматическом замещении магнетитом разных скарновых минералов: граната (обр. И141/193, Ирбинское месторождение); пироксена (обр. 088/818, Одинокое месторождение); кальцита (обр. Б53/639, Бурлукское месторождение). Кроме этого

были изучены образцы, соответствующие случаю кристаллизации магнетита в гранатовом экзоскарне (обр. И144/135, Ирбинское месторождение)*.

Петрографическое описание образцов

Строение реакционной зоны магнетит — гранат (участки I, II), а также магнетита за фронтом кристаллизации (участок III) исследовано на примере образца, отобранного на Центральном участке Ирбинского месторождения (Восточной Саян) (см. Приложение, фото 6, а). Замещению массивной мелкозернистой магнетитовой рудой здесь подверглись гранатовые скарны, образованные по мраморизованным известнякам. Скарны состоят из неравномерно-зернистого агрегата, идиоморфных одиночных зерен и гломеробластов граната в «остаточном» кальците. На оптическом снимке образца видно, что строение фронта замещения неоднородно. Метакристаллы граната, по составу близкие к андрадиту ($N = 1,883$), на фронте замещения и в некотором удалении от него пронизаны густой сетью тонких микротрещин, гранулированы и частично диспергированы. На участке I граница магнетита с гранатом резкая, магнетит более крупнозернистый, огранен; на участке II граница фронта размытая, гранат диспергирован, насыщен включениями других минералов, мелкими жилками пелитоморфного вещества, отличающегося от граната более густой окраской. Магнетит залечивает более крупные трещинки, переходящие затем в пелитоморфные «струи». В тылу фронта замещения (участок III) мелкозернистый магнетит ассоциируется с кварцем, кальцитом, реликтами граната, мельчайшими зернами амфиболов, эпидота, хлорита и более поздних сульфидов.

В образце 088/819, отобранном на Одином месторождении, магнетит развивается по раздробленному грубозернистому пироксеновому скарну, как бы цементируя его обломки. Вместе с пироксеном в скарне содержатся кристаллы апатита, а в мелкозернистой рудной массе встречаются амфиболы, эпидот, хлорит, кальцит, сульфиды. В оптическом микроскопе (см. Приложение, фото 6, б) отчетливо заметны реакционные границы пироксена и магнетита, тесная пространственная сопряженность магнетита с гастингситом, местами — с хлоритизированным биотитом. На отдельных участках встречены зерна более позднего кварца и сульфидов. При структурном травлении магнетита парами концентрированной соляной кислоты выявляются тонкие зоны роста и мелкозернистое строение. В отдельных зернах магнетита по микротрещинам развивается гематит (мартит).

Соотношение магнетит — кальцит изучено в образце, выбранном на участке замещения рудой известкового мрамора на Бур-

* Образцы для изучения с помощью ПЭМ, а также их петрографическое описание предоставлены М. П. Мазуровым. Они отобраны из железорудных месторождений, подробно описанных М. П. Мазуровым, З. К. Мазуровой [1974], В. А. Дымкиным и др. [1975].

лукском месторождении (Восточный Саян). На оптическом снимке шлифа (см. Приложение, фото 6, в) видны идиоморфные очертания кристаллов магнетита, включения в них кальцита и некоторое различие рисунков механических двойников в кальците непосредственно в контакте с магнетитом и на некотором удалении от него. При структурном травлении в магнетите выявляются тонкие зоны роста и приуроченность твердых включений к их границам. По химическому составу и магнетит и кальцит отвечают нормативным составам.

Особенности строения гнезда с рудной вкрапленностью в гранатовом экзокскарне хорошо видны на оптическом снимке части шлифа (см. Приложение, фото 6, г) образца с Ирбинского месторождения. Здесь четко выделяются три генетически разные ассоциации минералов (участки I, II, III), из которых и были выбраны образцы для изучения с помощью ПЭМ. Эти участки характеризуются разными по времени генерациями граната. Как показывают кристаллооптические наблюдения, самая ранняя генерация граната (ГР1) в исследованном образце (участок III), по составу близкая к андрадиту ($\text{Андр}_{35}\text{Гросс}_{65}$; $n = 1,883$), представлена крупными идиобластами с мельчайшими включениями диоксида, кальцита и других тонкозернистых оптически труднораспознаваемых фаз. Все зерна раннего граната разбиты сетью тонких прерывистых трещин. Зональные метакристаллы раннего граната окаймлены тонкозернистым агрегатом, либо состоящим из оптически анизотропного «колломорфного» граната (ГР2), более глиноземистого ($\text{Андр}_{82}\text{Гросс}_{18}$; $n = 1,862$), чем ранний, и содержащего тонкие включения магнетита, гастингсита и других фаз, либо представленного почти целиком неравномерно-зернистыми агрегатами магнетита (участок I).

В последнем случае среди мельчайших зерен магнетита встречаются его метакристаллы до 2 мм в поперечнике. Здесь же различимы неровные, коррозионные границы магнетита с гранатом первой сегрегации и мелкие включения граната следующей генерации. На нем и магнетите, как на подложке, нарастает гранат самой поздней генерации (ГР3, участок II), который оптически анизотропен, по составу отвечает $\text{Андр}_{96}\text{Гросс}_{4}$ ($n = 1,885$), а оставшееся пространство выполнено кальцитом и единичными зернами кварца. Колебания состава тонкозернистых скоплений и метакристаллов магнетита в этом образце, а также отдельных зон магнетита в предыдущем образце находятся в пределах точности рентгеноспектрального микроанализатора JXA-5A.

Таким образом, структурные соотношения минералов показывают, что в этом образце наряду с гранатом, образованным раньше магнетита и имеющим с ним реакционные соотношения, подобно первому вышеописанному образцу И141/193 (см. Приложение, фото 6, а), есть одновременная с магнетитом (в участке I) и более поздняя (в участке II) генерации. Приуроченность последней к рудным гнездам позволяет предполагать, что формирующий ее раствор возник в результате растворения тонкодисперсных частиц гранатов и магнетита.

Оптические методы и рентгеноспектральный анализ, позволяя наблюдать распределение и состав фаз размером до нескольких микрон в пограничных областях магнетита со скарновыми минералами, дают важную информацию о процессе рудного метасоматоза, однако недостаточны для выяснения его механизма. Необходимые для этого данные получены при изучении методами ПЭМ тонкого строения границ магнетита со скарновыми минералами и микроструктуры отдельных мономинеральных фаз.

Данные просвечивающей электронной микроскопии

Строение границ магнетит — скарновый минерал. Основным результатом изучения границ магнетита с замещаемым минералом — установление промежуточных продуктов реакции метасоматоза на границе магнетита с нерудными минералами, характер которых (состав и степень структурного совершенства) определяется конкретным типом замещения. Наиболее подробно строение границ изучено на примере замещения магнетитом гранатового скарна (обр. И141/193; см. Приложение, фото 6, а). На участке I установлено зональное строение границы магнетит — гранат (см. фото 7, а). Ширина зон от 1000 до 5000 Å; все они повторяют контур монокристаллов магнетита. Вследствие малой ширины каждая отдельная зона не могла быть исследована с помощью микродифракции. На электронограмме, полученной от участка шириной 1 мкм, который охватывает все зоны, присутствуют диффузионные кольца, что указывает на наличие в них определенной структурной упорядоченности вещества, которая, судя по электронно-микроскопическому изображению зонального участка, возрастает в направлении от граната к магнетиту. Ближайшая к монокристаллическому гранату зона (2) не содержит больших по размеру неоднородностей, чем предельное разрешение используемого микроскопа (т. е. 7—10 Å), и, по существу, является аморфным веществом. Следующие за ней по направлению к магнетиту зоны (3, 4) различаются контрастом из-за разной плотности ($3-8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) структурных неоднородностей, размеры которых составляют от 10 до 20 Å. Последние не являются микророзродышами магнетита, так как найденные по дифракционным кольцам приближенные значения межплоскостных расстояний ему не соответствуют. Граница между последней зоной (3) и монокристаллическим зерном магнетита (5) резкая.

На участке II установлено неупорядоченное относительно фронта замещения распределение разных фаз (см. Приложение, фото 8), чем и обусловлена нерезкость границы. С помощью микродифракционных исследований здесь выявлены аморфная и крипстокристаллические фазы с размером структурных неоднородностей 10—15 Å (фото 8, а), поликристаллические агрегаты магнетита и силикатов (см. фото 8, в), сложные комбинированные блоки. Основу

последних составляет аморфная матрица, в которую включены, судя по микродифракции и электронно-микроскопическим изображениям, либо микрокристаллические зародыши магнетита размером 25—150 Å (см. фото 8, б), либо волокна амфиболов, либо те и другие вместе (см. фото 8, г).

Промежуточные продукты реакции метасоматоза были обнаружены в реакционных зонах всех изученных образцов. При замещении магнетитом пироксена промежуточной фазой является слюда. Два типа границ между магнетитом и гранатом установлены на участке I гнезда с вкрапленностью магнетита в гранатовом экзоскарне. Границы между магнетитом и гранатом самой ранней генерации (ГР1), как и в случае замещения магнетитом гранатового скарна (обр. 141/193; см. Приложение, фото 7, а), имеют зональное строение (см. фото 7, б). В направлении от граната к магнетиту зоны представляют собой аморфную фазу (2), в которой, по мере приближения к монокристаллическому зерну магнетита, возрастает содержание и размер кристаллических зародышей, судя по данным микродифракции, магнетита. Ширина зон от 0,1 до 0,5 мкм, плотность кристаллических зародышей в аморфной матрице $5 \cdot 10^6$ мкм⁻³, их размер от 20 до 200 Å. На участке II (см. Приложение, фото 6, г), где гранат последней генерации (ГР3) нарастает на сформированные кристаллы магнетита, границы между магнетитом и гранатом имеют нереакционный характер.

В межзерновых промежутках и в трещинах монокристаллов магнетита, находящихся в реакционных зонах и в прилегающих к ним участках, обнаружены промежуточные продукты: аморфные и криптокристаллические (см. Приложение, фото 9, а), слабо-раскристаллизованные на силикатные волокна (см. фото 9, б) фазы.

Реальная структура магнетита. Данные, полученные при изучении дефектов кристаллической решетки магнетита, показывают идентичность процесса дефектообразования (и дефектопреобразования) во всех изученных образцах, сформировавшихся в результате кристаллизации при метасоматическом замещении скарновых минералов. Общей особенностью реальной структуры зерен магнетита, находящихся в непосредственном контакте с реакционными зонами, является высокое содержание примесных дефектов, концентрация которых резко убывает в глубь монокристалла (см. Приложение, фото 5). Примесные дефекты, насыщающие внешние каймы магнетитовых зерен, представляют собой, судя по присущему им дифракционному контрасту, микровыделения примесей. Последние распределены в решетке магнетита либо упорядоченно по плоскостям {111} (см. фото 5, а), что, очевидно, соответствует оптически видимой зональности кристалла, либо неупорядоченно (см. фото 5, б). Часто наблюдаются также микрокристаллические включения замещаемых минералов, например пироксена или промежуточных продуктов реакции. На расстоянии порядка 1 мкм от границ зерен плотность примесных дефектов резко снижается. Здесь наблюдаются дефекты с двухдужковым контрастом, типичным для плоских микровыделений, примеси

декорируют плоские и линейные дефекты (см. Приложение, фото 10, а). Характерно сходство всех особенностей реального строения данного магнетита и образцов, отобранных из других месторождений. В отдельных прилегающих к реакционным зонам зернах магнетита наблюдались фронты, отделяющие области совершенной кристаллической структуры от насыщенной примесными дефектами (см. фото 10, б).

Дефекты структуры нерудных минералов. Наибольший интерес представляет сравнение дефектного строения минералов, приуроченных к разным этапам кристаллизации магнетита. С этой целью было проведено исследование реальной структуры граната трех генераций, выбранных в участках I—III образца И144/135. Характерными дефектами в гранате ранней генерации (ГР1) являются дислокации, образующие деформационные структуры: стенки, малоугловые границы (см. Приложение, фото 11, а). Следует отметить, что практически все замещаемые минералы (пироксен, кальцит, гранат) в изученных образцах содержали дислокационные субструктуры, свидетельствующие об их деформированности. Зерна граната, образующие «колломорфную зону» (ГР2, участок I), очень разнообразны по характеру и плотности дефектов, по размерам монокристаллических индивидов. Здесь наряду с монокристаллами, содержащими разные типы дефектов (ростовые дислокации, включения), встречаются блоки с частично (текстуры) или полностью (поликристаллы), разупорядоченной структурой. Отдельные участки ГР2 представляют собой сложный агрегат из микрокристаллов разных фаз с размерами отдельных индивидов от долей до 1 мкм (см. фото 11, б). Гранат последней генерации (ГР3), ориентированно выросший на магнетите и изученный в участке II в удалении от границы с магнетитом, состоит из монокристаллических зерен высокой степени структурного совершенства. Между зернами всех типов граната обнаружены аморфные фазы в виде прослоек шириной от половины до 2—3 мкм (см. фото 11, а).

Механизм рудного метасоматоза. Данные о строении реакционных границ и микроструктуре минералов в прилегающих к ним участках указывают на то, что реакция рудного метасоматоза идет через промежуточные продукты и имеет последовательный параллельный характер. Механизм отложения магнетита (и рудного вещества в целом) можно определить следующим образом. При взаимодействии гидротермального раствора со скарнами разрушается кристаллическая структура первичных минералов. Раствор насыщается катионами железа, которые образуют здесь комплексные группировки, а из составляющих пироксен и гранат кремнекислородных тетраэдров формируются новые структурные мотивы — ленты и слои. Об этом свидетельствуют частично раскристаллизованные на силикатные волокна криптокристаллические фазы и прослойки слоистого силиката, выявленные в реакционных зонах между магнетитом и нерудными минералами, т. е. в местах взаимодействия нерудных силикатов

с гидротермальным раствором. Из железосодержащих комплексных группировок в результате последовательных структурно-химических превращений, происходящих в зонах между нерудным минералом и магнетитом, кристаллизуется магнетит. Его зерна формируются, в зависимости от скорости реакции, либо путем объединения микрокристаллических зародышей, либо путем химической реакции, происходящей на границе растущего зерна магнетита с ближайшей к нему зоной.

Анализ конкретных случаев замещения позволяет определить факторы, управляющие механизмом метасоматоза. Так, последовательность или параллельность реакции обусловлена степенью дифференциации промежуточных продуктов в предкристаллизационный период. Это, в свою очередь, определяется скоростью растворения скарновой породы, которая зависит от характера взаимодействия гидротермального раствора с породой; диспергированности (деформированности) составляющих ее минеральных зерен; структуры и состава замещаемого минерала. Данные положения могут быть проиллюстрированы конкретными примерами. Так, при одинаковом зональном строении реакционных границ в образцах И141/193 (фронтальное замещение, участок I) и И144/193 (совместная кристаллизация, участок I) дифференциация промежуточных продуктов во втором случае произошла полностью, о чем свидетельствует соответствие магнетиту микрокристаллических зародышей в зонах, прилегающих к монокристаллическим магнетитовым зернам.

При фронтальном замещении, очевидно, магнетит кристаллизуется из железосодержащих ассоциатов путем химической реакции на границе зерна магнетита с ближайшей к нему зоной. При диспергированности исходных минералов (участок II, обр. И141/193) скорость их растворения еще более возрастает, вследствие чего разделение продуктов растворения на силикатную и железосодержащую фракции не происходит и из промежуточной фазы одновременно кристаллизуются зародыши магнетита и амфиболовые волокна. В ряду изученных образцов скорость растворения нерудных минералов возрастает следующим образом: гранат → пироксен → кальцит (что, очевидно, следует из структурно-химических особенностей этих минералов).

Особенности реальной структуры зерен магнетита за фронтом замещения отражают проявление следующего во времени процесса — рекристаллизации и упорядочения структуры. Сформировавшиеся в реакционной зоне поликристаллы и насыщенные примесями и включениями монокристаллы магнетита очищаются от примесей и перекристаллизуются в более крупные зерна и агрегаты. По времени проявления стадия перекристаллизации может быть значительно оторвана от собственно метасоматических реакций и не связана с ними.

Таким образом, кристаллизация магнетита в скарнах осуществляется путем ряда последовательных реакций и сопровождается параллельной кристаллизацией сингенетичных ему сили-

катов — амфиболов и слюд. Скорость роста кристаллов магнетита (и соответственно объема рудной массы) при прочих равных условиях определяется скоростью растворения замещающих минералов, чем и обусловлена преимущественная приуроченность богатых магнетитовых руд к экзокарновым и карбонатным слоям. Микроструктура минералов, участвующих в метасоматозе, имеет общие для всех изученных случаев особенности, вследствие чего может считаться типоморфным признаком этого процесса.

Глава III

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ДИФфуЗИЯ ПРИМЕСЕЙ В КВАРЦЕ

В настоящей главе рассматриваются примеси в кристаллической решетке мономинеральных индивидов, т. е. исключаются все виды тонких фазовых сростаний, подобных рассмотренным в предыдущей главе, которые часто ошибочно называются в геологической литературе примесями в минералах.

Минералы, кристаллизующиеся в природных условиях, как правило, содержат разного рода примесные неоднородности (или примесные дефекты), размер которых изменяется от точечных дефектов — атомов примесей, занимающих структурные позиции в узлах и междоузлиях, до оптически видимых включений. Интерес к их изучению обусловлен генетической информативностью примесных дефектов, с чем тесно связано развитие теоретических кристаллохимических представлений об изоморфизме в минералах [Урусов, 1975].

Известны многие прикладные аспекты изучения примесных неоднородностей: 1) одно из направлений минералогических исследований — термобарогеохимия, использующая параметры газовой-жидких и расплавных включений для восстановления физико-химических параметров минералообразования [Ермаков, Долгов, 1979]; 2) исследование природы центров окраски в связи с проблемами синтеза ювелирных разновидностей минералов [Минералогия..., 1979]; 3) решение ряда генетических вопросов на основе изучения методами ЭПР, ЯМР, ИКС примесных центров в минералах [Марфуни, 1974, 1975]. Однако эти исследования основаны на фиксации и интерпретации лишь отдельных проявлений «жизни» примесей в кристаллической решетке. Смысл же понятия «жизнь примесей» заключается как в распределении атомов примесей по структурным позициям в кристалле (статике), так и в путях их миграции в объеме кристаллической решетки в процессе эволюции минерала (динамике). Без цельного представления этой картины использование отдельных ее сторон может привести к ошибкам в генетических построениях.

Просвечивающая электронная микроскопия, являясь прямым

методом исследования дефектов структуры, позволяет визуализировать примесные неоднородности размером от кластеров примесных атомов и более, определить их морфологию и пространственное распределение в решетке, наблюдать взаимодействие примесей с другими дефектами. При таком методическом подходе решается вопрос о состоянии примесей в кристаллической решетке, которые иногда, вследствие косвенности данных, предоставляемых методами реплик, искусственно разделяются на «структурные» и «неструктурные» [Хаджи И. П., Хаджи В. Е., 1967; Минералогия..., 1979]. Построение на основе данных ПЭМ полной картины примесных дефектов в кристалле требует привлечения дополнительных методов, какими в данной работе явились ЭПР и рентгеноспектральный анализ. И наконец, для окончательного создания «живой» модели, т. е. изучения примесей в их динамике, при которой раскрываются их суть и роль, необходимо проведение целенаправленных экспериментов. Выяснению этих вопросов в рамках одной «модельной системы» — кварца — посвящена настоящая глава*.

§ 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ

Образцы и методы их изучения

Изучены образцы кристаллов кварца трех различных генетических типов: 1) низкотемпературный гидротермальный; 2) из редкометальных пегматитов (среднетемпературный); 3) магматический из гранитов.

Образцы низкотемпературного гидротермального кварца взяты из «гнезд», образовавшихся в заключительную стадию формирования хрусталеносных жил альпийского типа. Вещающие породы представлены мономинеральными кварцитами верхнеалданской свиты иенгрской серии.

Среднетемпературный кварц представлен образцами из кварцевого блока. Блоки образуют крупные мономинеральные (до 1,5—2 м в поперечнике) сегрегации в пределах блоковой зоны редкометального пегматита (Восточное Забайкалье). Вещающие породы представлены метаморфизованными породами палеозойского возраста.

Высокотемпературный магматический кварц взят из неизмененных биотитовых гранитов, слагающих апикальную часть крупного гранитного массива (Восточное Забайкалье). Состав гранитов: калиевый полевой шпат (микроклин), плагиоклаз, кварц, биотит; акцессорные минералы — апатит, пирит.

С целью моделирования поведения примесных неоднородностей при условиях, которые могли иметь место в генетической истории минералов, была проведена термическая обработка кварца. Об-

* Природные и термообработанные образцы кварца и их геологическое описание предоставлены Л. Ш. Базаровым.

разцы в виде тонких шлифов нагревались при 500°C в течение 100 ч, затем охлаждались вместе с печью или закалялись на воздухе. После этого они утонялись ионным травлением и изучались в электронном микроскопе.

Идентификация дефектов осуществлялась путем анализа дифракционного контраста на их изображениях, а также сравнения наблюдаемого на них при определенных дифракционных условиях контраста с известным из литературных данных для расшифрованных дефектов. Проведение полного анализа дифракционного контраста на каждом из дефектов в изученных образцах кварца невозможно из-за быстрой аморфизации препарата при облучении электронным пучком и вследствие неодинаковой информативности выявленных дефектов для решения поставленной задачи.

С целью выяснения химического состава примесей и механизмов изоморфных замещений в решетке кварца были проведены также исследования методами ЭПР и рентгеноспектрального микроанализа. Спектры ЭПР монокристалльных образцов после γ -облучения (источник Co^{60} с дозой $(2-10) \cdot 10^6$ рад) исследовались на частоте 9,3 ГГц при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Измерения проводились при фиксированном режиме спектрометра и в присутствии внутреннего стандарта — спектра Mg^{2+} в MgO .

Реальная структура нетермообработанного кварца

Гидротермальный кварц. Дефекты структуры гидротермального кварца были изучены в тонких пластинках с ориентацией $\{10\bar{1}n\}$ и $\{10\bar{1}0\}$. При наблюдении под электронным пучком они аморфизовались в течение <2 мин, что не позволяло полностью провести анализ дифракционного контраста дефектов структуры. Размер дефектов, наиболее типичных для данных образцов (см. Приложение, фото 12, а), составляет 0,01—0,2 мкм, плотность — около 10^{11} см $^{-2}$. Большая их часть имеет двухдужковый контраст с одним и тем же для всех дефектов направлением линии нулевого контраста (LC), перпендикулярным главному действующему отражению. Согласно П. Хиршу [Хирш и др., 1968], такие особенности дифракционного контраста дают основание интерпретировать данные дефекты как тонкие плоские сегрегаты, расположенные в одной и той же плоскости. Аналогичные дефекты больших размеров (от 0,1 до 0,2 мкм) имеют контраст, типичный для нарушений кристаллической структуры, представляющих собой микропустоты в форме линз (иногда с газовым и жидким содержимым), детально изученных И. Хайденрайхом [Heydenreich, 1969].

Для уточнения используемых в дальнейшем терминов следует ввести следующие определения: 1) микропора — пустота в кристаллической решетке изометричной или линзообразной формы размером сотые—десятые доли микрона; 2) пузырьки (микро-

пузырьки) — газо-(или жидкостно-) наполненные пустоты субмикронного размера; 3) вакуоли — поры, как правило, ограниченные, с газовой-жидким содержимым размером от долей до 3—4 мкм.

В областях кристалла с высокой плотностью дислокаций наблюдались микропоры размерами от 2000 Å до 3—4 мкм. Характерными здесь являются цепочки пузырьков субмикронных размеров, объединенных между собой дислокациями (см. Приложение, фото 12, б). Более крупные вакуоли (~1 мкм) ограничены и имеют газовой-жидкое содержимое; они, как правило, сопряжены с дислокациями, оканчивающимися на их поверхности (см. Приложение, фото 19, а).

Кварц из редкометалльных пегматитов. В нетермообработанном кварце из редкометалльных пегматитов были установлены дефекты в основном двух типов:

1. Структурные неоднородности, визуализируемые на электронно-микроскопических снимках либо по деформационному контрасту прилегающей к ним матрицы, либо (для наиболее крупных дефектов диаметром 0,5—0,7 мкм) по собственному контрасту на них, имеющему вид концентрических эллипсов (см. Приложение, фото 13, а). Подобный контраст наблюдался в металлических сплавах, претерпевших распад [Хирш и др., 1968; Вагер, 1970]. Было показано, что он принадлежит когерентным выделениям другой фазы в матрице металла. Полное подобие контраста на дефектах в кварце и выделениях в сплавах дает основание предположить, что эти дефекты также являются когерентными выделениями. Для выяснения их природы был исследован кварц из пегматитов с помощью рентгеноспектрального микроанализа и ЭПР, привлечены литературные данные о состоянии и характере примесей в кварце [Минералы, 1965; Schnadt, Schneider, 1970; Schnadt, Räuber, 1970; Физические исследования кварца, 1975]. Съемка шлифов кварца, содержащих оптически видимые газовой-жидкие включения, в рентгеновском спектре алюминия и натрия показала, что эти элементы концентрируются вокруг включений, причем нет полного соответствия по концентрации и распределению между алюминием и натрием (см. Приложение, фото 13, б).

На основании многочисленных исследований природных и синтетических разновидностей кварца методами ЭПР и оптического поглощения установлено, что наиболее характерный для кварца примесный элемент Al^{3+} замещает Si^{4+} в кремнекислородных тетраэдрах регулярной решетки, а зарядовая компенсация осуществляется щелочными катионами Li^+ , Na^+ , K^+ либо H^+ в интерстициальных позициях. Замещающий алюминий проявляется в спектре ЭПР как «дырочный» центр, который образуется в результате потери электрона (захвата дырки) одним из ближайших к алюминию атомом кислорода: $AlO_4^{5-} - e^- \rightarrow AlO_4^{4-}$. Для монокристалльных скелетов кварца из редкометалльных пегматитов были установлены относительно интенсивные парамагнитные центры AlO_4^{4-} (табл. 1).

Таблица 1

Интенсивности характеристических линий AlO_4^{4-} , $Ge^{3+}(c)$, $Ti^{3+}(Me)$ -центров в исходном и термообработанном кварце из редкометалльных пегматитов

Термообработка	Относительная интенсивность (в произвольных единицах)		
	AlO_4^{4-}	$Ge^{3+}(c)$	$Ti^{3+}(Na)$
Исходный образец	75	30	8
Прогрев при 500°C 100 ч			
медленное охлаждение	180	13	4
закалка	280	8	8

Примечания: 1. $Ge^{3+}(c)$ и $Ti^{3+}(Na)$ — парамагнитные центры; которые представляют собой ассоциации Ge^{3+} и Ti^{3+} , замещающих Si^{4+} , с ионами-компенсаторами, и аналогичны парамагнитным центрам, наблюдаемым И. Мэки ([Maskey, 1963] $Ge^{3+}(c)$) и Г. Риннебергом, И. Вайлом ([Rinneberg, Weil, 1972] $Ti^{3+}(Me)$). 2. Значения интенсивностей AlO_4^{4-} , $Ge^{3+}(c)$ - и $Ti^{3+}(Na)$ -центров не сравнимы друг с другом, так как абсолютное количество спинов не определялось.

Полученные данные электронно-микроскопических исследований, рентгеноспектрального анализа и ЭПР позволяют предложить следующую модель дефектов, называемых «когерентными выделениями».

Эти структурные неоднородности представляют собой тот же самый кварц, но со значительно большей по сравнению с матрицей концентрацией «дефектных» (т. е. алюмоокислородных) тетраэдров. Вследствие этого параметры решетки a_h , c_h в таких дефектах отличаются от тех же параметров матрицы, и это приводит к появлению упругой деформации на поверхности сопряжения матрицы и выделения, что можно наблюдать на соответствующем электронно-микроскопическом изображении.

2. Пузырьки с газовой-жидким содержанием размерами от долей до 3—4 мкм. На электронно-микроскопических изображениях ионно-утоенных шлифов кварца они визуализируются как круглые перфорации или как места с пониженным относительно фона контрастом, причем последние сопряжены с дислокациями. Газово-жидкие пузырьки располагаются преимущественно вдоль дислокаций, образуя цепочки.

Магматический кварц. Реальная структура исходных, нетермообработанных образцов кварца магматического генезиса отличается от дефектной структуры кварца гидротермального и из редкометалльных пегматитов наличием сетки линейных дефектов, наблюдаемой в пластинках с ориентацией, близкой к (0001) (см. Приложение, фото 14). Эти линейные дефекты имеют контраст в виде пар темных линий, прямолинейных или волнистых, с шириной между ними от 300 до 700 Å. Такие «трубки» часто переходят в дефекты с размерами, достигающими 0,3 ÷ 0,5 мкм с типичным для микропор дифракционным контрастом. Линия их нулевого контраста, как правило, совпадает с направлением соответствующей

щей «трубки» или в отдельных случаях более крупных дефектов она составляет угол 60° (120°) с ориентацией линейного дефекта. «Трубки» пересекаются под разными углами, но отмечено несколько тройных узлов (1—3; см. Приложение, фото 14), которые образованы «трубками» строго одинакового контраста, пересекающихся под углами 60° и 120° . Плотность данных дефектов около $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. В областях кристалла с низкой плотностью «трубок» и микропор наблюдались дефекты с двухдужковым контрастом.

Исследование спектров ЭПР поликристаллических образцов магматического и монокристалльных сколов гидротермального кварца (в ранее указанном режиме) показало, что концентрация AlO_4^{4-} -центров в высокотемпературном магматическом кварце выше, чем в низкотемпературном гидротермальном, более чем в 20 раз.

Изменение дефектной структуры кварца после термообработки

Исследование термообработанных образцов (медленно охлажденных и закаленных после прогрева при 500°C в течение 100 ч) показало зависимость реальной структуры кварца от нагрева и режима охлаждения. Последовательность превращений дефектов при увеличении времени прогрева от 0 до 100 ч при 500°C была подробно изучена для кварца из пегматитов [Базаров, Стенина, 1978].

Изучение кварца разного генезиса показало, что независимо от условий его образования длительная выдержка при температуре 500°C приводит к гомогенизации в объеме кристалла неравновесных примесных дефектов: сегрегатов, выделений, микропор и микровакуолей с газово-жидким содержимым. Например, в кварце из пегматитов после прогрева исчезли когерентные включения, газово-жидкие вакуоли субмикронных размеров; в этих образцах возникли дислокации, двойной — тройной контраст на которых свидетельствует об их декорировании примесными атомами [Monthillet e. a., 1973]. Кристаллы содержат также высокую концентрацию мельчайших кластеров с точечным контрастом. Концентрация парамагнитных центров AlO_4^{4-} (см. табл. 1) в закаленных образцах кварца из пегматитов увеличилась примерно в четыре раза. В гидротермальном кварце произошло полное растворение примесных неоднородностей (см. Приложение, фото 15).

Исследование образцов, медленно охлажденных после 100-часового прогрева, показало, что общим для всех генетических типов кварца является сегрегация примесей, образующих в решетке кристаллов дефекты, аналогичные неоднородностям в исходных образцах, но с другим распределением (см. Приложение, фото 16, *a—e*). В отожженных образцах кварца из пегматитов наряду с крупными порами образуются микропоры размерами около 100 \AA , объединенные дислокациями, которые, судя по их элект-

ронно-микроскопическим изображениям (см. фото 16, а), не имеют примесной атмосферы. В отожженном магматическом кварце (см. фото 16, б) линейные дефекты потеряли сопряженные с ними микропоры. Часть «трубок» приобрела контраст, присущий дислокациям, другие по-прежнему остались «трубками», но меньшего по сравнению с исходным образцом диаметра. Микропоры увеличились в размерах в несколько раз, их плотность существенно снизилась. Это позволяет диагностировать линейные дефекты в исходных образцах магматического кварца («трубки») как сетку декорированных примесями дислокаций.

В отожженном гидротермальном кварце микропоры декорируют линейные и плоские дефекты, образовавшиеся после отжига (см. фото 16, в). В этих образцах наблюдалось большое количество ограниченных пор размером 0,05—0,1 мкм, объединенных дислокациями в цепочки.

В ряде образцов после отжига возникли протяженные дефекты (см. фото 16, г). В магматическом кварце они имеют полосчатый контраст. Аналогичные дефекты, наблюдаемые А. Мак Лареном [McLaren e. a., 1967] в экспериментально деформированном при 500°C природном кварце, были интерпретированы как тонкие прослойки бразильских двойников деформации.

С помощью ЭПР в монокристалльных сколах исходного и термообработанного кварца из редкометалльных пегматитов были изучены относительные концентрации некоторых примесных центров. Наблюдались системы линий алюминиевого AlO_4^{4-} , германиевого $Ge^{3+}(c)$ [Maskey, 1963] и титанового Ti^{3+} [Rinneberg, Weil, 1972] центров, которые представляют собой ассоциации Al^{3+} , Ge^{3+} и Ti^{3+} , замещающих Si^{4+} , с ионами-компенсаторами. Спектры ЭПР этих центров, измеренные с помощью амплитуды одной (характеристической) линии при комнатной температуре ($Ge^{3+}(c)$ и $Ti^{3+}(Me)$) или при температуре жидкого азота (AlO_4^{4-}) при ориентации образца $H_0 || [0001]$, приведены в табл. 1.

Как следует из приведенных в ней данных, относительные интенсивности и, следовательно, отношения концентраций примесных центров в процессе термообработки значительно изменяются.

§ 2. МЕХАНИЗМ МИГРАЦИИ И СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСЕЙ

Экспериментальные данные показывают, что кварц изученных генетических типов содержит примеси, образующие структурные неоднородности с разной степенью сегрегации примесных атомов; от точечных дефектов и кластеров до более крупных выделений, таких как микропоры и пузырьки диаметром в несколько микрон. Их распределение в решетке, размеры, форма и кристаллография зависят от присутствия других структурных дефектов (дислокаций, межзерновых и двойниковых границ), что указывает на роль этих дефектов как стоков примесных атомов. При отсутствии сто-

ков примеси выделяются в базисной плоскости (0001) в виде микроскопических сегрегатов линзо- или дископодобной формы (см. Приложение, фиг. 12, а). В данном случае роль диффузионных путей выполняют структурные каналы в кварце с диаметром около 2 Å. Эти каналы, ориентированные параллельно осям \bar{a} и \bar{c} и под углом 59° к оси \bar{c} , обеспечивают максимальную концентрацию таких «структурных стоков» в базисной плоскости (0001), вследствие чего происходит выделение примесей по этим плоскостям.

Магматический кварц имеет высокую плотность дислокаций ($n \approx 2-3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$), образующих сетку, расположенную главным образом в плоскости (0001). Аналогичная дислокационная структура возникает в кварце, экспериментально деформированном при 700°C и 20 кбар, в результате скольжения с действующей системой $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (0001) [McLaren e. a., 1967]. Эти данные подтверждают определенную другими методами температуру образования магматического кварца — около 700°C. Дислокации в магматическом кварце декорированы примесями, они сопряжены (особенно в узлах пересечения) с крупными микропорами. Области кристалла, свободные от дислокаций, содержат ее сегрегаты меньших размеров с двухдужковым контрастом (см. Приложение, фото 14). Приведенные факты свидетельствуют о важной роли дислокаций как стоков примесных атомов. Благодаря их присутствию в кристалле при определенных условиях (медленная кристаллизация или посткристаллизационное охлаждение, пересечения нескольких дислокаций) могут возникать большие поры с газовой жидкостью. Явления, наблюдаемые при облучении электронами в микроскопе (см. гл. IV), указывают на то, что имеет место обмен веществом между такими пузырьками и примесями, растворенными в кристаллической матрице (см. Приложение, фото 19). Экспериментальные данные по термообработке подтверждают важную роль структурных дефектов (дислокаций, зерновых границ) как путей диффузии примесей. Сравнение микроструктурных особенностей образцов, закаленных и медленно охлажденных после 100-часового прогрева при 500°C, показывает, что длительный прогрев приводит к гомогенизации примесей в решетке кристалла, тогда как в процессе медленного охлаждения они диффундируют вдоль линейных и плоских дефектов решетки, образуя микропоры и пузырьки.

Ассоциативно-диссоциативные процессы в термообработанном кварце проявляются также на уровне наблюдаемых по спектру ЭПР локальных дефектов. Так, заметное возрастание концентрации дырочных центров AlO_4^{4-} (см. табл. 1) в термообработанном и закаленном кварце может быть связано с диффузией в регулярную решетку замещающего алюминия, сконцентрированного до термообработки в рассмотренных выше когерентных выделениях. Как видно из таблицы, интенсивность ассоциированного германиевого центра Ge^{3+} (с) (Ge^{3+} в позиции Si^{4+} вблизи междузель-

ного щелочного катиона, являющегося компенсатором заряда [Maskey, 1963]) уменьшается с термообработкой, что связано с его термической диссоциацией.

При медленном охлаждении (отжиге) кварца примесные атомы вновь образуют сегрегаты. Их диффузия при этом происходит вдоль дислокаций и других структурных дефектов (см. Приложение, фото 16). С этими наблюдениями согласуются данные ЭПР, показывающие, что концентрация парамагнитных центров AlO_4^{4-} в этих образцах возрастает менее значительно, чем в закаленных. С той же тенденцией к ассоциированию связано более медленное уменьшение концентрации Ge^{3+} (с) - центров, а также появление в спектре ЭПР ранее не наблюдавшегося сложного германиевого центра $GeHLi_2$ [Wheil, 1971].

Исследование показывает, что происходит активное взаимодействие между примесями, входящими в кристаллическую решетку минерала изоморфно или в виде атомов внедрения (точечные дефекты), и дефектами, соответствующими разным степеням сегрегации примесных атомов; от кластеров до пор с газовой жидкостью. В частности, последние размерами до 3—4 мкм являются выделениями примесей в процессе посткристаллизационного остывания минерала. Пути миграции примесей при их сегрегировании являются другие структурные дефекты: дислокации, двойниковые и межзеренные границы. Характер примесных дефектов, их распределение в решетке исходных образцов и взаимодействие друг с другом определяются генезисом кварца, поэтому могут служить его типоморфными признаками. Их информативность относительно условий образования минерала и породы имеет первичный характер, в то время как газовой жидкостью включения, широко используемые для восстановления параметров минералообразования, представляют собой источник косвенной или вторичной информации.

Картина поведения примесей в силикатных минералах (в том числе и кварце) остается неполной без рассмотрения структурного положения и особенностей диффузии воды в их кристаллической решетке. Этим вопросам посвящена следующая глава.

Глава IV

ВОДА В ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ СИЛИКАТАХ

Роль воды в геологических процессах полностью раскрыта У. Файфом и др. [1981]: «Вода — это главный флюид-небольшой плотности, главный растворитель, главный агент химической транспортировки вещества, главный катализатор реакций силикатов и главный катализатор деформации горных пород в земной

коре. Понятно поэтому, что знание условий и механизмов связывания воды в минеральном веществе и ее высвобождения приобретает особо важное значение».

§ 1. ИЗВЕСТНЫЕ ДАННЫЕ О СОСТОЯНИИ ВОДЫ В МИНЕРАЛАХ

Вопрос о формах вхождения молекулярной воды и ее радикалов H^+ , OH^- в структуру минералов, в том числе кварца, изучался методами колебательной спектроскопии (ИКС, ЯМР, ЭПР) [Физические исследования кварца, 1975], а также масс-спектрометрии [Черемисин, Боганов, 1977; Данчевская и др., 1976]. Наиболее определенные представления существуют относительно позиции в решетке природного кварца протона, который, как правило, занимает положение вблизи Al^{3+} , Fe^{3+} или другого трехвалентного катиона, компенсируя недостаток положительного заряда, возникающего при типичном для кварца и других силикатов замещении $Me^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ [Kats, 1962; Ayensu, Ashbee, 1977]. Установлены две возможности вхождения воды в кварц: 1) в виде «неструктурной» молекулярной H_2O , слабосвязанной или полностью не связанной с ионами решетки. Она входит в состав газовой-жидких включений и образует пленки воды, адсорбированной на поверхности зерен и трещин; 2) в виде «структурной» примеси, имеющей сильные связи в решетке кварца.

Вопросы, касающиеся формы ее вхождения в структуру (в качестве молекул H_2O или гидроксильных групп OH^-), а также локализации в кристаллической решетке или природы OH^- -связей, важны для понимания механизма влияния воды на деформационные свойства пород и кинетику фазовых превращений в силикатах. Поэтому были проведены специальные исследования структурного положения гидроксильной группы OH^- , фиксируемой в ИК-спектрах [Kekulawala e. a., 1978; Kats e. a., 1962; Ayensu, Ashbee, 1977]. Детальная съемка спектров при низкой температуре показала, что существуют три типа спектров поглощения в зависимости от положения OH^- -группы: 1) в составе молекулярной воды — спектр содержит полосы льда вблизи 320 см^{-1} при низкой температуре, 2) в строго фиксированных структурных позициях, обычно связанных с примесными ионами Al или щелочных металлов, 3) в «аморфном окружении» (иначе называемом — гелеобразном [Langer, Flörke, 1974]) — спектр содержит широкие, около нескольких десятых долей миллиметра, полосы поглощения вблизи 340 см^{-1} , которые не суживаются и не смещаются в сторону полосы льда при низкой температуре; они аналогичны OH^- -полосам поглощения в опале и силикатном стекле.

Экспериментальные данные показывают, что в образцах природного и синтетического кварца, деформируемых при минимальных напряжениях, содержится наибольшая концентрация OH^- -

групп третьего типа; в образцах, максимально устойчивых к деформации, они отсутствуют [Kekulawal a e. a., 1978]. Таким образом, снижение деформационной устойчивости природного и синтетического кварца обусловлено водой (гидроксилом) в «аморфном окружении». Однако это понятие и тем более механизм деформационного разупрочнения, как и другие зависящие от воды свойства минералов и пород, остаются неопределенными до тех пор, пока не установлены точно форма вхождения и структурная позиция воды, отвечающие данному примесному центру.

Относительно пространственного расположения молекул воды в решетке кварца имеются определенные представления. Водные молекулы удобно вписываются в структуру силикатов, так как угол $H-O-H$ связей, равный 109° , близок к тетраэдрическому углу $O-Si-O$ ($103-106^\circ$). Существует модель [Ayensu, Ashbee, 1977], показывающая, как в промежутке между двумя разорванными и сдвинутыми связями силикатных тетраэдров могут легко встраиваться два водных «тетраэдра», образуя угол $155,5^\circ$ при слабой водородной связи $H-O-H \cdots H-O-H$. Однако, по свидетельству тех же авторов, природа OH -связей остается далеко не ясной. Как показывает анализ известных экспериментальных данных, этот вопрос не может быть решен с помощью вышеперечисленных методов. Поэтому к его решению был найден подход с других позиций — на основании анализа явления аморфизации силикатных минералов под электронным пучком.

§ 2. АМОРФИЗАЦИЯ КВАРЦА ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Аморфизация тонкой кристаллической пластинки под действием облучения электронным пучком в процессе исследования образцов в микроскопе экспериментально наблюдалась и хорошо известна для кварца [McLaren, Phakey, 1965, 1966; Малов, Сонюшкин, 1975]. Это явление наблюдалось нами также и в других силикатных минералах: гранате и плагиоклазе (лабрадоре и битовните). Однако наиболее быстро преобразование кристаллической структуры в аморфное состояние происходит в кварце. Его особенности в зависимости от условий образования и режима термообработки были изучены в рамках решения задачи о структурном состоянии и миграции примесей в природном кварце.

В процессе электронно-микроскопического исследования образцов наблюдалась их аморфизация. Использование разных ускоряющих напряжений (60, 90 и 1000 кВ) позволило установить, что существует слабая обратная зависимость скорости аморфизации от величины напряжения. Но главным образом скорость аморфизации определяется генезисом кварца. Наиболее быстро переходит в аморфное состояние гидротермальный кварц — за 2—3 мин; далее следует кварц из пегматитов — за 4—6 мин. Магматический кварц аморфизуется только в месте непосредственного

падения сфокусированного пучка электронов через 10—15 мин облучения (см. Приложение, фото 17).

Процесс перехода кристаллической структуры в неупорядоченное состояние развивается неравномерно в объеме пластинок кварца гидротермального и из пегматитов. Сначала возникают центры аморфизации, совпадающие с примесными неоднородностями: выделениями с контрастом в виде черных точек или двухдужковым в гидротермальном кварце (см. Приложение, фото 12, *a*) и когерентными выделениями в кварце из пегматитов (см. Приложение, фото 13, *a*). Далее этот процесс распространяется на прилегающие к примесным дефектам участки, в результате чего тонкая кристаллическая пластинка в поле наблюдения под электронным пучком переходит полностью в аморфное состояние. Это иллюстрируют снимки, полученные через короткий интервал экспозиции под электронным пучком (см. Приложение, фото 18, *a*, *b*). На приведенных здесь микрофотографиях гидротермального кварца, полученных через 1 и 2 мин наблюдения, видно, что аморфные микроучастки (контраст в виде белых пятнышек; см. фото 18, *a*) совпадают с примесными дефектами; через 1 мин облучения электронами (см. фото 18, *b*) их размер существенно увеличивается. Аналогичный характер развития процесса аморфизации наблюдался и в кварце других генетических типов, изученных А. Мак Лареном и П. Фэки [McLaren, Phakey, 1965].

Наблюдение структурных превращений при электронном облучении показывает, что разупорядочение кристаллической решетки (аморфизация) совпадает с резким увеличением объема пор, находящихся в пределах аморфизирующегося участка кристалла, или даже с возникновением новых микропор. Динамику этих процессов иллюстрируют микрофотографии гидротермального кварца (см. Приложение, фото 18, *в*, *г*; 19, *a*, *b*). Ограниченная пора размером 3—4 мкм с газово-жидким содержимым (см. фото 19, *a*) находится в центре области кристалла с большой концентрацией микровыделений с характерным контрастом в виде черных точек; она сопряжена с дислокациями, оканчивающимися на поверхности поры. Через 4 мин наблюдения под электронным пучком объем поры увеличивается в несколько раз, а прилегающая к ней кристаллическая матрица аморфизуется (см. Приложение, фото 19, *b*). Характер структурных превращений в гидротермальном кварце, нагреваемом *in situ*, т. е. в колонне электронного микроскопа, отличается от исходного (нетермообработанного) образца непосредственным образованием при облучении новых дефектов (см. фото 19, *в*, *г*). Они имеют контраст, присущий микропорам линзообразной формы. Такое изменение дефектной структуры кристаллического кварца, сопровождающее его аморфизацию, во многих чертах подобно микроструктурным изменениям, происходящим при отжиге природного кварца. Последние состоят в выделении структурно связанной воды и образовании микропор, чем обусловлено хорошо известное явление помутнения прозрачных образцов после отжига [McLaren, Phakey, 1966; Цинобер, Хаджи, 1973; Jones, 1978].

Аморфизация кварца после термообработки имеет следующие особенности: 1) образцы наиболее быстро аморфизирующегося гидротермального кварца, закаленного после прогрева при 500°C в течение 100 ч (см. Приложение, фото 15), практически не аморфизируются; 2) процесс аморфизации в отожженных, т. е. медленно охлажденных образцах, происходит с меньшей скоростью, чем в исходных. Для дальнейшего важно отметить, что с изменением характера структурного разупорядочения кварца разного генезиса и разного режима термообработки определенным образом коррелирует концентрация AlO_4^{4-} -примесных центров, фиксируемых в спектрах ЭПР. Эта корреляция состоит в том, что концентрация парамагнитных центров находится в обратной зависимости от времени полной аморфизации образца (см. табл. 1). С помощью ЭПР также установлено, что концентрация AlO_4^{4-} -центров в магматическом кварце в 20 раз выше, чем в гидротермальном, тогда как его аморфизация происходит примерно на порядок медленнее.

§ 3. МОДЕЛЬ СТРУКТУРНОЙ ВОДЫ

Экспериментальные данные, приведенные в предыдущем параграфе, свидетельствуют о непосредственной зависимости явления аморфизации от содержания и состояния воды в решетке кварца и предоставляют информацию, необходимую для построения модели структурно связанной воды. Эта модель должна объяснять следующие установленные факты: 1) совпадение центров аморфизации с примесными неоднородностями, имеющими повышенное по сравнению с матрицей содержание Al^{3+} (наши данные) или Fe^{3+} [McLaren, Phakey, 1965]; 2) одновременное увеличение объема порс газовой-жидким содержимым и аморфизация прилегающей к ним матрицы; 3) значительно меньшую скорость аморфизации магматического кварца по сравнению с гидротермальным (в то время как концентрация AlO_4^{4-} -примесных центров по данным ЭПР в магматическом кварце в 20 раз выше); 4) отсутствие аморфизации в гидротермальном закаленном кварце, не содержащем примесных неоднородностей.

В основе предлагаемой модели лежат: а) представление водной молекулы в виде диполя $H^+ - O^-$ [Файф и др., 1981] и б) ее положение в структуре кварца между двумя «дефектными» тетраэдрами — $[Al^{3+}O_4]^{5-}$ и $[SiO_3]^{2-}$, которые по сравнению с идеальной структурой имеют соответственно недостаток одного положительного и одного отрицательного зарядов (рис. 3, а). Подобные ассоциаты образуются при кристаллизации кварца, поскольку водный диполь, находясь в растворе, может присоединять противоположно заряженные ионные комплексы [Файф и др., 1981]. Структурная вода, связанная таким образом, содержится преимущественно в примесных неоднородностях, характеризующихся повышенной концентрацией Al^{3+} (Fe^{3+} или других трехвалентных катионов).

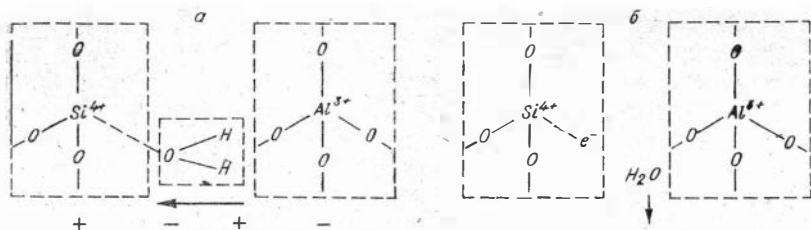


Рис. 3. Модель структурной воды в решетке кварца и процесс аморфизации при облучении электронами.

a — дипольная молекула воды, связывающая два «дефектных» тетраэдра: $[\text{Si}^{4+}\text{O}_3]$ (положительно заряженный) и $[\text{Al}^{3+}\text{O}_4]$ (отрицательно заряженный); состояние перед облучением электронным пучком; *b* — разрыв связей между тетраэдрами в результате захвата электронов донорно-акцепторной связью $\text{Si}-\text{O}$ и освобождения молекулы воды; состояние после электронного облучения.

Как уже отмечалось, благодаря близости угла $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ к углу в силикатном тетраэдре молекула воды легко встраивается в кристаллическую решетку кварца [Ayensu, Ashbee, 1977]. Ее непрерывность в этих локальных микрообластях с нескомпенсированным зарядом обеспечивается дипольными связями в молекуле воды и слабыми связями противоположно заряженных «дефектных» тетраэдров с полюсами водного диполя.

Такие дефекты имеют донорно-акцепторные $\text{Si}-\text{O}$ связи, благодаря которым они захватывают неупруго рассеянные электроны во время облучения в микроскопе (см. рис. 3, б). Их относительное количество, следовательно, скорость аморфизации должны находиться в обратной зависимости от ускоряющего напряжения, что и имеет место при экспериментальном наблюдении процесса аморфизации. На возможность такого захвата указывает факт увеличения концентрации парамагнитных E^1 -центров (электрон, захваченный кислородной вакансией) при электронном облучении [Silsbee, 1961; Weeks, 1963].

В результате захвата электронов молекулы воды, связанные между двумя «дефектными тетраэдрами», освобождаются и диффундируют вдоль стоков (дислокаций, границ и т. д.) к микропорам; новые выделения воды образуются в узлах пересечения стоков. Одновременно с этим в неоднородностях с повышенным содержанием примесей, главным образом трехвалентных катионов металлов, замещающих кремний в тетраэдрических позициях, происходит разрыв связей, т. е. аморфизация структуры.

Судя по имеющимся экспериментальным данным (съемка в рентгеновском спектре Al и Na; см. Приложение, фото 13, б), в состав примесных дефектов входят также катионы щелочных металлов (в данном случае Na^+ , другие не обнаружены), традиционно являющихся ионами-компенсаторами вблизи дефектных тетраэдров (Me^{3+}O_4). Однако, как показывают те же микрофотографии, их концентрация существенно ниже, чем концентрация Al^{3+} . Кристаллическая матрица водосодержащих кварцев (гидротермального, из пегматитов) также содержит определенное ко-

личество дефектных структурных элементов $[\text{SiO}_3\text{—OH—H—AlO}_4]$ (см. рис. 3), но их концентрация здесь существенно ниже, чем внутри примесных неоднородностей.

Вероятно, и для других алюмосиликатных минералов с каркасной структурой (например, плагиоклазов) справедливо такое представление структурной воды, объединяющей два «дефектных» тетраэдра, особенно это должно иметь место в случае их кристаллизации из водной среды. Однако в отличие от кварца вода, связанная здесь между неполными $[\text{SiO}_3]$ - и $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдрами, будет входить в их решетку равномерно. Причем наибольшая концентрация структурно связанной воды должна наблюдаться в плагиоклазах основного состава, состоящих из алюмокремнекислородных тетраэдров.

Неравномерное содержание связанной таким образом воды в объемах примесных неоднородностей и остальной матрицы кварца объясняет их разную скорость аморфизации. В результате прогрева образцов происходит гомогенизация примесных дефектов вследствие диффузии из них Al^{3+} , щелочных катионов, воды в матрицу, чему соответствует фиксируемое в спектрах ЭПР увеличение концентрации парамагнитных AlO_4^{4-} -центров, максимальное в закаленных образцах. С этим процессом коррелирует увеличение времени аморфизации термообработанных образцов. В закаленном гидротермальном, а также и магматическом кварце, практически не содержащем примесных неоднородностей с размерами, большими, чем доли микрона, скорость аморфизации ничтожно мала. Образцы отожженного гидротермального кварца, в матрице которого вновь сформировались примесные неоднородности, но часть структурно связанной воды выделилась в микропоры, аморфизуются со скоростью, промежуточной между исходными (нетермообработанными) и закаленными кристаллами.

Таким образом, модель структурной воды, входящей главным образом в состав примесных неоднородностей — в кварце и равномерно в объем кристаллической решетки — в других силикатах, объясняет вышеописанные особенности их аморфизации при облучении электронами. Такое представление воды в структуре силикатных минералов с примесями (кварц) или состоящих из алюмокремнекислородных тетраэдров (плагиоклаз) объясняет также другие известные экспериментальные данные по зависимости содержания воды и скорости фазовых превращений от характера и распределения примесей в кварце.

Так, например, установлено [Chakraborty, Lehmann, 1976], что в кристаллах природного кварца с зонами роста, имеющими повышенную концентрацию примесей, которые могут быть определены равенством $C_{\text{H}^+} + C_{\text{Li}^+} + C_{\text{K}^+} = C_{\text{Al}^{3+}}$, где C — концентрация, имеет место четкая корреляция между концентрацией OH-групп и зонами роста. И. И. Черемисин и А. Г. Боганов [1977] наблюдали, что в результате отжига при температуре $1300\text{—}1600^\circ\text{C}$ в вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст. α -кварц с высоким содержанием ($>0,1$ ат. %) только щелочных катионов пере-

ходит в α -кристобалит, тогда как образцы, в которых концентрация примеси алюминия либо превосходит их суммарную концентрацию, либо имела примерное равенство $Al \approx \Sigma [Li, Na, K]$, в этих же условиях превращались в стекло.

§ 4. СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДЫ И СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

Согласно предложенной модели, воду, связанную в кристаллической решетке силикатов, следует рассматривать как примесь, сингенетичную с примесными атомами в тетраэдрических позициях: Al^{3+} , Fe^{3+} и др. Дипольные молекулы воды $H^+—OH^-$ связываются в среде кристаллизации с комплексными группировками $[SiO_3]^+$, $[Me^{3+}O_4]^-$ и сегрегируют вследствие более низкой, чем у активных радикалов SiO_2 , подвижности в минералообразующей среде [Белов, 1981]. После этого они встраиваются в структуру силиката в виде примесных неоднородностей, масштаб которых изменяется от дефекта $[SiO_3—OH—H—AlO_4]$ до сегрегатов размерами в несколько десятых долей микрона.

Гидроксильная группа OH^- , принадлежащая воде в таких структурно-нарушенных микрообъемах, должна давать в ИК-спектрах поглощения широкий пик. На этом основании представляется логичным интерпретировать широкие полосы поглощения вблизи 340 см^{-1} как принадлежащие структурной воде, объединяющей «дефектные тетраэдры в примесных сегрегатах, концентрация которых в природных и синтетических кварцах, кристаллизующихся из растворов (гидротермальные) или с участием воды (из пегматитов), велика. Такие полосы, как правило, наблюдаются в ИК-спектрах водосодержащих кварцев и приписываются OH^- -группам в «аморфном» или «гелеобразном» окружении [Kekulawala e. a., 1977; Langer, Flörke, 1974]. По-видимому, другое происхождение имеют гидроксильные OH^- -группы, локализующиеся в строго фиксированных структурных позициях, которым в ИК-спектрах соответствуют резкие линии поглощения [Kekulawala e. a., 1977]. Как известно [Наумов и др., 1971; Robie e. a., 1978], константы диссоциации нейтральной молекулы воды на свободные радикалы H^+ и OH^- даже при высоких температурах и давлениях весьма незначительны. Поэтому вода из среды кристаллизации должна захватываться в решетку кристалла главным образом в виде нейтральных молекул, объединяясь с примесными комплексами. Присутствие в структуре строго локализованных групп OH^- , иногда со значительными концентрациями, объясняется, по-видимому, их захватом при росте кварца из щелочной среды. По экспериментальным данным [Мицюк, Горогоцкая, 1980], щелочи действуют как катализаторы при кристаллизации кварца, и их радикалы OH^- могут входить в его структуру при полимеризации кремнекислородных цепочек.

Экспериментальные данные свидетельствуют о тесной взаимосвязи между структурно связанной водой в силикатных минералах и их деформационными свойствами [Griggs, Blacic, 1965; McLaren, Retchford, 1969; Kekulawala e. a., 1977; Кристи, Эрделл, 1979], а также кинетикой фазовых превращений в полевых шпатах [Donnay e. a., 1959; Yund, Tullis, 1980] и клинопироксенах [Carpenter, 1981a, б].

Явление гидrolитического разупрочнения — снижение напряжения деформации и уменьшение температурного предела текучести кварца и соответствующих пород по сравнению с параметрами деформации в «сухих» образцах кварца — впервые наблюдалось Д. Григгсом и Дж. Блэйсиком [Griggs, Blacic, 1965] и было ими объяснено гидролизацией Si—O связей (Si—OH—HO—Si), в результате которой при движении дислокаций облегчается их разрыв. Однако физическая природа этого явления, т. е. механизм «гидролитического ослабления», остается еще во многом непонятной. Внести ясность в эту проблему, очевидно, может ответ на вопрос, какая именно вода является причиной снижения параметров деформации: вода в виде OH^- -групп, находящихся в строго фиксированных структурных позициях, которой соответствуют резкие полосы поглощения в ИК-спектрах, или вода, входящая в структуру согласно принятой здесь модели? Эксперименты, проведенные К. Кекулавалой с соавторами [Kekulawala e. a., 1977], однозначно показали, что все легко деформируемые образцы кварца содержали в своих ИК-спектрах широкий пик вблизи 340 см^{-1} , принадлежащий гидроксильной группе OH^- в аморфном, т. е. разупорядоченном, состоянии. Спектры «прочных» образцов такого пика не имели. Этот факт, учитывая выказанное выше предположение о том, что широкий пик обусловлен водой в примесных сегрегатах, указывает на то, что причиной «гидролитического разупорядочения» является, по всей видимости, вода, входящая в структуру согласно предложенной модели. В пользу этого свидетельствуют также экспериментальные данные Д. Моррисона-Смита [Morrison-Smith, 1974], показывающие сильную зависимость ориентации систем скольжения в кристаллическом кварце, следовательно, его деформационной устойчивости, от неоднородностей распределения воды в его решетке.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных указывает на то, что снижение механической прочности силикатных минералов и пород определяется водой в примесных неоднородностях. Физической причиной «гидролитического разупорядочения» при этом является наличие слабых связей между полюсами OH^- и H^+ молекулы воды, представляемой в виде диполя $\text{H}^+—\text{OH}^-$, и дефектными тетраэдрами $[\text{SiO}_3]^+$ и $[\text{AlO}_4]^-$. Так как подобные дефектные кластеры и сегрегаты имеют в объеме кристаллов высокую концентрацию, то они существенно уменьшают энергетические барьеры для образования движения и размножения дислокаций, т. е. снижают все параметры деформации.

Аналогичная ситуация возникает в случае влияния воды на

кинетику Al/Si-упорядочения — разупорядочения в полевых шпатах. Присутствие воды, даже в следовых количествах, увеличивает на порядок скорость Al/Si-разупорядочения [McConnel, 1975; Yund, Tullis, 1980]; при этом абсолютная величина скорости разупорядочения зависит от давления пластической деформации. Соответственно этому энергия активации разупорядочения уменьшается от 86 ккал/моль в сухой системе до 56 ккал/моль для альбита при 1 кбар в присутствии воды. Поскольку скорость диффузии ионов Al^{3+} , Si^{4+} , занимающих тетраэдрические позиции в полевых шпатах, существенно ниже, чем других катионов (Ca^{2+} и Na^{+}), то кинетика процесса упорядочения — разупорядочения определяется их миграцией.

Диффузионные эксперименты Дж. Вьярта и Г. Сабатье [Wyart, Sabatier, 1956] показали, что в диапазоне температур от 350 до 700°C движению Si и Al через решетку полевых шпатов предшествует диффузия воды. Таким образом, совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что кинетика структурно-химических превращений, составляющая суть реакций упорядочения — разупорядочения, определяется взаимодействием воды с алюмоокислородными тетраэдрами. Но, по общему мнению исследователей [Yund, Tullis, 1980; Carpenter, 1981b], механизм катализа водой этой реакции неясен. В основе попыток его объяснения лежит факт ослабления связей между алюмосиликатными тетраэдрами вследствие их гидролиза. По модели, предложенной Г. Доннэем [Donnay e. a., 1959], при повышенных температурах (350—700°C) диффундирующие с поверхности H^{+} (протоны) атакуют ионы мостиковых кислородов, которые в процессе упорядочения находятся в напряженном состоянии, и превращают их в группу OH^{-} , принадлежащую только одному тетраэдру. При этом другие тетраэдры становятся неполными, вследствие чего ионы Si^{4+} и Al^{3+} в них будут стремиться обмениваться позициями для образования более стабильной структуры. Сильное положительное поле Si-иона в неполных тетраэдрах будет притягивать группы OH^{-} , диффузия которых с поверхности отстает от протонов H^{+} . В результате формируются другие $[SiO_3OH]$ полные тетраэдры, и вместо одного мостикового кислорода образуются две близкорасположенные OH^{-} -группы. В этих условиях вода будет регенерировать и два тетраэдра опять объединяются друг с другом. Роль воды, таким образом, сводится только к роли катализатора реакции, так как она потом полностью покидает структуру.

Данная модель не соответствует реальному механизму участия воды в реакции упорядочения — разупорядочения по двум причинам: 1) константы диссоциации воды, как упоминалось выше, очень незначительны даже при повышенной температуре, поэтому концентрация в объеме кристаллов, диффундирующих с поверхности свободных радикалов H^{+} и OH^{-} , недостаточна для наблюдаемого увеличения на порядок скорости структурно-химических преобразований; 2) неясен механизм выделения из структуры воды, гидролизующей Si—OH—HO—Si связи.

Полученные нами экспериментальные данные указывают на возможность такого процесса только в результате либо длительного прогрева при высокой температуре, либо облучения электронами. Кроме того, эксперименты по наблюдению кинетики Al—Si упорядочения — разупорядочения в силикатных минералах [Yund, Tullis, 1980; Carpenter, 1981b] указывают, что на скорость этой реакции влияет вода, связанная главным образом в структуре силикатов, но не ионы воды, диффундирующие с поверхности зерен. Этот факт можно рассматривать как один из главных аргументов против соответствия упомянутой модели реальному механизму реакции упорядочения — разупорядочения с участием воды.

С другой стороны, наличие воды в структуре, занимающей позиции между тетраэдрами $[\text{SiO}_3]^+$ и $[\text{Me}^{3+}\text{O}_4]$, объясняет экспериментально наблюдаемое резкое увеличение скорости реакции в водосодержащих силикатах. Оно не может быть объяснено иным способом, учитывая низкую подвижность в структуре тетраэдрических катионов Al и Si, передислокация которых составляет суть процесса упорядочения (или разупорядочения). Благодаря молекулам воды, входящим в структуру таким образом, в решетке силикатов образуется трехмерная подрешетка слабых связей между дипольными молекулами воды и алюмоокислородными тетраэдрами. Она способствует более легкому перебросу связей между соседними алюминиевыми и кислородными тетраэдрами и тем самым снижает энергию активации процесса упорядочения — разупорядочения. Следовательно, в ходе этой реакции происходит не миграция Al и Si через решетку алюмоокислородных тетраэдров, что, вследствие их высокой (86—90 ккал/моль) энергии активации, является очень энергоемким процессом, а перераспределение O—Si—O—Al—O связей между соседними тетраэдрами.

Реальность такого механизма упорядочения, кроме приведенных данных, подтверждают наблюдения Р. Юнда и Дж. Таллиса [Yund, Tullis, 1980]: а) разной скорости упорядочения в разных участках одного и того же образца и б) очень низкой скорости упорядочения в кислых плагиоклазах, имеющих невысокое содержание алюминио-кислородных тетраэдров. Это согласуется с нашими наблюдениями неравномерной концентрации в зернах минералов примесных неоднородностей (зоны роста, флуктуации и т. д.), в состав которых входит структурно связанная вода, обуславливающая скорость и характер упорядочения.

Подводя итог сказанному, сделаем следующие выводы.

1. Аморфизация при электронном облучении является типоморфным признаком силикатов (кварца, полевых шпатов) со структурно связанной водой и показателем водности среды их кристаллизации. При этом скорость аморфизации есть относительная характеристика концентрации структурно связанной воды.

2. Вода, связанная в структуре силикатных минералов согласно предложенной модели, является сингенетичной с типичными

примесями в их структуре: Me^{3+} , замещающими Si^{4+} в тетраэдрической позиции, и одновалентными щелочными ионами-компенсаторами.

3. Данная модель объясняет известные и важные в прикладных аспектах свойства минералов и пород: «гидролитическое» разупрочнение, кинетику фазовых превращений. Это позволяет установить природу реально наблюдаемой зависимости свойств горных пород от их генезиса.

Глава V

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ СУБСОЛИДУСНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ВОПРОСОВ ПЕТРОЛОГИИ

Фазовые и структурные превращения в твердых растворах минералов, определяемые кинетикой и термодинамикой субсолидусного остывания, отражают термическую и тесно с ней связанную геологическую историю пород. Среди методов, используемых для изучения этих процессов, все большее значение приобретает ПЭМ. В настоящей главе будет рассмотрен ряд методических и теоретических вопросов использования дефектов, обусловленных субсолидусными фазовыми превращениями для решения петрографических задач (гл. VI и VII являются примерами приложения разработанного методологического подхода к конкретным исследованиям).

Фазовые превращения изучались в плагиоклазах и пироксенах. Такой выбор обусловлен, во-первых, их принадлежностью к основным порообразующим минералам, во-вторых, разнообразием фазовых выделений (по сравнению с другими минеральными системами) в поле координат температура — состав, что предопределяет их максимальную информативность для восстановления событий термической истории пород.

§ 1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СУБСОЛИДУСНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ МИНЕРАЛОВ

При фазовых превращениях в процессе остывания твердых растворов может изменяться как химический состав, так и симметрия решетки. Явления, которые происходят при изменении химического состава фаз, выделяющихся из раствора, называются распадом твердых растворов. Фазовые преобразования, когда изменяется только кристаллография решетки при постоянном химическом составе, принято называть полиморфными фазовыми превращениями.

Процессы, связанные с распадом твердых растворов, подробно изучены для металлических сплавов [Кристиан, 1978]. В природных минералах — твердых растворах силикатов — аналогичные процессы происходят по тем же физическим законам и, несмотря на более медленную скорость остывания минералов, нежели сплавов (на 4—6 порядков), приводят к сопоставимым по масштабу деталям микроструктуры (их размер при распаде твердых растворов пропорционален \sqrt{Dt} , где D — коэффициент диффузии, t — время остывания). Это объясняется тем, что коэффициенты диффузии катионов, определяющие кинетику фазового распределения при остывании твердых расплавов, в минералах на те же 4—6 порядков ниже, чем в сплавах. Таким образом, теоретические представления о процессах субсолидусных превращений в металлических системах справедливы и в отношении аналогичных явлений в твердых растворах минералов.

Причиной распада твердого раствора при снижении его температуры является необходимость понижения свободной энергии системы. Это происходит путем перехода из однофазного состояния в двухфазное. При этом механизм реакции распада зависит как от термодинамических, так и от кинетических факторов. Характер фазовых превращений, наблюдаемых в большинстве силикатных систем, иллюстрирует рис. 4, а, 5, а. В системе, показанной диаграммой на рис. 4, распад может осуществляться как путем зарождения и роста, так и путем спинодального распада. В системе на рис. 5 распад происходит только по механизму зарождения и роста. Как видно из диаграмм, конкретный механизм распада обусловлен скоростью остывания, исходным составом и конкретной конфигурацией кривых зависимости свободной энергии от состава.

Механизмы распада твердых растворов

В классических работах Дж. Гиббса [Gibbs, 1948] впервые было показано, что нестабильный твердый или жидкий раствор должен распадаться путем образования флуктуаций химического состава, больших по величине и малых по геометрическим размерам. Этот процесс известен под названием зародышеобразования и роста. В физическом смысле он означает гомогенное образование в твердом растворе частиц новой фазы, имеющих достаточный размер, чтобы их рост сопровождался уменьшением свободной энергии системы. Величина критического радиуса зародыша ($r_{кр}$), от которой зависят момент начала распада и его скорость, обратно пропорциональна степени переохлаждения (ΔT). Кривая зависимости скорости зарождения I^* от величины переохлаждения показана на рис. 6.

Выделения, образовавшиеся по механизму гомогенного зарождения, имеют когерентные или полукogerентные межфазовые

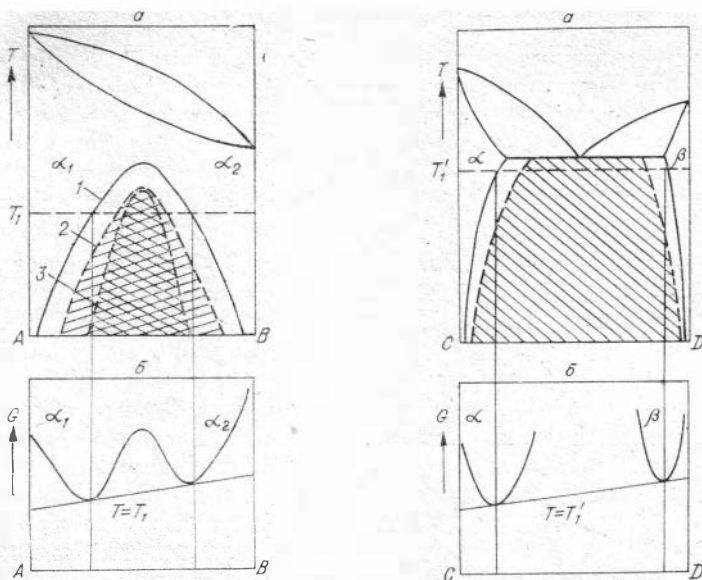


Рис. 4. Фазовые превращения в системах силикатов.

a — фазовая диаграмма системы, крайние члены которой *A* и *B* имеют близкие кристаллические структуры; 1, 2, 3 — кривые равновесного сольвуса, когерентного сольвуса и когерентной спинодали соответственно (вследствие упругих напряжений на межфазных границах раздела когерентный сольвус лежит ниже равновесного сольвуса); *b* — изменение свободной энергии как функции состава при температуре $T = T_1$, показывающее непрерывный ход кривой свободной энергии между α_1 и α_2 , и составы двух фаз в условиях равновесия при $T = T_1$.

Рис. 5. Фазовые превращения в системах силикатов.

a — фазовая диаграмма системы, крайние члены которой *C* и *D* имеют кристаллические структуры (α и β соответственно); когерентный сольвус — штриховая линия; *b* — изменение свободной энергии как функции состава при $T = T_1'$; фазы α и β имеют независимые кривые; показаны составы фаз в условиях равновесия при T_1 .

границы, которые представляют собой высокий энергетический барьер для дальнейшего роста зародыша. Он часто преодолевается путем формирования выступов или ступенек на межфазной границе. Рост выделения перпендикулярно когерентной или полукogerентной границе осуществляется движением выступов вдоль плоскости границы раздела.

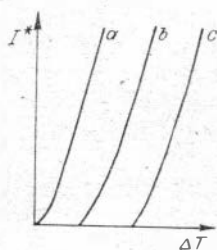


Рис. 6. Качественные кривые изменения скорости зарождения I^* как функции переохлаждения ΔT для гетерогенного зарождения на зерновых границах (*a*), на дислокациях (*b*) и гомогенного зарождения (*c*).

Р. Никольсоном [Nicholson, 1970] установлено, что при упругом несоответствии между матрицей и выделением, большим 2%, образование критических зародышей неравновесной фазы становится энергетически невозможным даже при максимальных переувлажнениях. В данном случае энергетический барьер для выделения новой фазы преодолевается путем ее гетерогенного зарождения на плоских и линейных дефектах кристаллической решетки и межзеренных границах. Сравнительную активность некоторых из этих дефектов как центров зарождения новой фазы иллюстрируют кривые на рис. 6, откуда следует, что зерновые границы являются энергетически более выгодными центрами зарождения, чем линейные дефекты.

Спустя 20 лет после Дж. Гиббса, Дж. Кан [Cahn, 1968], исследуя металлические сплавы, показал, что нестабильный твердый раствор может распадаться путем образования флуктуаций, значительных по протяженности в матрице и малых по величине химического состава. Этот процесс стал известен как спинодальный распад. Флуктуации состава развиваются в матрице, как правило, в виде синусоидальных волн, их пространственное распределение в решетке отражает ее кристаллографию. На месте пиков и впадин этих модуляций в результате образуются дискретные фазы. Межфазовые границы на начальных стадиях спинодального распада имеют диффузный характер, что является принципиальным отличием от фазового разделения по механизмам зародышеобразования, для которых процесс распада начинается с образования резкой границы между матрицей и зародышем критического радиуса или выделением другой фазы на дефекте. Кривая β на диаграмме рис. 4, *a* (когерентная спинодаль) означает верхний температурный предел распада твердого раствора по спинодальному механизму.

Полиморфные фазовые превращения

Существуют различные классификации структурных фазовых преобразований, известных под названием полиморфных фазовых превращений, которые основаны на их кинетических (медленные или быстрые), термодинамических (первого или второго рода) или структурных характеристиках. При исследовании фазовых переходов в минеральных системах методами ПЭМ, позволяющими фиксировать и изучать тонкое строение межфазовых границ раздела в кристаллической матрице, наиболее удобной является схема классификации Дж. Кристиана [1978], в основе которой лежат особенности процессов роста, протекающих при преобразовании исходной структуры в конечную. В этой схеме переходы делятся в первую очередь на гетерогенные и гомогенные. К гетерогенным относятся переходы, при которых рост новой фазы происходит на дискретных зародышах, и на любой промежуточной стадии фазового преобразования можно выделить микроучастки с другой симметрией решетки, отделяющиеся от матрицы

резкой границей. В случае гомогенных переходов (второго и более высоких родов) новая фаза возникает одновременно во всем объеме кристалла, причем межфазовая граница имеет диффузный характер.

Структурные фазовые преобразования, как и в случае распада, вызваны необходимостью уменьшения свободной энергии системы при остывании твердого раствора. В структурной трактовке этой общей термодинамической закономерности М. Бургер [Buerger, 1972] показал, что внутренняя энергия и конфигурационная энтропия низкотемпературных фаз ниже, чем высокотемпературных. Понятие конфигурационной энтропии непосредственно связано с явлением упорядочения—разупорядочения в твердых растворах. Повышение внутренней энергии системы означает увеличение ее конфигурационной энтропии, т. е. повышение симметрии решетки, что происходит путем разупорядочения в твердом растворе. В рассматриваемых силикатных системах плагиоклазов и пироксенов процессы упорядочения — разупорядочения обусловлены упорядоченным распределением Al и Si по тетраэдрическим позициям в каркасной структуре плагиоклазов [Smith, 1974] и катионов Ca, Fe, Mg по структурным позициям M_1 и M_2 , объединяющим цепочки кремнекислородных тетраэдров в структурах пироксенов. Кристаллы, претерпевшие превращения, имеют доменную структуру, которая выявляется методами ПЭМ благодаря наличию антифазных доменных границ (АФГ), возникших в силу трансляционного сдвига кристаллических решеток соседних доменов. В статье С. Амелинка и Дж. Ван Ландьюи [Электронная микроскопия..., 1979] сделан подробный обзор данных по электронно-микроскопическому изучению таких структурных фазовых превращений.

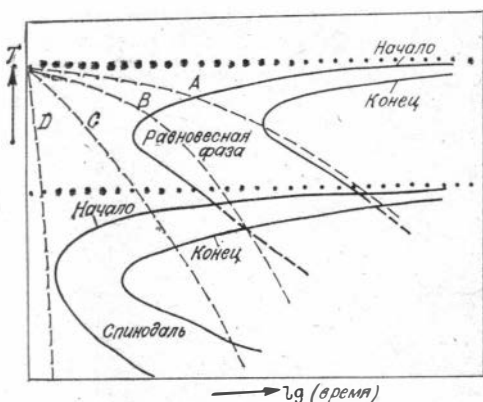
С точки зрения классификационной принадлежности большинство переходов, обусловленных упорядочением — разупорядочением в твердых растворах плагиоклазов и пироксенов, считаются гетерогенными и сопровождаются образованием неподвижных межфазовых границ. Однако в механизме соответствующих реакций остается еще много неясных вопросов. Так, например, неизвестна природа одного из наиболее важных структурных переходов $C2/c \rightarrow P2_1/c$ в клинопироксенах, хотя предполагается, что он принадлежит к гомогенным переходам второго рода.

Кинетика фазовых превращений

Рассматривая кинетику фазовых превращений с точки зрения последовательности событий, происходящих в твердом растворе при его остывании, следует остановиться на двух моментах: 1) скорости фазовых превращений и 2) укрупнении фазовых выделений.

Скорости образования и роста фазовых микровыделений являются термически активируемыми процессами и управляются теми же, что и в случае образования зародышей новых фаз, термо-

Рис. 7. Схематическая ВТП (время — температура — превращение)-диаграмма. Штриховые кривые А, В, С, D соответствуют медленным, промежуточным, быстрым и очень быстрым (в геологическом масштабе) скоростям остывания.



динамическими и кинетическими факторами; изменением свободной энергии системы (ΔG), являющейся движущей силой реакции твердофазных превращений, и коэффициентом диффузии (D). Для наглядного представления информации, которую можно получить о скорости и характере фазовых превращений в твердом растворе, используются ВТП (время — температура — превращение)-диаграммы, на которых представлены кривые начала и конца определенных твердофазных реакций в поле координат температура — время. Схематическая диаграмма на рис. 7 относится к системе, в которой в зависимости от скорости остывания распад может осуществляться как путем гетерогенного зарождения и роста, так и по спинодальному механизму. Кривые А, В, С, D соответствуют разным скоростям остывания. Их пересечения с кривыми фазовых превращений показывают пути субсолидусных превращений в системе. Так, при очень медленном остывании фазовое разделение в минерале произойдет в высокотемпературной области путем гетерогенного зародышеобразования и роста. В минералах из пород, остывавших с большей скоростью (кривая В), произойдет смена механизмов распада: гетерогенного при температуре немного выше солидуса и спинодального при дальнейшем остывании. В минералах быстро остывающих пород (кривая С) распад будет происходить только по спинодальному механизму, и в случае очень высоких скоростей остывания остывший минерал — твердый раствор — может оказаться нераспавшимся, т. е. гомогенным.

Когда твердый раствор перестает быть пересыщенным, процесс фазового разделения прекращается и начинается стадия укрупнения. При этом происходит растворение мелких зародышей и рост за счет диффузии растворенных компонентов более крупных фазовых выделений. Этот процесс обусловлен избытком свободной энергии системы вследствие большой общей поверхности раздела фаз. Уменьшение ее величины является движущей силой процесса укрупнения. Окончательный размер фазовых выделений (λ — ширина ламелей распада и δ — размер доменов упорядочения) фиксируется методами ПЭМ и оптически. Рост фазовых выделений, будучи кинетическим процессом, отражает термиче-

скую историю породы и как источник петрогенетической информации обуславливает интенсивное изучение кинетики укрупнения в системах плагиоклазов [Yund, Davidson, 1978] и пироксенов [Carpenter, 1979, 1981a, б]. В результате этих исследований были получены выражения для λ и δ :

$$\lambda = \lambda_0 + KT^{1/3}, \quad (1)$$

где $K \sim D^{1/3}$, D — коэффициент диффузии,

$$\delta^n - \delta_0^n = nK_0 e^{-Q/RT} \cdot t, \quad (2)$$

где $n = 8-10$, K_0 — константа, Q — энергия активации, T — абсолютная температура, t — время остывания.

Диаграммы фазовых соотношений в системах плагиоклазов и пироксенов

Фазовые диаграммы плагиоклазов и клинопироксенов, представленные на рис. 8, отражают современный уровень знаний о субсолидусных фазовых превращениях в этих системах. Основной объем информации о фазовых превращениях получен рентгеновскими методами; ПЭМ используется в таких исследованиях лишь в течение последних 10—12 лет. Детали описываемых фазовых диаграмм во многом еще являются предметом обсуждения, вследствие чего температурные границы полей стабильности фаз весьма приблизительны. Отсутствуют также четкие представления

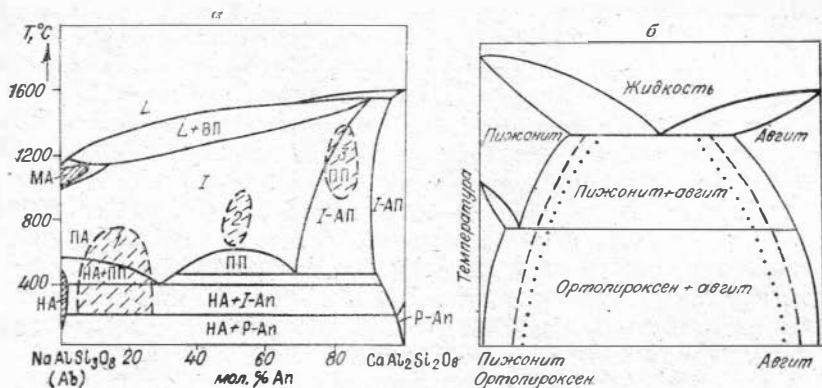


Рис. 8. Диаграммы фазовых соотношений в системах плагиоклазов (а) и пироксенов (б).

а — все линии на диаграмме дискуссионны, за исключением солидуса, ликвидуса и кривой инверсии мональбита в высокий альбит. П: трихом показано приблизительное положение трех областей несмесимости в системе Ab—An, впервые установленных Е. С. Федоровым [Fedogow, 1898] для составов An₂₅, An₅₀ и An₇₅: 1 — перистеритовые структуры; 2 — область распада Боггилда; 3 — область распада Гуттенлохера.

I — твердый раствор высокого плагиоклаза, упорядочивающийся в промежуточный плагиоклаз, ВП — высокий плагиоклаз со структурой С1, ПП — промежуточный плагиоклаз, НА — низкий альбит, ПА — промежуточный альбит, МА — моноклинный альбит, П-Ап, Р-Ап — анортиты соответственно с объектно центрированной и примитивной ячейками.

б — штриховая линия — когерентный сольвус, пунктирная — когерентная спинодаль.

относительно кристаллографической сущности некоторых фазовых выделений в системе $Ab - An$ (особенно плагиоклазов с промежуточной или переходной структурой, определяемых по особенностям рентгеновской или электронной дифракции как e - или f -плагиоклазы). Несмотря на это, наличие таких диаграмм показывает принципиальную возможность получения информации о термической истории пород на основе изучения фазовых неоднородностей в плагиоклазах и пироксенах.

§ 2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ДЕФЕКТОВ СУБСОЛИДУСНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКИХ ВОПРОСОВ

Итак, известные данные о фазовых соотношениях, механизмах и кинетике фазовых превращений в системах твердых растворов плагиоклазов и пироксенов, представленные в виде диаграмм (см. рис. 7, 8), служат основой для получения петрогенетической информации с помощью дефектов субсолидусных фазовых превращений. К наиболее известным, традиционным относятся дефекты распада (пластинки, ламели, модулированные и «твидовые» структуры) и упорядочения (домены, разделенные антифазными границами). Однако, как будет показано ниже, эти два типа дефектов не отражают полностью всех структурно-химических превращений, происходящих в природных кристаллах плагиоклазов и пироксенов на протяжении длительной геологической истории пород. Об этих микроструктурных особенностях методами ПЭМ может быть получена следующая информация: 1) тип дефектов, 2) их структурная характеристика, 3) строение межфазовых границ, 4) тонкое внутреннее строение фазовых выделений, 5) их взаимоотношения с другими дефектами в кристаллической матрице. Такие данные (за исключением структурной характеристики) предоставляет только ПЭМ, в чем и заключается ее преимущество перед методами рентгено- и нейтронографии, дающими общую (интегральную) характеристику структурных изменений в объеме кристалла. Информация о дефектах, полученная с помощью ПЭМ, позволяет выяснить структурно-химическую природу и механизм превращений, зафиксированных на фазовых диаграммах плагиоклазов и пироксенов, суть которых, как, например, в случае промежуточной структуры плагиоклазов, до недавнего времени оставалась непонятной.

Именно в связи с этим перспективным направлением использования ПЭМ в изучении минералов в зарубежной литературе возник термин «электронная петрография». Работы по изучению лунных минералогических образцов, доставленных первыми экспедициями «Аполлона», положили начало исследованиям в этой области [Champness, Lorimer, 1971; Heuer e. a., 1972; Lally e. a., 1975] и стимулировали широкое исследование природных образцов плагиоклазов и пироксена.

Ситуацию, представление о которой складывается в результате анализа работ по изучению дефектов распада и упорядочения методами ПЭМ, можно охарактеризовать как поиск оптимального пути реализации принципиальной возможности получения петрогенетической информации из данных о субсолидусных фазовых превращениях, зафиксированных в дефектах.

Первые исследования микроструктурных особенностей плагиоклазов и пироксенов лунных и земных пород показали, что наиболее характерными дефектами в этих системах являются пластинчатые выделения пижонита (Pig) или авгита (Aug) в твердых растворах пироксенов [Champness, Lorimer, 1973; Lally e. a., 1975; Champness, Lorimer, 1973], а также домены упорядочения в высококальциевых плагиоклазах (анортитах) [Heuer e. a., 1972; Müller, Wenk, 1973; McLaren, Marshall, 1974; Müller e. a., 1972]. Геометрические размеры этих дефектов (λ — ширина ламелей распада, ширина «денудированной», т. е. свободной от микровыделений, зоны, прилегающей к ламели, δ — размер антифазных доменов) зависят от кинетики остывания породы и поэтому могут быть использованы для получения информации о ее термической истории.

Однако (и на это обращается внимание в большинстве работ) величины λ и δ существенно зависят также от механизма образования дефектов, который, в свою очередь, определяется относительной ролью термодинамических, кинетических и структурных факторов. Основной вопрос при этом — характер взаимодействия между процессами распада и упорядочения в твердых растворах силикатов. В плагиоклазах и пироксенах эти явления во многом пока еще остаются неясными, что затрудняет использование геометрических параметров дефектов фазовых превращений для получения петрогенетической информации. По-видимому, в настоящее время оптимальный подход к таким исследованиям должен заключаться в изучении механизма фазовых превращений, природы фазовых выделений и полей их устойчивости на основе экспериментальных данных о микроструктурных особенностях минералов и физико-химических параметрах модельных экспериментов.

Этот путь реализован в работах Е. Венка по исследованию плагиоклазов из метаморфических пород [Wenk e. a., 1975; Wenk, 1979a, б; Wenk e. a., 1980; Wenk, Nakajima, 1980]. Минералогическая задача этих исследований заключалась в выяснении природы тонких сростаний минералов полевых шпатов, максимальное содержание анортита в которых служит показателем степени метаморфизма. Изучение в оптическом микроскопе [Wenk, 1979a] показало, что тонкозернистый плагиоклаз в амфиболитах представляет собой смесь чистых альбита и анортита, кристаллически более или менее непрерывную, но с мелкими субзернами и очень

сложной текстурой. Однако петрографический микроскоп не позволяет получить информацию о происхождении таких сростаний. При этом возникает вопрос, является ли фаза с составом анортита действительно клиноцоизитом, обычным акцессорным минералом во всех амфиболитах такого типа? Конечная идентификация этих фаз не может основываться на данных микронзондового анализа, так как химический состав обоих минералов одинаков. Эта задача была решена на основе и параллельно с детальными исследованиями современными методами ПЭМ природы дефектов в плагиоклазах с промежуточной структурой (лабрадориты, битовниты) путем выяснения механизма структурно-химических превращений, обуславливающих эти дефекты.

Было показано, что в соответствии с моделью М. Корекавы [Korekawa e. a., 1978] структура промежуточных, так называемых *e*-плагиоклазов, образована периодическими антифазными границами (АФГ) в их решетке, которые обусловлены кооперативным процессом разделения и упорядочения катионов Ca, Na — Al, Si во всем объеме кристаллов. Периодические АФГ являются энергетически выгодными стоками для диффузии катионов Al—Si и Ca—Na. Посредством их перемещений при больших переохлаждениях относительно критической температуры упорядочения осуществляется процесс фазового разделения в областях распада Боггилда и Гуттенлохера. В результате этих исследований получены следующие результаты.

1. Выяснена кристаллографическая и кристаллохимическая природа промежуточной структуры плагиоклазов.

2. Показано, что альбит и анортит образуются при распаде промежуточного плагиоклаза механизмом рекомбинации периодических АФГ. Следовательно, анортит является продуктом распада промежуточного плагиоклаза, но не реликтом более ранней стадии глубокого метаморфизма. Этот факт означает стабильность анортита совместно с альбитом на начальных стадиях преобразования пород и вносит коррективы в фазовую диаграмму системы плагиоклазов.

3. На уровне микроструктурных признаков установлены показатели степени метаморфизма. Для плагиоклаза состава лабрадорита (An_{65}) они заключаются в том, что размер периода сверхструктуры уменьшается от 70 Å в высокометаморфизованном амфиболите ($\sim 850^\circ\text{C}$) до 25 Å в средних амфиболитовых фациях ($\sim 600^\circ\text{C}$), а ориентация АФГ (направление вектора между рефлексом *a* и сателлитом *e*) изменяется при этом от $[01\bar{1}]$ до $[10\bar{3}]$.

4. Исследования микроструктуры плагиоклазов разного генезиса комплексом электронно-микроскопических, рентгенографических и нейтронографических методов, а также модельные эксперименты по отжигу кристаллов [Wenk e. a., 1980] позволили определить типоморфный признак на уровне дефектов структурно-химических превращений в промежуточных плагиоклазах. Он заключается в том, что криволинейные АФГ, разделяющие

домены, образованные по механизму гетерогенного зарождения и роста, являются показателями быстрого охлаждения от температуры 1100—1200°C (эффузивные породы). Периодические АФГ свидетельствуют о продолжительном процессе одновременного упорядочения и разделения катионов в структуре промежуточных плагиоклазов, который может иметь место только при значительном переохлаждении относительно критической температуры упорядочения (900—950°C для Al_{62-66}). Поэтому такие дефекты являются признаком метаморфических, рекристаллизованных при 500—800°C, а также плутонических пород.

Эти исследования — пример комплексного решения петрографических задач на основе изучения механизма фазовых переходов в твердых растворах силикатов и уточнения фазовых соотношений на диаграмме соответствующей системы. Иной подход к получению петрографической информации, основанный на использовании данных ПЭМ о доменной структуре, обусловленной упорядочением в природных омфацитах разного генезиса, реализован в работах М. Карпентера [Carpenter, 1978, 1979, 1981а, б]. Несмотря на ряд вопросов, поставленных самим автором, относительно влияния механизма образования доменов упорядочения на конечный размер этих дефектов и роли в процессе их укрупнения явлений распада и упорядочения в омфацитах [Carpenter, 1978, 1979], в этих исследованиях преобладает «кинетический» подход к получению информации о термической истории изучаемых (в основном метаморфических) пород. Он основан на использовании выражения (2), описывающего кинетику укрупнения доменов, с помощью которого построены кривые ВТП для природных омфацитов. Объективность полученной таким образом петрогенетической информации остается в силу вышерассмотренных причин сомнительной.

Другим примером аналогичного подхода к решению вопросов термической истории пород являются работы П. Робинсона [Robinson e. a., 1977; Jaffe e. a., 1975] по исследованию структур распада в клинопироксенах из габбро Бушвельдского массива, в которых доказывается возможность использования в качестве геотермометра ориентации межфазовых границ при выделении пижонита из матрицы моноклинного авгита. Данная идея основана на действительно имеющей место зависимости угла $\Delta\beta$ (отклонения межфазовой границы (001) ламелей пижонита от плоскости (001) матрицы авгита) от температуры остывания твердого раствора. Согласно этой модели (ориентационных соотношений), измеряемая величина $\Delta\beta$ определяется наилучшим совпадением плоскостей (001) матрицы и выделения в соответствии с теорией оптимальных фазовых границ [Bollmann, 1970], а также совместным действием дефектов упаковки (ДУ) по (100), наблюдаемых в ламелях пижонита. Последние, по мнению авторов, возникают в пластинчатых выделениях вследствие релаксации напряжений, возникающих на межфазовых границах в силу разной зависимости параметров пижонита и авгита от температуры в процессе остывания минерала.

Однако К. Нобугаи и Н. Моримото [Nobugai, Morimoto, 1979], изучившие аналогичную систему (Pig-ламели в Aug-матрице клинопироксена из феррогаббро Скергаардской интрузии), показали, что направление вращения решетки благодаря ДУ по (100) противоположно установленному, а его величина очень мала. Авторы не согласны с моделью П. Робинсона и считают, что изменение ориентации '001' ламелей пижонита обусловлено другими причинами. С помощью высокоразрешающей электронной микроскопии установлено, что ДУ в ламелях часто объединяются с АФГ с результирующим вектором смещения $R = 1/2(a + b) + 5/6c$, где a , b , c — параметры решетки. При этом межфазовая граница Aug — Pig имеет волнистую форму и выступы в матрицу совпадают с ДУ.

Сопоставление результатов этих двух работ показывает, что ориентационные модели не учитывают механизм образования разных генераций ламелей пижонита в матрице клинопироксена из медленно остывавших пород. Необходимую для его выяснения информацию дает изучение тонкого строения межфазовых границ и внутреннего строения фазовых выделений. Кроме этого, относительно модели ориентационных соотношений могут быть сделаны следующие критические замечания: 1) состав выделяющейся фазы, предполагаемый соответствующим пижониту и постоянным в процессе роста ламелей, может, по-видимому, отличаться от такового и меняться в процессе фазового разделения; 2) существует неопределенность в вопросе влияния давления на переход $C2/c \rightarrow P2_1/c$, соответствующий скачку параметров элементарной ячейки. Экспериментальные данные здесь отсутствуют. В то же время на основании кристаллохимических данных следует ожидать, что увеличение давления будет повышать температуру перехода $P2_1/c \rightarrow C2/c$. Оценить количественно величину такого эффекта не представляется возможным. Эти трудно учитываемые факторы должны влиять на механизм выделения '001' ламелей.

Вследствие названных причин предложенный геотермометр не может претендовать на адекватное отражение термической истории пород. Это подтверждается фактами расхождения температурных оценок начала распада твердых растворов Aug — Pig для клинопироксенов Скергаардской интрузии: согласно геотермометру Б. Вуда и С. Банно [Wood, Banno, 1973] — 935°C и П. Робинсона [Robinson e. a., 1977] — 800°C.

Работы, выполненные в плане «кинетических» моделей [Carpenter, 1978, 1979, 1981a, б; Robinson, 1977], следует рассматривать как разработку аппарата для создания количественных моделей геологических процессов. Однако такой подход к практическому решению конкретных петрографических задач по причине недостаточной изученности структурно-химических превращений в сложных минеральных системах является, видимо, преждевременным.

Сравнение результатов, полученных в итоге разных методических подходов к использованию дефектов субсолидусных пре-

вращений для решения петрогенетических задач, показывает, что предпочтение следует отдать комплексному подходу к изучению этих явлений, основанному на выяснении механизма структурно-химических преобразований в сложных силикатных системах. Его основные положения, сформулированные с учетом собственного опыта практического решения конкретных задач, изложены ниже.

Принципы решения петрогенетических задач на основе дефектов структуры в силикатных минералах

В поисках путей решения петрогенетических вопросов, очевидно, следует исходить из объективно существующей взаимосвязи явлений и процессов, происходящих в твердых растворах сложных силикатных минералов на протяжении длительной геологической истории пород. Логическая взаимосвязь этих явлений может быть представлена в виде простой схемы:



Между узлами I, II, III схемы может быть установлена прямая и обратная связь. При этом цепочка $I \rightarrow II \rightarrow III$ существует в природе объективно. ПЭМ и другие современные методы позволяют изучить III-дефекты распада и упорядочения — конечный итог процессов, обуславливающих друг друга в этом ряду. Задача практического исследования — установить обратную связь от III к I (штриховая линия). Причем жесткая обусловленность событий схемы диктует необходимость использования всего комплекса микроструктурных особенностей природных силикатных минералов, так как именно совокупность этих дефектов содержит первичную информацию об интересующих процессах, обозначенных II и I. В этой связи методология исследований, представленная рассмотренными выше «кинетическими» моделями, которые оперируют некоторыми характеристиками отдельных дефектов, извлеченных, как правило, из сложной картины микроструктурных особенностей силикатных минералов, не может давать досто-

верной петрогенетической информации. Это становится более ясным, если учесть, что на микроструктуру природных минералов накладываются отпечаток многоактные проявления разных событий на протяжении длительной геологической истории пород. В этом плане осуществление связи III — I, т. е. использование микроструктурных особенностей минералов для решения петрогенетических задач, следует понимать шире, чем формальные (и не совсем корректные) кинетические оценки. К этому нужно добавить, что многие актуальные вопросы генезиса пород могут быть решены на качественном уровне интерпретации дефектов и, как показывает практика (см. гл. VI—VIII), анализ всей совокупности микроструктурных особенностей обычно дает необходимую для этого информацию.

Как уже не раз говорилось, реальная картина микроструктурных особенностей природных минералов имеет сложный, запутанный вид и для того, чтобы в ней разобраться, необходимо выработать определенные объективные критерии анализа дефектов. В качестве основы их интерпретации следует принять механизм структурно-химических превращений в силикатах, приводящий к образованию дефектов распада и упорядочения. Его объективность следует из представленной схемы, а эффективность в решении практических вопросов показана работами Г. Р. Венка.

Рассмотрим ряд общих моментов, касающихся механизма фазовых превращений в твердых растворах силикатов. Как уже было отмечено, движущей силой фазовых преобразований является необходимость понижения свободной энергии системы. Атомный механизм этого явления заключается в перераспределении катионов, объединяющих кремнекислородные тетраэдры, а также Si и Al, занимающих позиции внутри тетраэдров в плагиоклазах и щелочных пироксенах (Jd). Характер атомных перемещений определяется потенциальным полем кристаллической решетки и контролируется диффузией. В силу взаимосвязанности всех катионов в кристаллической решетке твердых растворов силикатов механизм атомных перераспределений должен определяться совместным процессом структурного упорядочения и химического разделения. Этот процесс обуславливает дефекты общего типа — распада и упорядочения одновременно как конечный итог структурно-химических превращений. Независимость этих процессов (соответственно дефектов) следует рассматривать как особые случаи, которые реализуются: а) для крайних членов серии твердых растворов (например, полиморфные превращения в анортите [Электронная микроскопия в минералогии, гл. 5.1, 1979]), б) при быстром остывании (домены с криволинейными АФГ в лабрадоритах из эффузивных пород [Wenk, Nakajima, 1980]), в) при высоких температурах, которым соответствуют большие скорости диффузии, способствующие более полному разделению катионов (высокотемпературные генерации ламелей пижонита при распаде клинопироксенов [Robinson e. a., 1977; Jaffe e. a., 1975]).

В процессах структурно-химических превращений в силика-

тах следует отметить особую роль алюминия, существенно влияющего на скорость и механизм твердофазных реакций. Это обусловлено позицией Al в центре кремнекислородных тетраэдров, благодаря чему он образует более прочные, нежели нететраэдрические катионы, связи с анионным каркасом структуры силикатов, что отражается в различии энергий активации для Al и Ca в структуре плагиоклазов: 90 и 60 ккал/моль соответственно [Smith, 1974].

Вследствие малой подвижности Al, его перемещения в структуре лимитируют скорость твердофазных реакций. Основываясь на представлениях Н. В. Белова [1981] об особой роли алюминия в силикатных системах, можно предположить, что смысл движений атомов алюминия в структурно-химических превращениях заключается в перебросе связей от AlO_4^{5-} к SiO_4^{4-} -тетраэдрам и диффузии нететраэдрических катионов вдоль оборванных мостиковых связей (вакансий). Добавление Al в твердые растворы силикатов (увеличение An-составляющей в ряду плагиоклазов и Jd-компоненты в системе клинопироксенов) приводит к тому же эффекту, что и увеличение вязкости твердого раствора, и это объясняет широкий круг экспериментально наблюдаемых фактов. К ним следует отнести явления полиморфных фазовых превращений, связанных с упорядочением в омфацитах (JdAugAc) [Carpenter, 1979, 1981] и в анортитах [Müller, Wenk, 1973; McLaren, Marshall, 1974].

Таким образом, тип дефектов структурно-химических превращений, тонкие особенности их морфологии и внутреннего строения определяются атомным механизмом их образования, важную роль в котором играют относительная подвижность катионов и характер движения тетраэдрического алюминия. Следуя на схеме от II к I, можно заключить, что конкретным природным (геологическим) процессам должны отвечать определенные типы дефектов, которые могут быть названы типоморфными. Один тип таких дефектов рассмотрен в следующем параграфе.

§ 3. ЛАМЕЛИ СЛОЖНОГО СТРОЕНИЯ— ПРИЗНАК РАСПАДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАТОВ В КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

В природных образцах плагиоклазов (битовнита) из интрузивных пород и клинопироксена из эклогитоподобных пород наблюдались ранее неизвестные дефекты: ламели сложного строения (см. Приложение, фото 20, 21). Несмотря на то, что они обнаружены в разных минеральных системах с несхожей термической и геологической историей (что нашло отражение в значительно различающихся общих картинах микроструктурных особенностей образцов плагиоклаза и клинопироксена (см. гл. VII, VIII)), их объединяет общность происхождения, под которой следует понимать сущность механизма катионных перемещений в решетках обоих

силикатов. Данные ламели имеют сложный дифракционный контраст, расшифровка которого стандартными методами — практически неразрешимая задача. Поэтому их интерпретация потребовала применения упомянутого выше комплексного подхода, основанного на: а) особенностях контраста изображений при разных дифракционных условиях; б) эффектах тонкой структуры микродифракционных картин, в) специфике кристаллических структур $P1$ и C_{2h} , г) известных данных о природе и механизме структурно-химических превращений в этих системах.

В плагиоклазе (обр. 1559, Лукиндинский интрузивный массив) такие дефекты имеют вид широких (ширина ~ 3 мкм) ламелей с когерентной межфазовой границей, к которой с внутренней стороны прилегают клиновидные дефекты с полосчатым контрастом (см. Приложение, фото 20, а). Существует взаимосвязь между когерентными ламелями и дефектами с волнисто-полосчатым контрастом в матрице плагиоклаза. Она заключается в наличии сопряженной с ламелями зоны, свободной от таких дефектов (см. Приложение, фото 20, б). Кристаллографическая ориентация когерентных ламелей и дефектов в решетке плагиоклаза $(0\bar{3}1)$ и около (011) соответственно. В изученных сечениях (см. фото 20, а) они ориентированы относительно друг друга под углом $\sim 25^\circ$.

Интерпретацию этих взаимосвязанных дефектов следует начать с дефектов с волнисто-полосчатым контрастом. Они самые распространенные в данных образцах и наиболее трудны для расшифровки стандартными методами анализа дифракционного контраста. Сопоставление его особенностей, наблюдаемых при разных дифракционных условиях, с перечисленными в справочной книге Дж. Эддингтона [Edington, 1975] для всех видов и некоторых вариаций планарных дефектов, не позволяет отнести рассматриваемые структурные несовершенства ни к одному из известных типов. Характерной особенностью микродифракционных картин областей матрицы, содержащих такие дефекты, является диффузная форма b -рефлексов, что не наблюдается для участков кристалла без дефектов.

Для выяснения природы взаимосвязанных дефектов необходимо использовать известные представления о механизме структурно-химических превращений в твердом растворе плагиоклаза битовнитового состава, которые были развиты благодаря исследованиям Г. Р. Венка [Wenk, 1979a, б; Wenk e. a., 1975; Wenk, Nakajima, 1980]. В этих работах показано, что при определенных термодинамических условиях, соответствующих метаморфическому процессу, упорядочение и распад в структуре промежуточных плагиоклазов — кооперативный процесс. Его сущность состоит в движении и рекомбинации периодических АФГ, из которых формируется структура e -плагиоклазов. При этом обмен (диффузия) катионов Al , Si и связанных с ними Na и Ca происходит на планарных дефектах, какими являются АФГ. С этих позиций следует подойти к интерпретации дефектов с волнисто-полосча-

тым контрастом. Здесь принципиален вопрос об атомном механизме диффузии, контролирующем процессы структурно-химических превращений. Как уже говорилось, алюминий благодаря своей низкой подвижности определяет характер атомных перемещений в алюмосиликатах, причем движение атомов алюминия в решетке осуществляется путем переброса мостиковых связей от алюминиво-кислородных к кремнекислородным тетраэдрам. Суть движения периодических АФГ в механизме Г. Р. Венка состоит именно в дискретном и кристаллографически заданном перебросе Si—O-, Al—O-связей, за которым следует перемещение Ca и Na.

Исходя из таких представлений об атомном механизме структурно-химических превращений в *e*-плаггиоклазах и на основании экспериментальных данных дефекты с волнисто-полосчатым контрастом следует интерпретировать как локальные участки переходной структуры (*e*-плаггиоклазы) в структурно-однородной ($\bar{1}$) матрице. Характер дефектов, их распределение в матрице и взаимодействие с другими дефектами раскрывают механизм и кинетику структурного перехода $C\bar{1} \rightarrow \bar{1}$ и распада в области Гуттенлохера для термодинамических условий плаггиоклаза обр. П1559.

Образование крупных когерентных ламелей с этой точки зрения можно объяснить следующим образом. Первоначально они зародились на одной из структурно-химических периодических модуляций, имеющих вид дефектов с волнисто-полосчатым контрастом. Их укрупнение в плоскости (0 $\bar{3}1$) происходило путем движения и рекомбинации периодических АФГ. Первичные модуляции по плоскости (0 $\bar{1}1$), подобные *e*-полосам [Wenk, Nakajima, 1980], при этом «рассасывались», и в результате пограничные зоны матрицы, равные полуширине ламели, оказались свободными от таких дефектов (см. Приложение, фото 20, б). Сложное внутреннее строение данных ламелей отражает кинетику субсолидусного остывания породы. В начале процесса перестройки и укрупнения исходных модуляций (т. е. при высокой температуре, которой соответствуют низкие значения энергий активации катионов) рекомбинация периодических АФГ сопровождается активной работой механизма распада в области Гуттенлохера, что способствует более интенсивному разделению Na, Ca, Al, Si. Поэтому середина ламели имеет существенно альбитовый состав.

При постепенном снижении температуры в ходе субсолидусного остывания энергия активации диффузии катионов возрастает, следовательно, в процессе рекомбинации периодических АФГ они разделяются менее интенсивно, и это приводит к постепенному возрастанию анортитовой составляющей состава от центра к периферии ламели. Соответствующий этому процессу тренд на фазовой диаграмме плаггиоклаза сдвигается вправо, где упорядочение начинается при более высоких температурах. Локальным упорядочением, по всей вероятности, обусловлены клиновидные дефекты с полосчатым контрастом на периферии ламелей.

Очевидно, что такой распад по механизму рекомбинации периодических АФГ осуществляется с меньшими энергиями актива-

ции для диффузии катионов, чем распад по механизму гетерогенного зарождения. Из сравнения поперечных размеров когерентных (~ 3 мкм) и полуккогерентных ($\sim 0,8$ мкм; см. Приложение, фото 24, в) ламелей в этом образце следует, что отношение энергий активации для этих двух процессов составляет около 3,8.

В клинопироксенах эклогитоподобных пород (обр. Уд79/14, Уд 79/17 из кимберлитовой трубки «Удачная») наблюдались разные типы структур распада. Среди них выделяются ламели очень сложного внутреннего строения (см. Приложение, фото 21), ранее не наблюдавшиеся в твердых растворах пироксенов. В сечении (100) ламели имеют неоднородное по контрасту изображение (см. Приложение, фото 21, а). Здесь участки с контрастом типа муара (направление полос вращается с вектором \bar{g}) чередуются с участками трудноинтерпретируемого контраста. Границами этих разнородных областей являются дислокации, ориентированные по [010] ($b \parallel [001]$). Прилегающая матрица содержит высокую плотность дислокаций, для которых характерны дипольные конфигурации. В сечении (010) дефекты имеют полосчатый контраст в своей центральной части и трудноинтерпретируемый — на периферии (см. фото 21, б). Характерные контрастные линии последнего наиболее вероятно являются дислокациями несоответствия. На микродифракционных картинах от этих дефектов наблюдаются тонкие расщепления рефлексов.

Эти данные позволяют предположить, что клиновидные дефекты (см. фото 21, в) представляют собой пакет в форме клина из чередующихся слоев клино- и ортопироксена толщиной от одного до нескольких межплоскостных расстояний. Судя по экспериментальным данным, клиновидные слоистые ламели образовались по механизму, суть которого состоит в очень медленной реорганизации структуры в процессе длительного отжига при постоянной температуре. Эти условия предопределяют ограниченную, но постоянную по величине подвижность катионов.

Формирование ламелей происходит следующим образом. На первом этапе, вследствие перераспределения катионов Ca, Mg, Fe, образуются плоские зародыши по (100) моноклинной фазы со структурой $P2_1/c$, имеющей два типа кристаллографически неэквивалентных цепочек: SiA и SiB (см. фото 21, г). Вследствие двойникования по (100), эти дефекты преобразуются в плоские зародыши ортоструктуры. Дальнейший их рост происходит в направлении [010] параллельно плоскости (100), в результате чего они приобретают клиновидную форму. Поскольку подвижность катионов, особенно Ca, мала, что обуславливает ограниченную возможность их разделения, то параллельно (100) слой ортопироксена (бедный Ca) сопрягается с обеих сторон со слоями клинопироксена. Структурно-химические преобразования по этому механизму приводят к формированию клиновидных ламелей слоистого строения (см. Приложение, фото 21, а, б, в).

Прямые наблюдения С. Иижимой и Т. Бьюзеком [Iijima, Buseck, 1975] структурных превращений в клинопироксене мето-

дами высокоразрешающей электронной микроскопии экспериментально подтверждают следующие основные положения данной модели образования дефектов.

1. Формирование зародыша ортопироксена происходит двойникованием по (100) элементарных ячеек клинопироксеновой матрицы, состоящей из двух типов кристаллографически неэквивалентных цепочек — SiA и SiB.

2. Превращение клинопироксена в ортопироксен происходит по мартенситному механизму, при котором связи Si—O в цепочках SiA значительно искажаются, но не разрываются. По этой причине слой октаэдрических позиций становится энергетически выгодным стоком для крупных катионов, которые мигрируют к межфазовой границе, стабилизируя ее. Эти наблюдения объясняют слоистое строение ламелей: чередование пластинок, бедных Ca, со структурой ортопироксена и богатых Ca со структурой клинопироксена.

3. Наличие наклонных дислокаций несоответствия на боковых гранях данных ламелей подтверждается прямыми наблюдениями [011] частичных дислокаций при некогерентном сопряжении пластинок ортопироксена с матрицей клинопироксена. Очевидно, что при термодинамических условиях действия этого механизма вероятность генерации новых дефектов в течение времени отжига не снижается. Этому соответствует одинаковая концентрация в объеме матрицы плоских клиновидных дефектов (см. Приложение, фото 21, *г*) и слоистых ламелей толщиной до 2—3 мкм. (см. фото 21, *а, б*). Дополнительными аргументами в пользу длительного высокотемпературного отжига являются экспериментально наблюдаемые факты: а) выход дислокаций несоответствия из межфазовой границы клиновидных ламелей с матрицей (см. фото 21, *а*), б) проявляющееся на микродифракционных картинах полисинтетическое двойникование и политипия матрицы клинопироксена, которые, по данным С. Иижимы и П. Бьюсека [Iijima, Buseck, 1975], являются результатом отжига при высокой температуре. По оценкам кинетики соответствующих фазовых превращений эта температура составляет от 600 до 500°C [McCallum, 1968].

Таким образом, на основании вышеизложенных моделей образования новых типов ламелей в плагиоклазах и клинопироксенах можно сделать вывод, что общей и главной особенностью механизмов формирования этих дефектов является кооперативный характер двух основных процессов субсолидных превращений в твердых растворах: распада (химического разделения) и упорядочения. Это может реализоваться в случае ограниченной подвижности катионов и продолжительного течения твердофазной реакции их обмена между соседними структурными позициями. Такие условия могут быть определены как квазиравновесные, а соответствующие им температуры 500—700°C. Геологическим процессом, наиболее адекватно отвечающим этим условиям, является метаморфизм, следовательно, установленный тип ламелей следует

считать его типоморфным признаком (дефектом). О причине образования дефектов этого типа в плагиоклазах из медленно (но с конечной скоростью) остывавших плутонических пород будет сказано в следующей главе.

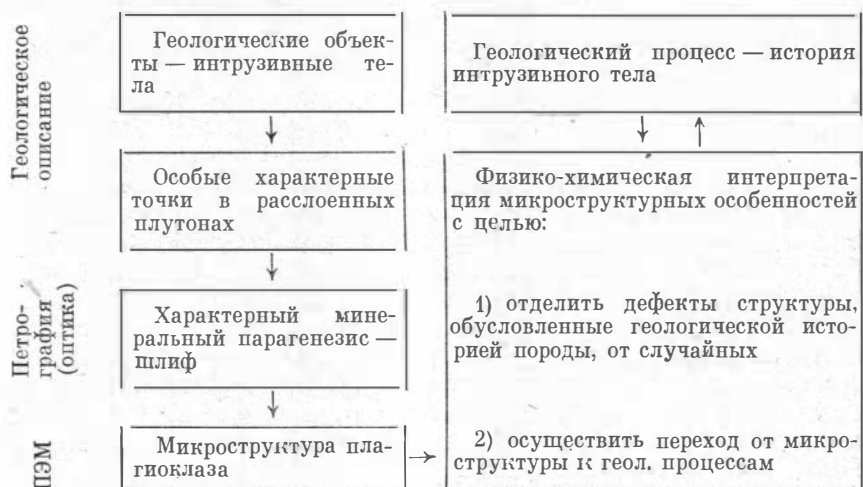
Глава VI

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ ЧЕТЫРЕХ ИНТРУЗИВНЫХ ТЕЛ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

§ 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Восстановление термической и на ее основе геологической истории плутонических образований — одна из проблем формационной петрологии. Методы ПЭМ для этой цели были использованы впервые в отечественной и зарубежной практике. Для решения данной задачи необходимо было рассмотреть ряд общих и специальных вопросов, касающихся методологии использования дефектов субсолидусных фазовых превращений в силикатных системах для получения петрогенетической информации, что было сделано в предыдущей главе.

На основании выработанных правил структуру такой работы можно представить следующим образом:



Цель исследования — реконструкция и сравнительный анализ геологической истории пород четырех интрузивных тел на основании структурных и микроструктурных особенностей плагиоклазов. Для этого необходимо решить две взаимообратные задачи, отраженные в представленной выше схеме.

1. Установить цепочку связанных и взаимообусловленных звеньев: геологический объект → фрагмент его структуры → осо-

бая точка фрагмента → тонкие минералогические особенности, наблюдаемые на оптическом уровне в шлифе, → микроструктура плагиоклаза (электронно-микроскопический уровень). Эта задача решается в рамках постановки геологической проблемы. 2. Восстановить процессы, результатом которых являются изучаемые природные объекты, на основании данных микроструктуры плагиоклаза. Это может быть осуществлено только через физико-химическую интерпретацию дефектов путем комплексного решения вопроса о происхождении взаимосвязанных элементов микроструктуры. Последняя, как показывает конкретный экспериментальный материал, имеет сложный вид, поэтому особое значение приобретает выработка подхода к анализу наблюдаемой совокупности дефектов. Выделение и использование только отдельных ее элементов может привести к неверным выводам.

Объектами исследований были плагиоклазы из четырех расчлененных ультрабазит-базитовых массивов южного складчатого обрамления Сибирской платформы: 1) Лукиндинского, 2) Когтахского, 3) Осередок, 4) Ангашанского *. Перечисленные плутоны по комплексу петрологических классификационных признаков [Кузнецов и др., 1976; Белоусов и др., 1982] образуют две резко различающиеся формационные группы плутонов: 1) позднепротерозойскую высокомагнезиальную хром-никеленосную и высокоглиноземистую ультрабазит-базитовую (Лукиндинский); 2) раннепалеозойскую высокотитанистую существенно габброидную (Когтахский, Осередок, Ангашанский).

Лукиндинский дунит-троктолит-габбровый массив вскрывается среди протерозоид Станового хребта в виде вытянутого в широтном направлении овального тела площадью около 5 км² [Поляков и др., 1983]. Интрузив характеризуется концентрически-зональным внутренним строением с закономерной сменой ритмично переслаивающихся плагиодунитов, троктолитов, оливиновых габбро, анортозитов. Преобладающим типом пород в массиве являются троктолиты и оливиновые габбро. Плагиоклаз (Pl₁₅₅₉) был выбран из лейкотроктолита центральной части массива (кern с глубины 165 м), состоящего на 80% из идиоморфных удлиненно-пластинчатых кристаллов битовнита (An₈₀) и на 17% из ксеноморфных (см. Приложение, фото 22, а) угловатых зерен хризолита (Fo₉₉). Около 3% составляют интеркумуляусный авгит и коронарный позднемагматический бронзит-шпинель-роговообманковый парагенезис на контакте оливина и плагиоклаза [Балькин и др., 1983]. В 10 м ниже места отбора образца расслоенная серия габброидов прорывается дайкой микроклиновых гранитов.

Когтахский массив — один из наиболее изученных среди интрузивных тел, объединяемых в раннепалеозойскую субщелочную и лейкобазитовую габбро-монциодоритовую формацию Кузнецкого Алатау [Кривенко и др., 1979]. Плутон в плане имеет округло-изометричную форму площадью около 50 км² и сложен двумя группами пород: 1) ранними ритмично расслоенными габброида-

* Петрографическое и геологическое описание образцов представлено П. А. Балькиным.

ми преимущественно эвкритового состава, образующими концентрически-зональное чашеобразное тело в центральной и северо-западной частях интрузива, и 2) оливин-авгитовыми монцодиоритами и диоритами, прорывающими габброиды с востока и юга. Плагноклаз изучался из оливиновых эвкритов, вскрывающихся близ контакта с прорывающими их монцодиоритами и диоритами (П-44 — в 200 м; П-51 — в 700 м). Эти породы состоят на ~85% из приблизительно равных количеств битовнита (An_{82}) и титан-авгита. Обычно не более 5—10% приходится на оливин. Эти минералы характеризуются одинаковой степенью идиоморфизма, образуя структурный каркас пород (см. Приложение, фото 22, б), и близки по соотношению их количеств к точке тройной эвтектики $Di - Fo - An$ [Осборн, Тайт, 1954].

Пироксен-габбровый массив Осередок вскрывается среди каледонид Восточного Саяна [Дифференцированные габбровые интрузии..., 1974]. Форма его штокообразная, в плане округло-изометричная, площадь около 15 км². Плутон характеризуется концентрически-зональным внутренним строением, обусловленным ритмическим переслаиванием рудных пироксенитов, верлитов, меланогаббро с лейкогаббро и анортозитами. Плагноклаз исследовался из оливинового меланогаббро (обр. 3178), вскрывающегося в ~0,5 км от южного контакта плутона с ороговикованными диабазами. Минеральный состав породы: 35% андезина (An_{44}), 40% гиалосидерита (Fo_{69}), 20% титан-авгита ($f_{МП} = 27\%$), 4% титан-биотита ($f_{БИ} = 30,7$), 1% титаномagnetита, ильменита, апатита. Плагноклаз, оливин и авгит обладают близким идиоморфизмом (см. Приложение, фото 22, в), причем плагноклаз образует удлиненно-пластинчатые кристаллы, а оливин и авгит — гнездообразные скопления между ними с некоторым преобладанием степени идиоморфизма оливина над авгитом.

Ангатанский пироксенит-габбровый массив (Южное Забайкалье) представляет собой небольшое неправильное в плане интрузивное тело площадью около 6 км², заключенное в виде крупного ксенолита среди вмещающих его гранитоидов различного состава и возраста [Лебедев, 1965]. Плутон сложен пестрой по составу гаммой пород: рудными пироксенитами, казанскитами, косьвитами, габбро, габбро-норитами, анортозитами, образующими ритмично расслоенную серию. Сложность строения плутона обусловлена сливными апатит-ильменит-титаномagnetитовыми рудами, образующими в низах разреза расслоенной серии горизонты, протяженные согласно или имеющие по отношению к ней секущий характер. Плагноклаз изучался из оливинового рудного меланогаббро (пироксенит обр. Б1960), отобранного из керна с глубины 170 м в центральной части массива. В этом участке рудные габброиды и пироксениты гипсометрически ниже сменяются апатитовыми казанскитами, косьвитами и сливными рудами. Минеральный состав породы: 18% андезина (An_{48}), 32% гиалосидерита (Fo_{55}), 9% диопсид-авгита ($f_{МП} = 30\%$), 37% титаномagnetита и ильменита, 3% апатита, 1% базальтической роговой обманки.

Плагиоклаз, оливин и клинопироксен характеризуются здесь одинаковой степенью идиоморфизма. Плагиоклаз тонко сдвойникован и обладает удлинённо-таблитчатыми формами выделений; для оливина и клинопироксена характерны округло-изометричные формы зерен. Эти минералы обычно разобщены цементирующей их ильменит-титаномagnetитовой массой (см. Приложение, фото 22, *з*) с редкими хорошо огранёнными кристаллами апатита. При этом плагиоклазы в процессе внедрения эффузивных рудно-апатитовых расплавов зачастую деформируются, в оливинах появляется облачное волнистое угасание, в авгитах — обилие ориентированных микровостков рудных минералов [Балькин, Шабалин, 1983].

§ 2. СТРУКТУРНЫЕ И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАГИОКЛАЗОВ ИНТРУЗИВНЫХ ПОРОД

Для получения интегральных структурных характеристик и сопоставления их с микроструктурными данными несколько образцов плагиоклазов Лукиндинского (П1559) и Когтахского (П44, П51) массивов были предварительно изучены методами рентгенофазового анализа (дифрактометр типа ДРОН, излучение $\text{CuK}\alpha$) и ИКС (приборы UR-20 и «Pye Unicam SP3-300», спектральная область $250\text{—}4000\text{ см}^{-1}$). Электронно-микроскопические исследования проведены на микроскопах просвечивающего типа TESLA-BS 500 и JEM-1000.

Рентгеноструктурные данные

Данные рентгеновского фазового анализа были сопоставлены с теоретически рассчитанными по известным из литературы [Smith, 1974] параметрами плагиоклаза для структурных типов $\text{C}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}$, $\bar{P}\bar{1}$. Установлено, что образцы П1559, П44, П51 представляют собой смесь фаз со структурой всех трех типов. Оценка степени упорядоченности Al, Si в алюмосиликатном каркасе плагиоклазов по методике $\Delta 131$ и с помощью ИКС показала ее увеличение в плагиоклазах Когтахского массива (П44, П51, $\text{An}_{81.5}$) по сравнению с плагиоклазами Лукиндинского массива (П1559, An_{80}). Эти интегральные характеристики отражают сложные структурные взаимоотношения в объеме кристаллов. Их расшифровка осуществлена методами ПЭМ.

Просвечивающая электронная микроскопия

Классификация объектов по микродифракционным данным

В табл. 2 приведены результаты статистической обработки микродифракционных данных, полученных от разных участков образцов каждой серии. На этом основании образцы П44, П51,

Таблица 2

Структурная характеристика плагиоклазов (по данным микродифракции)

Массив, образец	Состав в минералах			Характеристика рефлексов	Структурный тип	Примечание
	Ab	An	Or			
Лукиндинский, П1559	20	80	Не опр.	В основном <i>a</i> -, <i>b</i> -рефлексы; <i>b</i> -рефлексы резкие, диффузные; тяжи — в разных частях кристалла; <i>e</i> -рефлексы иногда	$C\bar{1} + I\bar{1}$ + переходная структура	Отдельные электронограммы имеют очень слабые и диффузные <i>c</i> - и <i>d</i> -рефлексы. Границы блоков разделяют структурно-неоднородные участки
Когтахский, П44, П51	13,3	81,5	5,2	<i>a</i> -рефлексы резкие; <i>b</i> -рефлексы слабые либо диффузные тяжи; <i>e</i> , <i>f</i> -рефлексы	В основном $C\bar{1}$ + переходная структура	Небольшие изменения интенсивности <i>b</i> -рефлексов в разных участках образца (без резких границ) указывают на слабую структурную неоднородность
Осередок, 3178	50,4	45,8	5,8	<i>a</i> -рефлексы резкие; <i>b</i> -рефлексы практически отсутствуют либо очень слабые диффузные тяжи; <i>f</i> -рефлексы очень слабые	В основном $C\bar{1}$	Структурно-однородный образец
Ангашанский, Б1960	51,5	48,5	Не опр.			

3178 и B1960 могут быть объединены в группу структурно-однородных, а образцы П1559 определены как структурно-неоднородные плагиоклазы.

Особенности микроструктуры плагиоклазов

Битовнит из обр. П1559 (Лукиндинский массив) имеет наиболее сложную из всех изученных здесь плагиоклазов реальную структуру. Кристаллам свойственно микроблочное строение с размером отдельных блоков от 1 до 10 мкм. Каждому такому фрагменту кристалла присуща сложная, характерная только для данного микроблока дефектная структура (см. Приложение, фото 23). По совокупности типичных дефектов могут быть выделены следующие виды микроструктур разных блоков: а) «доменная» структура (см. фото 23, б), б) тонкая структура распада типа «твид» и ступенчатые антифазные границы (АФГ) (см. Приложение, фото 24, а), в) «модулированная» микроструктура (см. фото 24, б) и дефекты с волнисто-полосчатым контрастом (см. фото 20, б), г) ламели распада (см. фото 20, а, 24, в). Кроме того, специфической особенностью микроструктуры данного образца являются включения огащенных микрокристаллов амфиболов, которые, судя по контрасту на их изображениях и микродифракционными картинам (см. фото 24, г), претерпели неполное фазовое превращение. Ниже дана краткая характеристика перечисленных типов микроструктур.

1. «Д о м е н н а я» структура, темнопольный снимок которой получен в *c*-рефлексе (см. фото 23, б) (они присутствуют на микродифракционных картинках от некоторых микроблоков), обладает малым размером (300—500 Å) и вытянутой формой доменов. Эти особенности позволяют ее интерпретировать как результат структурного перехода $C\bar{1} \rightarrow I\bar{1} \rightarrow P\bar{1}$.

2. Кристаллографической особенностью микроструктуры, представленной на фото 24, а, является строгое совпадение направлений ступенек АФГ с направлением микроламель распада по (031), образующих «т в и д о в у ю» структуру. Аналогичная микроструктура наблюдалась в битовните из массива Стиллоутер [Neuer e. a., 1972].

3. М о д у л и р о в а н н ы е структуры и дефекты с волнисто-полосчатым контрастом (см. Приложение, фото 20, б, 24, б, г) — наиболее распространенный тип дефектов в данном образце. Они объединены в одну группу на основании общности их природы (см. § 3 гл. V). Как было показано, данные дефекты представляют собой микроучастки периодически модулированной структуры (*e*-плагиоклазов) в структурно-однородной $I\bar{1}$ матрице.

4. Л а м е л и р а с п а д а установлены двух типов: пластинки шириной 3 мкм с параллельными когерентными межфазовыми границами (см. фото 20, а) и клиновидные выделения на межблочных границах со средним поперечным размером около

0,8 мкм и полукогерентной границей с матрицей (см. фото 24, в). Первые структуры распада всегда наблюдались в микроблоках, содержащих дефекты с волнисто-полосчатым контрастом (см. фото 20, а), вторые — в зернах (блоках), свободных от этих и других дефектов.

Таким образом, установлена структурная и дефектная неоднородность плагиоклаза из обр. П1559, приуроченная к разным участкам его микроблочного строения. Поскольку термическая история образца одна и та же, то этот факт может быть однозначно объяснен разным химическим составом блоков.

Образцы П44, П51 (битовнит, Когтахский массив): Плагиоклазы из этих образцов, отобранных из габброидов, вскрывающихся в 500 м друг от друга, обнаруживают полную идентичность микроструктурных особенностей. Их резкое отличие от обр. П1559 того же состава состоит в существенной фазовой и структурной однородности всего объема изученных кристаллов. Они сдвойничены, и в отдельных микрообластях наблюдается очень тонкий «доменный» контраст (см. Приложение, фото 25, а). Кроме того, следует отметить наличие малоугловых дислокационных стенок (см. фото 25, б), свидетельствующих о высокотемпературной деформации этих образцов. Структуры распада и упорядочения в данном плагиоклазе не наблюдались.

Образцы 3178 (лабрадор, массив Осередок). В матрице плагиоклазов из этих образцов обнаружены ламели двух типов: а) клиновидные выделения другой фазы — *b*-плагиоклаза (структурный тип $\bar{1}\bar{1}$) в матрице со структурой $C\bar{1}$ (см. фото 26, а). Их поперечный размер около 1 мкм, граница сопряжения с матрицей полукогерентна; б) тонкие ламели (шириной около 0,5 мкм), кристаллографически полностью не связанные с матрицей (см. фото 26, в). Эти данные указывают на то, что ламели первого типа являются пластинками распада твердого раствора по механизму гетерогенного зарождения, ламели второго типа, по-видимому, представляют собой пластинчатые вроски другой фазы.

Образцы Б1960 (андезит-лабрадор, Ангашанский массив). Оптические наблюдения этих образцов в шлифах (см. фото 22, г) свидетельствуют об их значительной деформации. Наличие сетки малоугловых дислокационных стенок, разбивающей объем кристалла на микроблоки, указывает на то, что деформация происходила при высоких температурах, сравниваемых с температурой плавления лабрадора ($T_{пл} = 1200^\circ\text{C}$), и значительных напряжениях. В результате этого воздействия картина первичных дефектов структуры существенно преобразовалась, однако отдельные характерные ее детали (см. Приложение, фото 27) позволяют предполагать наличие к моменту высокотемпературной деформации пластинчатых ламелей. Образцы частично рекристаллизованы, в них наблюдаются продольные включения тонковолокнистых силикатов, периодические микродвойники. На основании всей совокупности отмеченных микроструктурных признаков можно предположить, что пластинчатые включения стекла в сильно-де-

Формированных участках кристалла (см. фото 27, б) возникли в результате плавления и «замораживания» первичных выделений другой фазы. Перечисленные особенности микроструктуры следует отнести к вторичным, обусловленным механическим, высокотемпературным и химическим воздействием.

§ 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

Для практического использования полученных данных в исследовании термической истории плутонов необходимо выполнение двух условий: 1. Определение и исключение из последующего рассмотрения особенностей микроструктуры природных образцов, обусловленных локальными вариациями химического состава и кинетикой кристаллизации из многокомпонентного расплава, которые поэтому не отражают термическую историю породы. 2. Анализ дефектов, обусловленных субсолидусными превращениями в процессе остывания породы, с позиции данных о механизмах структурно-химических превращений, а также фазовых и ВТП-диаграмм системы плагиоклазов. Поскольку, как уже говорилось, эти вопросы в настоящий момент недостаточно ясны, то для выполнения данной задачи необходим творческий подход, так как заранее определенные, четко сформулированные правила ее решения отсутствуют. При этом особое внимание необходимо уделить рассмотрению всей совокупности дефектов, обуславливающих друг друга в рамках микроструктуры минерала.

Микроструктуру образцов П1559 из Лукиндинского массива можно привести в качестве классического примера сочетания «случайных» особенностей микроструктуры и дефектов, образованных в процессе его длительной термической истории. Для того чтобы четко отделить первые от вторых, следует прежде всего определить круг дефектов, обусловленных особенностями кристаллизации минерала из расплава. Среди микроструктурных особенностей, зафиксированных в этих образцах, наиболее удивительной представляется их микроблочное строение (см. Приложение, фото 23) с разным химическим составом отдельных блоков. Такие дефекты отсутствуют в битовните образцов П44, П51 Когтахского массива, имеющего тот же состав (см. табл. 2). Поэтому для установления причин мозаичного строения образцов П1559 следует сопоставить условия кристаллизации этих двух битовнитов, информация о которых содержится в кристаллографических и фазовых соотношениях, наблюдаемых в петрографических шлифах (см. фото 22, а, б).

Мозаичное строение образцов П1559 может быть объяснено теми же причинами, которые приводят к ячеисто-дендритной кристаллизации сплавов [Вейнгард, 1967]. Такая структура формируется при значительных скоростях роста кристаллов, т. е.

движения фронта кристаллизации, когда равновесная концентрация примесей в твердой и жидкой фазах не успевает установиться путем диффузии, что приводит к концентрационному переохлаждению и нарушениям стабильности гладкого фронта кристаллизации. В случае кристаллизации силикатов роль примесей могут играть компоненты сложного расплава. Анализ количественных и структурных соотношений минералов в образцах П1559, П44, П51 с учетом специфики их составов и сопоставление с известными фазовыми диаграммами для базальтовых систем показывают существенно разные условия кристаллизации битовнита в этих двух случаях. Кристаллизация лейкотроктолита (обр. П1559) происходила из расплава, близкого по составу к точке квазиэвтектики $Fo - An$ [Элерс, 1975], вследствие чего лимитирующей стадией кристаллизации была скорость образования зародышей плагиоклаза. Этому соответствует удлинненно-пластинчатая форма зерен плагиоклаза (см. Приложение, фото 22, а). Оливиновые эвкриты П44, П51 кристаллизовались из расплава, близкого по составу к точке тройной эвтектики $Di - Fo - An$ [Халфин, 1965]. В этом случае происходило одновременное множественное зародышеобразование кристаллов трех фаз, что определило близкий идиоморфизм плагиоклаза (см. фото 22, б): Видно, что скорость роста кристаллов плагиоклаза в обр. П1559 была существенно выше, чем в П44, П51, что и стало причиной формирования его микроблочной структуры.

В результате быстрой кристаллизации состав многих микроблоков в зернах битовнита из образцов П1559 оказался неравновесным относительно точки их среднего состава ($Ab_{20}An_{80}$) на линии солидуса диаграммы кристаллизации. Переход в равновесное для данных P и T состояние осуществляется путем структурно-химических превращений, контролируемых объемной диффузией катионов (при температуре 1200—1300°C работает именно этот механизм диффузии). Характер превращений определяется степенью неравновесности или величиной отклонения состава микроблока от среднего состава битовнита. Этим структурно-химическим преобразованиям соответствуют зафиксированные в разных блоках обр. П1559 типы микроструктур (см. фото 24), которые могут быть сопоставлены со степенью неравновесности в каждом блоке (или величиной отклонения его состава от $Ab_{20}An_{80}$). Так, по мере убывания анортитовой составляющей в микроблоках следуют: 1) «домепная» структура (см. фото 23, б), аналогичная наблюдаемой в анортитах из эффузивных пород [Müller e. a., 1972], 2) микроструктура типа «твида» (см. фото 24, а), подобная зафиксированной в битовните An_{82} из комплекса Стиллиуотер [Heuer e. a., 1972], и 3) структура из периодически расположенных в объеме дефектов с волнисто-полосчатым контрастом (см. фото 20, б). Такие микроструктурные особенности, установленные в локальных участках плагиоклаза из медленно остывающей породы, идентичны дефектам, образующимся в условиях высоких пересыщений в твердых растворах силикатов при их быстром охлажде-

нии. Причиной сохранения в виде реликтов микроблоков с типичными неравновесными особенностями микроструктуры (в результате резкого «сброса» свободной энергии) является, по всей видимости, малый размер блоков. Влияние этого параметра на конечную микроструктуру заключается в следующем. В ходе субсолидусного остывания механизм диффузии постепенно изменяется с объемного на диффузию по дефектам. При наличии близких стоков (границ) в блоках размером до 1—2 мкм имеет место быстрая смена механизмов диффузии в высокотемпературной области, вследствие чего укрупнения или гомогенизации исходных неравновесных дефектов не происходит.

Таким образом, микроблочное строение образцов П1559 с присущими ему структурными и химическими особенностями следует отнести к «случайным», т. е. дефектам, не предоставляющим информации о термической истории породы. Типичные микроструктурные признаки медленно остывающих пород — ламели распада шириной до 2—3 мкм — установлены в наиболее крупных блоках данных образцов (см. Приложение, фото 20, б, 24, в), что объясняется удаленностью межблочных границ — стоков для диффузии катионов. Наблюдавшиеся здесь выделения различаются по механизму образования. Ламель клиновидной формы с полукогерентной межфазовой границей (см. фото 24, в) — типичный пример гетерогенного зарождения и роста другой фазы на плоском или линейном дефекте матрицы в результате распада твердого раствора при медленном охлаждении. Широкие ламели с когерентной межфазовой границей (см. фото 20, а, б) сформировались также в течение длительного субсолидусного остывания, но по иному механизму (см. § 3 гл. 5). Геометрические параметры этих ламелей — ширина самих пластин (~3 мкм) и прилегающих к ним «денудированных» зон — при наличии достоверных сведений о значении и температурной зависимости коэффициентов диффузии Са, Na, Al в плагиоклазах данного состава могут быть использованы для оценки времени остывания плутона. Приблизительные расчеты для Лукиндинской интрузии, проведенные по формуле $x^2 \simeq Dt$ (где x — диффузионное расстояние, равное ширине «денудированной» зоны, D — коэффициент диффузии, t — общее время распада) с использованием данных Дж. Смита по коэффициентам диффузии [Smith, 1974], дали величину $t \sim 10^7$ (10 млн. лет). В силу указанных выше причин точность этого результата составляет, видимо, порядок и реальная величина, исходя из сделанных выше оценок, лежит в пределах от 1 до 10 млн. лет. В этих расчетах за основу была взята зависимость $x^2 \simeq Dt$, используемая для оценки скоростей гомогенизации внутри минералов. Выбор этой формулы, а не известной в таких кинетических оценках $\lambda = \lambda_0 + kt^{1/3}$ обусловлен теми соображениями, что характер структурно-химических превращений при образовании и укрупнении когерентных ламелей с точки зрения происходящих при этом атомных перемещений ближе к механизму гомогенизации при установлении химического равновесия в си-

ликатах, хотя итог атомных движений в этих двух случаях противоположный: выделение другой фазы и гомогенизация.

Неполное фазовое превращение в объеме ограненных микрокристаллов амфиболов, заключенных в матрице плагиоклаза (см. Приложение, фото 24, *г*), можно однозначно объяснить высокотемпературным, но кратковременным воздействием. Основываясь на значении верхнего температурного параметра поля устойчивости амфиболов и учитывая кратковременный характер воздействия, можно предположить, что его температура составляла $\sim 800-900^{\circ}\text{C}$.

В заключение следует отметить, что микроструктуру образцов П1559 можно рассматривать как наглядный пример зависимости механизма структурно-химических превращений от химического состава плагиоклаза.

Такая зависимость оказалась возможной благодаря специфическим условиям кристаллизации из расплава, определившим мозаичное строение минерала из химически неоднородных блоков.

Образцы битовнита П44, П51 в отличие от П1559 характеризуются структурной и химической однородностью по всему объему. Судя по рефлексам электронограмм (см. табл. 2), это гомогенный плагиоклаз с переходной от *e*- к *b*-плагиоклазу структурой. Отсутствие структур распада и упорядочения нетипично для битовнитов, остывающих с обычными для интрузий скоростями. В данном случае эту особенность можно объяснить двумя причинами: относительно высоким содержанием ортоклазовой компоненты (5,2 мол. %) и очень малой скоростью охлаждения породы.

Характерная особенность микроструктуры образцов 3178 — наличие ламелей, кристаллографически связанных и не связанных с матрицей, — свидетельствует о том, что в соответствующих этому случаю термодинамических условиях реализовался двухступенчатый механизм распада в области Боггилда. Судя по химическому составу обр. 3178, кристаллографическим взаимоотношениям минеральных фаз в шлифе (см. Приложение, фото 22, *в*), его кристаллизация происходила в условиях, близких к равновесным. Поэтому фазовое разделение началось уже в жидкой фазе, при затвердевании выделения оказались заключенными в виде микроворстков в матрице (фото 26, *б*). В ходе последующего субсолидусного остывания произошел распад уже твердого раствора, чему соответствуют образованные по механизму гетерогенного зарождения выделения другой, существенно кальциевой, фазы (см. Приложение, фото 26, *а*). Очевидно, что для оценки длительности субсолидусной истории могут быть использованы только геометрические параметры ламелей второго типа.

В обр. Б1960 первичные структуры распада, аналогичные, по-видимому, наблюдаемым в лабрадоре 3178, значительно изменены в результате высокотемпературной деформации, геологическая интерпретация которой дана в следующем разделе.

§ 4. АСПЕКТЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ИНТРУЗИВНЫХ ПОРОД

Физико-химическая интерпретация микроструктурных данных позволяет выделить из совокупности микроструктурных особенностей дефекты или сочетания дефектов, которые обусловлены только явлениями в процессе субсолидусного остывания магматических пород, и на этой основе восстановить некоторые аспекты их термической истории. Последняя, как показывает даже общее сопоставление существенно различающихся между собой микроструктур плагиоклазов (см. Приложение, фото 20, 23—27), индивидуальна, имеет присущие только данному интрузивному телу особенности. Поскольку структура и дефекты решетки плагиоклазов при одном и том же характере термических и геологических событий в большой степени зависят от их состава, то правомерно сравнивать историю объектов, соответствующих плагиоклазу одного состава.

Лукиндинский (битовнит П1559) и Когтахский (битовнит П44, П51) интрузивные массивы имеют существенно разную геологическую историю. Наличие характерных структур длительного субсолидусного распада твердого раствора плагиоклаза из Лукиндинского массива (см. фото 20, 24, в) указывает на медленное (как показано выше, в течение 1—10 млн. лет) остывание его пород. Установленное по микроструктурным данным высокотемпературное воздействие на эти породы (см. Приложение, фото 24, г) может быть связано с внедрением дайки микроклиновых гранитов в лейкотроктолит Лукиндинского массива. На это указывает локализация отобранных образцов в теле плутона в непосредственной близости от контакта между основными породами и дайкой.

Условия очень малой скорости отвода тепла, которые с учетом содержания ортоклазовой составляющей (~5,2 %) могут объяснить отсутствие в образцах П44, П51 структур распада, характерных для пород, остывающих с конечной скоростью, в случае Когтахского массива реализуются в двух случаях: 1) при очень медленном остывании в центре большого интрузивного тела (на большой глубине), 2) при наличии дополнительного источника тепла. Принимая во внимание локализацию образцов П44, П51 в оливиновых эвкритях, вскрывающихся в сравнительной близости от контакта с прорывающими их монцодиоритами и диоритами (200 и 700 м соответственно), микроструктурные особенности этих образцов следует объяснить второй причиной. В качестве постоянного источника тепла здесь может служить позднее формирующаяся монцодиорит-диоритовая интрузия. В этом случае однородная микроструктура плагиоклаза может быть признаком совмещенности во времени процесса остывания плутона и внедрения в него расплавов монцодиоритового состава в отличие от Лукиндинского массива, испытавшего внедрение высокотемпературных расплавов после остывания основных пород плутона.

Лабрадор обр. 3178, судя по микроструктурным особенностям,— типичный пример минерала из медленно остывающих интрузивных пород, в геологической истории которых особых событий не происходило.

На основании специфичных дефектов микроструктуры плагиоклаза, обусловленных вторичным воздействием на породы Ангашанского массива, последнее может быть охарактеризовано как высокотемпературное ($T \leq 1200^\circ\text{C}$), сопровождающееся значительной деформацией пород и вторичной кристаллизацией привнесенных веществ в микротрещинах исходных минералов. Такой результат можно объяснить внедрением в уже сформированные расслоенные габброиды апатит-ильменит-титаномагнетитового расплава, что согласуется с петрологическими данными по этому плутону [Балькин, Шабалин, 1983]. Присутствие ламелей распада в рекристаллизованных образцах дает основание считать, что внедрение расплава произошло после остывания пород плутона, т. е. охарактеризовать его как поствоздействие. Термическая история данного интрузива, предшествующая этому событию, была, по-видимому, аналогична истории массива Осередок.

В итоге сказанного можно сделать следующие выводы.

1. В результате решения задачи установления взаимосвязи явлений в цепочке плутонические тела \rightarrow микроструктура плагиоклаза \rightarrow термическая история интрузивных пород восстановлены некоторые ранее неизвестные особенности образования интрузий, хорошо изученных в структурно-химическом отношении. К ним следует отнести: а) временные соотношения между процессом остывания плутонических тел и последующими магматическими проявлениями (Лукиндинский, Когтахский и Ангашанский массивы), б) характер вторичных процессов (температурные воздействия деформации), в) длительность остывания плутонов (Лукиндинский массив).

2. В процессе решения этой задачи получены новые данные о природе и механизме структурно-химических превращений в плагиоклазе с промежуточной структурой (см. § 3 гл. V), что может служить научно-методической основой для будущих широких геологических исследований.

3. Проведенная работа показывает возможность использования микроструктурных особенностей плагиоклазов, установленных методами ПЭМ, для исследования следующих геологических проблем: а) термической истории и структуры интрузивных тел, б) хронологической последовательности магматических проявлений, в) относительной глубинности образования магматических пород.

Эффективность их решения определяется правильностью постановки исходной задачи, предполагающей логическую взаимосвязь всех структурных звеньев цепочки вплоть до микроструктуры плагиоклаза.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА ЭКЛОГИТОПОДОБНЫХ ПОРОД

§ 1. ПОСТАНОВКА ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ И ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ*

Среди ксенолитов, встречающихся в кимберлитовых трубках, описаны породы, характеризующиеся парагенезисом пироксена омфацитового или близкого к нему состава с гранатом, содержащим значительное количество пиропового компонента. Однако от эклогитов эти породы отличаются наличием плагиоклаза. Иногда в них присутствуют ортопироксен и роговая обманка.

По мнению ряда исследователей, основывающихся на данных геотермо- и геобарометрии, эти породы характеризуют самые нижние части земной коры и являются переходными от гранулитовой фации к фации мантийных эклогитов. В связи с проблемой образования эклогитоподобных пород большой интерес представляют находки ксенолитов [Бобриевич, Соболев, 1957], в которых наблюдается обрастание ортопироксена клинопироксеном и развитие каемок граната вокруг зерен ильменита. Некоторые авторы [Добрецов, 1984; Бобриевич, Соболев, 1957] интерпретируют эти ксенолиты как эклогитизированные кристаллические сланцы, образовавшиеся при повышении давления в результате погружения или сжатия отдельных блоков земной коры. Однако В. Гриффин и К. Хейер [Griffin, Heier, 1973], изучавшие коронарные структуры, пришли к выводу, что ассоциации эклогитовой и гранулитовой фаций могут образовываться при охлаждении ассоциаций оливин + плагиоклаз и пироксен + плагиоклаз в пределах земной коры. Следовательно, эклогитоподобные породы могли образоваться либо при повышении давления, либо в результате остывания пород основного состава при постоянном давлении.

При исследовании ксенолитов возникает ряд проблем, связанных с тем, что в распоряжении исследователей имеются фактически только фрагменты пород, геологическая позиция которых неизвестна. Это обстоятельство существенно затрудняет выяснение генезиса ксенолитов и требует привлечения тонких методов исследования, позволяющих по особенностям реальной структуры и состава минералов восстанавливать их термическую историю.

* Материалы этого параграфа — постановка задачи, выбор образцов и их исследование оптическими методами — осуществлены В. С. Шацким в процессе совместной работы по изучению структур распада в клинопироксенах из эклогитоподобных пород [Стенниа, Шацкий, 1984].

Возможности ПЭМ в изучении термической истории пород позволяют подойти к решению вопроса генезиса эклогитоподобных пород кимберлитовой трубки «Удачная» путем исследования структур распада в пироксенах.

В клинопироксенах в оптическом микроскопе наблюдаются ламели ортопироксена с габитусными гранями, параллельными (100), толщиной 10—20 мкм. Между ними расположены ламели ортопироксена шириной 1—3 мкм, имеющие такую же ориентировку, и ламели, габитусные грани которых приблизительно параллельны плоскостям (100) и (001). Часть ламелей '100' состоит из чередующихся пластин орто- и клинопироксена, межфазовая граница которых параллельна (100). Так же, как и в метаморфических авгитах, изученных П. Робинсоном и др. [Robinson e. a., 1977; Jaffe, Robinson, 1975], угол, под которым ламели наклонены относительно оси *C*, изменяется с изменением железистости пироксена. Однако во всех случаях ламели образуют положительный угол с направлением оси *C*. Кроме этих ламелей в клинопироксенах с $f = 37-41$ отмечаются выделения гематита, а также фазы сложного состава, состоящие из ильменита и гематита. Эти фазы сопряжены с ламелями ортопироксена. В клинопироксене с $f = 21-23$ присутствуют включения рутила с аномальным удлинением. Их взаимоотношения с ламелями ортопироксена свидетельствуют о том, что рутил выделялся после ортопироксена.

Химический состав минералов определялся на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-5A. Мелкие ламели проанализировать не удалось, однако полученные профили распределения Ca, Fe и Al показывают, что они по составу аналогичны крупным ламелям ортопироксена.

Для исследования методами ПЭМ были выбраны клинопироксены из двух контрастных образцов Уд79/17 и Уд79/14. Клинопироксен из первого ксенолита имеет $f = 43,2$ и содержит включения сложного состава, состоящие из гематита и ильменита, в то время как клинопироксен из второго образца с $f = 21,2$ содержит включения рутила с аномальным удлинением. Кроме того, в обр. 79/17 присутствует ромбический пироксен.

§ 2. ДАННЫЕ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

В клинопироксенах из образцов Уд79/14 и Уд79/17 установлено несколько типов (или генераций) дефектов, обусловленных разными механизмами структурно-химических превращений в твердом растворе силиката. С точки зрения термической истории минерала (породы) они могут быть систематизированы следующим образом.

1. В первой группе можно выделить два типа дефектов. Ламели первого типа с поперечным размером около 0,5 мкм, сопряженные с матрицей по плоскости, близкой к (100), имеют осевые дефекты, ступенчатую полукогерентную межфазную границу (см.

Приложение, фото 28, а). К этому же типу следует отнести и клиновидные выделения на границах блоков, сопрягающиеся с матрицей с помощью сетки дислокаций несоответствия (см. фото 28, б). На соответствующих микродифракционных картинах наблюдаются тонкие расщепления рефлексов, тяжи. Эти особенности указывают на то, что ламели первого типа образовались по известному механизму гетерогенного зарождения на ростовых дефектах кристалла пироксена; их укрупнение происходило путем образования и движения по боковым граням новых слоев [Champness, Lorimer, 1973, 1974]. Однако, судя по микродифракции, структурное состояние данных ламелей несовершенно.

Ламели второго типа (см. фото 29), сопряженные с матрицей по плоскости, близкой к (001), имеют бездефектное внутреннее строение; их межфазные границы, за исключением дислокаций несоответствия с незначительной плотностью, могут считаться практически когерентными. Примечательной особенностью этих ламелей, постепенно меняющих свою ориентацию, является несимметричное строение фазовых границ раздела, которое заключается в их неодинаковом структурном совершенстве: одна поверхность сопряжения с матрицей практически когерентна, другая содержит высокую плотность дислокаций несоответствия, выступы и изломы. Вследствие этого когерентная граница меняет свою ориентацию в матрице постепенно, полукогерентная — путем резких изменений (скачков). Направление асимметричности в группе из нескольких ламелей постоянно (см. Приложение, фото 30, а).

Ламели второго типа по поперечным размерам можно разделить на две генерации: толщиной 2,5 и 0,5 мкм соответственно (см. фото 29). Тонкие ламели имеют более резкие скачки ориентаций и большую частоту изломов на межфазных границах. По данным микродифракции дефекты распада этого типа представляют собой фазу с близкими к матрице параметрами. Следует отметить, что ламели с такими структурными особенностями в литературе до сих пор не описаны.

С рассмотренными структурами распада генетически связаны пластинки с характерными поперечными дефектами (см. фото 30). В одних ламелях они сопряжены со ступеньками на фазовых границах раздела и, судя по контрасту, являются тонкими выделениями ортопироксена по (100), часто прорастающими в матрицу (см. фото 30, б). Аналогичный распад моноклинных ламелей пижонита на клино- и ортопироксен наблюдался М. Китамурой в Бушвельдском авгите [Kitamura, 1982].

В ламелях с несимметричными межфазовыми границами поперечные дефекты, анализ контраста которых проведен при разных дифракционных условиях, представляют собой домены. Наиболее вероятной причиной их возникновения является структурная реорганизация моноклинной фазы, которая, согласно данным П. Чэмпнесса и П. Копли [Электронная микроскопия в минералогии, 1979] предшествует распаду моноклинной фазы на клино- и ортопироксен.

2. Ко второй группе принадлежат необычные, ранее не наблюдавшиеся в твердых растворах пироксенов дефекты клиновидной формы, представленные плоскими выделениями по (100) (см. Приложение, фото 21, *г*) и ламелями слоистого строения с поперечными размерами около 1 мкм (см. фото 21, *а, б*) (см. § 3 гл. V).

Для матрицы изученных клинопироксенов, по-видимому, характерны разные проявления полимеризации силикатных цепочек: простое и полисинтетическое двойникование, политипия и др. На это указывают тяжи на соответствующих микродифракционных картинах, полностью аналогичные тонким особенностям электронограмм от клинопироксенов с такими дефектами, изученными методами высокоразрешающей электронной микроскопии.

Следует отметить, что микроструктура образцов Уд79/14 и Уд79/17 в принципе одинакова. Однако ряд тонких отличий указывает на то, что фазовые преобразования в образце Уд79/14 произошли полнее, что объясняется более высокой его магнизиальностью.

§ 3. МЕХАНИЗМЫ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИХ НАБЛЮДАЕМЫЕ СТРУКТУРЫ РАСПАДА

Установленные дефекты являются результатом структурно-химических превращений, контролируемых диффузией катионов в твердых растворах силикатов, поэтому их физико-химическая интерпретация должна проводиться на основе соответствующих механизмов фазовых превращений. Экспериментальными данными для этого служат структура межфазовых границ и внутреннее строение выделившихся фаз. Эти особенности ламелей, рассмотренные в предыдущем параграфе, позволяют считать их результатом фазовых превращений по трем разным механизмам, причем два типа соответствующих им дефектов (см. Приложение, фото 21, 29, 30, *а*) в литературе ранее не упоминались, т. е. обнаружены впервые.

Ламели первого типа из группы 1 (см. Приложение, фото 28) — типичный пример высокотемпературных равновесных выделений, возникших на структурных дефектах (гетерогенное зарождение) и укрупнявшихся путем движения боковых ступенек и с помощью осевых дефектов. Они соответствуют первоначальному «грубому» химическому разделению в твердом растворе, который происходил с высокими коэффициентами диффузии катионов, обеспечивавших их миграцию на расстояния до 50 мкм [Brown, 1967]. По экспериментальным данным, приведенным в этой работе, температура такого распада в бедных кальцием пироксенах 1000—1050°C.

Возникает вопрос: почему в течение дальнейшей эволюции этих первых, высокотемпературных, ламелей не произошел их

распад на Sr_x и Or_x ? Ответ на этот вопрос, по-видимому, содержится в характере межфазовых границ данных выделений. Их ступенчатая форма (см. фото 28, *a*) обуславливает низкую энергию фазовых границ раздела. Вследствие этого свободная энергия фазы, выделившейся в виде такой ламели, понижается не путем распада внутри нее, а путем диффузии Ca из объема выделения. Таким образом, ее химический состав в процессе остывания твердого раствора изменяется в сторону более высоких содержаний Fe и Mg . Это подтверждается прямыми наблюдениями фазовых превращений в Sr_x , проведенными С. Иижимой и П. Бьюзеком [Iijima, Buseck, 1975] с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа. Эти соображения являются еще одним аргументом, подтверждающим некорректность основных предпосылок моделей ориентационных соотношений, согласно которым состав выделившейся фазы в матрице не претерпевает изменений в процессе термической эволюции породы [Jaffe e. a., 1975].

Для объяснения прежде неизвестных ламелей второго типа (см. Приложение, фото 29, 30, *a*) нами предлагается следующий механизм фазового разделения. Исходным моментом здесь является образование зародыша новой фазы, в качестве которого служит планарный дефект в близкой к (001) плоскости со структурой межфазовой границы.

Его образование энергетически выгодно при остывании твердого раствора [Чэмпнесс, Лоример, 1979], а реализация такого процесса в природных образцах доказана многочисленными наблюдениями распада по (001) в системе $Aug - Pig$. В рассматриваемом случае рост '001' ламелей происходил при условии одностороннего диффузионного потока катионов, обусловленного наличием градиентов температуры или давления, вполне реальных в геологической ситуации. По этой причине на плоском зародыше — межфазовой границе — происходит одностороннее нарастание новой фазы с близким к пижониту составом. Ее формирование — результат одновременно происходящих структурно-химических превращений, энергетически выгодных при данных PT -параметрах твердого раствора, и односторонней диффузии катионов к растущей ламели.

Таким образом, противоположные границы раздела новой фазы и матрицы образуются по разным механизмам, что и обуславливает их неодинаковое строение. Одна из них когерентна, ее ориентация в матрице, приспособляясь к медленно снижающейся температуре минерала, изменяется постепенно. Другая, вследствие диффузионного механизма роста в поперечном направлении (перпендикулярно (001)), имеет нерегулярный характер. Судя по наличию выступов и изломов на этой межфазовой границе (см. Приложение, фото 29, 30, *a*), здесь имеют место неупорядоченные на всем протяжении поверхности раздела фаз структурные переходы $C2/c \rightarrow P2_1/c$, которые сопровождаются скачком кристаллографической ориентации границы [Jaffe e. a., 1975].

Рассмотренные структуры распада показывают, что ориентационные соотношения между '001' ламелями и матрицей могут иметь более сложный характер, чем те, которые используются в моделях природных геотермометров П. Робинсона с соавторами [Robinson e. a., 1977; Jaffe, Robinson, 1975].

Данный механизм распада объясняет наблюдаемые особенности ламелей второго типа и дает основание считать, что их образование происходило гомогенно при значительно меньшей, чем в случае ламелей первого типа, подвижности катионов Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} . Энергия активации образования '100' и '001' ламелей различна (0,04 и 0,02 ккал/моль соответственно [Lally e. a., 1975]), на основании чего можно предполагать, что выделение новой фазы по (001) должно предшествовать распаду по (100). Однако экспериментальные наблюдения ламелей [Kitamura, 1982] дают на этот счет противоречивые сведения, т. е. последовательность выделения в этих направлениях иногда обратная. Это имеет место в случае образования ламелей первого по (100) (см. Приложение, фото 28) и второго по (001) (см. фото 29) типов по механизмам гетерогенного и гомогенного зарождения соответственно. Снижение реальной энергии активации для фазового выделения по (100) объясняется, очевидно, дислокационным механизмом роста соответствующих ламелей. При гетерогенном зарождении новой фазы могут возникать дислокации главным образом параллельно [001], так как основной действующей системой скольжения в пироксене является (100) <001>. Поэтому из двух кристаллографических направлений, параллельных (100) и (001), энергетический барьер для выделения фазы из матрицы снизится только для (100).

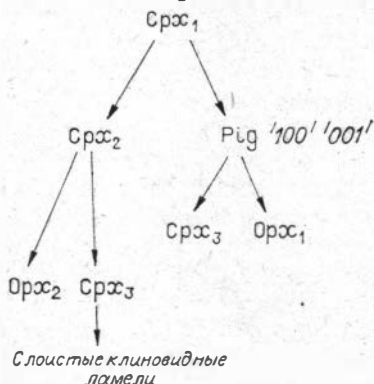
Таким образом, генерации ламелей первого типа образовались непосредственно после кристаллизации из расплава, а две генерации (толстые и тонкие) ламелей второго типа соответствуют последующим этапам высокотемпературной стадии остывания.

Экспериментальные данные относительно дефектов, объединенных в группу 2 (см. Приложение, фото 21), дают основание считать их результатом качественно иного механизма структурно-химических преобразований в твердом растворе пироксена. Его суть состоит в очень медленной реорганизации структуры в процессе длительного отжига при постоянной температуре, обуславливающей ограниченную, но постоянную по величине подвижность катионов. Было показано (гл. V, § 3), что условия реализации механизма роста клиновидных слоистых ламелей могут быть определены как квазиравновесные, а соответствующий им геологический процесс — метаморфизм.

Таким образом, разные генерации ламелей обусловлены разными механизмами их образования, причиной смены которых является изменение подвижности катионов в решетке твердого раствора пироксена в течение термической истории породы. Разным ее этапам соответствуют разные подвижности катионов, определяющие конкретный вид механизма структурно-химических превращений и специфику соответствующих им дефектов.

§ 4. ТЕРМИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ ЭКЛОГИТОПОДОБНЫХ ПОРОД

Сопоставление оптических и электронно-микроскопических данных позволяет восстановить ход термической эволюции пород. С учетом всех сведений о структурах распада в клинопироксенах схема их распада может быть представлена следующим образом:



Совокупность экспериментальных фактов указывает на существование двух этапов термической истории. Во время первого, высокотемпературного, этапа образовались ламели пижонита '100' и '001', часть из которых впоследствии распадалась на ортопироксен и клинопироксен. Температуру выпадения пижонита можно оценить, воспользовавшись экспериментальными данными М. Росса и Дж. Хюбнера [Ross, Huebner, 1979]. Они установили температуру появления пижонита из ассоциации $Orx + Crx$ как функцию отношения $Mg/Mg + Fe$. Использование этих данных применительно к нашим пироксенам дает температуру распада 1050—1150°C. Это значение температуры первого, «грубого», этапа распада, как уже было отмечено, совпадает с экспериментальными данными Г. Брауна [Brown, 1967], полученными другими методами, на основании изучения механизма распада. Определить температуры, при которых происходит рост ламелей ортопироксена, не представляется возможным. Можно только предполагать, учитывая размеры этих ламелей (до 20 мкм), что они были достаточно высокие, поскольку обеспечивали высокую подвижность атомов Са.

Второй этап, во время которого образовались слоистые клиновидные ламели, отвечает длительному отжигу пород в условиях относительно низких температур и метаморфической переработке пород в условиях гранулитовой фации метаморфизма. Температуры этого этапа, вероятно, могут быть оценены по двупироксеновому геотермометру [Wood, Vanno, 1973]. Для изученных пород эти температуры составляют 750—800°C, что также согласуется с приведенными выше оценками, полученными другим способом. Наличие двух этапов распада пироксенов свидетельствует, на наш взгляд, об их первично-магматической природе. В то же время, согласно современным представлениям, метаморфизм раннедокемб-

рийских толщ характеризовался высокими температурами, достигающими 1100°C [Добрецов, 1981]. В связи с этим эклогитоподобные породы, казалось бы, можно рассматривать как фрагменты гранулит-базитового слоя земной коры [Лутц, 1974]. В этом случае необходимо допустить очень медленное охлаждение эклогитоподобных пород, связанное с изменением геотермического градиента.

Поскольку межфазовая граница ламель — матрица увеличивает вклад в свободную энергию системы, то при очень медленном снижении температуры от 1100°C должна происходить перекристаллизация зерен клинопироксена, сопровождающаяся выходом ламелей Орх и игл рутила на поверхность кристаллических зерен.

Многоступенчатый характер структур распада свидетельствует об относительно быстром снижении температуры в интервале $1100—750^{\circ}\text{C}$. Это позволяет считать, что эклогитоподобные породы представляют собой фрагменты интрузий основного состава, которые кристаллизовались в нижних частях земной коры в условиях гранулитовой фации метаморфизма.

Глава VIII

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БАЗИТОВЫХ И УЛЬТРАБАЗИТОВЫХ ПОРОД В ЗОНАХ ГЛУБИННЫХ РАЗЛОМОВ ПОД ВУЛКАНАМИ КУРИЛО-КАМЧАТСКОЙ ОСТРОВНОЙ ДУГИ

§ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Глубинные разломы под вулканами островных дуг являются не только магмопроводящими зонами, но, по-видимому, и областями специфических метаморфических превращений пород земной коры, подвергающихся механическому и тепловому воздействию. Об этом свидетельствуют процессы перекристаллизации, неоднородности плавления и химического состава на поверхности минералов из ксенолитов базитовых и ультрабазитовых пород, содержащихся в базальтовых лавах вулканов Курило-Камчатской островной дуги. На основании этих данных, полученных оптически и рентгеноспектральными методами, было показано [Кутыев, Шарапов, 1979; Шарапов и др., 1977], что формирование макропористых базитовых пород связано с воздействием на трещиноватые (милонитизированные) основные породы потоков горячих флюидов. Необходимую для выяснения механизма «флюидального» массопереноса информацию предоставляет исследование тонких структурно-химических особенностей преобразования минералов ксенолитов базит-ультрабазитовых пород. С этой целью комплексом электронно-микроскопических и рентгеноспектральных (использовалась приставка KEVEX к сканирующему электронному

микроскопу JSM-35) методов были изучены топография поверхности, дефекты кристаллической решетки и особенности химического состава минералов, входящих в состав ксенолитов. В рамках этого исследования для доказательства глубинного происхождения базит-ультрабазитовых ксенолитов сопоставлялись микроструктурные особенности плагиоклазов из ксенолитов и мегапорфировых выделений в базальтовых лавах, так как ряд исследователей [Волюнец и др., 1978; Селянгин, 1974] относят эти породы к гомогенным включениям.

Были исследованы образцы базитовых и гипербазитовых включений в лавах вулканов Южной Камчатки (Ксудац, Ильинский, Желтовский, Авачинский вулканы), собранные главным образом Ф. Ш. Кутыевым и Г. В. Кутыевой [Кутыев, Шарапов, 1979; Шарапов и др., 1977; Стенина и др., 1980, 1981]. Базитовые включения из вулканов Южных Курил (влк. Медвежий, о. Итуруп; влк. Менделеева и Головнина, о. Кунашир) собраны В. Ф. Остапенко и Ю. С. Шевченко. Часть из них описана [Шарапов и др., 1983].

Макроскопически базитовые включения вулканов Южной Камчатки представлены троктолитами, анортозитами, но главным образом пироксен-оливин-плагиоклазовыми и пироксен-плагиоклазовыми породами с массивной, полосчатой и такситовой текстурами. Из гипербазитовых включений изучались дуниты, представленные светло-зелеными породами с неравномерно-зернистой структурой. Эти породы всегда пористы и по данным оптической микроскопии несут следы локального плавления минералов по трещинам и границам зерен, где наблюдается вспененное стекло или пузыристый стекловатый базальт. Зерна минералов ксенолитов разбиты сетками деформационных трещин на отдельные блоки. Электронно-микроскопическими методами из ксенолитов были изучены плагиоклаз, клинопироксен, оливин и магнетит. Кроме этого был исследован плагиоклаз из мегапорфировых выделений в лавах Толбачинского вулкана (извержение 1975—1976 гг.).

§ 2. ОСОБЕННОСТИ ТОПОГРАФИИ ПОВЕРХНОСТИ, НЕОДНОРОДНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ КСЕНО- И ФЕНОКРИСТАЛЛОВ

Топография поверхности. С помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) получена детальная информация о характере преобразования поверхности минералов ксенолитов под воздействием высокотемпературных флюидов. По интенсивности структурных изменений и морфоструктурным признакам наблюдаемые особенности топографии изменений поверхности минералов могут быть разделены на три группы.

1. П о р ы о к р у г л о й и л и т р у б ч а т о й ф о р м ы и к а н а л ы р а з м е р о м о к о л о д е с я т ы х д о л е й м и л л и м е т р а , з а п о л н е н н ы е , к а к п р а в и л о ,

вспененным веществом. Они представляют собой микроучастки наиболее сильного преобразования первичных минералов, причем, судя по степени изменения прилегающей к таким дефектам матрицы кристаллов и по морфологическим особенностям самих пор, интенсивность преобразования увеличивается в ряду $Ol_{\text{баз}} \rightarrow Pl_{\text{баз}} \rightarrow Crx_{\text{баз}} \rightarrow Ol_{\text{ультрабаз}}$ (см. Приложение, фото 31). В оливине из базитовых ксенолитов поры, как правило, круглой формы, имеют вид неоднородностей (включений) с незначительной пузырчатостью (см. фото 31, а). Пузырьки и ямки располагаются в центре включений, при этом внутри вскрытых микрополостей наблюдаются кристаллы вторичных фаз. Аналогичные дефекты в плагиоклазе (анортите) представляют собой пустотелые ограниченные каналы (см. фото 31, б) или полуограниченные ямки, заполненные вспененным веществом (см. фото 31, в). В кристаллах клинопироксена наблюдаются каверны трубчатой формы; заполняющее их вещество вспенено, и на прилегающей к дефекту поверхности первичного кристалла присутствуют амебовидные пленки стеклообразной фазы (см. фото 31, г). В оливине ультрабазитовых пород наблюдаются участки, преобразованные в наибольшей степени. Здесь в многочисленных ямках, наблюдаемых на поверхности исходных кристаллов, находятся длиннопризматические микрокристаллы вторичной фазы (по составу — оливина). Их поверхность одновременно корродирована и имеет микрокристаллические наросты в виде дендритов или вискерсов.

2. Зоны изменения по трещинам. Особенности топографии поверхностей по деформационным трещинам в зернах минералов ксенолитов свидетельствуют о частичном плавлении и перекристаллизации в этих участках. В минералах ксенолитов базитовых пород к таким зонам приурочено максимальное число указанных выше пор (см. Приложение, фото 32, а); поверхности сколов корродированы, в отдельных их участках наблюдаются новообразованные фазы с характерными неравновесными формами микрокристаллов: вискеры, дендриты. Зоны перекристаллизации по трещинам в оливине из ксенолитов ультрабазитовых пород по сравнению с минералами базитовых пород имеют более выраженный характер явлений вторичной кристаллизации. Топографии поверхностей, состоящих из микрокристаллов новообразованных фаз, свойственна текстурированность их роста (см. фото 32, б). Вторичные минералы представлены пироксенами короткопризматического габитуса, оливином и изометричными зернами окислов железа. Здесь же наблюдаются в виде островков участки поверхности исходной оливиновой породы, частично корродированные, частично сохранившие огранку.

3. Следы травления и тонкие фазовые неоднородности на сколах первичных минералов наблюдаются, как правило, на поверхности зерен всех минералов, входящих в состав базит-ультрабазитовых ксенолитов. Однако для каждого конкретного минерала они имеют свои особенности. На поверхности естественных сколов плагиок-

лаза наблюдаются стеклообразные пленки, микрокристаллы вторичных фаз, участки травления поверхности. Аналогичным характером обладает топография поверхности естественных сколов клинопироксенов (см. Приложение, фото 33, а). Иной вид имеют следы обработки поверхности оливинов из базитовых и ультрабазитовых пород. Фигуры травления на естественном сколе, образованном разными кристаллографическими плоскостями, подробно изучены в оливине базитовых пород [Стенина и др., 1980, 1981]. Наблюдаемые треугольные и продольные ямки размерами 0,1—0,5 мкм, а также значительно более крупные, диаметром 50—70 мкм, углубления в вершинах реберных форм (см. фото 33, б), согласно известным экспериментальным данным, интерпретируются как ямки травления на выходах дислокаций. Аналогичные следы изменения естественных сколов первичного оливина наблюдались в минерале из ультрабазитовых пород. Здесь в крупных ямках травления обнаружены пленки вторичной фазы или микрокристаллы новообразованных фаз: оливина, пироксена, окислов железа.

Неоднородности химического состава. Возможности приставки KEVEX для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа позволили изучить колебания химического состава в отдельных точках (с разрешением 2—3 мкм) при сканировании вдоль выбранной линии или по площади на поверхности образца и сопоставить химические неоднородности с особенностями топографии поверхности, наблюдаемыми в режиме вторичных электронов. Результаты сравнительного анализа химического состава первичных минералов базитовых и ультрабазитовых пород, а также плагиоклаза из гломеро-порфирировых выделений, вмещающего базальта и вышеотмеченных зон и особых точек преобразования, представлены на рис. 9, а также в табл. 3 [Шарапов и др., 1983], кроме того, на микронзонде JXA-5A получены кривые распределения ряда элементов в участке трещиноватой поверхности (рис. 10). На фото 31, б, 32, а (см. Приложение) приведены профили концентрации железа при сканировании вдоль линий. Эти экспериментальные данные показывают следующее.

1. Состав вмещающего базальта заметно отличается от состава вещества в порах кристаллов плагиоклаза (Al_{93}) большим содержанием Si, Al, Ca, Na, Fe, Ti, Mn.

2. Состав вспененного вещества в порах, а также структурных неоднородностей в измененных участках поверхности отличается от состава матрицы первичных минералов повышенным содержанием Fe, Ti и наличием летучих Cl, S. При изучении его состава в интерстициях между кристаллами, на поверхности трещин, внутри их и в макропорах обращают на себя внимание два обстоятельства: а) состав измененных поверхностей первичных минералов отличается от состава матрицы только появлением щелочей, Fe и Ti; б) состав вещества внутри макропор и на поверхности трещин обычно существенно отличается от состава вмещающего кристалла, а также от места к месту в окрестностях макропоры. Особенно

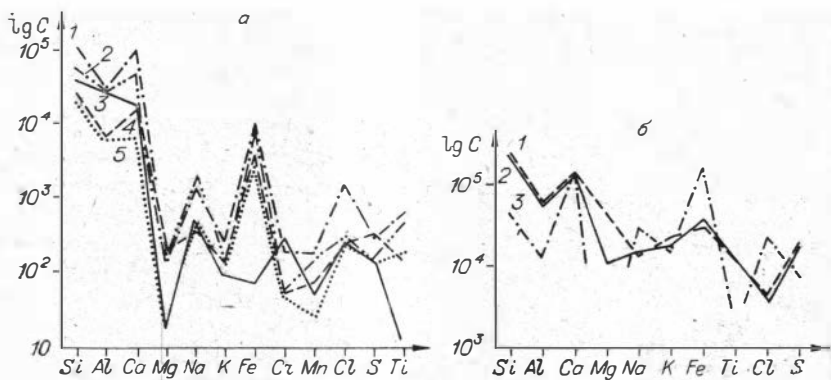


Рис. 9. Относительные содержания химических компонентов в ксено- и фенокристаллах плагиоклаза.

а — ксенокристалл анортита: 1 — базальтовое стекло, 2 — интегральная по вмещающему базальту, 3 — матрица анортита, 4 — интегральная по вспененному веществу в поре анортита, 5 — кристалл плагиоклаза во вмещающем базальте; *б* — фенокристалл плагиоклаза из лавы Толбачинского вулкана (извержение 1975—1976 гг.): 1 — интегральная по фенокристаллу, 2 — матрица фенокристалла, 3 — включение базальтового стекла.

это характерно для крупных округлых или сигарообразных включений вспененного вещества в оливине и клинопироксене. В оливине его состав по содержанию Si, Al и Ca близок к составу включенного в него плагиоклаза, в сравнении с которым лишь повышены содержания Fe и Ti, иногда K. В клинопироксене здесь фиксируются резко повышенные содержания Fe (иногда Ti): содержания Si, Al, Mg, Ca низки. В плагиоклазе обычно имеются полые макропоры (см. Приложение, фото 31, *в*), лишь изредка в них наблюдается вспененная пленка, по составу соответствующая анортиту с повышенным содержанием Fe и Ti. Минералы второй генерации (оливин пироксен) имеют иной по сравнению с первичными состав.

Как следует из графиков (см. рис. 9, *б*), состав плагиоклаза мегапорфировых выделений и включений базальтового стекла в нем имеет отличные от только что рассмотренных закономерности.

Дефекты кристаллической решетки и структурные особенности были изучены методами ПЭМ в плагиоклазе и магнетите из ксенолитов базитовых пород и по своему происхождению могут быть разделены на три группы.

1. Структурные особенности, зафиксированные в процессе кристаллизации плагиоклаза.

Известно [Smith, 1974], что сложная структура плагиоклаза конкретного состава отражает его термическую историю. Плагиоклазы (анортиты) базитовых пород, судя по их микродифракционным картинам, имеют набор рефлексов *a*, *b*, *c*, *d*, указывающих на самый низкотемпературный тип $P\bar{1}$ для данного состава. Присутствие слабого «доменного» контраста в отдельных участках изученных кристаллов свидетельствует о том, что имели место

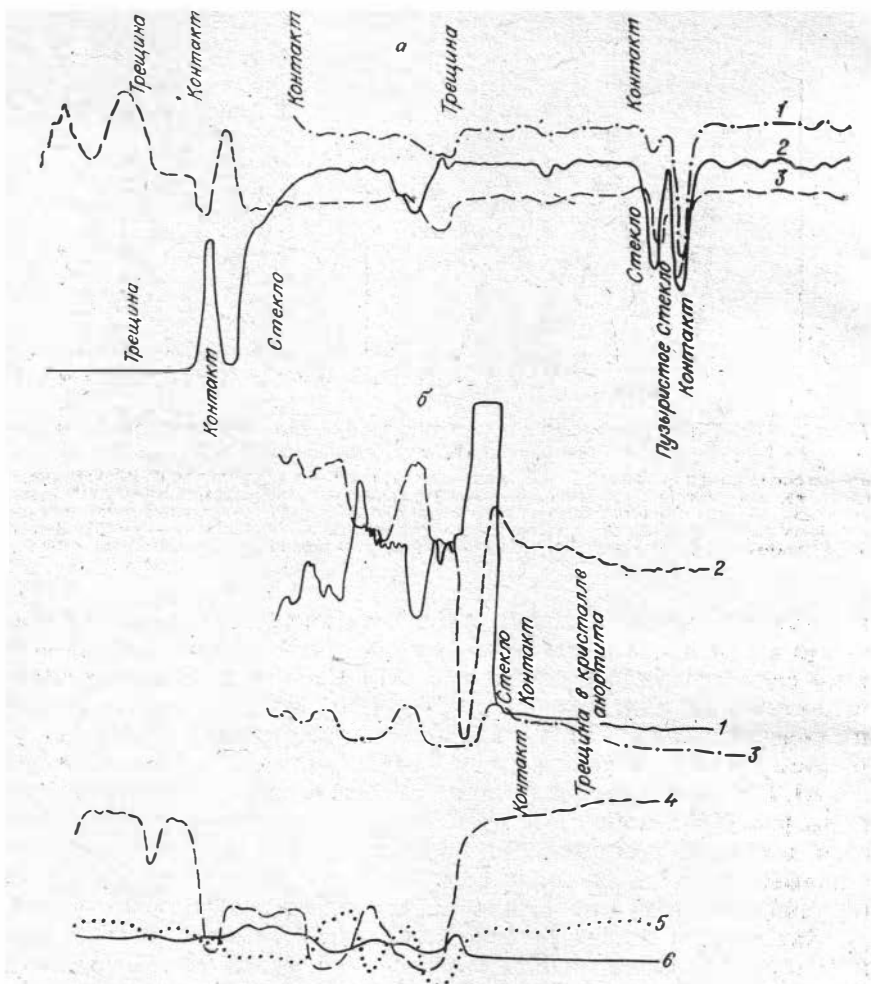


Рис. 10. Распределение химических компонентов в стекле базитовых включений вулкана Медвежьего (о. Итуруп).

a — между кристаллами оливина и плагиоклаза, *б* — между зернами плагиоклаза (1 — кремний, 2 — натрий, 3 — железо, 4 — алюминий, 5 — кальций, 6 — калий).

структурные переходы $\bar{C}\bar{I} \rightarrow \bar{I}\bar{I} \rightarrow \bar{P}\bar{I}$. Дефекты структуры, которые могли бы быть обусловлены «замораживанием» в процессе кристаллизации данных плагиоклазов, обнаружены не были. Совокупность этих данных указывает на кристаллизацию аортита при температуре его солидуса (~ 1550 С) и последующее медленное охлаждение.

2. Микроструктурные особенности, обусловленные вторичным высокотемпературным воздействием на минералы базитовых пород. Эти дефекты составляют многочисленную

Таблица 3

Интегральные величины интенсивности рентгеновских линий петрогенных элементов в минералах и стеклах базитовых ксенолитов

№ анализа	Si	Al	Ti	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	S	Cl
39	11077	—	—	2934	—	865	7485	—	—	—	—
	1	—	—	0,26	—	0,08	0,67	—	—	—	—
40	890	—	—	796	—	55	993	—	—	—	—
	1	—	—	0,9	—	0,06	1,11	—	—	—	—
41	11304	—	—	2130	—	7,05	8243	—	—	—	—
	1	—	—	0,19	—	0,08	0,73	—	—	—	—
42	10302	—	—	2066	—	721	7493	—	—	—	—
	1	—	—	0,2	—	—	0,73	—	—	—	—
43	614	932	—	61	—	—	1521	—	—	—	—
	1	1,52	—	0,04	—	—	2,5	—	—	—	—
44	8348	2932	—	3845	—	—	42	—	312	—	—
	1	0,34	—	0,43	—	—	0,005	—	0,035	—	—
53	39428	5306	1711	11187	—	294	8900	—	—	377	263
	1	0,135	0,04	0,28	—	0,007	0,223	—	—	0,009	0,005
54	32183	6742	554	4582	—	23	8900	—	224	93	36
	1	0,21	0,02	0,14	—	0,001	0,28	—	0,007	0,003	0,011
55	30767	8724	497	3411	—	29	2246	—	72	107	345
	1	0,28	0,02	0,11	—	0,001	0,73	—	0,002	0,003	0,011
56	4918	1562	300	2923	—	—	10004	—	106	6	220
	1	0,31	0,06	0,59	—	—	2,03	—	0,02	0,00	0,45

Примечание. Анализы выполнены с помощью рентгеновского спектрометра KEVEX к электронному сканирующему микроскопу JSM-35. В первой строке каждого анализа приведены интегральные величины интенсивности рентгеновских линий, во второй — аналогичные величины, нормированные по Si. Время накопления импульсов 100 с (фон вычтен). Соответствующие анализам точки топографии поверхности представлены по фото 31, б, 33, а (см. Приложение).

группу, а их детальный анализ [Стенина и др., 1981] позволяет выявить тонкие отличия в характере воздействия на базитовые породы под вулканами Камчатки и Курильских островов. Как показывает исследование тонких пластинок анортита на просвет, вспененное вещество пор представляет собой стекло, раскристаллизованное в разной степени (аморфное, крипнокристаллическое, поликристаллическое) (см. Приложение, фото 34).

В матрице анортита присутствуют включения микрокристаллов пироксена, претерпевших неполное превращение $Sr_x \rightarrow Amph$ (см. фото 35, а). К дефектам, обусловленным высокотемпературным воздействием, относятся разного рода локальные нарушения решетки: 1) области деструкции (см. фото 35, б), 2) микроучастки локального плавления на дефектах и матрице анортита, 3) области разупорядочения решетки (см. фото 35, в). Последние, судя по микродифракционным картинам, представляют собой переход от решетки со структурным типом $C1$ к полностью неупорядоченной структуре. Следует отметить, что дефекты второго и третьего типов, свидетельствующие о локальных и

кратковременных воздействиях с температурой, сравнимой с $T_{пл}$ анортита, наблюдались только в плагиоклазах из базитовых пород вулканов Курильских островов. Судя по характеру аналогичных дефектов в анортите из лав вулканов Камчатки, температура вторичного воздействия здесь была несколько ниже. На высокотемпературную обработку породы указывает также факт выхода дислокаций из некогерентной двойниковой границы, что может происходить в диапазоне температур от $2/3 T_{пл}$ до $T_{пл}$ [Фридель, 1967].

Аналогичное исследование фенокристаллов плагиоклаза (лабрадора) из базальтовых лав Толбачинского трещинного извержения 1975—1976 гг. показало отсутствие на них указанных воздействий. Здесь отмечены лишь включения раскристаллизованного на пироксены и амфиболы базальтового стекла (см. Приложение, фото 36, а), а также плоские дефекты (см. фото 36, б).

Реальная структура кристаллических зерен первичного магнетита, заполняющего интерстициальные промежутки между более крупными индивидами основных минералов (Pl, Olv, Crx) в базитовых ксенолитах, является прямым доказательством высокотемпературного воздействия. Зерна магнетита имеют мелкоблочную структуру (см. Приложение, фото 1, а), свидетельствующую о его перекристаллизации при высокой температуре [Хоникомб, 1972]. Отдельные блоки мозаики обладают высокой плотностью сегрегатов примесей и дислокаций, что свидетельствует о неравновесных условиях кристаллизации магнетита.

3. Деформационные структуры. Выше указывалось, что наблюдения с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о деформации описываемых пород. На это указывают макроскопически наблюдаемые трещины, разбивающие кристаллы плагиоклаза и пироксена на блоки, а также ямки травления на поверхности оливина, вскрывающие пространственную сетку дислокаций, геометрия которой свидетельствует о ее деформационной природе. С помощью ПЭМ в анортите из вулканов Курильских островов обнаружены малоугловые дислокационные стенки (см. Приложение, фото 35, з). Согласно известным теориям [Фридель, 1967], такие дислокационные структуры обязаны своим происхождением высокотемпературной деформации пород. В изученных ПЭМ образцах плагиоклаза из вулканов Камчатки подобные дефекты не наблюдались. Учитывая небольшой размер площади, изучаемой на просвет, этот факт можно рассматривать как свидетельство более низкой плотности дислокационных границ в плагиоклазе из базитовых пород вулканов Камчатки.

§ 3. РАСШИФРОВКА МИКРОСТРУКТУРНЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ МИНЕРАЛОВ КСЕНОКРИСТАЛЛОВ

Особенности топографии минералов, наблюдаемые с помощью сканирующей электронной микроскопии, по своему происхождению могут быть разделены на две группы: 1) изменения поверхности

первичных минералов под действием высокотемпературного реагента (участки корродированной поверхности, вторичные пленки и кристаллы новообразованных фаз — см. Приложение, фото 32, б, 33, а) и 2) неоднородности, обусловленные взаимодействием дефектов кристаллической решетки первичных минералов с химически активным высокотемпературным флюидом. Последние наиболее информативны для восстановления генетических особенностей изучаемых пород. К ним относятся поры в кристаллах первичных минералов, заполненные вспененным стеклом, а также ямки травления на поверхностях естественного скола оливина и ограниченные пустотелые каналы в плагиоклазе.

Анализ морфоструктурных особенностей пор, их распределения в первичных минералах и химического состава заполняющего их стекла дает основание предположить, что данные дефекты являются результатом плавления микрокристаллических включений более низкотемпературных (в смысле температуры плавления) фаз в крупных первичных кристаллах оливина, плагиоклаза, клинопироксена. Горячий флюид привносит в эти участки щелочи, кремний, железо, титан; летучие — Cl и S.

Фигуры травления на поверхностях естественного скола оливина (см. фото 33, б) вскрывают, как уже упоминалось, трехмерную сетку дислокаций с плотностью $10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$, геометрия которой свидетельствует о ее деформационной природе. Аналогичная дислокационная структура, обусловленная действием нескольких систем скольжения в направлениях [100] и [001], установлена в оливине, экспериментально деформированном при 900° [Blacic, Christie, 1973]. Другие фигуры травления — ограниченные пустотелые каналы в кристаллах плагиоклаза (см. Приложение, фото 31, в) — также, по всей видимости, являются результатом травления малоугловых дислокационных стенок, установленных в анортите (см. фото 35, г).

Данные, полученные ПЭМ, во-первых, подтверждают высказанные на основе исследования особенностей топографии предположения об имевшем место на протяжении геологической истории базит-ультрабазитовых пород воздействии на них высокотемпературных флюидов, а, во-вторых, предоставляют информацию о ряде параметров реагента и характере его взаимодействия с исходными породами.

Так, наблюдение включений клинопироксена в матрице анортита, испытавших неполное преобразование $\text{Cr}_x \rightarrow \text{Amph}$, и обломочных микрокристаллов пироксена и амфибола (см. фото 35, а) подтверждает предположение о том, что поры со вспененным стеклом есть преобразованные включения минералов с более низкой, чем у кристалла-хозяина, температурой плавления. Исследование тонких пластинок плагиоклаза позволило установить микроструктуру вспененного вещества (см. Приложение, фото 34), свидетельствующую о неоднородности стекла, происходящих в нем ликвидационных процессах, а также закалочном характере затвердевания расплавившихся включений.

Наблюдение деформационных дислокационных структур в кристаллах плагиоклаза согласуется со следами травления выходов дислокаций на поверхность естественных сколов первичных минералов. Кроме того, данные дислокационные структуры доказывают деформацию соответствующих пород, происходившую при высокой температуре (от $2/3 T_{пл}$ до $T_{пл}$ $Ап_{93}$). Информацию о температуре флюида содержат области деструкции и структурной разупорядоченности решетки первичных кристаллов анортита (см. Приложение, фото 35, б, в). На основании совокупности изложенных здесь экспериментальных фактов она может быть оценена как несколько более низкая, чем температура плавления клинопироксена, т. е. $T_{пл} < 1300^{\circ}C$. Ее нижний предел составляет $2/3 T_{пл}$ $Ап$, т. е. $1000^{\circ}C$.

Данные, полученные при изучении химического состава морфоструктурных неоднородностей, позволяют определить элементы, переносимые флюидом, — К, Na, Fe, Ti, Cr, Ni, Mg, Mn и летучие — Cl, S.

§ 4. АСПЕКТЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ БАЗИТ-УЛЬТРАБАЗИТОВЫХ ПОРОД

Анализ и физико-химическая интерпретация экспериментальных данных позволяют восстановить отдельные аспекты генетической истории и определить характер преобразования базит-ультрабазитовых пород в зонах глубинных разломов Курило-Камчатской островной дуги. Сравнение микроструктурных и химических неоднородностей плагиоклаза из ксенолитов и плагиоклаза мегапорфировых выделений в базальтовой лаве (см. рис. 9; Приложение, фото 35, 36) показывает их резкое различие. Это свидетельствует о более глубинном, чем у минералов фенокристаллов, происхождении пород ксенолитов. На это же указывают и наблюдаемые в минералах дислокационные структуры высокотемпературной деформации, которые могли быть генерированы при напряжениях, сравнимых с существующими в пределах земной коры. Судя по структурным особенностям плагиоклаза (наличие структурных переходов $C\bar{1} \rightarrow I\bar{1} \rightarrow P\bar{1}$), они образовались в результате сравнительно медленного остывания после кристаллизации при температуре солидуса. Сказанное позволяет отнести данные породы к интрузивным, сформировавшимся в пределах глубоких зон земной коры.

Следующий этап в геологической истории описываемых пород связан с преобразованием под действием высокотемпературного флюида. Однотипный характер изменения весьма различных базитовых пород на расстоянии более 1000 км свидетельствует об устойчивом и однообразном характере метаморфизма пород под вулканами островных дуг. Последнее, по всей вероятности, обусловлено механическим разрушением в условиях растяжения. С этим разуплотнением участков литосферы связано макропорис-

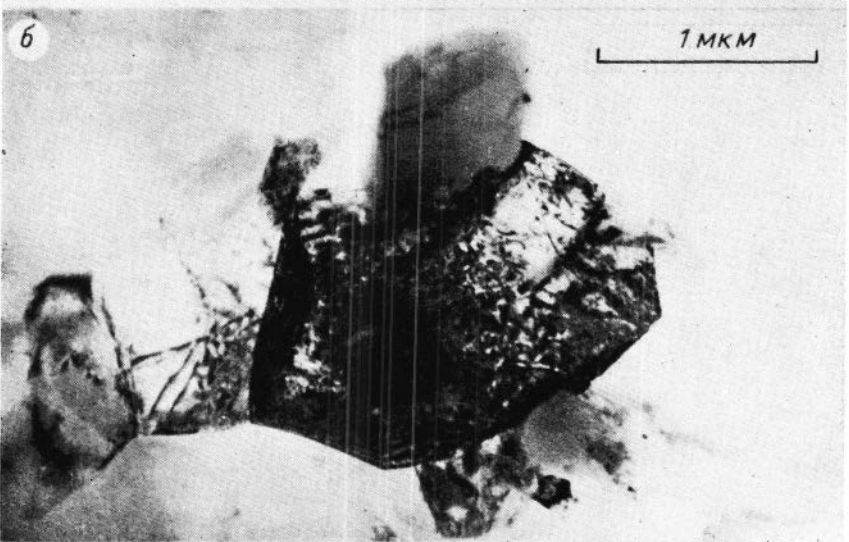
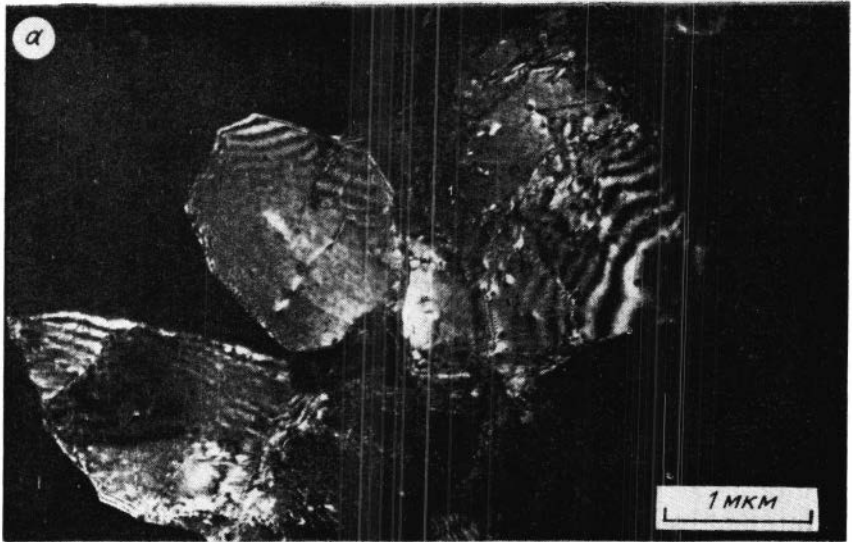


Фото 1. Мозаичная микроструктура минералов, рекристаллизованных в результате высокотемпературной деформации.

а — магнетит из ксенолитов базитовых пород в базальтовой лаве вулканов Курил;
б — клинопироксен из эфалитов Мюнхбергского массива, ФРГ.

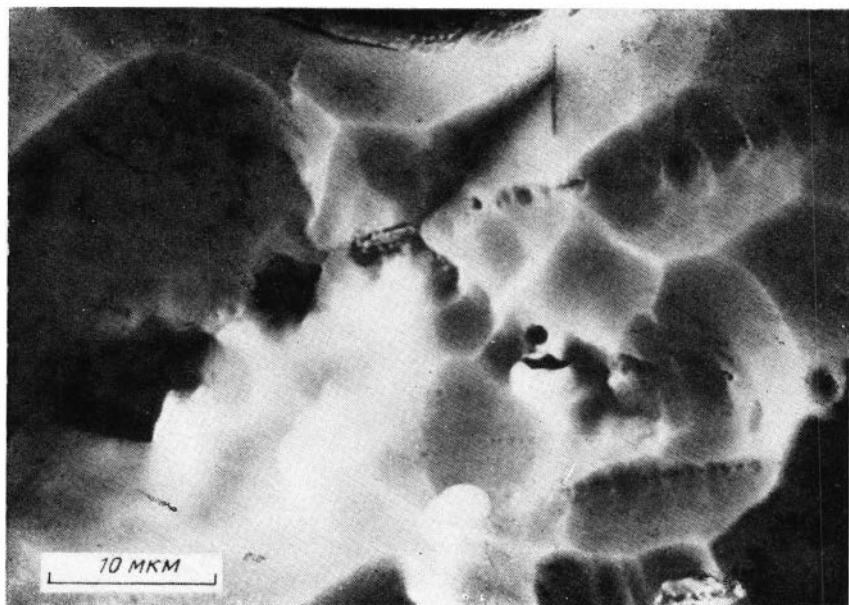
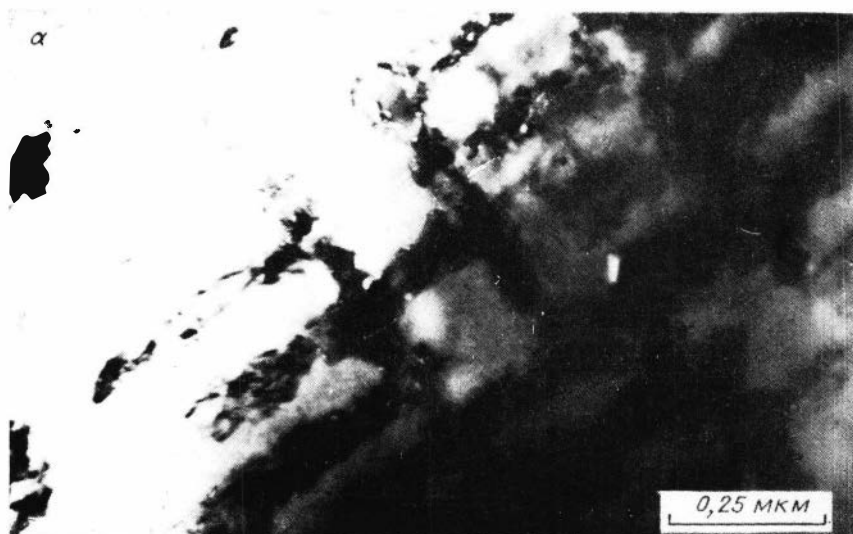


Фото 2. Рельеф поверхности типа «щельсиновой кожицы» и вытравленные структуры распада в образцах магнетита, утоненных ионной бомбардировкой (снимок получен на сканирующем электронном микроскопе).

Начало фото 3



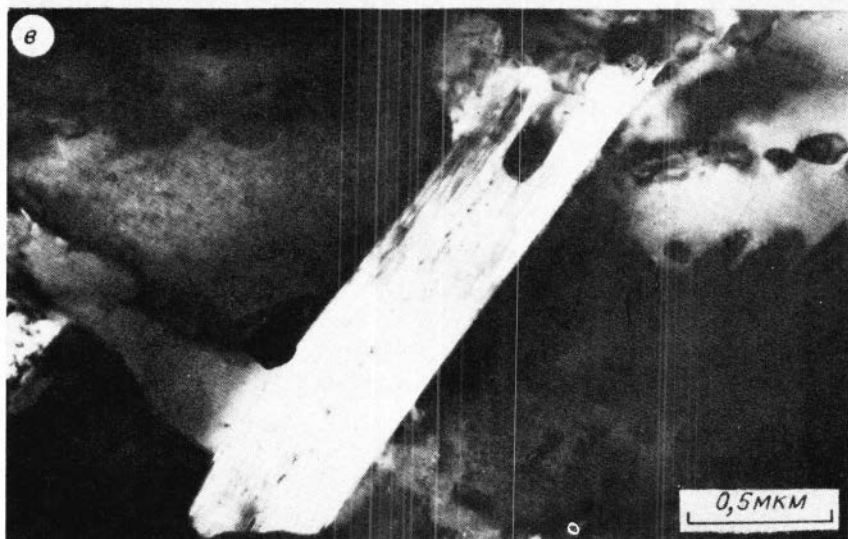
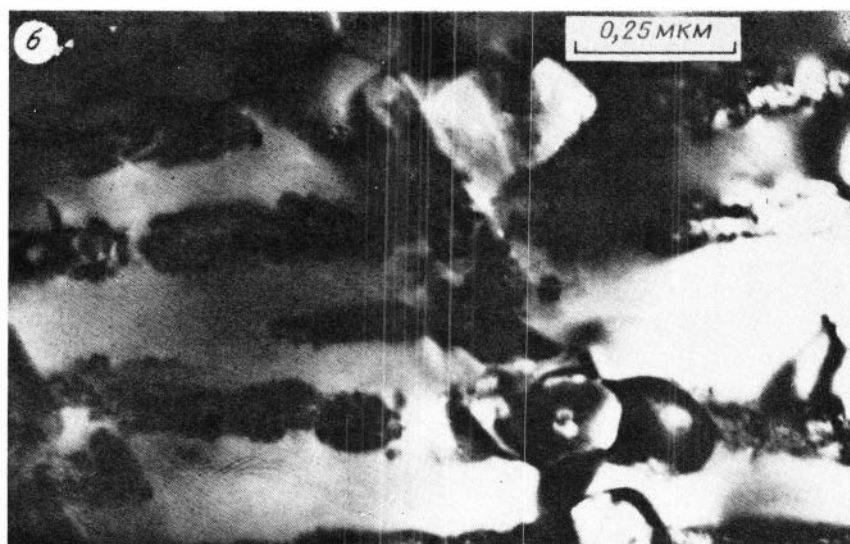
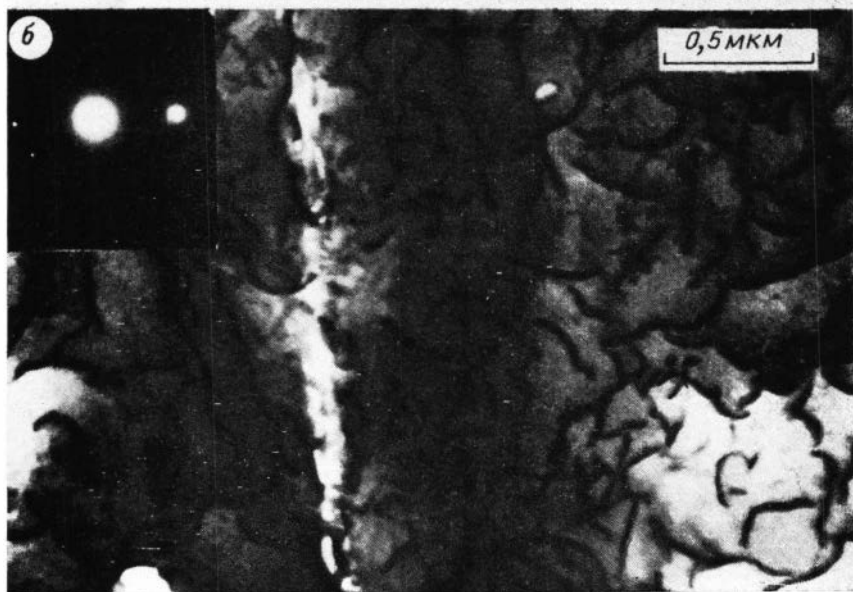


Фото 3. Структуры распада ульвошпинели в магнетитовой матрице и фазовые неоднородности в титаномagnetите из габбро Чинейского плутона. а, б — прямые и косоголовые сетки ламелей ульвошпинели; в — включение агрегата тонковолокнистого силлиманита и структура распада.



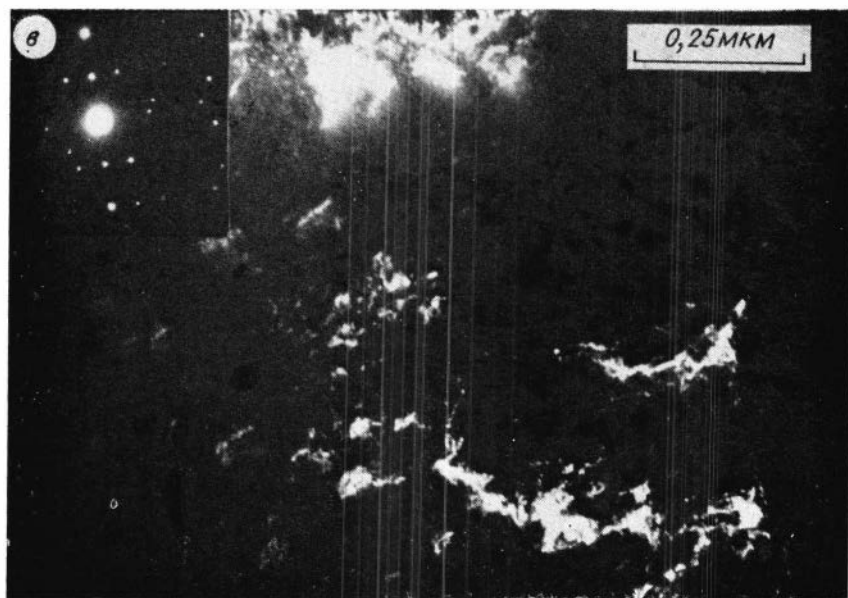


Фото 4. Фазовая неоднородность оптически однородных магнетитов.

a — ассоциация микрокристаллов магнетита (черное) с агрегатами тонковолокнистых силикатов и кальцитом (серое), на вклейке — микродифракционная картина; образец из контакта ксенолита магнетитовой руды с граносиенитом; *б* — тонкодисперсные периодически расположенные включения в фазово-неоднородном магнетите из внутренней зоны ксенолита магнетитовой руды в граносиените; на вклейке — микродифракционная картина; *в* — тонкодисперсные фазовые неоднородности в матрице магнетита («кремнийсодержащего»); на вклейке — темнопольный снимок, сделанный в одном из дополнительных рефлексов на микродифракционной картине.

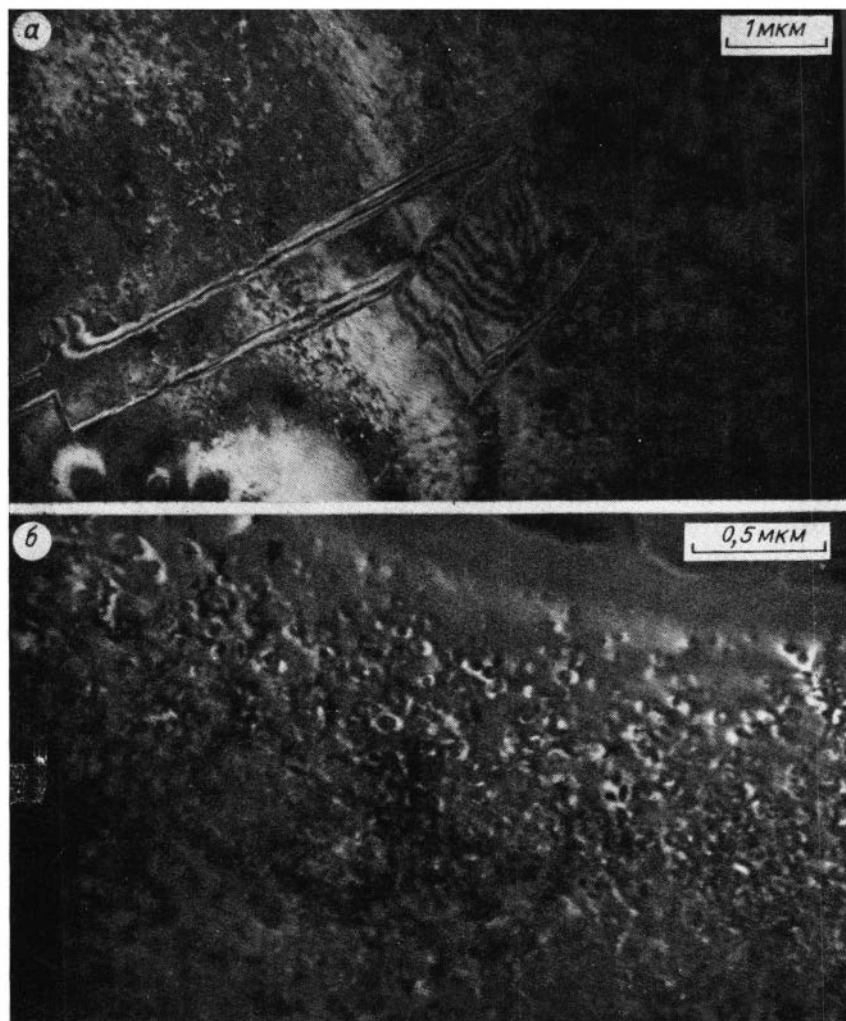
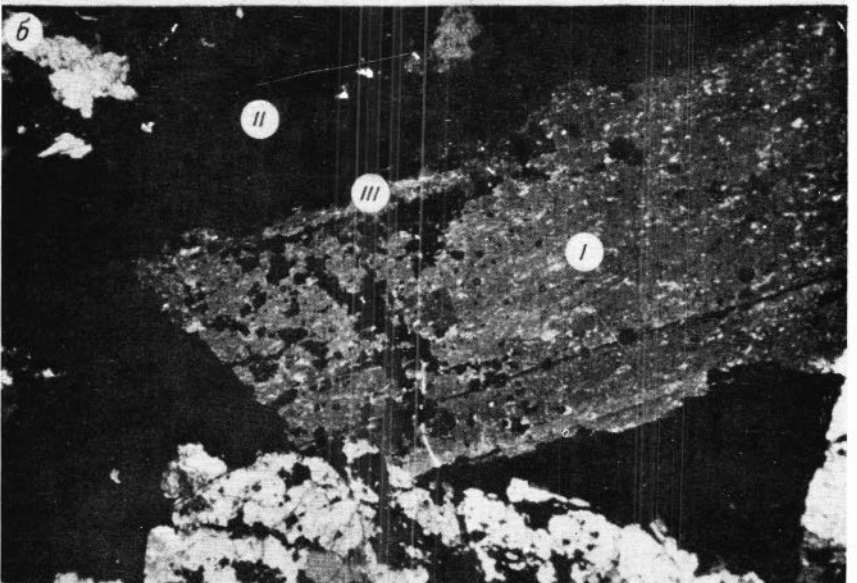
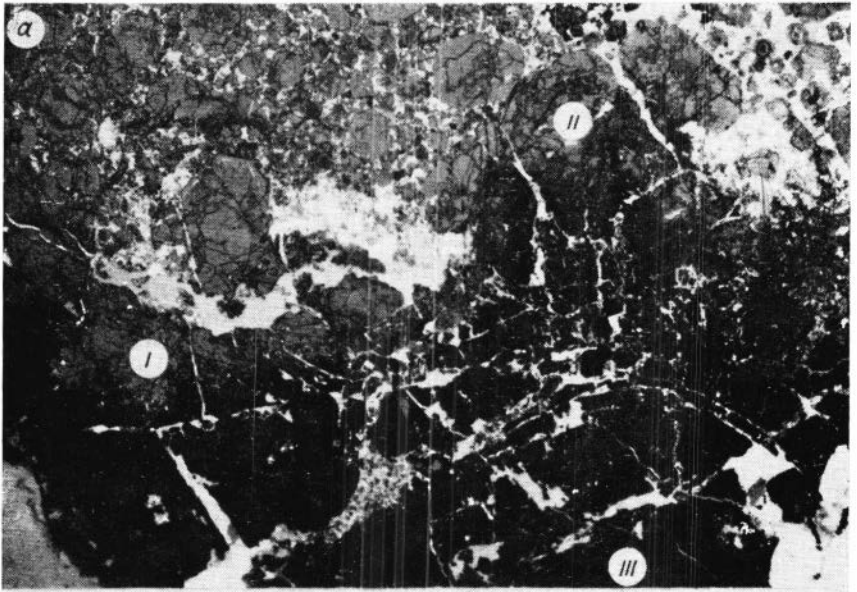


Фото 5. Примесные дефекты в матрице магнетита из внешних участков монокристаллических зерен, непосредственно примыкающих к реакционным зонам.

a — распределение агрегатов примеси по плоскостям $\{111\}$; обр. 1144/135, участок I (см. фото 6, з); *б* — неупорядоченное распределение примесных дефектов в обр. Б53/69 (см. фото 6, в).



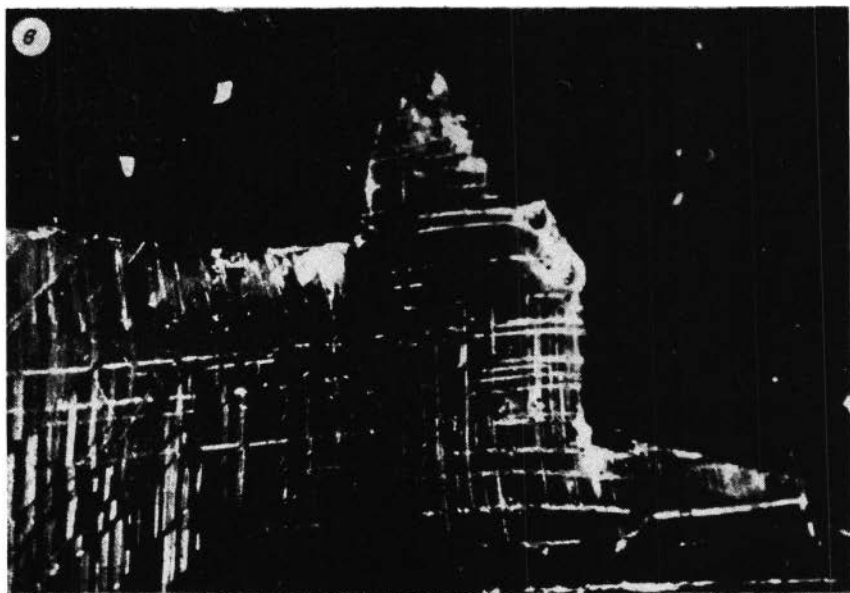


Фото 6. Оптические снимки шлифов образцов с реакционными границами между магнетитом (черное) и скарновыми минералами (светлое). I—III — участки, выбранные для изучения методами ПЭМ.

a — фронт замещения магнетитом гранатового скарна; обр. 1144/193, Ирбинское месторождение. Увел. 50, *б* — реакционная граница магнетит — пироксен; обр. 088/819, Одинокое месторождение. Увел. 50, *в* — граница магнетита с кальцитом; обр. 1559/639, Бурлукское месторождение. Увел. 60, *г* — гнездо с вкрапленностью магнетита и остаточным кальцитом в гранатовом экзоскарне; обр. 1144/195, Ирбинское месторождение. Увел. 30.

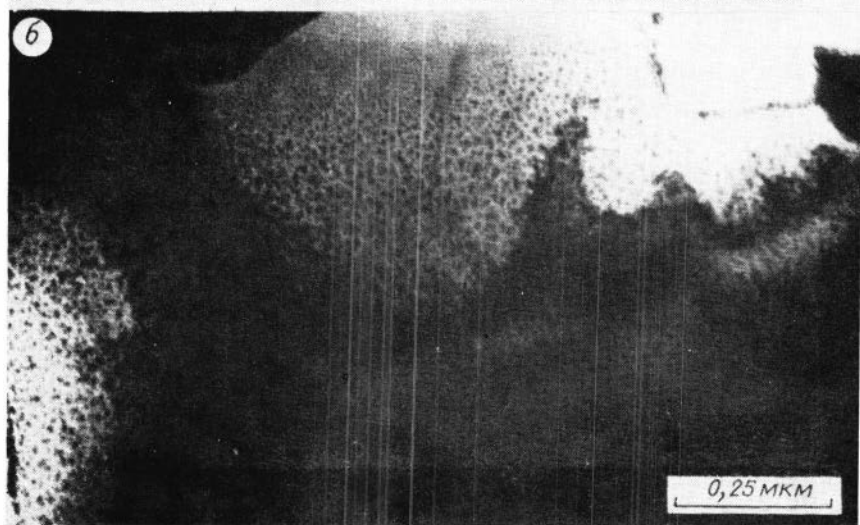
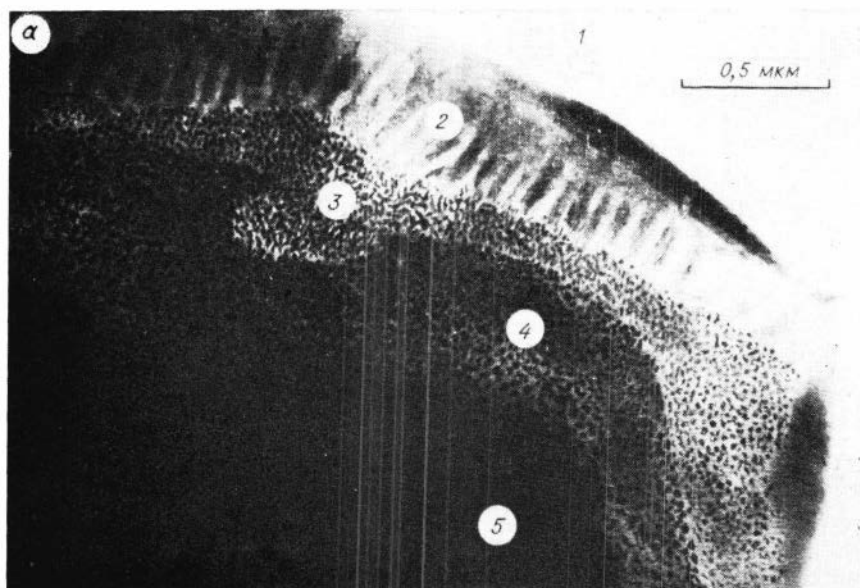


Фото 7. Зональное строение границы магнетит — гранат, выявленное в разных участках образцов из Ирбинского месторождения.

a — на участке I фронтального замещения магнетитом граната (обр. П141/193, фото 6, *a*); 1 — место локализации граната, вытравившегося при полном утонении образца; 2 — аморфная зона; 3, 4 — зоны с разной плотностью структурных неоднородностей; 5 — монокристалл магнетита; *b* — на участке I обр. П144/135 (фото 6, *б*): 1, 2 — зоны с разной плотностью структурных неоднородностей.

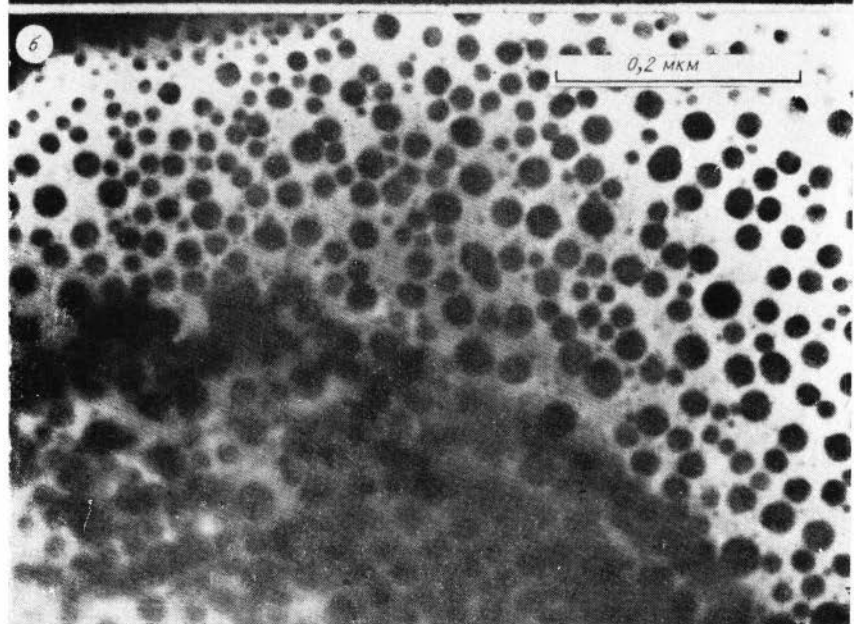
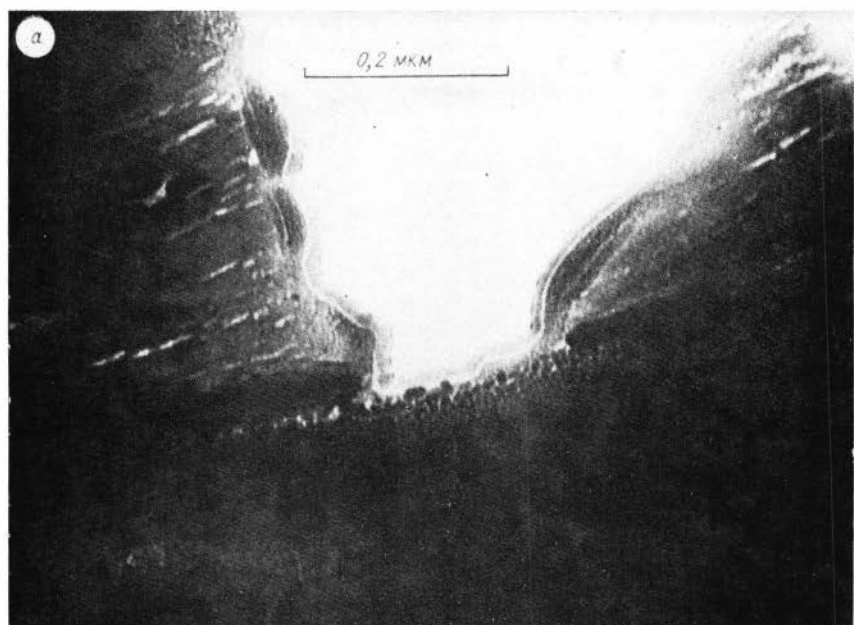
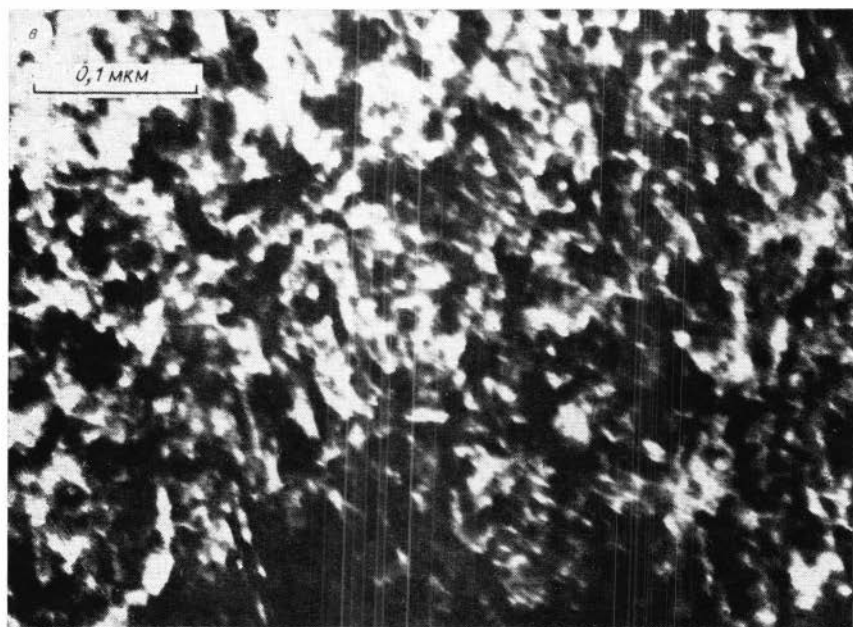


Фото 8. Фазы, установленные на участке фронта II (обр. П141/193), имею
а — неупорядоченное распределение аморфных и кринокристаллических фаз; б — овра
г — изометричные зародыши магнетита и



щего диффузный характер границы между магнетитом и гранатом, нные зародыши магнетита в аморфной матрице; *в* — поликристаллическая фаза; волокнистый силикат в аморфной матрице.

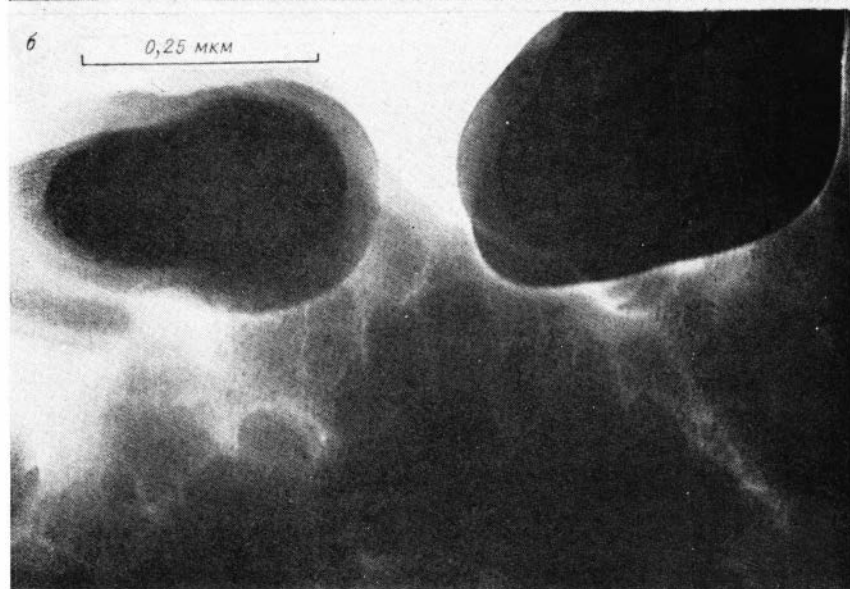
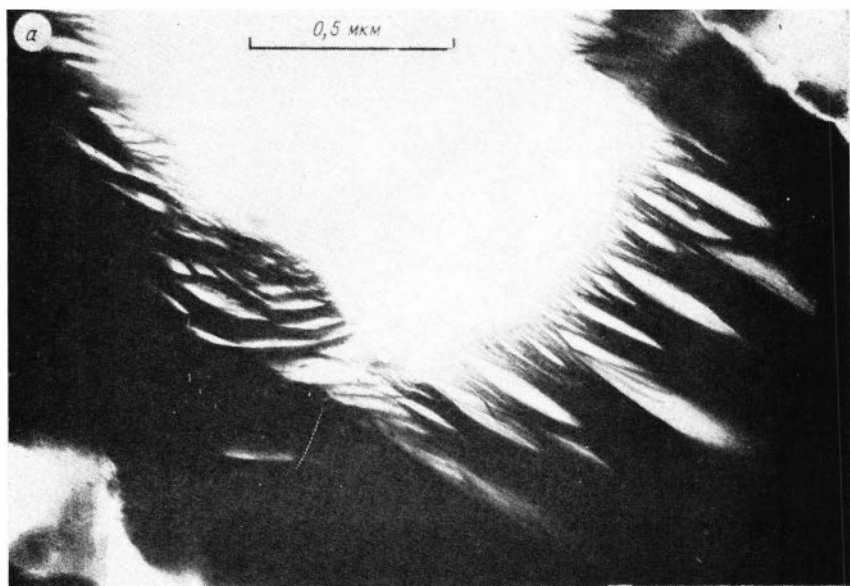


Фото 9. Промежуточные фазы, наблюдаемые в трещинах кристаллов и в межзерновых промежутках магнетита, прилегающего к реакционным границам. *а* — полураскристаллизованная на силикатные волокна фаза между зёрнами магнетита, обр. 1114/193; *б* — аморфная фаза, заполняющая трещины в кристаллах магнетита, обр. 088/819.

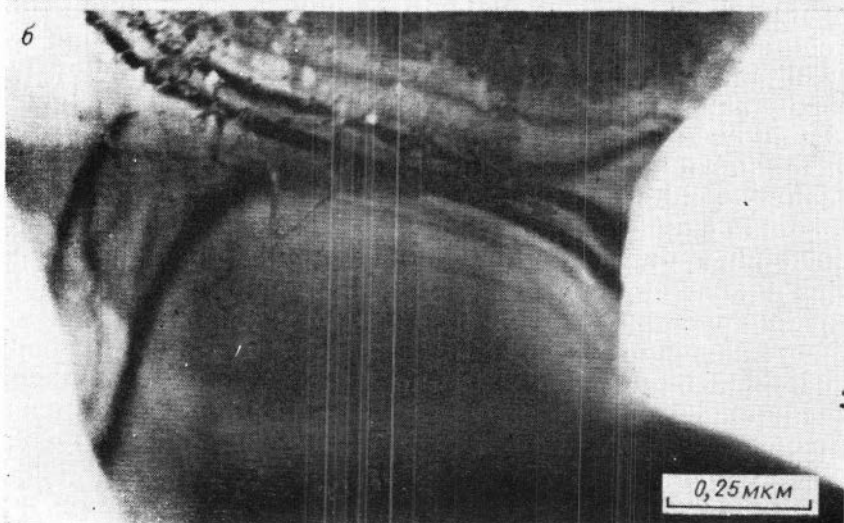
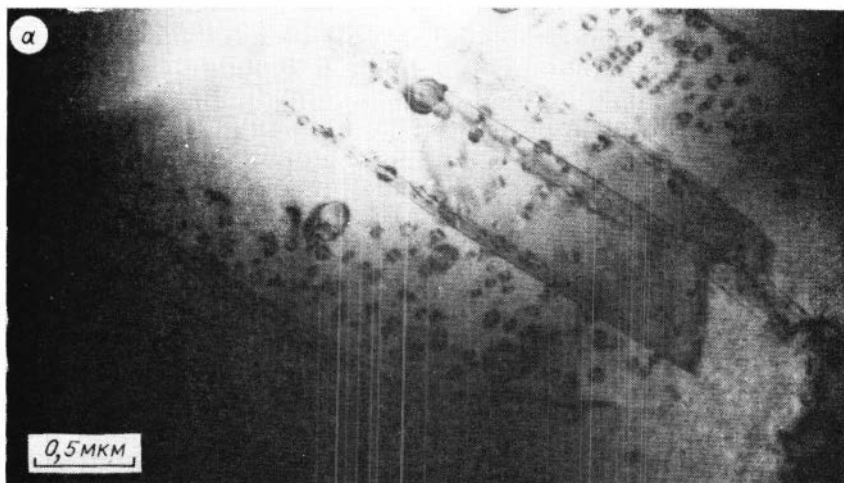


Фото 10. Реальная структура монокристаллов магнетита на расстоянии более 1 мкм от контакта с реакционными зонами.

а — выделения с двухлучковым контрастом и плоские дефекты в обр. П53/639; *б* — фронт перекристаллизации, разделяющий области совершенной и дефектной структур, обр. П141/193.



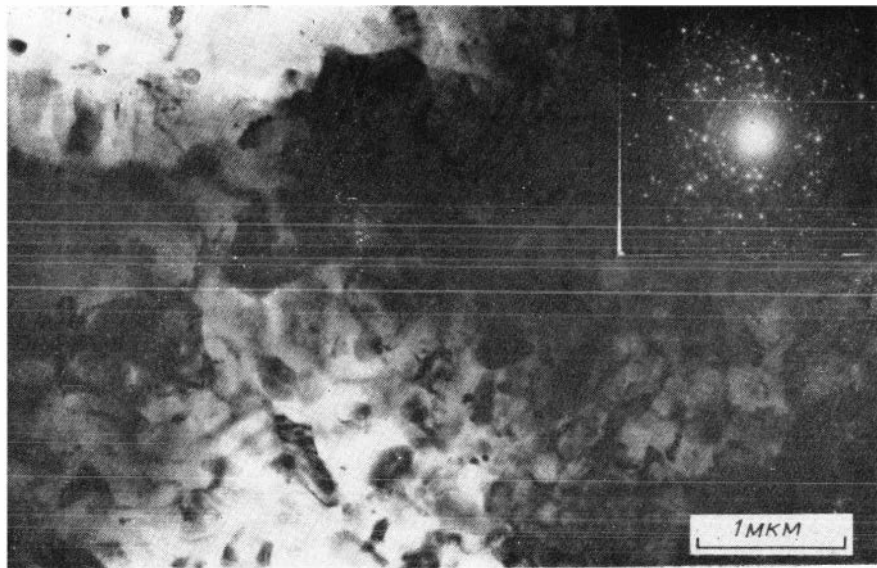


Фото 11. Фазовые соотношения на участке I в обр. П144/135 (см. фото 6, з).

a — резкая граница между гранатом ранней генерации (ГР1) и прилегающей к нему аморфной фазой; на вклейках — соответствующие микродифракционные картины; в кристаллах граната наблюдаются дислокационные деформационные структуры; *б* — фазовая неоднородность «колломорфной» зоны, окаймляющей зональный гранат ранней генерации.

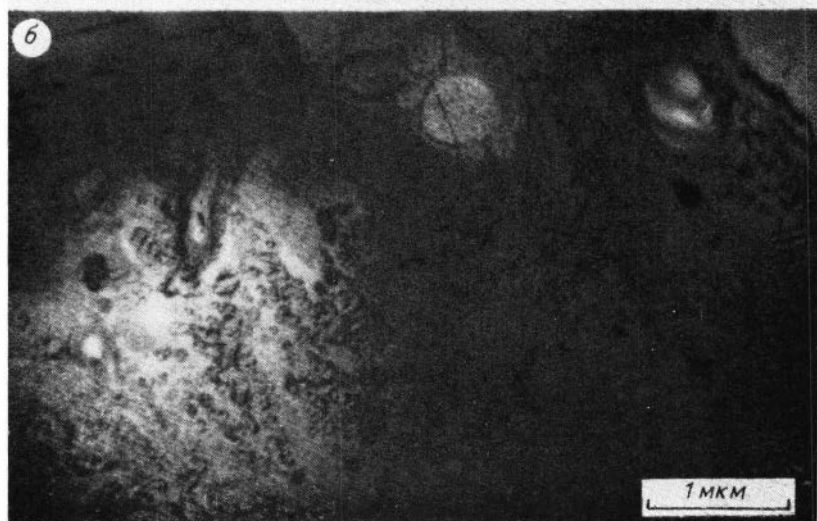
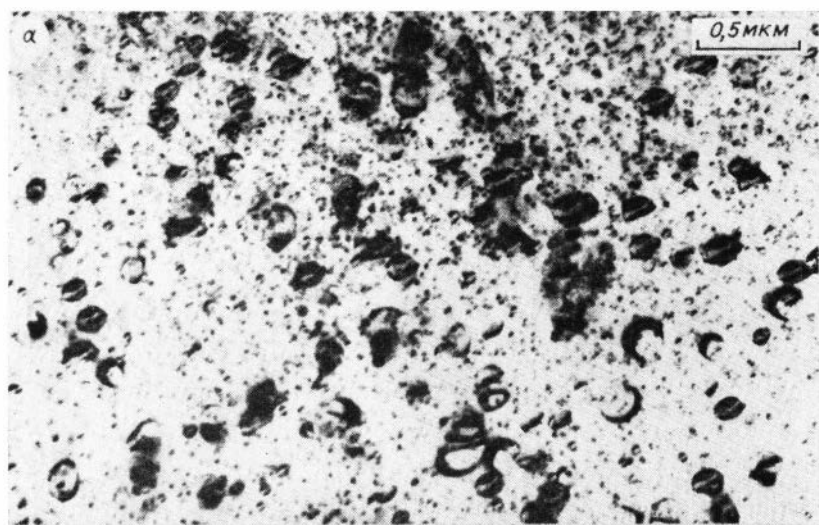


Фото 12. Реальная структура нетермообработанного гидротермального кварца.

a — микросегрегаты примесей с двухлучковым контрастом; все дефекты имеют одинаковое направление линий нулевого контраста (*LC*), перпендикулярной действующему отражению от базисной плоскости; *b* — локализация субмикроскопических пузырьков с газо-жидким содержанием в участке кристалла с высокой плотностью дислокаций.

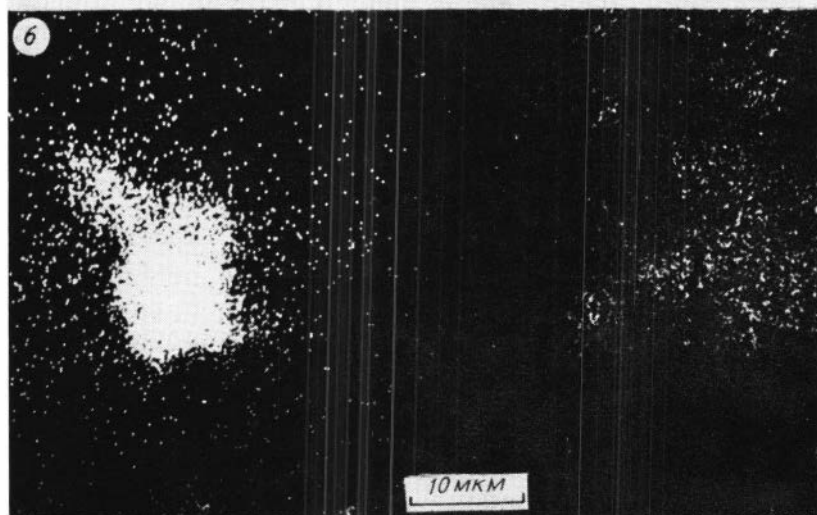


Фото 13. Дефекты в петируемом кварце из редкометалльных пегматитов.

a — когерентные выделения, расположенные вокруг перфораций, образовавшихся при ионном утонении в результате вскрытия газо-жидких включений в тонкой пластине; они визуализируются за счет деформационного контраста в прилегающей матрице; наиболее крупные из них (размерами в десятые доли микрона) имеют собственный контраст в виде концентрических эллипсов; *б* — изображение участков неутоненных илффов, содержащих газо-жидкие включения в рентгеновском спектре алюминия и натрия.

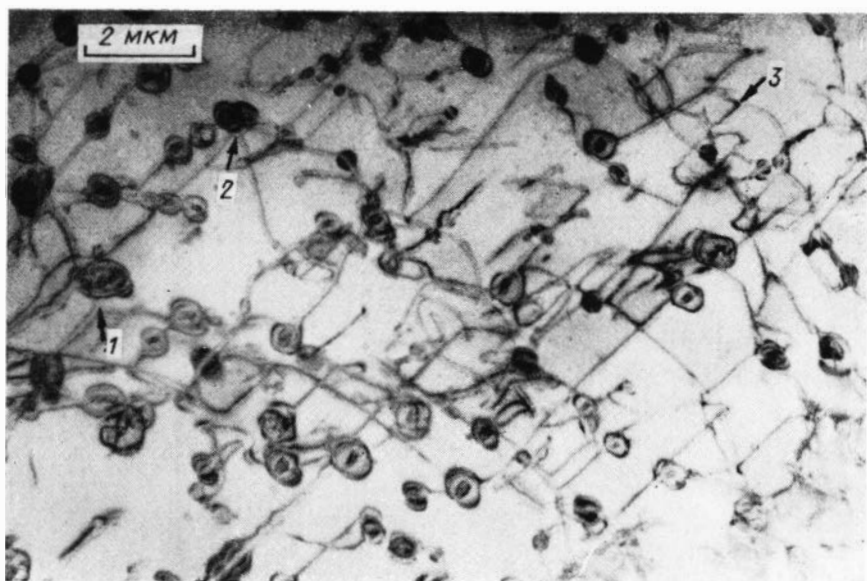


Фото 14. Сетка линейных дефектов, связанных с микропорами в (0001) пластинках пестермобработанного магматического кварца. Линейные дефекты имеют контраст в виде пар темных линий, поэтому выглядят как «трубки», которые пересекаются под разными углами и часто преобразуются в микропоры. Наблюдается несколько тройных узлов (отмечены цифрами) с углами 60 и 120° .

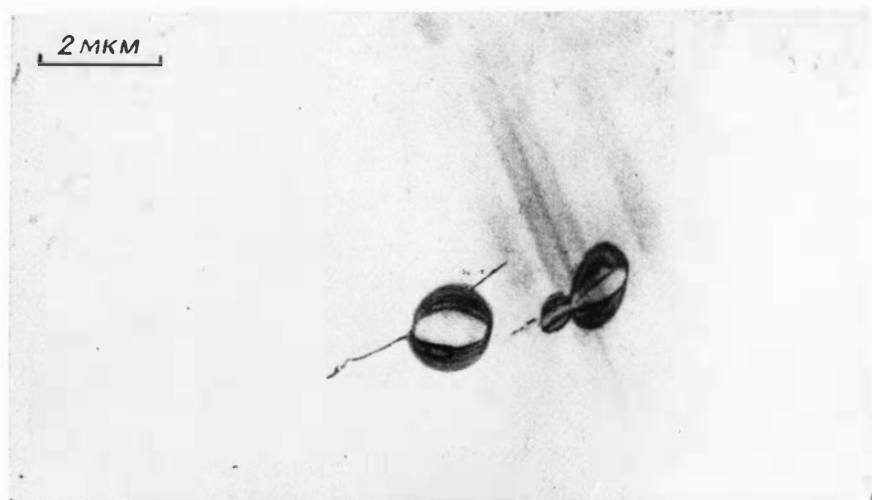
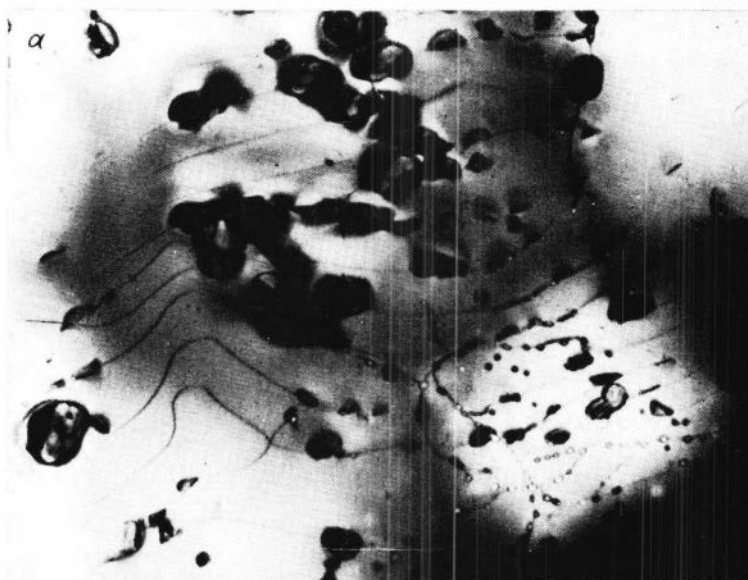


Фото 15. Реальная структура гидротермального кварца, закаленного после 100-часового прогрева при 500°C . Пролетходит практически полная гомогенизация примесных неоднородностей, содержащихся в исходных образцах (ср. с фото 12).



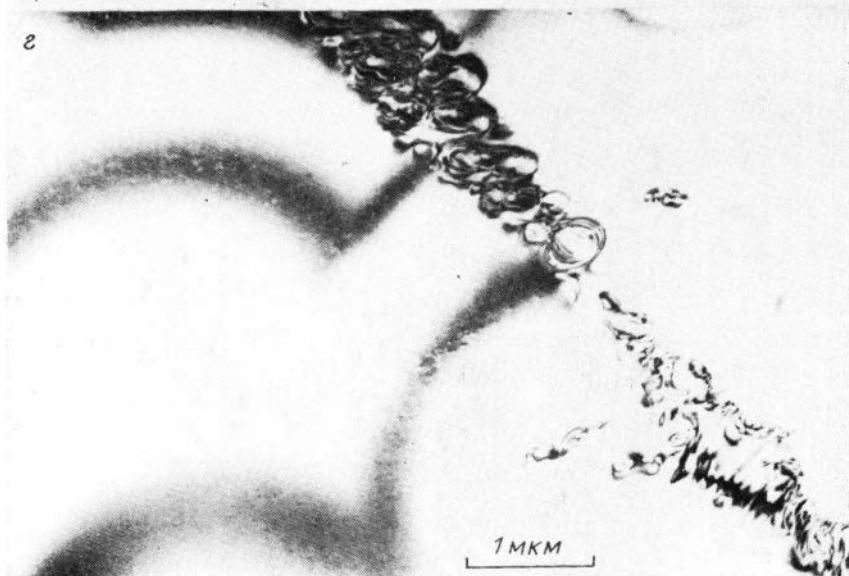
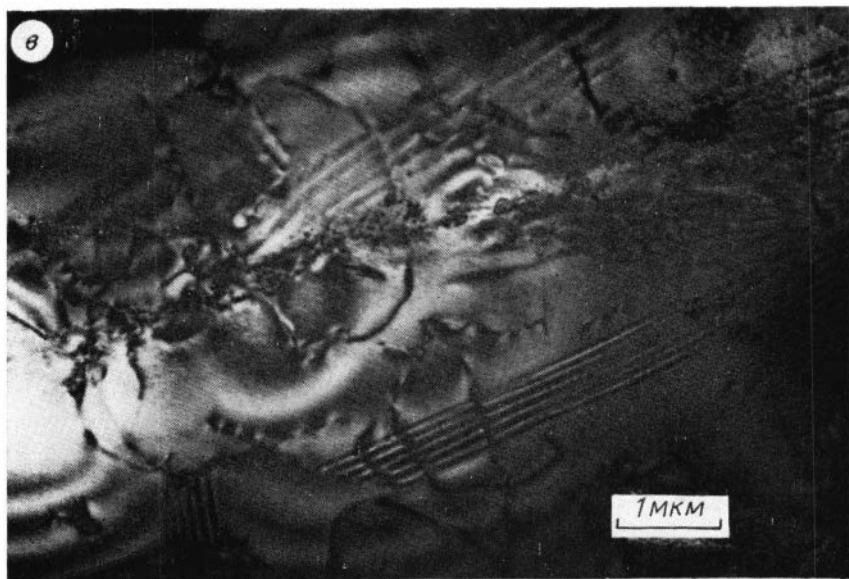


Фото 16. Микроструктура образцов, медленно охлажденных после 100-часового прогрева при 500°C. По сравнению с нетермообработанными кристаллами (фото 12—14) появились другие структурные несовершенства: дислокации, плоские дефекты; происходит выделение примесей, образующих дефекты, аналогичные наблюдаемым в исходных образцах, но с другим распределением в решетке. Микрофотографии *а*, *б*, *в* иллюстрируют роль дислокаций и плоских дефектов как стоков примесей в процессе остывания образцов. *а* — микропоры, объединенные дислокациями в кварце из пегматитов; *б* — линейные дефекты и микропоры в магматическом кварце; *в* — полосчатый контраст на плоских дефектах в магматическом кварце; *г* — декорирование примесными дефектами плоских нарушений кристаллической решетки гидростермального кварца.

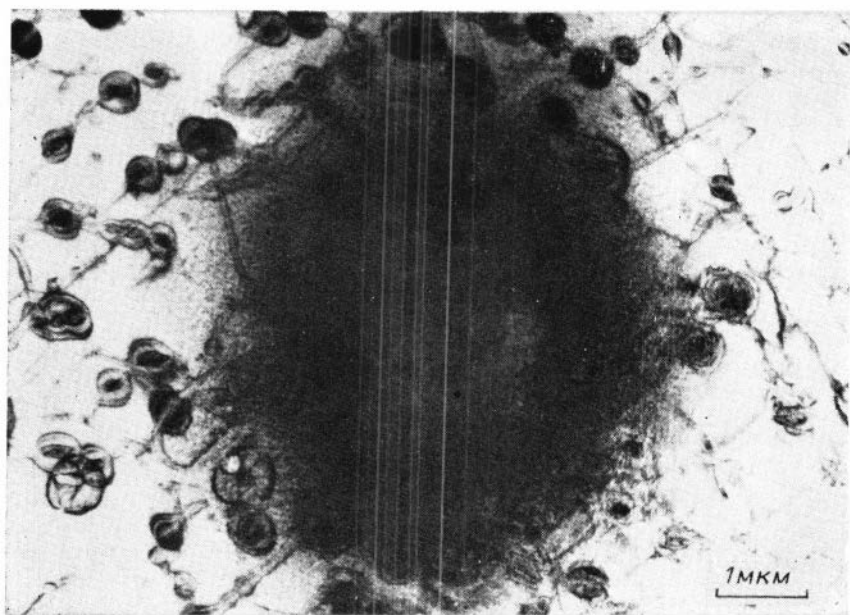


Фото 17. Магматический кварц. Область разупорядоченной (аморфной) структуры в месте непосредственного падения сфокусированного электронного пучка через 15 мин облучения.

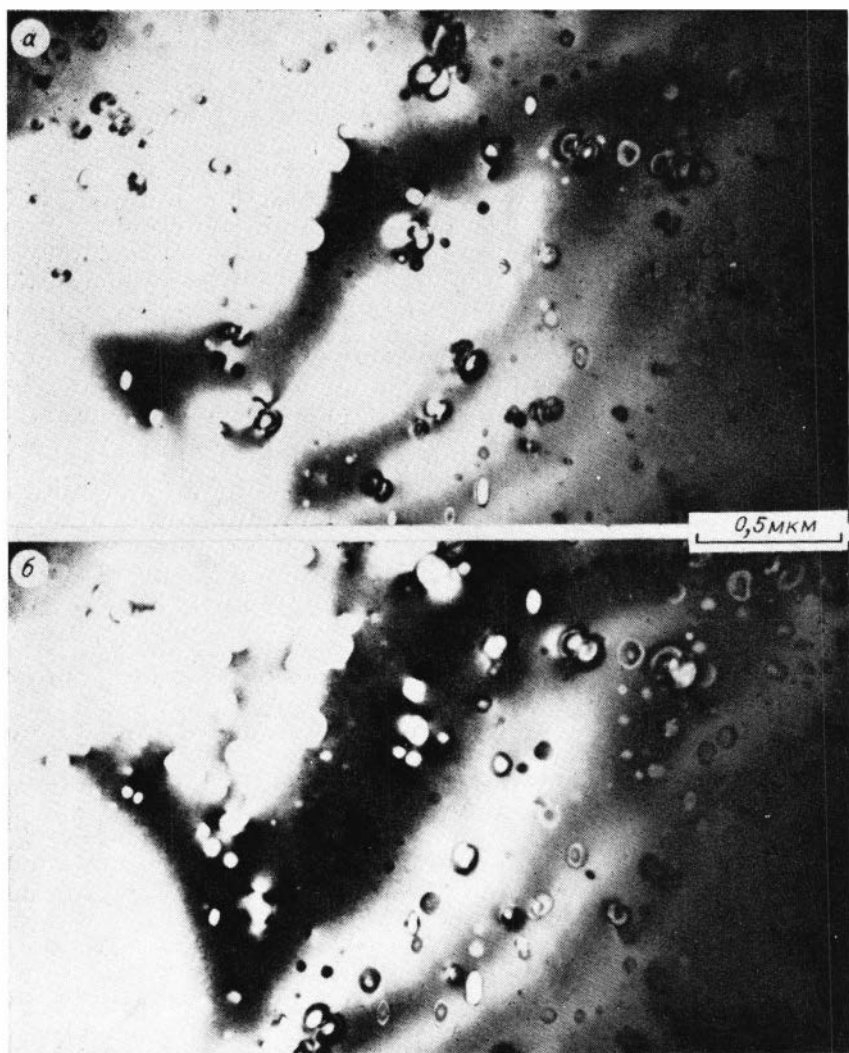
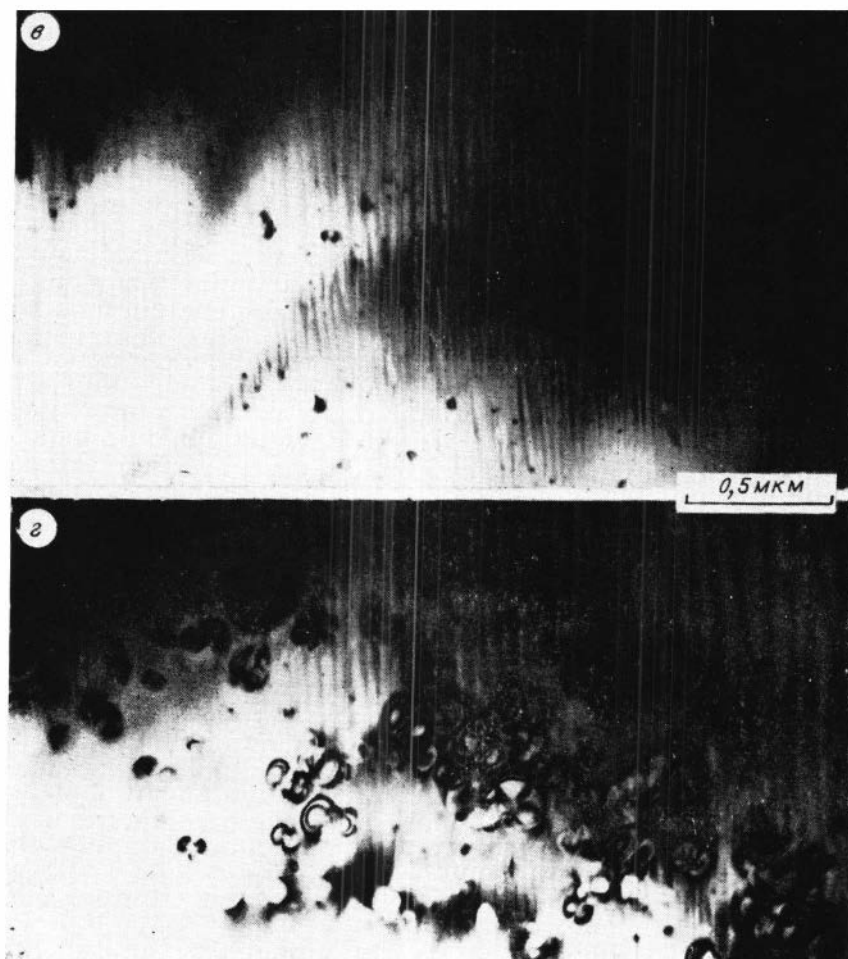


Фото 18. Наблюдения *in situ* аморфизации и изменения дефектной структуры *a, б* — соответственно 1 и 2 мин облучения электронным пучком; центры аморфизации — неоднородностями в исходном образце; *в, г* — другой участок образца, соответствует появлению микропор, являющихся



туры гидротермального кварца, прогретого при 500°C в течение 6 ч. и последующего образования в этих местах микропор (белые пятна) совпадают с примесью в начальный момент и через 3 мин облучения электронами; наблюдается массовое одновременно центрами аморфизации.

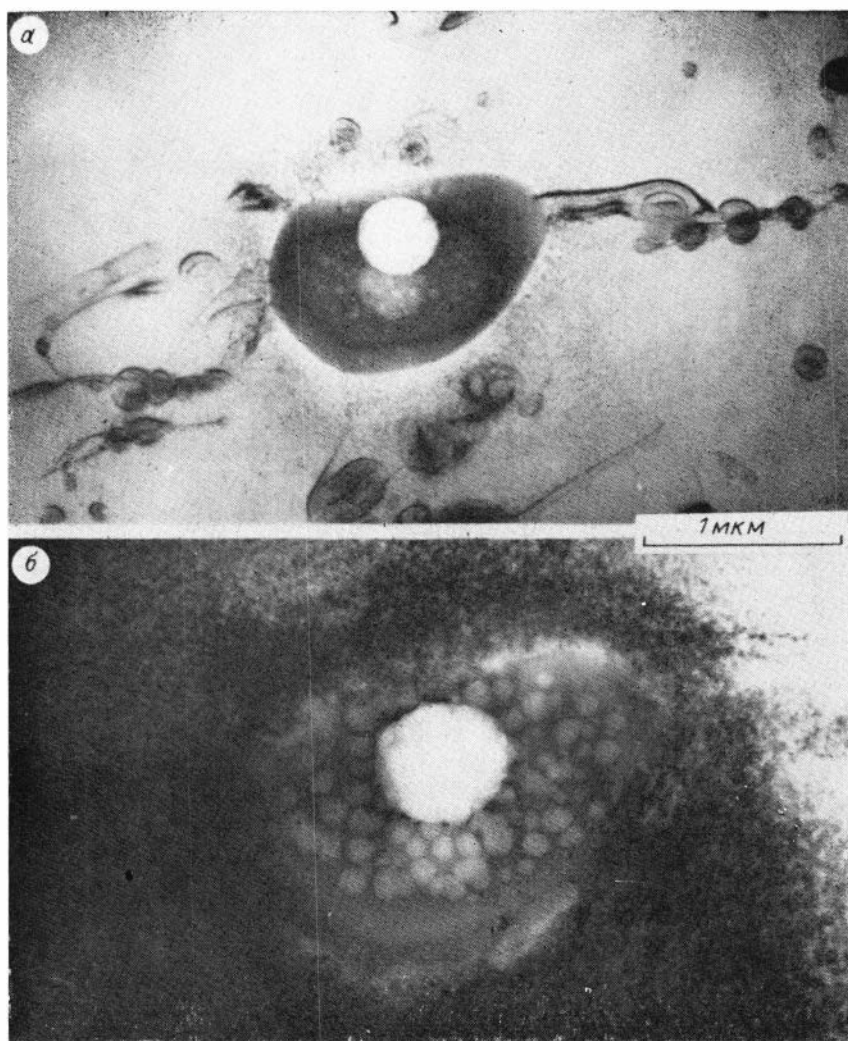


Фото 19. Изменение дефектной структуры гидротермального кварца при электронном облучении.

а — в начальный момент экспозиции под пучком в кристалле наблюдается ограниченная пора с газовой-жидким содержимым, сопряженная с дислокациями; примесные дефекты с контрастом в виде черных точек в прилегающей к поре матрице; *б* — через 4 мин наблюдения под электронным пучком происходит одновременное увеличение объема поры и аморфизация соседних с ней участков матрицы.

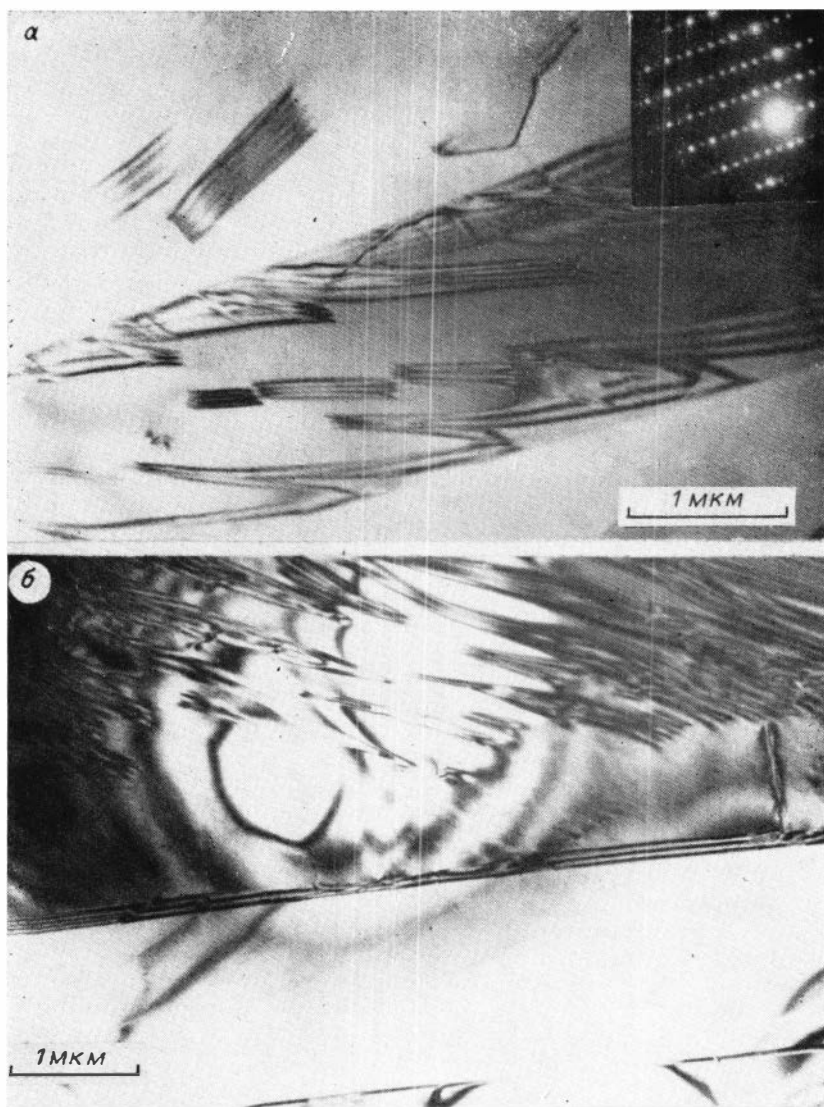


Фото 20. Когерентные $(\bar{0}\bar{3}1)$ ламели в плагиоклазе (битовнит) из интрузивных пород (обр. П1559, Лукнидшский массив).

a — ламель с дефектами упорядочения на периферии, обусловленными увеличением концентрации Са от центра к краям пластинки; на вклейке — микродифракционная картина; *б* — когерентная $(\bar{0}\bar{3}1)$ ламель и прилегающие к ней «денудированные» зоны, свободные от периодически распределенных в матрице по (011) дефектов с волнисто-полосчатым контрастом.

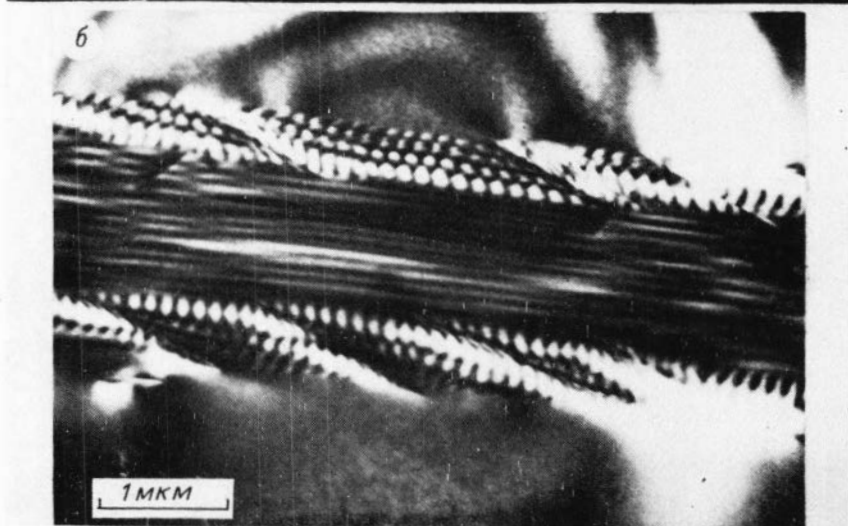
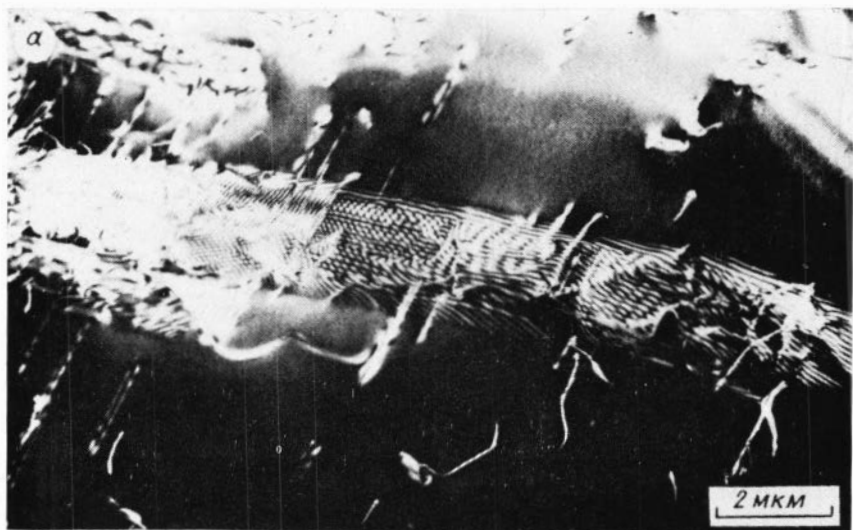
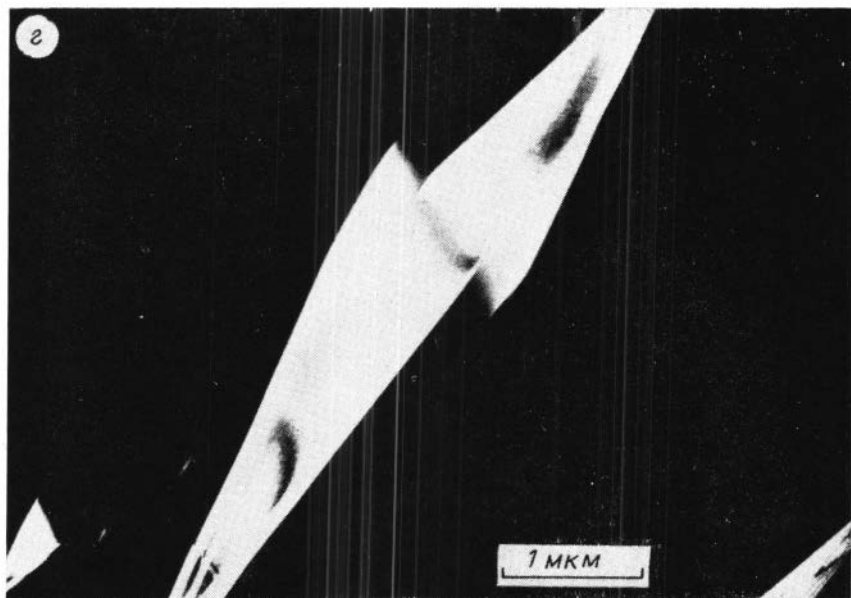
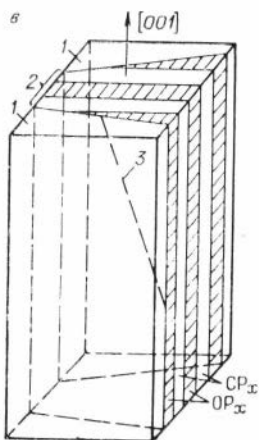


Фото 21. Клиновидные ламели слоистого строения в клинопироксенах эгло-
 а, б — электронно-микроскопические изображения ламели в проекции на плоскости (100)
 и на плоские выделения (ламели)



гитоподобных пород, обр. Уд79/17.
и (010) соответственно; σ — графическая модель строения клиновидных lamелей; ε — тон-
клиновидной формы по плоскостям (100).

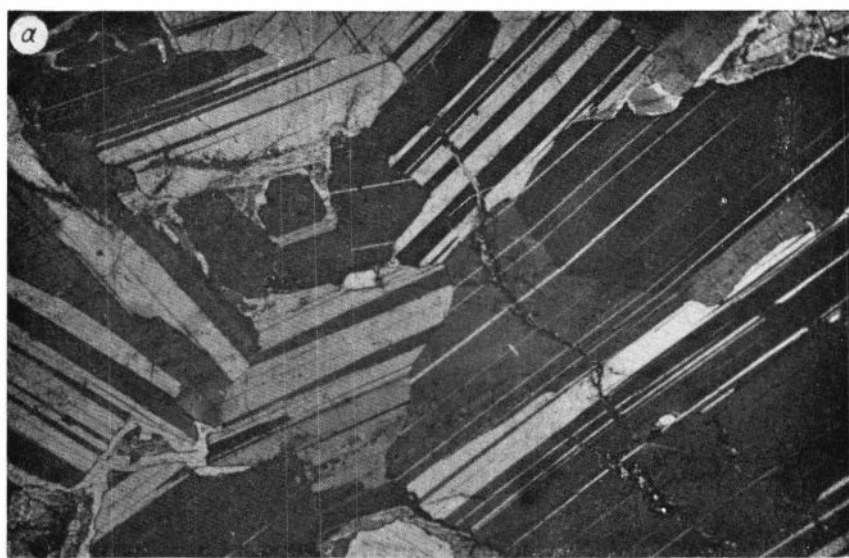
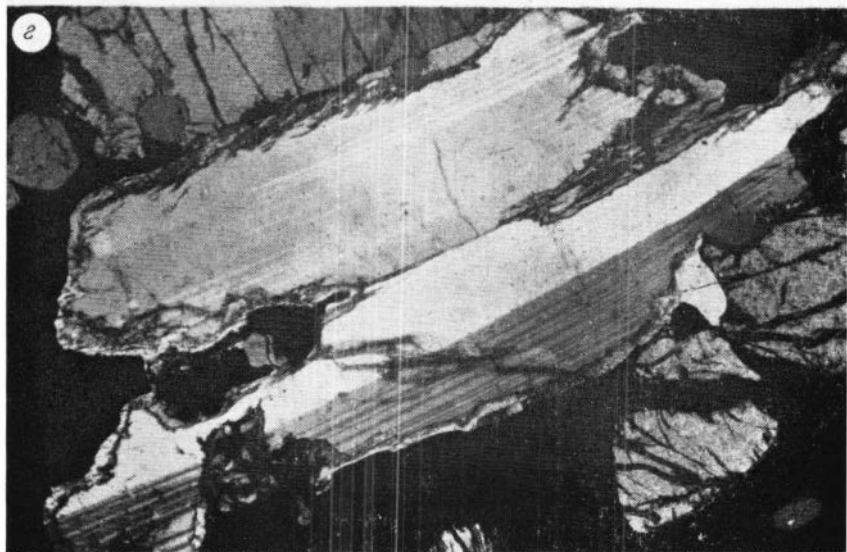


Фото 22. Оптические фотографии шлифов пород Лукшдинского (а), Ког-
Увел. 50.



тахского (а), Осередок (б), Ангапанского (в) интрузивных массивов.

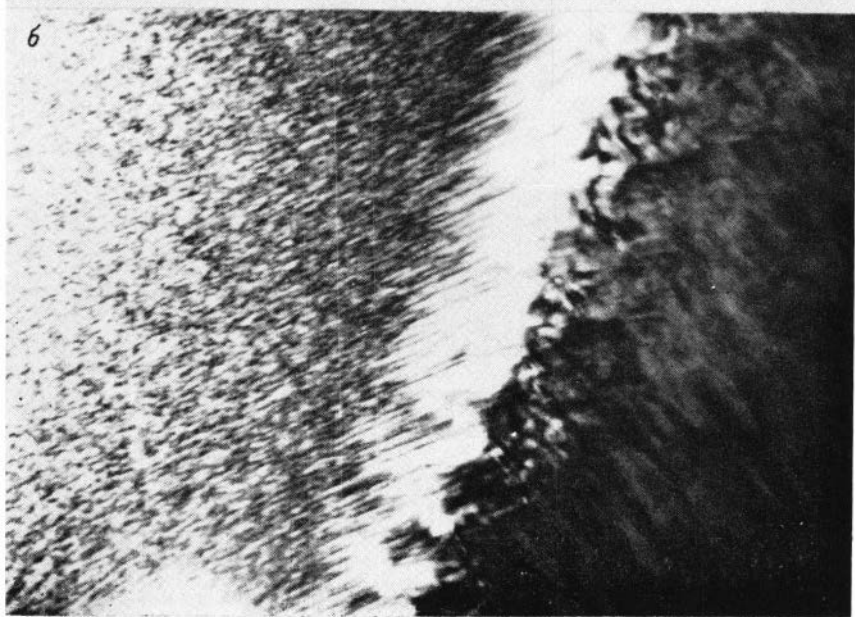
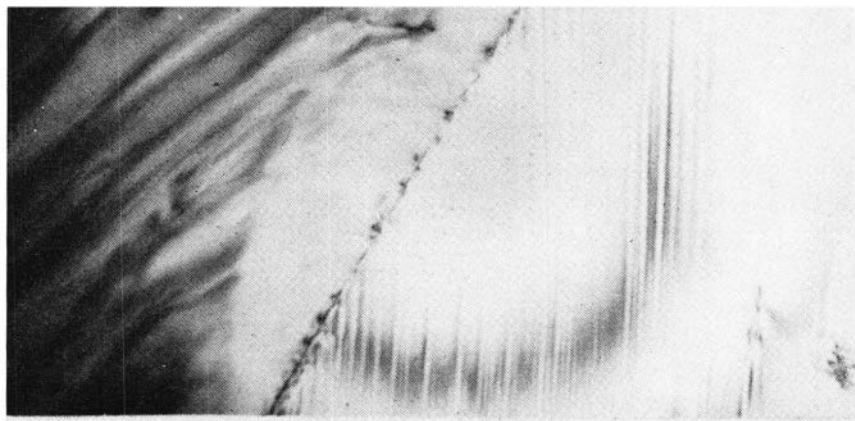
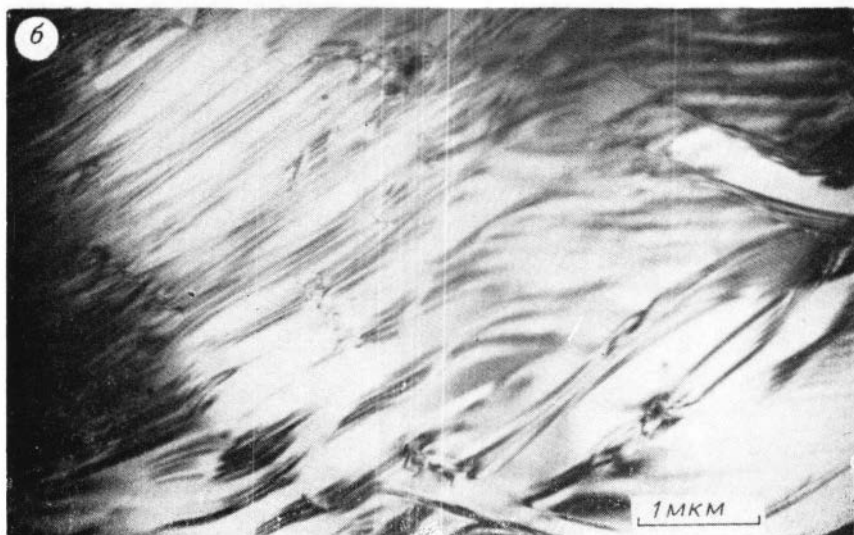
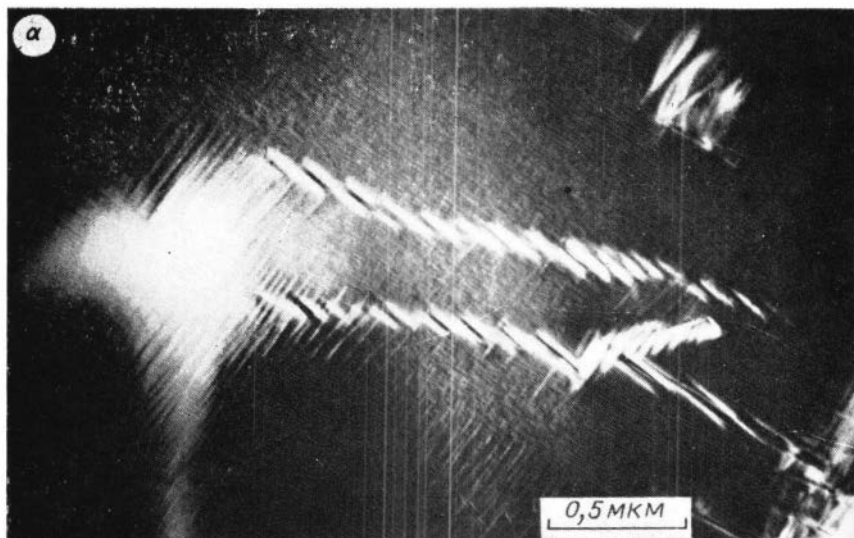


Фото 23. Примеры сопряжения полностью некогерентных микроблоков разного дефектного строения в обр. П1559 (битовпит, Лукиндинский массив). *a*—граница между микроблоками с «модулированной» микроструктурой и ламелями распада; *б* — сопряжение двух микроблоков с разной дефектной структурой; слева — тонкий «доменный» контраст на темнопольном снимке в *s*-рефлексе.



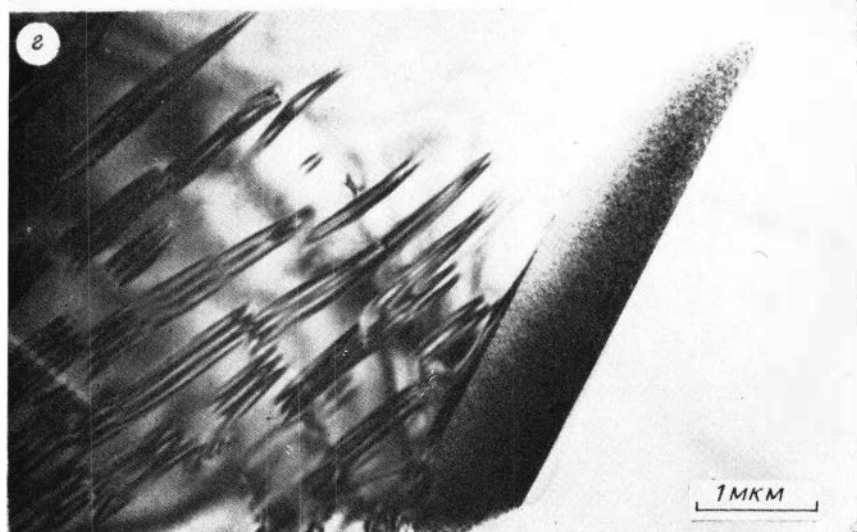
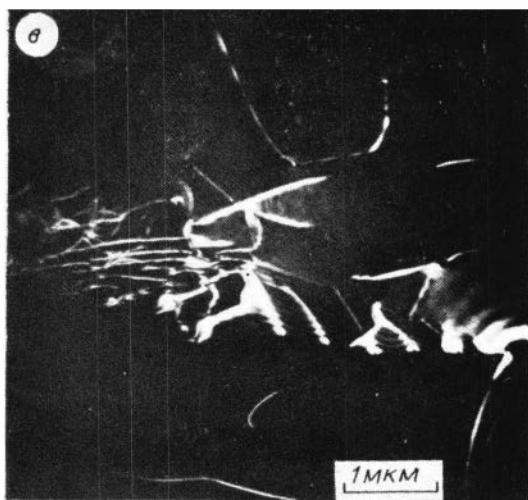


Фото 21. Типы микроструктур, установленные в разных участках (блоках) мозаичных кристаллов из обр. П1559 (битовнит, Лукиндинский массив). а — тонкая структура распада («ствид») и связанные с ней ступенчатые АФГ (антифазные границы); б — «модулированная» микроструктура; в — ламель с полукоррентной межфазовой границей, образованная по механизму гетерогенного зарождения; г — короткие дефекты с волнисто-полосчатым контрастом и ограниченный монокристалл амфибола. Контраст на его изображении свидетельствует о незавершенности фазового преобразования.

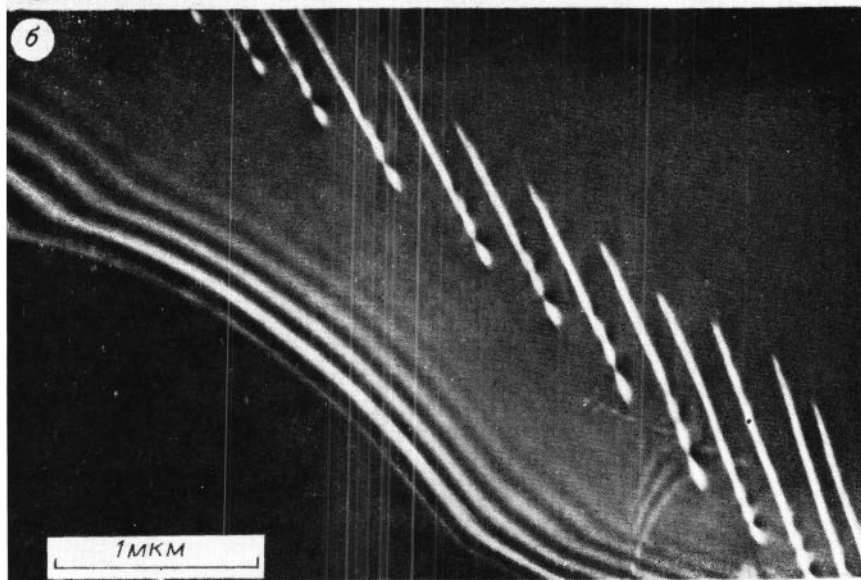


Фото 25. Микроструктура обр. П44 (битовнит, Когтахский массив).
а — тонкий доменный контраст в сдвойникованной матрице; б — дислокационные стенки.

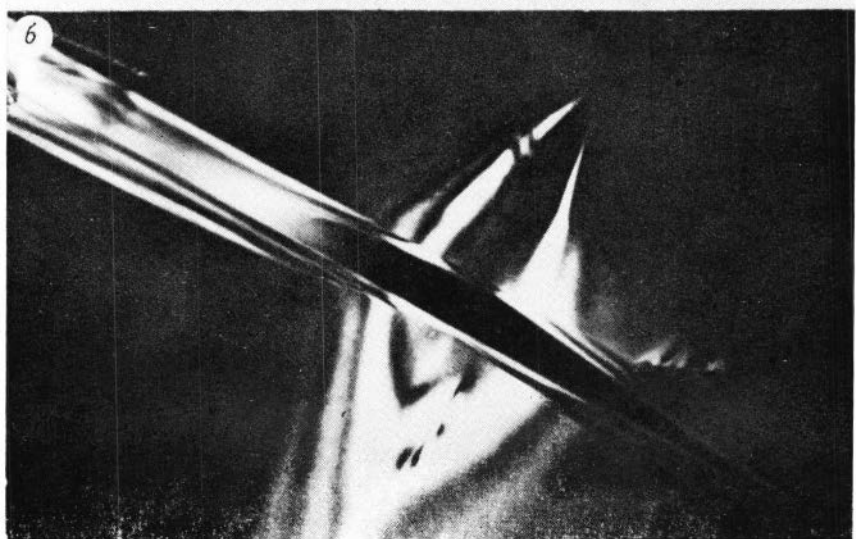
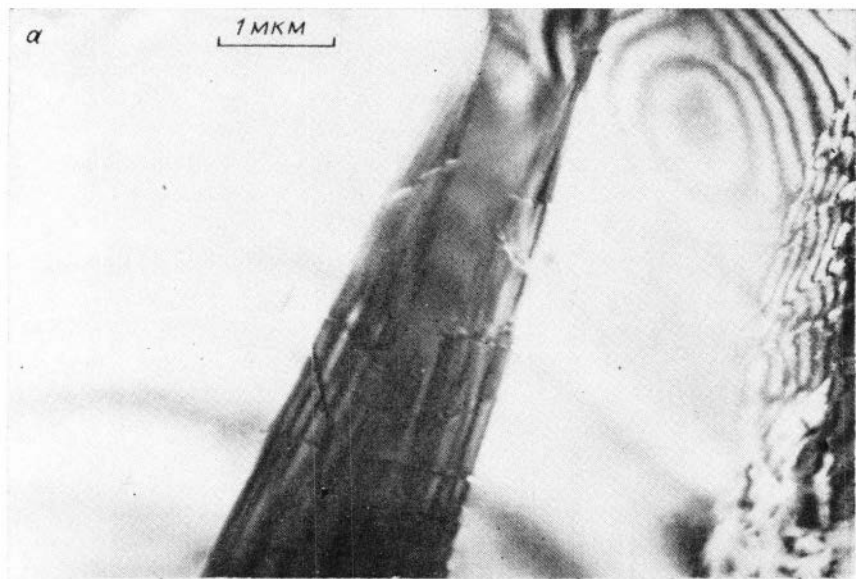
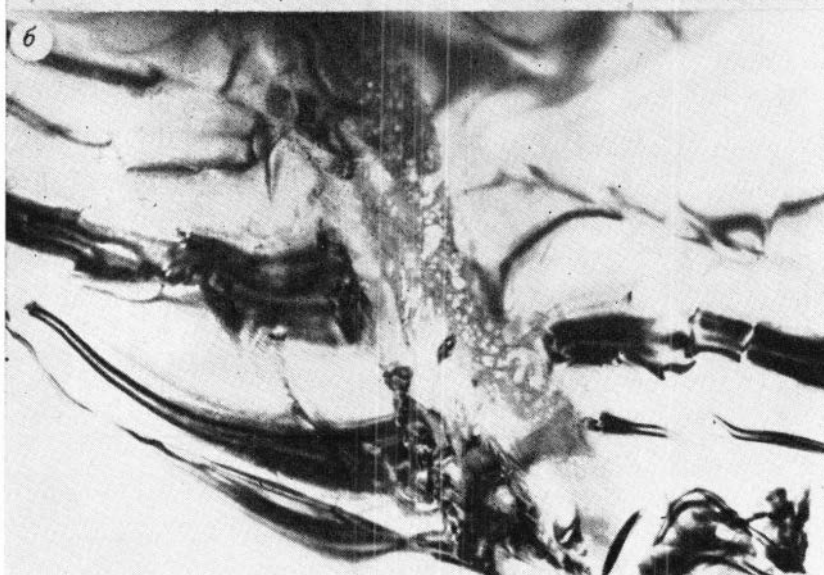
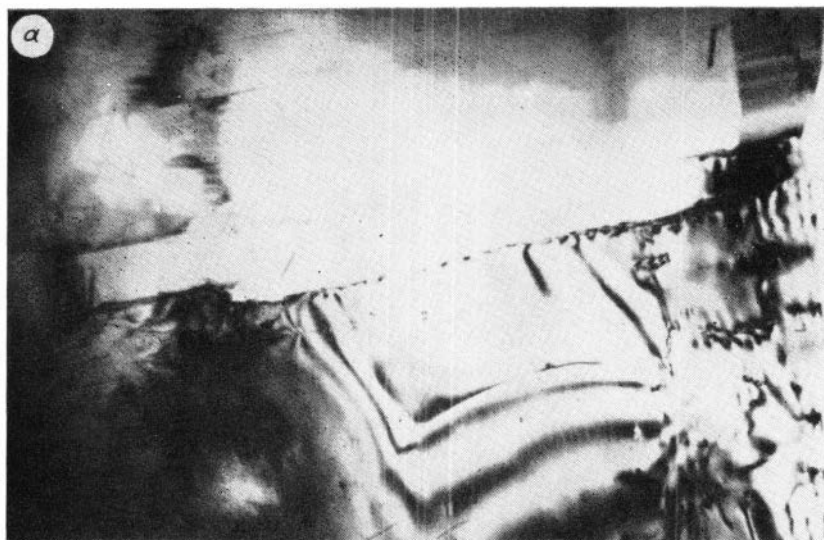


Фото 26. Структуры распада в обр. 3178 (лабрадор, массив Осередок).
а — клиновидные ламели, образованные на межзлачковой границе по механизму гетерогенного зарождения; б — пластинчатые выделения другой фазы, кристаллографически не связанные с матрицей.



Фото_27. Микроструктурные особенности образцов Б1960 (лабрадор, Агашанский массив).

а — следы первичных структур распада в деформированной матрице; б — пластинчатые включения стекла.

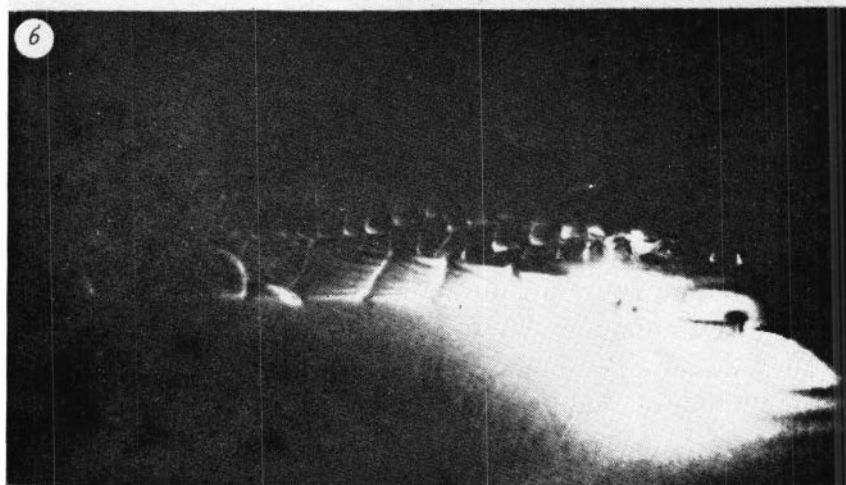
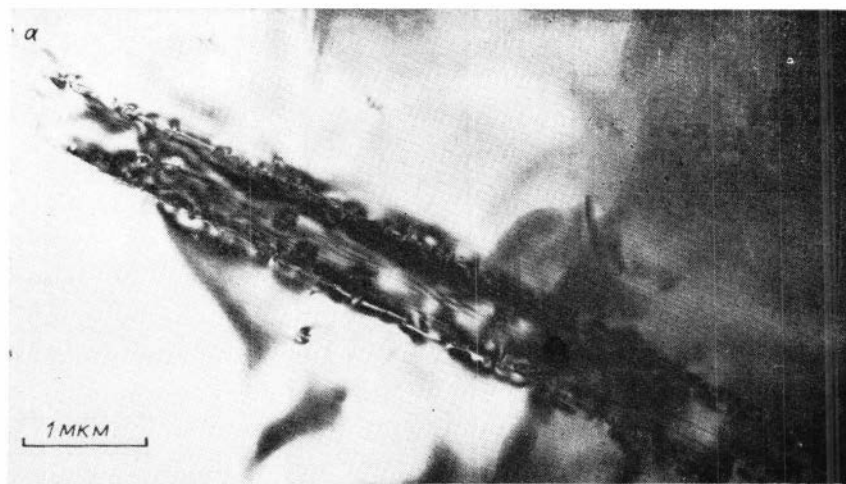


Фото 28. '100' — ламели в клинопроекции с полукогерентной межфазовой границей с несовершенным внутренним строением (первый тип).

а — ламель с осевыми дислокациями и ступенчатой межфазовой границей; обр. Уд79/14;
 б — сетка дислокаций несоответствия на межфазовой границе клиновидного выделения на границе зерен; обр. Уд79/17.

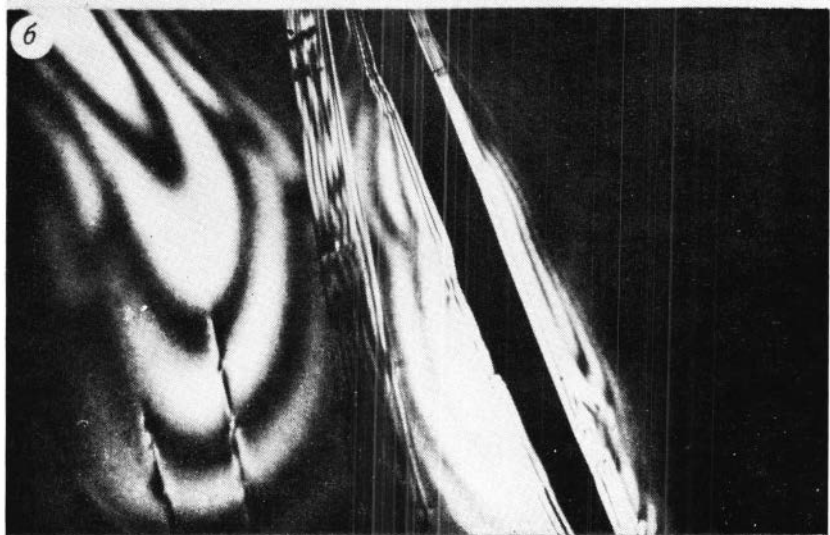
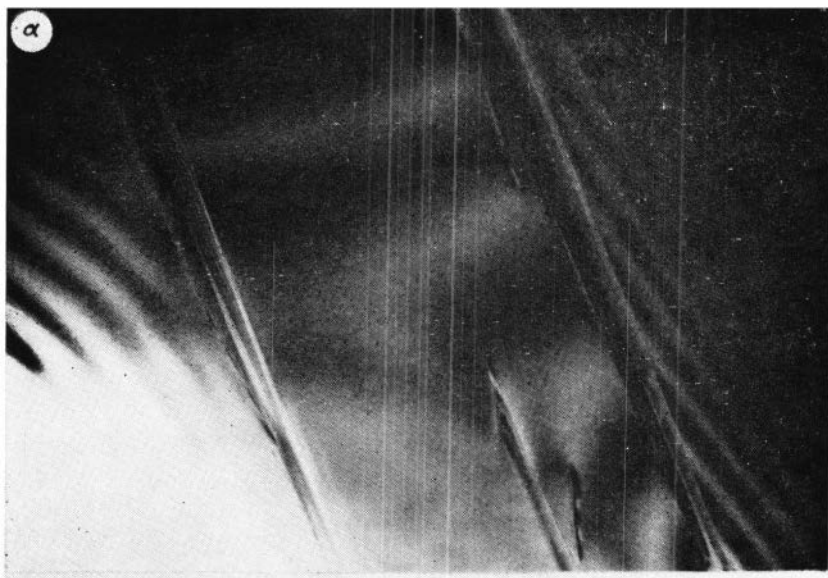


Фото 29. '001' — ламели с совершенным внутренним строением, изменяющейся ориентацией в матрице и несимметричными межфазовыми границами (второй тип); обр. Уд79/17.

a — первая генерация ламелей, широкие (2,5 мкм) пластинки, плавно меняющие свою ориентацию в матрице; *б* — вторая генерация ламелей; тонкие (0,5 мкм) пластинки, резко изменяющие ориентацию в матрице путем скачков на одной из межфазовых границ.

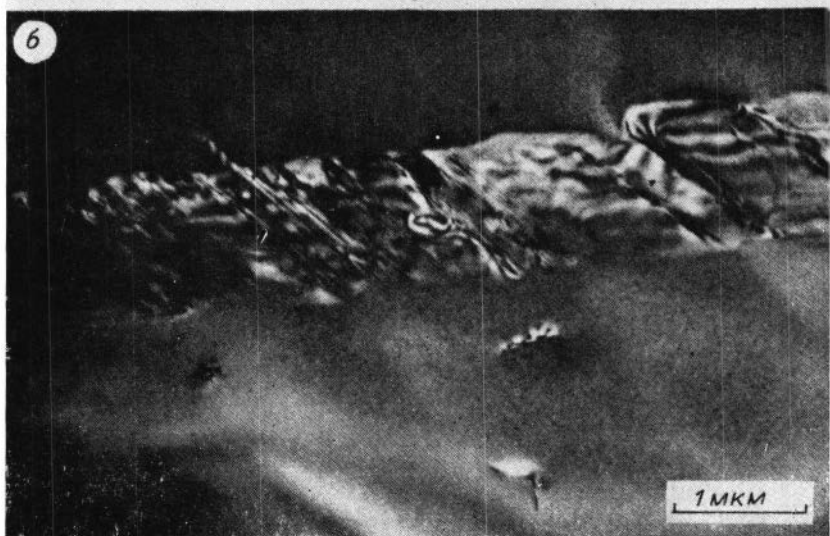
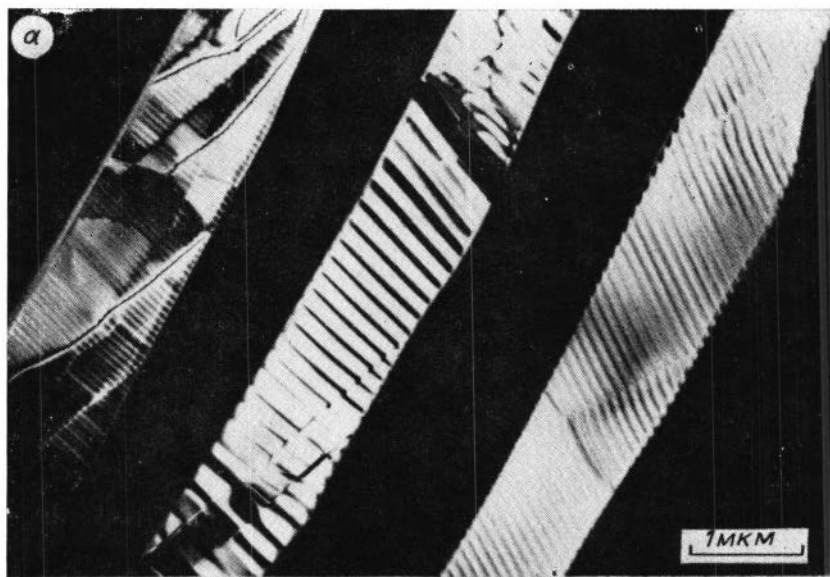
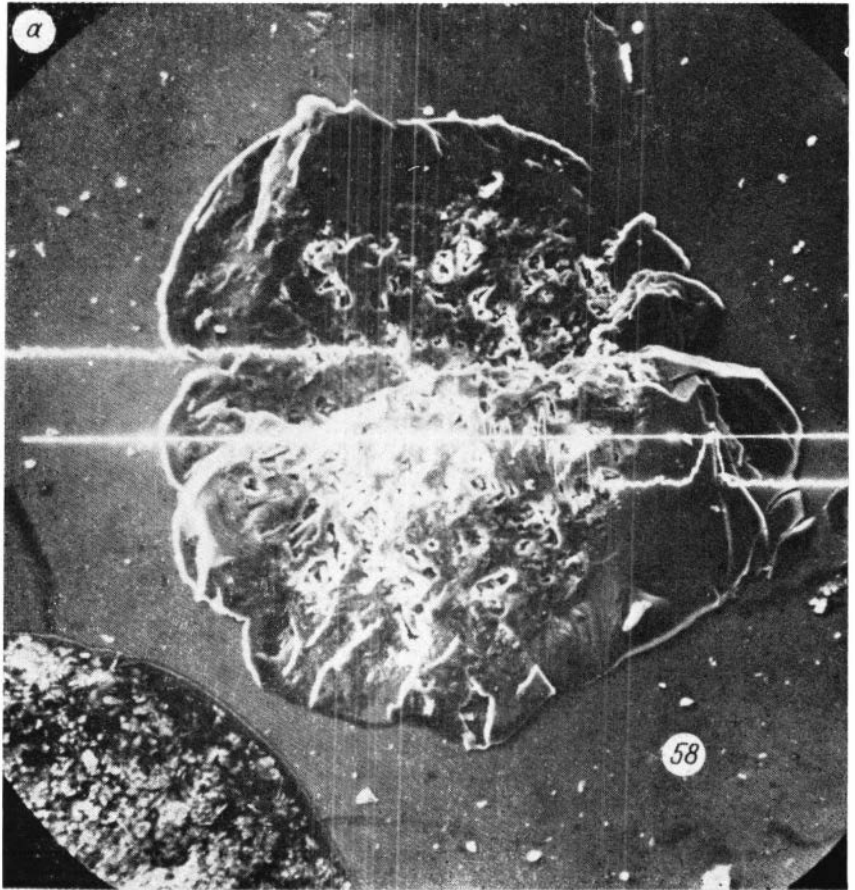


Фото 30. Распад '001' ламелей на клино- и ортопироксен.

а — структурные преобразования в ламелях, предшествующие их распаду на Срх и Орх
обр. Уд79/17; б — тонкие '100' выделения ортопироксена в моноклинной матрице '001
ламель; обр. Уд79/14.



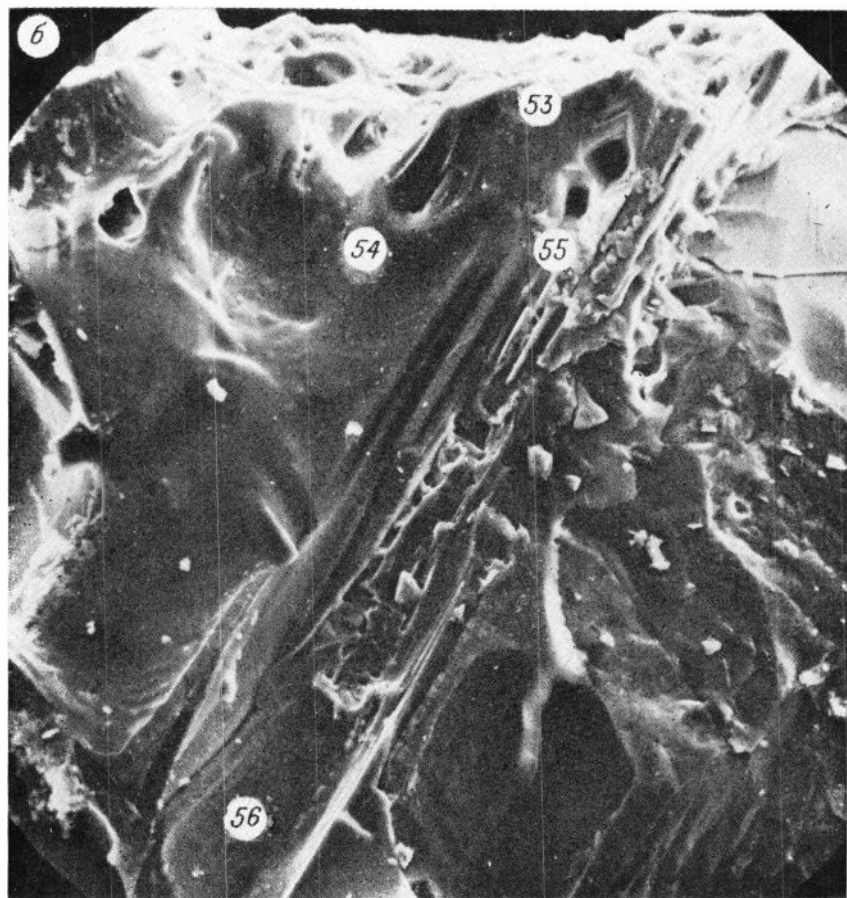
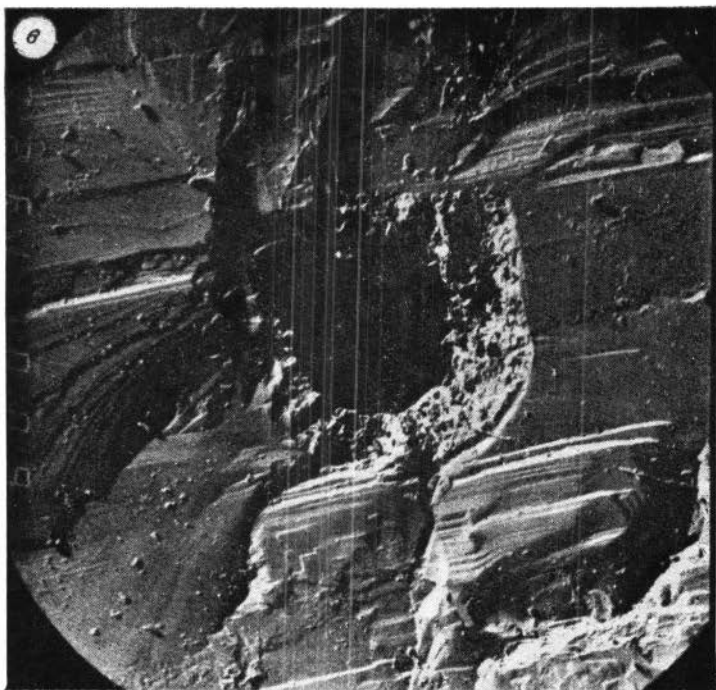


Фото 31. Поры, заполненные вспененным стеклом, и каналы в минералах ксенолитов базальтовых пород. Химические анализы точек, отмеченных цифрами на снимках, представлены в табл. 3.

a — оливин; морфоструктура вспененного стекла, наблюдаемого в виде округлого включения; профиль отражает изменение содержания железа в стекле. Увел. 50; *б* — анортит; сквозные поры и характер растворения поверхности кристалла. Увел. 240; *в* — плагиоклаз (анортит); морфология крупной поры с оторочкой вспененного стекла; содержание компонентов в матрице и стекле показано на фото 34, *a*; *г* — клинопироксен; трубчатый сквозной канал в монокристалле, заполненный вспененным стеклом; на поверхности кристалла — пленка стеклообразной фазы. Увел. 240.



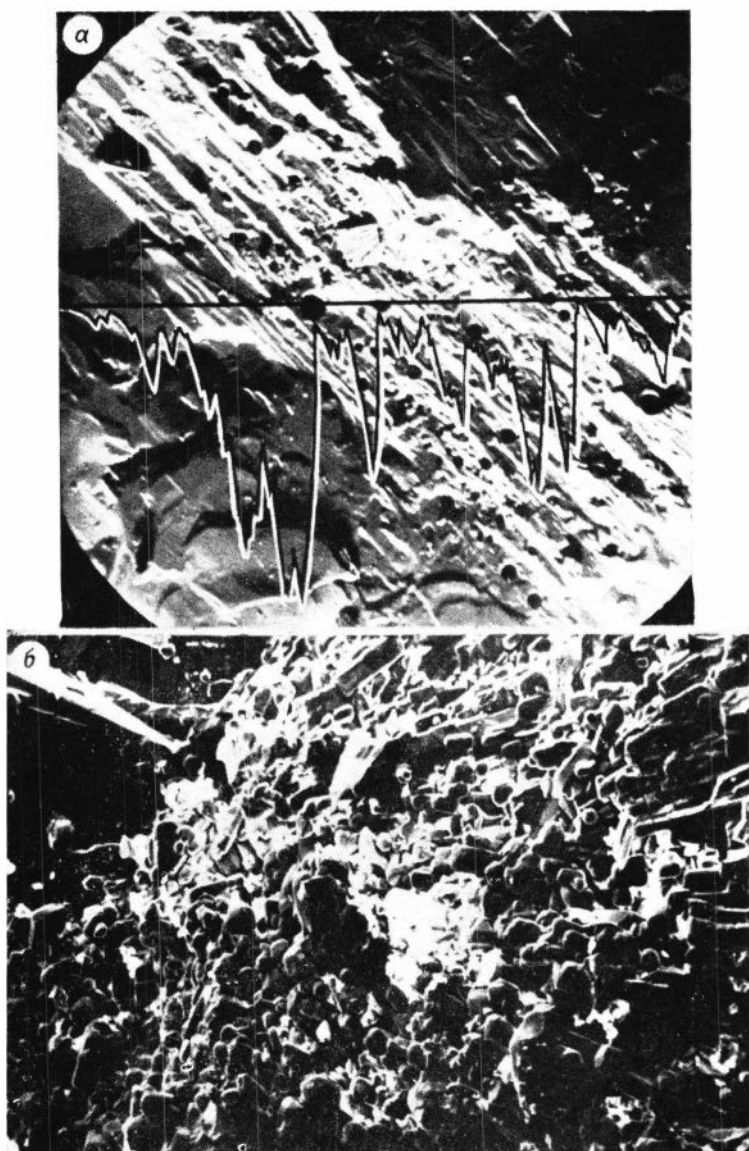


Фото 32. Топография поверхности трещин в минералах ксенолитов.

а — анортит из ксенолита базитовой породы; округлые поры, ямки травления и мелкие таблочки перекристаллизованного анортита; на профиле показано изменение содержания железа при сканировании по измененному участку трещины; максимум концентрации Fe совпадает с микропорами. Увел. 180; б — оливин из ксенолита ультрабазитовой породы; текстурное расположение микрокристаллов вторичных фаз. Увел. 240.

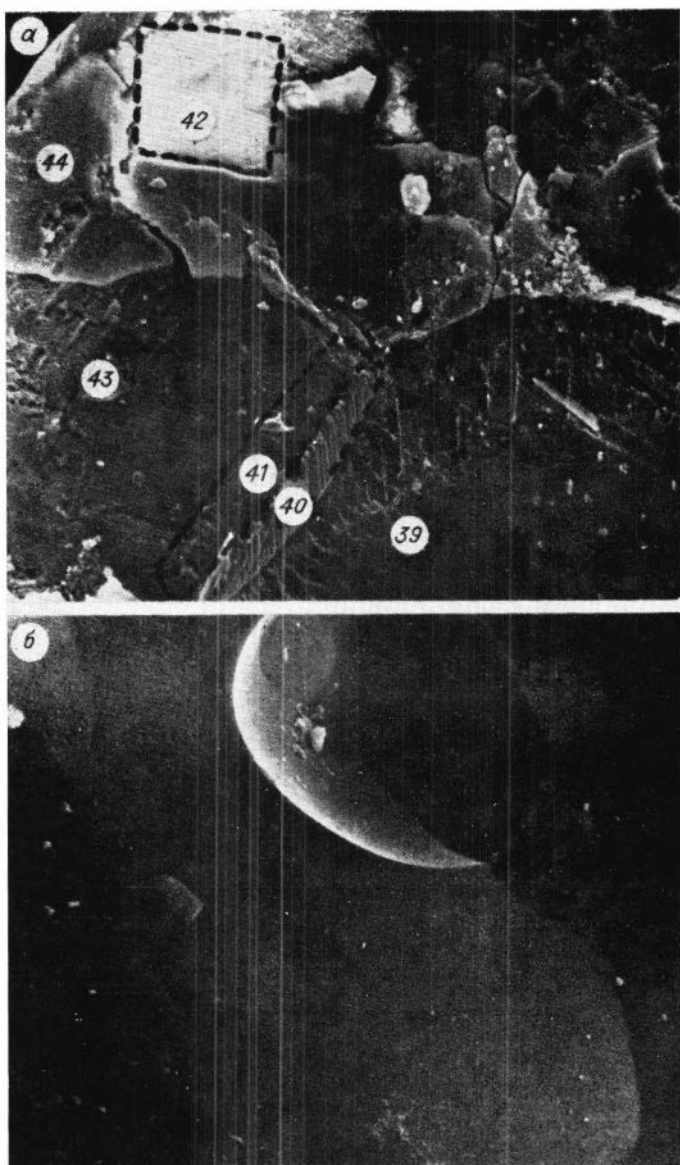


Фото 33. Особенности томографии естественных сколов минералов ксенолитов.

a — клинопироксен, на поверхности кристаллов наблюдаются корродированные участки, стеклообразные пленки, микрокристаллы вторичных фаз; цифрами отмечены особые точки, измененной поверхности, химические анализы которых приведены в табл. 3; *б* — оливин; ямки травления треугольной и продольной форм на разных кристаллографических плоскостях и крупные полуугоранные углубления на их стыках. Увел. 480.

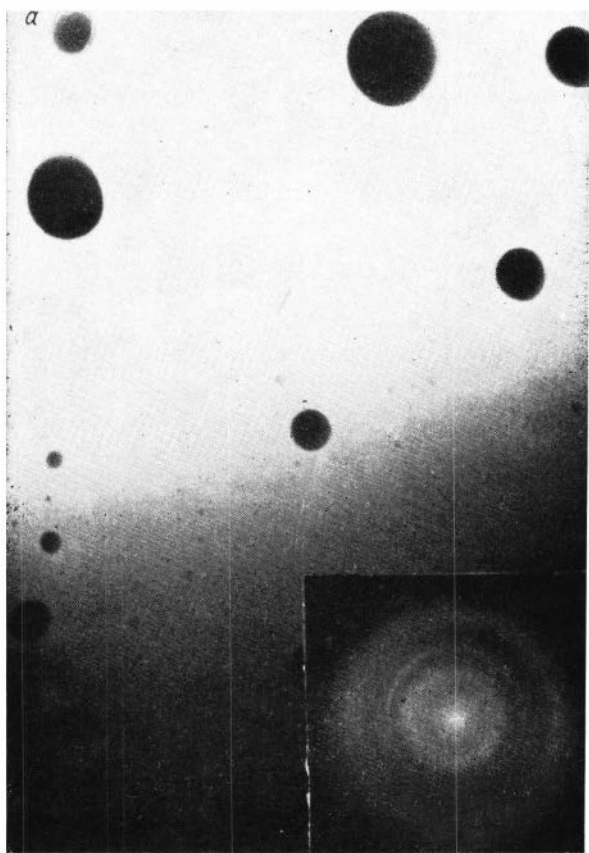
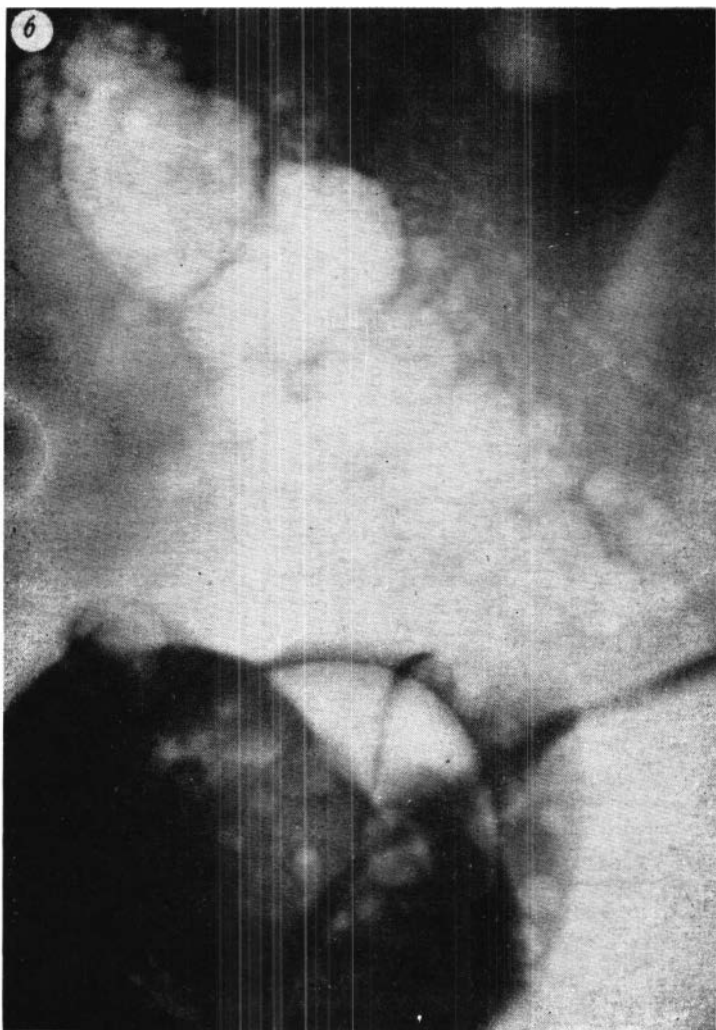


Фото 34. Микроструктура стекла в порах кристаллов анортита.

а — аморфное стекло с ликвационными шариками; на вклейке — микрофракционная картина; б — морфология и распределение пузырьков газа в стекле.



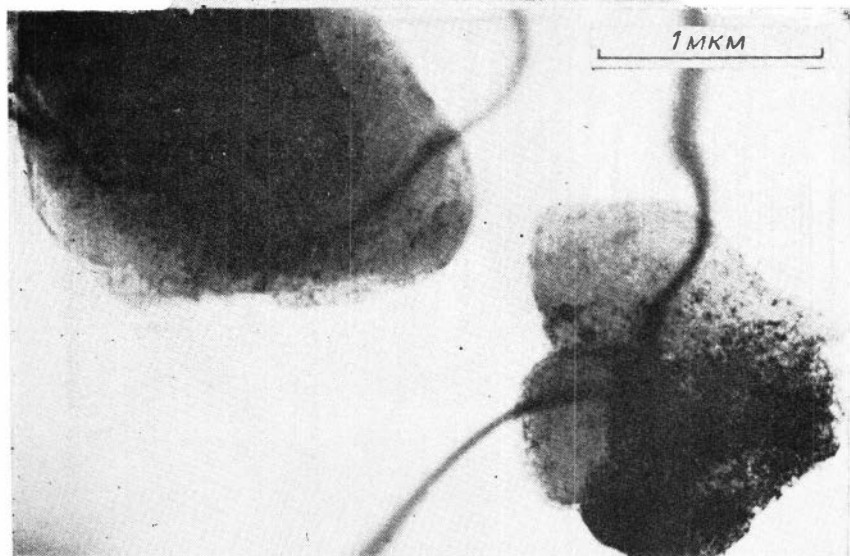
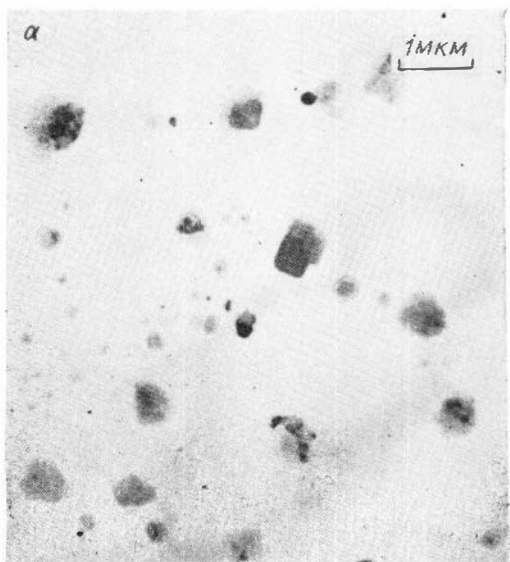
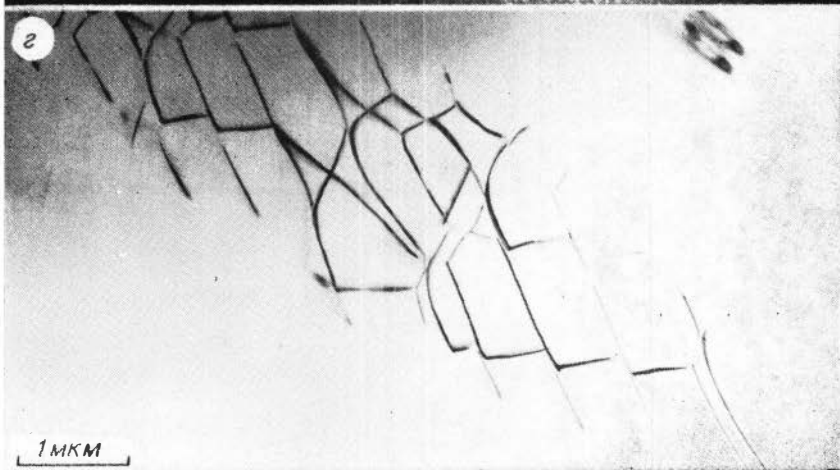
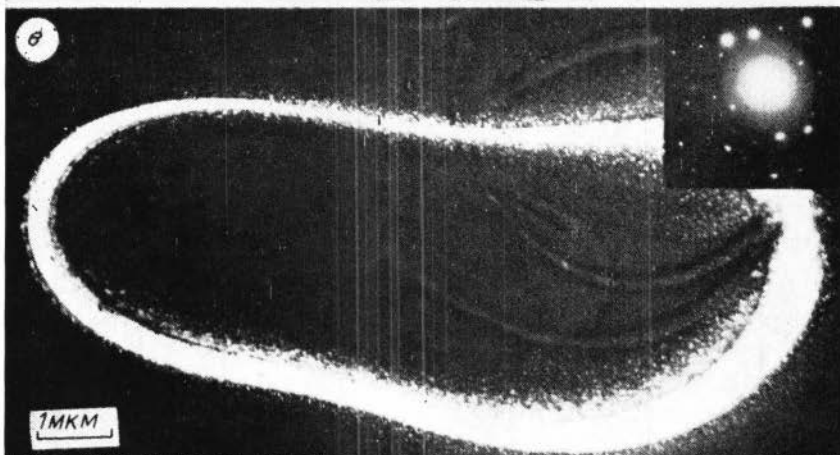
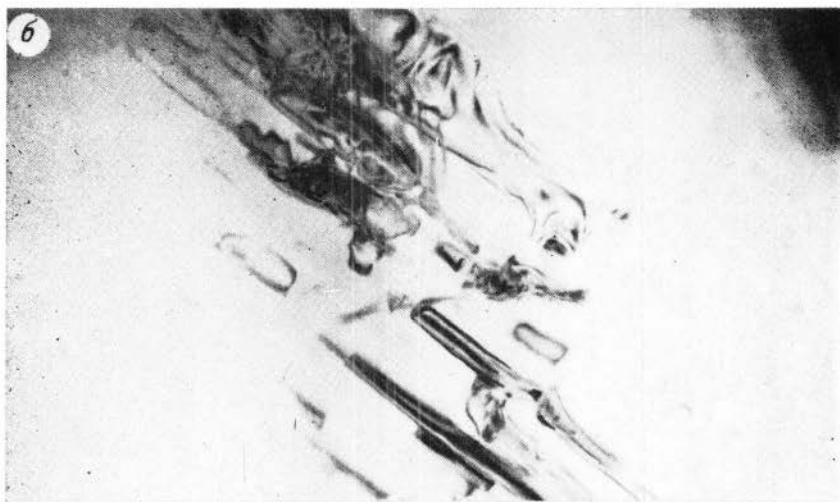


Фото 35. Дефекты кристаллической решетки плагиоклаза, выявленные ИЭМ.

a — полуограниченные кристаллы клинопироксена, претерпевшие полный распад $Spx \rightarrow AnPr$, и ограниченные микрокристаллы клинопироксенов и амфиболов, распределенные в матрице анортита; *б* — деструкция решетки анортита; *в* — микрообласти разупорядоченной решетки, на вклейке — микродифракционная картина; *г* — малоугловая дислокационная граница.



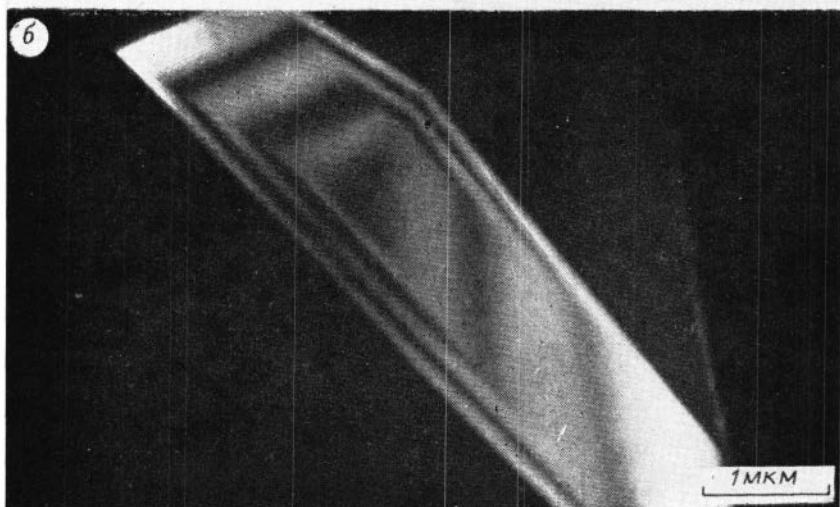
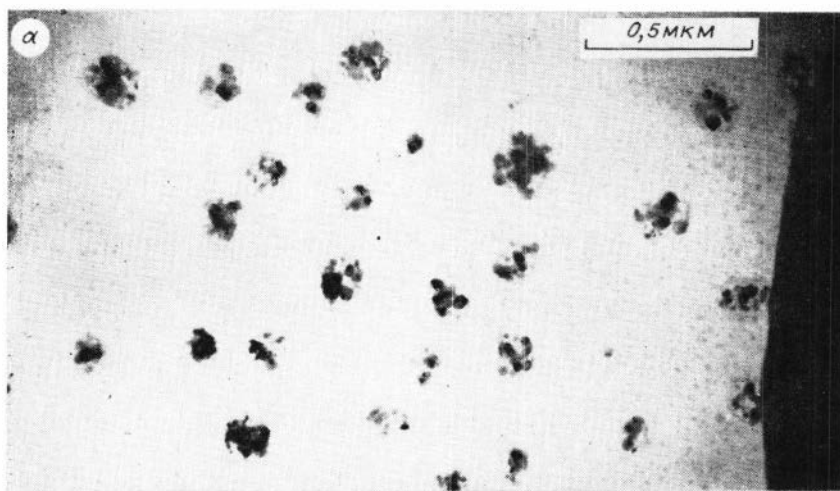


Фото 36. Дефекты структуры фенокристалла плагиноклаза из лавы Толбачинского вулкана.

а — микровключения раскристаллизованного базальтового стекла; б — плоский дефект в матрице лабрадора.

тое строение пород, наличие дробления кристаллов и их выщелачивания в механически нарушенных участках потоками высокотемпературных флюидов низкой плотности. Можно указать, по крайней мере, два основных типа флюидного воздействия на базитовые и гипербазитовые породы земной коры.

1. «Непосредственное» локальное подплавление минералов с образованием стекол (жидкости), соответствующих составу плавящегося кристалла. 2. Локальное растворение с выщелачиванием Fe, Cr, Ti, Ni, Mg, Si и подплавление минералов пород с привнесом в расплав Na, K, Fe, Ti, Cl, S, Mn и др.

При этом происходит перекристаллизация пород с формированием такситовой, полосчато-такситовой и массивной текстур пониженной плотности, что объясняется большим количеством микро- и макропор. Такие породы отличаются высоким постоянством состава минералов и отсутствием в них зональности.

Сказанное в настоящей главе позволяет сформулировать следующие выводы.

1. В пределах всей Курило-Камчатской островной дуги в зонах глубинных разломов под андезито-базальтовыми вулканами базитовые породы земной коры подвергаются перекристаллизации, выщелачиванию и локальному подплавлению под воздействием горячих флюидов.

2. Эти изменения происходят при привносе в породы флюидами кремнезема и щелочей, переотложении железа и титана. В составе летучих постоянно присутствуют сера и хлор.

3. Описанные явления можно рассматривать как наиболее ранние стадии глубинного проявления тепло- и массопереноса в корневой зоне магматогенных гидротермальных систем. При снижении температуры здесь происходит отложение таких минералов, как магнетит, титаномагнетит, сульфиды, гидроокислы железа, кварц, карбонаты.

4. Процессы перекристаллизации базитовых пород с развитием пористости и «выщелачивания» в зонах глубинных разломов, по-видимому, являются характерным типом метаморфизма, как и образование локальных зон псевдооживленного состояния вещества, из продуктов извержения которого состоят анортитовые базальты и андезитобазальты четвертичных вулканов Камчатки и Курильских островов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как уже было сказано, в течение последних 10—13 лет за рубежом интенсивно развивается новое направление применения просвечивающей электронной микроскопии в минералогических исследованиях — изучение дефектов кристаллической решетки минералов с целью получения петрогенетической информации. Оно было названо «электронной петрографией». К настоящему времени в этой области получен значительный объем информации о фазовых превращениях и процессах деформации минералов [Электронная микроскопия ..., 1979]; Патнис, Мак-Коннел, 1983].

Перспективность этого нового научного направления обусловлена принципиально существующей возможностью непосредственного получения петрологической информации на основании расшифровки и интерпретации дефектов кристаллической решетки минералов. Однако до сих пор эти две задачи (изучение дефектов в минералах и решение на их основе петрологических проблем) оставались малосвязанными. Это объясняется рядом объективных и субъективных причин. К первым относятся сложные методические и теоретические вопросы, которые должны быть решены на пути использования микроструктурных особенностей минералов для восстановления параметров их образования и преобразования. Ко вторым следует отнести недостаточно прочную творческую кооперацию с минералогами и петрологами, без активного участия которых не могут быть поставлены и решены соответствующие задачи.

Принципиальным отличием настоящей работы от известных в этой области зарубежных исследований является целенаправленное использование дефектов кристаллической решетки минералов для решения задач генетической минералогии и петрологии. Это потребовало разработки соответствующего методологического

подхода, новых методик и теоретических представлений. В круг проблем, решенных при этом, следует включить: 1) постановку ионного утонения минералов для исследования с помощью ПЭМ; 2) разработку принципов интерпретации дефектной структуры минералов и расшифровки новых сложных дефектов, обусловленных фазовыми превращениями в силикатах; 3) создание моделей образования дефектов; 4) физико-химическую интерпретацию микроструктурных особенностей и восстановление на этой основе качественных характеристик и ряда параметров природных процессов; 5) разработку методологических принципов перехода от макроявлений в масштабе геологических структур к микроструктурным особенностям минералов, выявляемых ПЭМ, и решения на этой основе обратной задачи восстановления геологической истории минерала (породы).

Осуществление этих задач потребовало использования современных методов просвечивающей дифракционной электронной микроскопии, а также применения знаний из различных научных областей: физики твердого тела, кристаллографии, кристаллохимии, минералогии и петрологии. При этом необходимо было выйти за рамки традиционных, сложившихся представлений в каждой из них, что означает проведение исследования на стыке разных наук.

Результаты исследований можно разделить на три группы.

1. Получены принципиально новые данные, способствовавшие решению известных спорных вопросов; например, природа и механизм образования газовой-жидких включений субмикронных — микронных размеров; однородность минералов и состояние примесей в их кристаллической решетке, особенности флюидального режима в зонах глубинных разломов. Эти новые факты необходимы для решения не только специальных вопросов, но имеют значение для постановки будущих задач генетической минералогии и петрографии.

2. Решены новые актуальные задачи, которые могли быть поставлены только благодаря появлению электронной петрографии. К ним относится изучение механизма реакций метасоматоза, термической истории пород.

Установлены и объяснены в процессе решения конкретных задач неизвестные до сих пор явления в физике минералов. Это — модель структурной воды в породообразующих силикатах и истолкование с этих позиций зависимости физических свойств пород от содержания воды в минералах; новые механизмы фазовых превращений в твердых растворах плагиоклазов и пироксенов; вы-

явление в этих системах дефектов, типоморфных конкретным процессам минерало- и породообразования.

Эти результаты не могли быть достигнуты другими методами. Применение ПЭМ для изучения микроструктуры минералов совместно с петрографическими и петрохимическими исследованиями позволяет получить первичную генетическую информацию, необходимую для построения реальных моделей природных процессов, в отличие от широко распространенных в настоящее время формальных моделей, в основе которых лежит не прямая, а косвенная информация, получаемая из наблюдений макроявлений.

Проведенная работа показывает перспективность использования ПЭМ для исследования широкого круга вопросов генетической минералогии и петрографии: 1) структурного состояния примесей в минералах как показателя их генезиса; 2) вопросов водности минералообразующей среды и участия воды в образовании минералов и пород (на примере кварца); 3) механизмов реакций природного минералообразования на основании изучения тонкого строения реакционных зон между минералами; восстановления термической и на этой основе отдельных аспектов геологической истории пород.

Данные ПЭМ о дислокационных деформационных структурах минералов позволили бы прибавить к этим задачам проблемы, связанные с тектоникой пород. Это вопросы будущих исследований.

Настоящее направление ПЭМ в минералогии позволяет также получить экспериментальные данные, необходимые для углубления и расширения теоретических представлений физики минералов. Это, в частности, касается выяснения многих спорных вопросов механизмов фазовых превращений в твердых растворах силикатов, широко используемых в качестве источника петрологической информации. В свою очередь понимание природы структурно-химических преобразований в породообразующих силикатах необходимо для строгого количественного решения практических задач.

- Базаров Л. Ш., Стенина Н. Г. Влияние термообработки на реальную структуру природного кварца.— Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 5, с. 1261—1264.
- Балыкин П. А., Петрова Т. Е., Майорова О. Н. Коронарные структуры пород дунит-троктолит-габбровой формации Восточной Сибири.— В кн.: Петрология и рудоносность магматических формаций Сибири. Новосибирск: Наука, 1983, с. 157—182.
- Балыкин П. А., Шабалин Л. И. Петрология и генезис апатит-ильменит-титаномагнетитовых руд Ангаганского (Кручининского) пророксенит-габбрового массива.— В кн.: Петрохимия и критерии рудоносности магматических и метаморфических комплексов. Новосибирск: изд. ИГиГ, 1984 (в печати).
- Белов Н. В. О двух совершенных жидкостях.— В кн.: Физико-химическая механика и липофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1981, с. 5—8.
- Белоусов А. Ф., Кривенко А. П., Полякова З. Г. Вулканические формации. Новосибирск: Наука, 1982. 281 с.
- Бобривич А. П., Соболев В. С. Эклогитизация пророксеновых кристаллических сланцев архейского комплекса.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1957, ч. 85, вып. 1, с. 1—17.
- Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. М.: Мир, 1967. 159 с.
- Волынец О. Н., Щека С. А., Дубик Ю. М. Оливин-анортитовые включения вулканов Камчатки.— В кн.: Включения в вулканических породах Курило-Камчатской островной дуги. М.: Наука, 1978, с. 124—167.
- Вопросы однородности и неоднородности минералов/Под ред. Ф. В. Чухрова. М.: Наука, 1971. 213 с.
- Данчевская М. И., Крейсберг В. А., Ракчеев В. Н., Панасюк Г. П. Масс-спектрометрическое определение воды в искусственном и природном кварце.— Неорг. материалы, 1976, т. 12, № 11, с. 2000—2003.
- Дифференцированные габбровые интрузии каледонид Восточного Саяна. Новосибирск: Наука, 1974. 130 с.
- Добрецов Н. Л. Глобальные петрологические процессы. М.: Недра, 1981. 235 с.
- Дымкин А. М., Мазуров М. П., Николаев С. М. Петрология и особенности формирования магнетитовых месторождений Ирбинского рудного поля. Новосибирск: Наука, 1975. 188 с.
- Ермаков Н. П., Долгов Ю. А. Термобарогеохимия. Методы исследования и перспективы использования включений минералообразующих сред. М.: Недра, 1979. 271 с.
- Кривенко А. П., Поляков Г. В., Богнибов В. И., Балыкин П. А. Габбромонцодиоритовая формация Кузнецкого Алатау.— В кн.: Базитовые и ультрабазитовые комплексы Сибири. Новосибирск: Наука, 1979, с. 5—96.

- Кристи Дж. М., Эрделл А. Дж.** Деформационные структуры в минералах.— В кн.: Электронная микроскопия в минералогии. М.: Мир, 1979, с. 363—391.
- Кристиан Дж.** Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
- Кузнецов Ю. А., Белоусов А. Ф., Поляков Г. В.** Систематика магматических формаций по составу.— Геол. и геофиз., 1976, № 5, с. 3—19.
- Кутыев Ф. Ш., Шарапов В. Н.** Петрогенезис под вулканами. М.: Недра, 1979. 200 с.
- Лебедев А. П.** Расслоенные текстуры и титановая минерализация в Ангашанском габброидном массиве (Забайкалье).— В кн.: Особенности формирования базитов и связанной с ними минерализации. М.: Наука, 1965, с. 5—113.
- Лутц Б. Г.** Петрология глубинных зон континентальной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1974. 302 с.
- Мазуров М. П., Мазурова З. К.** О гранатах Ирбинской группы железорудных месторождений.— В кн.: Минерало-геохимические особенности скарновых месторождений. Новосибирск: Наука, 1974. 90 с.
- Малов Ю. В., Солюшкин В. Е.** Прямое электропро-микроскопическое исследование процесса α — β перехода в кварце.— Кристаллография, 1975, т. 20, вып. 5, с. 1054—1055.
- Марфуин А. С.** Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 323 с.
- Марфуин А. С.** Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 376 с.
- Мейер Дж., Эриксон Д., Дэвис Дж.** Ионное легирование полупроводников. М.: Мир, 1973. 296 с.
- Минералогия и кристаллофизика ювелирных разновидностей кремнезема/Балакирев В. Г., Киевленко Е. Я., Никольская Л. В. и др.** М.: Недра, 1979. 149 с.
- Минералы.** Справочник. Т. II. М.: Наука, 1965. 490 с.
- Мпцюк Б. М., Горогоцкая Л. И.** Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. Киев: Наукова думка, 1980. 233 с.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.** Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 238 с.
- Осборн Е. Ф., Тайт Д. В.** Система диопсид — форстерит — анортит.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: Мир, 1954, с. 269—287.
- Патнис А., Мак-Коннел Дж.** Основные черты поведения минералов. М.: Мир, 1983. 304 с.
- Петрова Л. В., Татарский В. Б.** Кремниевое-кальцевый магнетит Коршунковского месторождения.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, т. 103, вып. 3, с. 301—309.
- Поляков Г. В., Богнибов В. И., Балькин П. А., Ковалевский В. Е., Петрова Т. Е.** Хром-никеленосная дунит-троктолит-габбровая формация южного складчатого обрамления Сибирской платформы.— В кн.: Геология рудных месторождений зоны БАМ. Новосибирск: Наука, 1983, с. 65—84.
- Поспелов Г. Л.** Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, 1973. 356 с.
- Селягин О. Б.** Гомеогенные включения и возможности реконструкции механизма дифференциации магмы в недрах вулканических аппаратов.— Бюл. вулканол. станции, 1974, № 50, с. 45—52.
- Стенина Н. Г.** Электронномикроскопическое исследование синтетических волокон амфиболового асбеста. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1975. 115 с.
- Стенина Н. Г., Балькин П. А.** Использование просвечивающей электронной микроскопии для реконструкции геологической истории плагноклазов.— В кн.: Динамические и физико-химические модели магматогенных процессов. Новосибирск: Наука, 1983, с. 129—138.
- Стенина Н. Г., Мазуров М. П., Титов А. Т.** О механизме отложения магнетита в известковых скарнах.— Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 3, с. 694—698.

- Стенина Н. Г., Мазуров М. П., Титов А. Т. Строение реакционных зон и механизм кристаллизации магнетита в известковых скарнах.— В кн.: Динамические модели физической геохимии. Новосибирск: Наука, 1981а, с. 134—143.
- Стенина Н. Г., Мазуров М. П., Шарапов В. Н., Титов А. Т. Использование методов просвечивающей электронной микроскопии в генетической минералогии магнетитов эндогенных месторождений.— В кн.: Физико-химические методы исследования в геологии. Новосибирск: Наука, 1981б, с. 94—106.
- Стенина Н. Г., Титов А. Т. Приготовление моно- и гетерофазных минералогических объектов для исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии.— Геол. и геофиз., 1979, № 6, с. 126—130.
- Стенина Н. Г., Титов А. Т., Мазуров М. П. Реальная структура магнетита и сопутствующих минералов в известковых скарнах.— Геохимия, 1982, № 1, с. 136—142.
- Стенина Н. Г., Шарапов В. Н., Кутыева Г. В. Микрizonaльность интенсивности воздействия потоков горячих флюидов на трещиноватые базиты под вулканами Восточной вулканической зоны Камчатки.— В кн.: Рудная зональность и физикохимия гидротермальных систем. Новосибирск: Наука, 1980, с. 113—120.
- Стенина Н. Г., Шарапов В. Н., Кутыева Г. В. Микроструктура фено- и ксенокристаллов плагиоклаза из базальтовых лав Камчатки.— В кн.: Динамические модели физической геохимии. Новосибирск: Наука, 1981, с. 113—120.
- Стенина Н. Г., Шацкий В. С. Структуры распада в клинопироксенах эцлогитоподобных пород.— Геол. и геофиз. (в печати).
- Гайг Н. Дж. Техника эксперимента.— В кн.: Электронная микроскопия в минералогии. М.: Мир, 1979, с. 145—171.
- Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 333 с.
- Файф У., Прайс Н., Томпсон А. Флюиды в земной коре. М.: Мир, 1981.
- Физические исследования кварца/Под ред. М. И. Самойловича, Л. Н. Хетчиковой, М.: Недра, 1975. 89 с.
- Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. 627 с.
- Хаджи И. П., Хаджи В. Е. Электронно-микроскопическое исследование синтетического кварца с неструктурной примесью.— Докл. АН СССР, 1967, т. 172, № 6, с. 1321—1323.
- Халфин С. Л. Петрология Когтахского габбро-монцонит-спенитового комплекса. Новосибирск: Наука, 1965. 91 с.
- Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.
- Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.
- Цинобер Л. И., Хаджи В. Е. О природе примесной воды в кристаллах синтетического кварца.— Кристаллография, 1973, т. 18, № 5, с. 1107—1108.
- Черемсин И. И., Боганов А. Г. Исследование газовых примесей, выделяющихся при переходе кварца в стекло.— Физика и химия стекла, 1977, т. 3, № 9, с. 87—90.
- Чэмпнесс П. Е., Коупл П. А. Превращение пизжонита в ортопироксен.— В кн.: Электронная микроскопия в минералогии. М.: Мир, 1979, с. 226—231.
- Чэмпнесс П. Е., Лоример Г. В. Распад твердых растворов в силикатах.— В кн.: Электронная микроскопия в минералогии. М.: Мир, 1979, с. 173—225.
- Шарапов В. Н., Кутыев Ф. Ш., Кутыева Г. В., Королюк В. Н. О форме и природе локального растворения и плавления основных пород высокотемпературными флюидами под вулканами Камчатки.— В кн.: Проблемы дифференциации вещества в магматических и рудообразующих системах. Новосибирск: Наука, 1977, с. 55—70.
- Шарапов В. Н., Стенина Н. Г., Остапенко В. Ф., Шевченко-Ю. С. Преобразование структуры и состава базитовых пород при воздействии горячих флюидов под вулканами Курило-Камчатской островной дуги.— В кн.: Мантийные ксенолиты и проблема ультраосновных магм. Новосибирск: Наука, 1983, с. 39—48.

- Электронная микроскопия в минералогии. М.: Мир, 1979, 541 с.
- Электронномикроскопические изображения дислокаций и дефектов упаковки. Справочное руководство. М.: Наука, 1976. 224 с.
- Элерс Э. Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М.: Мир, 1975. 300 с.
- Ayensu A., Ashbee K. E. G. The creep of quartz single crystals, with special reference to the mechanism by which water accomodates dislocation glide.— *The Phil. Mag.*, 1977, v. 36, N 3, p. 713—723.
- Bailey J. C., Champness P. E., Dunham A. C. e. a.— *J. Mineralogy and petrology of Apollo 11 Lunar samples. Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.— Geochim. Cosmochim. Acta*, 1970, Suppl. 1, v. 1, p. 169—194.
- Baker C. The Effect of heat treatment and nitrogen addition on the critical current density of a worked niobium 44 wt% titanium superconducting alloy.— *J. Mater. Science.*, 1970, v. 5, N 11, p. 40—52.
- Barber D. J. Thin foils of non — metals made for electron microscopy by sputter — etching.— *J. Mater Science*, 1970, v. 5, p. 1—8.
- Blacic J. D., Christie J. M. Dislocation Substructure of Experimentally Deformed Olivine.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1973, v. 42, N 2, p. 141—146.
- Bollmann W. *Crystal defects and crystalline interfaces*. Berlin: Springer Verlag, 1970.
- Brown G. M. Experimental studies on inversion relations in natural pigeonitic pyroxenes.— *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 1967, v. 66, p. 347—353.
- Buerger M. J. Phase transformations. *Soviet Phys.— Cryst.*, 1972, v. 16, p. 959—968.
- Cahn J. W. Spinodal decomposition.— *Trans AIME*, 1968, v. 242, p. 166—180.
- Cameron M., Papike J. J. Structural and chemical variations in pyroxenes.— *Am. Mineralogist.*, 1981, v. 66, N 1—2, p. 1—50.
- Carpenter M. A. Kinetic control of ordering and exsolution in omphacite.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1978, v. 67, N 1, p. 17—24.
- Carpenter M. A. Experimental coarsening of antiphase domains in a silicate minerals.— *Science*, 1979, v. 206, N 4419—20, p. 684—683.
- Carpenter M. A. Omphacite microstructures as time — temperature indicators of blueschist — and eclogite facies metamorphism.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1981a, v. 78, p. 441—451.
- Carpenter M. A. Time — Temperature — Transformation (TTT) analysis of cation disordering in omphacite.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1981b, v. 78, p. 433—440.
- Carpenter M. A., Smith D. C. Solid solution and cation ordering limits in high — temperature sodic pyroxenes from the Nybø eclogite pod, Norway.— *Min. Mag.*, 1981, v. 44, p. 37—44.
- Chakraborty D., Lehmann G. Distribution of OH in synthetic and natural quartz crystals.— *J. of Solid State Chem.*, 1976, v. 17, p. 305—311.
- Champness P. E., Lorimer G. W. A direct lattice — resolution study of precipitation (exsolution) in orthopyroxene.— *Phil. Mag.*, 1974, v. 30, p. 357—365.
- Champness P. E., Lorimer G. W. An electron microscopic study of a lunar pyroxene.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1971, v. 33, N 3, p. 171—183.
- Champness P. E., Lorimer G. W. Precipitation (exsolution) in the orthopyroxene.— *J. Mater. Sci.*, 1973, v. 8, p. 467—474.
- Copley P. A., Champness P. E., Lorimer G. W. Electron petrography of exsolution textures in an iron — rich clinopyroxene.— *J. Petrol.*, 1974, v. 15, p. 41—57.
- Czank M., Van Landuyt J., Schulz H. e. a. Electron microscopic study of the structural changes as a function of temperature in anorthite.— *Z. Krist.*, 1973, v. 138, p. 403—418.
- Donnay G., Wyart J., Sabatier H. Structural mechanism of thermal and compositional transformations in silicates.— *Z. Krist.*, 1959, v. 112, S. 161—168.
- Edington J. W. *Practical Electron Microscopy in Material Science, Interpretation of transmission electron micrographs.*, 1975, Mc Millanpress Ltd, London and Baingstone.

- Fedorow E. S. *Universalmethode und Feldspathstudien III.*— Z. Krist. Mineral., 1898, v. 29, S. 604—658.
- Gibbs J. W. *Collected works. V. 1.* New Haven: Conn. Yale University Press, 1948.
- Griffin W. L., Heier K. S. Petrological implications of some corona structures.— *Lithos*, 1973, v. 6, p. 315—335.
- Griggs D. T., Blacic J. D. Quartz: Anomalous weakness of synthetic crystals.— *Science*, 1965, v. 147, p. 292—295.
- Heuer A. H., Lally J. S., Christie J. M., Radcliffe S. V. Phase transformations and exsolution in lunar and terrestrial calcic plagioclases.— *The Phil. Mag.*, 1972, v. 26, N 2, p. 465—482.
- Heydenreich J. Transmission electron microscopic investigations of thin monocrystalline alkali halide foils.— *Revue Roumaine de Physique*, 1969, v. 14, N 10, p. 1253—1265.
- Iijima S., Buseck P. R. High Resolution Electron Microscopy of Enstatite I: Twinning, Polymorphism and Polytypism.— *Am. Mineralogist*, 1975, v. 60, N 9—10, p. 758—770.
- Jaffe H. W., Robinson P., Tracy R. J. Orientation of Pigeonite exsolution lamellae in metamorphic augite: correlation with composition and calculated optimal phase boundaries.— *Am. Mineralogist*, 1975, v. 60, N 1—2, p. 9—28.
- Jones M. E. The influence of hydrostatic pressure on the precipitation of structure-bound water in microinclusions in quartz.— *Phil. Mag. A.*, 1978, v. 37, N 5, p. 703—706.
- Kats A. Hydrogen in alpha — quartz.— *Philips Res. Repts.*, 1962; v. 17, p. 133—195.
- Kats A., Haven Y., Stevels J. M. Hydroxyl groups in α -quartz.— *Physica and Chemistry of Glasses*, 1962, v. 3, N 3, p. 69—75.
- Kekulawala K. R. S. S., Paterson M. S., Boland J. N. Hydrolytic weakening in quartz.— *Tectonophysics*, 1977, v. 46, p. T1—T6.
- Kitamura M. Exsolution and inversion textures of pyroxenes.— *Тезисы докладов XIII конгресса ММА. София*, 1982, с. 439.
- Kitamura M., Jasuda M., Morimoto N. A study of fine textures of Bushveld augite by 200 kV analytical electron microscopy.— *Bulletin de Minéralogie*, 1981, v. 104, N 2—3, p. 278—284.
- Korekawa M., Horst W., Tagai T. Superstructure of labradorite An ~ 50.— *Phys. Chem. Minerals.*, 1978, v. 3, p. 74—75.
- Lally J. S., Heuer A. H., Nord Jr. G. L., Christie J. M. Subsolvation reactions in luna-pyroxenes, an electron-petrographic study.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1975, N 3, p. 263—282.
- Langer K., Flörke O. W. Near infrared absorption spectra (4000—9000 cm^{-1}) of opals and the role of water in these $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ minerals.— *Fortschr. Mineral.*, 1974, v. 52, p. 17—51.
- Le bombardement ionique. Edution du CNRS'. Paris, 1962.
- Mackey I. H. EPR study of impurity-related color centers in Germanium doped quartz.— *J. Chem. Phys.*, 1963, v. 33, p. 74—83.
- McCallum I. S. Equilibrium relationships among the coexisting minerals in the Stillwater complex, Montana. Ph. D. Thesis, University of Chicago, 1968.
- McConnel J. D. C. Microstructures of minerals as petrogenetic indicators.— *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, 1975, v. 3, p. 129—155.
- McLaren A. C., Marshall D. B. Transmission Electron Microscope study of the domain Structures Associated with the b-, c-, d-, e- and f-reflections in plagioclase feldspars.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1974, v. 44, N 3, p. 237—249.
- McLaren A. C., Phakey P. P. A transmission electron microscope study of amethyst and citrine.— *Austral. J. Phys.*, 1965, v. 18, p. 135—141.
- McLaren A. C., Phakey P. P. Transmission electron microscope study of bubbles and dislocations in amethyst and citrine quartz.— *Austral. J. Phys.*, 1966, v. 19, N 1, p. 19—24.

- McLaren A. C., Retchford J. A.** Transmission electron microscope study of the dislocations in plastically deformed synthetic quartz.— *Phys. Status Solidi*, 1969, v. 33, N 2, p. 657—668.
- McLaren A. C., Retchford J. A., Griggs D. T. et al.** Transmission electron microscope study of brazil twins and dislocations experimentally produced in natural quartz.— *Phys. Status Solidi*, 1967, v. 19, N 2, p. 631—644.
- Molčík M.** The production of thin metal foils for electron microscopy by ion bombardment.— *Practical metallography*, 1970, v. 7, p. 361.
- Montheillet F., Houdin J. M., Frade G.** Etude en microscopie electronique du contraste des dislocations décorées dans des structures cubique.— *Phys. Status Solidi* (a), 1973, v. 170, N 2, p. 593—607.
- Morimoto N., Koto K.** The crystal structure of orthoenstatite.— *Z. Krist.*, 1969, v. 129, p. 65—83.
- Morimoto N., Tokonami M.** Domain structure of pigeonite and clinoenstatite.— *Am. Mineralogist*, 1969a, v. 54, N 5—6, p. 725—740.
- Morimoto N., Tokonami M.** Oriented exsolution of augite in pigeonite.— *Am. Mineralogist*, 1969b, v. 54, p. 1101—1117.
- Morrison-Smith D. J.** A mechanical and microstructural investigation of the deformation of synthetic quartz crystals. Ph. D. Thesis, 1974. Austr. Nat. Univ. 222 p.
- Müller W. F., Wenk H.-R.** Changes in domain structure of anorthites induced by heating.— *Neues Jahrb. Mineral. Monatsch.*, 1973, v. 1, p. 17—26.
- Müller W. F., Wenk H.-R., Thomas G.** Structural variations in anorthites.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1972, v. 34, p. 304—314.
- Nicholson R. B.** Nucleation at imperfections.— In: *Phase transformations*. A. S. M., 1970, p. 269—309.
- Nobugai K., Morimoto N.** Formation mechanism of pigeonite lamellae in Skærsgaard Augite.— *Phys. Chem. Minerals.*, 1979, v. 4, N 4, p. 361—373.
- Nobugai K., Tokonami M., Morimoto N.** A study of subsolidus relations of the Skærsgaard pyroxenes by analytical electron microscopy (AEM).— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1978, v. 67, N 2, p. 111—117.
- Paulus M., Reverchon F.** Dispositif de bombardement ionique pour préparations micrographiques.— *J. Phys. Radium*, 1961, v. 22, p. 103—107A.
- Price G. D.** Microstructures in titanomagnetites as guides to cooling rates of a Swedish intrusion.— *Geol. Mag.*, 1979, v. 116, p. 313—318.
- Price G. D., Smith P. P. K.** Microstructures in titanomagnetite: discussion of a paper by G. D. Price.— *Geol. Mag.*, 1980, v. 117, N 4, p. 385—387.
- Putnis A., Price G. D.** High-pressure (Mg, Fe) SiO phases in the Tenham chondritic meteorite.— *Nature*, 1979, v. 280, p. 217—218.
- Radeliff S. V., Heuer A. H., Fisher R. M. e. a.** High voltage (800 kV) electron petrography of type B rock from Apollo 11. *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta*, 1970, Suppl. 1, v. 1, p. 731—748.
- Rinneberg H., Weil I. A.** EPR studies of $Ti^{3+} - H^{+}$ centers in X-irradiated α -quartz.— *J. Chem., Phys.*, 1972, v. 56, N 5, p. 2019—2028.
- Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R.** Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. USA Government Printing Office. Washington, 1978. 456 p.
- Robinson P., Ross M., Nord G. L. e. a.** Exsolution lamellae in augite and pigeonite: fossil indicators of lattice parameters at high temperature and pressure.— *Am. Mineral.*, 1977, v. 62, N 9—10, p. 857—873.
- Ross M., Huebner J. S.** Temperature composition relationship between naturally occurring augite, pigeonite and orthopyroxene at one bar pressures.— *Am. Mineral.*, 1979, v. 64, p. 1133—1155.
- Shehka S. A., Romanenko I. M., Chubarov V. M., Kurentsova N. A.** Silica-bearing magnetites.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1977, v. 63, p. 103—111.
- Schnadt R., Rüber A.** Motional effects in the trapped-hole center.— *Solid State Commun.*, 1970, v. 9, p. 159—161.
- Schnadt R., Schneider J.** The electronic structure of the trapped-hole center in smoky quartz.— *Phys. Kondens. Materie*, 1970, v. 11, p. 19—24.

- Silsbee R. H. Electron spin resonance in neutron-irradiated quartz.— *J. Appl. Phys.*, 1961, v. 32, p. 1459—1468.
- Smith J. V. Feldspar minerals. V. 1, 2. Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New-York, 1974.
- Smith J. V., Ribbe P. H. Atomic Movements in plagioclase feldspars.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1969, N 2, p. 157—202.
- Stenina N. G., Sharapov V. N., Ostapenko V. F. Structural transformations of basic and ultrabasic rocks in zones of abyssal fractures under volcanoes of Kurilo — Kamchatka insular arc. — *Modern Geology*, 1984, v. 8 p. 175—180.
- Stenina N. G. e. a. Structural state and diffusion of impurities in natural quartz of different genesis.— *Physics and Chemistry of minerals*, 1984, v. 10, p. 180—186.
- Stenina N. G., Shatsky V. S. Microstructural features of clinopyroxenes from eclogites and eclogite — like rocks.— *Electron Microscopy 1984*, Budapest, v. 2, p. 1033.
- Stenina N. G., Shatsky V. S. The complex lamellae as the indicator of exsolution in silicates at the quasiequilibrium conditions.— *Electron Microscopy 1984*, Budapest, v. 2, p. 1019.
- Thoman K., Frueh A. J. Patterson function of plagioclase satellites.— *Acta Cryst.*, 1973, v. A29, N 2, p. 127—133.
- Treilleux M. Effets d'irradiation dans les oxydes, mineraux et cristaux coniques.— *Microsc. Spectrosc. Electron.*, 1981, v. 6, p. 399—413.
- Wecks R. A. Paramagnetic resonance of centers in crystalline quartz.— *Phys. Rev.*, 1963, v. 130, p. 570—576.
- Wenk H.—R. An albite-anorthite assemblage in low-grade amphibolite facies rocks.— *Am Mineralogist*. 1979a, v. 64, N 11—12, p. 1294—99.
- Wenk H.—R. Superstructure variations in metamorphic intermediate plagioclase.— *Am. Mineral.*, 1979b, v. 64, N 1—2, p. 71—76.
- Wenk H.—R., Joswig W., Tagai T. e. a. The average structure of An 62—66 labradorite.— *Am. Mineral.*, 1980, v. 65, N 1—2, p. 81—95.
- Wenk H.—R., Nakajima Y. Structure, Formation and Decomposition of APB's in Calcic Plagioclase.— *Phys. and Chem. Minerals*, 1980, v. 6, p. 169—186.
- Wenk E., Wenk H.—R., Glauser A., Schwander H. Intergrowth of andesine and labradorite in marbles of the central Alsp.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1975, v. 53, N 4, p. 311—326.
- Wheil J. A. Germanium — hydrogen lithium center in α -quartz.— *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, N 10, p. 4685—4698.
- Wood B. J., Banno S. Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1973, v. 42, p. 109—124.
- Wyart J., Sabatier G. Mobilité des ions alcalins et alcalinoterreux dans les feldspaths.— *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 1956, v. 79, p. 444—448.
- Wyart J., Sabatier G. Transformation mutuelles des feldspaths alcalins, reproduction du microcline et de l'albite.— *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 1956, v. 79, p. 574—581.
- Yund R. A., Davidson P. Kinetics of lamellar coarsening in cryptoperthites.— *Am. Mineral.*, 1978, v. 63, N 5—6, p. 470—477.
- Yund R. A., Tullis J. The effect of water, pressure and strain on Al/Si order-disorder kinetics in feldspar.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1980, v. 72, N 3, p. 297—302.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Постановка метода просвечивающей электронной микроскопии для решения задач генетической минералогии и петрографии	5
§ 1. Методологические вопросы	—
§ 2. Метод полного утонения подготовки минералогических образцов для просвечивающей электронной микроскопии	8
§ 3. Методические приемы расщепления контраста и физико-химической интерпретации дефектов в природных минералах	13
Глава II. Генетическая минералогия магнетитов эндогенных месторождений	19
§ 1. Однородность магнетита	—
§ 2. Кинетика метасоматоза в скарнах	22
Глава III. Структурное состояние и диффузия примесей в кварце	29
§ 1. Экспериментальное наблюдение примесных неоднородностей	30
§ 2. Механизм миграции и сегрегации примесей	35
Глава IV. Вода в породообразующих силикатах	37
§ 1. Известные данные о состоянии воды в минералах	38
§ 2. Аморфизация кварца под электронным пучком	39
§ 3. Модель структурной воды	41
§ 4. Структурное состояние воды и свойства силикатных минералов	44
Глава V. Использование дефектов субсолидных фазовых превращений для решения вопросов петрологии	48
§ 1. Основные сведения о субсолидных фазовых превращениях в твердых растворах минералов	—
§ 2. Методологический подход к использованию дефектов субсолидных превращений для решения петрогенетических вопросов	55
§ 3. Ламели сложного строения — признак распада твердых растворов силикатов в квазиравновесных условиях	62
Глава VI. Сравнительная термическая история четырех интрузивных тел Восточной Сибири	67
§ 1. Постановка задачи, геологическая позиция и петрографическое описание образцов	—

§ 2. Структурные и микроструктурные характеристики плагиоклазов интрузивных пород	70
§ 3. Физико-химическая и геологическая интерпретация микроструктурных данных	74
§ 4. Аспекты геологической истории интрузивных пород	78
Глава VII. Некоторые вопросы генезиса эклэгитоподобных пород	80
§ 1. Постановка геологической задачи и описание образцов	—
§ 2. Данные просвечивающей электронной микроскопии	81
§ 3. Механизмы структурно-химических превращений, обуславливающих наблюдаемые структуры распада	83
§ 4. Термическая история эклэгитоподобных пород	86
Глава VIII. Преобразование базитовых и ультрабазитовых пород в зонах глубинных разломов под вулканами Курило-Камчатской островной дуги	87
§ 1. Геологическая задача, использованные материалы и метод исследования	—
§ 2. Особенности топографии поверхности, неоднородности химического состава и дефекты структуры минералов ксено- и фенокристаллов	88
§ 3. Расшифровка микроструктурных и химических особенностей минералов ксенокристаллов	94
§ 4. Аспекты геологической истории базит-ультрабазитовых пород	96
Заключение	98
Литература	101

Нина Георгиевна Стенниа
ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ
ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
В ЗАДАЧАХ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

редактор издательства **Е. Г. МАКЕЕНКО**
Художественный редактор **М. Ф. ГЛАЗЫРИНА**
Художник **Б. А. ВАСИЛЬЕВ**
Технический редактор **А. В. СУРГАНОВА**
Корректоры **Е. Н. ЗИМИНА, И. А. АБРАМОВА**

ИБ № 23747

Сдано в набор 09.04.84. Подписано к печати 28.12.84. МН-01070.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 3. Обыкновенная гарнитура.
Высокая печать. Усл. печ. л. 7+3 на мел. бум. Усл. кр.-отт. 10,3.
Уч.-изд. л. 11. Тираж 1000 экз. Заказ № 138 Цена 1р. 70к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение,
630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука».
630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.