

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

СЫКТЫВКАРСКИЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СБОРНИК

№ 30



Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр

**СЫКТЫВКАРСКИЙ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ
СБОРНИК
№30**

(Труды Института геологии; Вып. 107)

Сыктывкар 2001

СЫКТЫВКАРСКИЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СБОРНИК. №30.

Сыктывкар, 2001. – 200с. (Труды Института геологии Коми научного центра УрО Российской АН; Вып. 107).

Приводятся новые материалы по актуальным проблемам современной генетической минералогии, минераловедения, топоминералогии, экспериментальной минералогии и кристаллографии. Обсуждаются новые идеи, касающиеся теории роста кристаллов, моделирования процессов минералообразования, конституции минералов и внутривидовых соотношений.

Сборник представляет интерес для широкого круга минералогов, кристаллографов, и специалистов в смежных областях знаний.

Ответственные редакторы
академик Российской академии наук Н.П.Юшкин,
к.г.-м.н. Г.Н.Лысюк

ВВЕДЕНИЕ

Статьи, публикующиеся в очередном Сыктывкарском минералогическом сборнике, № 30, посвящены проблемам генетической минералогии, минераловедения, топоминералогии, экспериментальной минералогии.

Сборник начинается фундаментальной статьей члена-корреспондента РАН А.М.Асхабова, в которой достаточно детально изложены основы разрабатываемой им новой кватеронной теории кристаллообразования. В.Д.Игнатьев предлагает нетрадиционный подход к определению ионных радиусов, основанный на представлении об ионах как упругих деформируемых шарах. В.А.Петровский, М.И.Самойлович, В.Н.Филиппов, Ю.А.Шиллов на основе экспериментальных данных дают детальный анализ пограничного слоя в системе алмаз-графит, уделяют особое внимание роли металлов-катализаторов. А.А.Б.Макеев приводит новые материалы об открытых им пленках самородных металлов на алмазах.

Значительный вклад в минералогическую эйдологию, науку о минеральных видах, вносит статья В.И.Силаева и Л.А.Януловой о внутривидовых соотношениях в аксинитах и конституции высокомарганцевого аксинита.

В ряде статей рассматриваются особенности вхождения хрома в доломит (Е.Н.Котова и др.), процессы фазовой трансформации тонкодисперсных оксидов марганца в железо-марганцевых конкрециях (Г.Н.Лысюк), минералогия циркона из метаморфических пород (Ю.И.Пыстина) и конкреционных диаспоров (И.В.Козырева и др.), природа первичных и вторичных ореолов на вольфрамовых месторождениях и другие минералогические проблемы.

Результаты экспериментальных исследований представлены в статье В.И.Ракина и И.В.Коданева, посвященной формированию аморфного фосфата кальция в силикатном геле, и в статье А.Ф.Кунца с А.В.Терентьевым о преобразовании карбонатных пород в термических и гидротермических экспериментах.

Материалы сборника представляют широкий интерес и вносят серьезный вклад в общую и прикладную минералогию.

Исследования, результаты которых представлены в статьях сборника, выполнены при поддержке грантов РФФИ 00-15-98485, 99-05-65582, 99-05-64883.

ДЕСЯТЬ ВЕРШИН В НАУЧНОМ ТВОРЧЕСТВЕ АКАДЕМИКА Н.П.ЮШКИНА

(к 65-летию со дня рождения и 30-летию его минералогической школы)

А. М. Асхабов

Научное творчество Н.П.Юшкина характеризуется большим разнообразием интересов. Можно выделить более тридцати самостоятельных направлений – от естественных и философских до узкоспециальных. Важнейшими и определяющими являются минералы и минеральный мир. В результате его исследований в значительной степени изменилось лицо современной минералогии, расширились ее горизонты, минералогия проникла в наномир и в пограничные области знания.

Ниже дается краткий обзор ряда из новых направлений в минералогической науке, зарождение и становление которых связано с именем Н.П.Юшкина и в рамках которых происходило формирование его минералогической школы в г.Сыктывкаре. Обзор начинается с 1971 г., когда в Институте геологии была организована лаборатория генетической и экспериментальной минералогии, сейчас мы отмечаем ее 30-летний юбилей.

Теория микроблочного роста кристаллов

Мы неслучайно начинаем с развития идеи о микроблочном росте кристаллов, которая со временем превратилась в одну из ключевых концепций роста и формирования кристаллов. Она оказалась принципиально важной не только для понимания многих вопросов генезиса кристаллов, но и сыграла важную роль в формировании юшкинской научной школы. Кроме того, в этом году исполняется 30 лет со дня опубликования работы Н.П.Юшкина «Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах».

Возможность роста кристаллов путем присоединения к нему более крупных, чем отдельные атомы или молекулы, частиц была обнаружена Н.П.Юшкиным

еще тогда, когда он изучал механизмы кристаллогенезиса серы. Собственно идея о микроблочном росте кристаллов восходит к Е.С.Федорову и была им впервые сформулирована в известной статье «Процессы кристаллизации», опубликованной в 1916 г. Е.С.Федоров отмечал, что при медленном развитии кристалла из слабо пересыщенного раствора его рост происходит за счет молекулярных частиц, при быстром росте осуществляется за счет кристаллических блоков. Мысли Е.С.Федорова о микроблочном росте повторялись впоследствии в ряде работ других авторов. Особенно популярны идеи такого роста были в 20-30-х гг., когда молекулярно-кинетические представления о росте кристалла еще не получили всеобщего признания. Накопление данных о мозаичном, несовершенном строении кристаллов также, казалось, подтверждало предположение о том, что реальный кристалл строится путем присоединения строительных частиц в тысячи раз крупнее, чем отдельные атомы, ионы или молекулы. Однако эти теории оказались не убедительными и вскоре были подвергнуты обстоятельному критическому разбору, в результате чего полностью утратили свою популярность и были полузабыты. Тем временем экспериментальные факты микроблочного роста кристаллов продолжали накапливаться. Многочисленные подтверждения такого роста были получены на природном и экспериментальном материалах. На обобщении этих фактов и на новых материалах, полученных в процессе изучения кристаллогенезиса серы, была построена новая модель микроблочного роста кристаллов, в которой Н.П.Юшкину удалось существенно прояснить конкретные механизмы генезиса микроблоков в природных кристаллообразующих растворах, их присоединения к растущему кристаллу, вывести разнообразные кристалломорфологические и анатомические следствия. В дальнейшем теория микроблочного роста кристаллов развивалась в работах учеников Н.П.Юшкина – В.А.Петровского, А.М.Асхабова и др. В частности, А.М.Асхабовым в развитие идей о неатомарном росте кристаллов создана новая кватеронная концепция кристаллообразования.

Гинетико-информационная минералогия

Возникновение нового направления в рамках генетической минералогии было неизбежным. При генетических исследованиях, как правило, имеют дело с событиями, удаленными от нас на многие миллионы лет. Непосредственное наблюдение над этими процессами невозможно. Минералы оказываются единственными свидетелями и летописцами своей истории. Генетическая информация, заключенная в минералах, – это как письма из геологического прошлого. Но их надо уметь читать. Вот для этого и необходима была генетико-информационная минералогия. Основными задачами нового направления минералогической науки по Н.П.Юшкину являются, во-первых, изучение процессов «записи», хранения и преобразования генетической информации в особенностях строения, состава и свойств минералов; во-вторых, разработка

методов расшифровки такой информации, ее использование в познании генезиса минеральных систем, в практике поиска месторождений полезных ископаемых. Становление генетико-информационной минералогии происходило очень быстро. Впервые проблема генетической информации в минералах была сформулирована Н.П.Юшкиным в 1969 г. на III Коми республиканской молодежной конференции. Уже в «Ежегоднике-1971» Института геологии появилась его первая программная статья под вполне определенным названием «Генетико-информационная минералогия: общие задачи». Ко времени проведения Первого Всесоюзного семинара по генетической информации в минералах (1976 г.) идеи генетико-информационной минералогии были довольно широко распространены и развивались уже не только в Сыктывкаре, но и во многих других научных центрах. Выдвинутые Н.П.Юшкиным новые идеи способствовали резкому возрастанию интереса к теоретическому базису минералогической науки.

Теория и методы минералогии

Вехой в развитии теоретической минералогической школы стала фундаментальная монография «Теория и методы минералогии. Избранные проблемы», опубликованная в 1977 г. В ней с новых позиций был рассмотрен широкий круг перспективных минералогических проблем. Давался анализ современного состояния минералогического знания, обсуждались основные минералогические понятия, наиболее важные теоретические и методические проблемы. Особое внимание уделялось структуре минералогии и ее месту в системе естествознания, обсуждению конституционных, таксономических, синминералогических и экологических систем минералогии. В научный оборот вводились новые идеи, понятия, законы. Монография сыграла революционную роль, вызвала оживленную дискуссию. На многие годы она стала фактором стимуляции новых исследований и обучения молодых минералогов. Книга «Теория и методы минералогии» – это безусловно одна из ярких вершин в творчестве Н.П.Юшкина.

Топоминералогия

К началу 80-х гг. научные интересы Н.П.Юшкина сместились в область региональных минералогических исследований. Это диктовалось, с одной стороны, состоянием минералогической науки, логикой ее развития, а с другой – определялось региональным характером института, необходимостью обеспечивать деятельность производственных геологических организаций. Вопросы, связанные с изучением полезных ископаемых, минерального сырья, металлогении региона, экономики освоения наряду с собственно минералогическими проблемами, были приоритетными в этот период. Был

накоплен огромный фактический материал по минералогии Урала, Тимана, Вайгача и Новой Земли.

Региональные исследования привели ко многим минералогическим открытиям, были найдены сотни новых рудопроявлений, в том числе и перспективных флюоритовых, полиметаллических, медных, баритовых, янтарных, фосфатных и др. Минералогия в регионе, где минеральное сырье – главный рычаг экономики, начала «работать», позволив решать и геологические, и поисковые, и экономические задачи. В чисто научном плане интересно было то, что на основе региональных минералогических исследований сформировалась научная топоминералогия, разрабатывалась концепция топоминералогии рудоносных районов, широкое распространение получили идеи и методы минералогического картирования.

Результаты региональных исследований были обобщены в большой монографии «Опыт среднемасштабной топоминералогии: Пайхойско-Южновоземельская минералогическая провинция», опубликованной в 1980г. Теоретико-методические основы этого направления были систематизированы в книге «Топоминералогия» (1982). Опыт проведения минералогических исследований различной детальности и разного назначения в ряде рудоносных регионов Урала и европейского северо-востока России был обобщен в коллективной монографии «Топоминералогический анализ рудоносных регионов» (1988). После опубликования этих фундаментальных работ топоминералогия стала одним из важнейших направлений современной минералогической науки, важнейшей составляющей Сыктывкарской минералогической школы.

Ведущая роль топоминералогии определяется рядом обстоятельств. Изучая минералы в их естественной геологической среде, акцентируя внимание на пространственных и временных взаимосвязях минералов, топоминералогия определяет геологическую сущность и геологический смысл минералогической науки, рассматривая ее не просто как физику и химию минералов, а как фундаментальную науку в системе геологических наук. По Н.П.Юшкину, топоминералогические закономерности составляют научную основу металлогенетических построений, прогноза, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых. В топоминералогии минералогическая наука наиболее тесно смыкается с геологической практикой.

Топоминералогические книги Н.П.Юшкина подняли региональные минералогические исследования на новый уровень. Они были высоко оценены научной общественностью. «Выдающееся достижение отечественной топоминералогии», - так оценил в своей рецензии Г.В.Фекличев эту книгу. Вот что отметил Б.В.Чесноков: «Выход книги Н.П.Юшкина – достойный подарок к 100-летию со дня рождения А.Е.Ферсмана... Для всех нас эта книга - и справочник, и руководство, и стимул генерации новых идей». В 1987 г. эти книги были отмечены почетным отзывом и медалью Всесоюзного минералогического общества.

Оптический флюорит

Топоминералогические исследования привели ко многим практическим решениям. Одно из таких решений – открытие новых флюоритовых месторождений и обоснование Уральско-Новоземельской флюоритоносной провинции, обеспечение сырьевой базы промышленности оптическим флюоритом. Исследованиями Н.П.Юшкина было показано, что флюорит Амдерминского месторождения в силу его чистоты и свойств представляет собой непревзойденное по качеству сырье для получения искусственных монокристаллов с рекордным пропусканием в ультрафиолетовой области. Были открыты новые месторождения на Пай-Хое, Новой Земле, Урале. Усилиями Н.П.Юшкина и технологов из Ленинградского оптико-механического объединения (ЛОМО) удалось очень быстро перевести проблему в промышленное русло, начать производство уникальных монокристаллов из амдерминского флюорита. Конструкторы ЛОМО и Минобороны создали широкий спектр новых приборов и техники с использованием флюоритовой оптики. Экономический эффект от разработки достиг колоссальной для того времени суммы – 60 млн. руб. За работу по флюориту коллективу исполнителей была присуждена премия Совета Министров СССР.

По результатам исследований были опубликованы две монографии: «Уральско-Новоземельская флюоритоносная провинция» (1982, соавторы Ю.Н.Ромашкин, Г.А.Маркова), «Оптический флюорит» (1983, соавторы Н.В.Волкова, Г.А.Маркова). Опыт, отраженный в этих книгах, представляет большой интерес для геологов, минералогов, для всех «региональщиков» и технологов минерального сырья как классический пример решения прикладной минералого-технологической задачи, охватившей все звенья длинной цепочки от исходного сырья до готовых приборов и изделий.

Кристалломорфологическая эволюция минералов

На базе прикладных минералогических исследований сложилось оказавшееся весьма плодотворным научное сотрудничество с болгарскими коллегами. Исследования начинались с оценки флюоритовых месторождений и привели к созданию в Болгарии базы оптического флюорита. Постепенно эта работа значительно расширилась. В некоторых направлениях результаты совместных работ оказались очень серьезными. Кристалломорфологические исследования вылились в первое в истории совместное советско-болгарское открытие «Закономерность пространственно-временного изменения морфологии минеральных индивидов в процессах природного кристаллообразования», зарегистрированное в обеих странах. Суть открытия, в котором кроме Н.П.Юшкина участвовал ряд советских (Д.П.Григорьев, Н.З.Евзикова,

Д.А.Минеев, В.А.Попов, И.И.Шафрановский) и болгарских (Б.Зидарова, И.Костов, М.Малеев) исследователей, сводится к следующему. Во-первых, было показано, что форма кристалла изменяется не случайно, а направленно и закономерно как в пространстве, так и во времени. Направленность и закономерность заключаются прежде всего в существовании устойчивых габитусных рядов и выражаются в кристалломорфологической зональности рудных тел и ореолов минерализации. Более того, эволюционные габитусные ряды кристаллов различных минералов находятся в морфологическом соответствии друг с другом, образуя адекватные парагенезисы форм кристаллов минералов. На основе открытия был развит целый ряд новых методов поисковой кристалломорфологии.

Законы симметричной эволюции

Учение о симметрии сыграло большую роль в развитии минералогической науки и практики. На основе учения о симметрии сформировались современные представления о морфологии и внутреннем строении природных кристаллов и агрегатов, позволяющие не только объяснять, но и прогнозировать свойства минералов, устанавливать их генезис, определять поведение в минералообразующих процессах. Принципиально новым в симметричном подходе, развиваемом Н.П.Юшкиным, было стремление показать, что основным объектом для использования симметрии в минералогических исследованиях должен быть не столько отдельный минеральный индивид как геометрическое и физическое тело, сколько минерал в его естественной геологической среде, минерал как представитель сложного по составу и структуре минерального царства, органически связанного с другими его членами, как компонент литосферы, горных пород и руд. На этой основе в минералогической кристаллографии сформировалось новое направление – анализ структуры минерального мира с позиций учения о симметрии и установление симметричных закономерностей минералогических объектов в статике и динамике. В определенной степени основы направления являются развитием статистических исследований И.И.Шафрановского о распределении всех известных на Земле минеральных видов по категориям, сингониям и видам симметрии. Н.П.Юшкиным для характеристики сложных минеральных систем было введено понятие их кристаллосимметричной структуры и разработан метод кристаллосимметричного анализа минералогических объектов. Показано, что каждая геологическая система, сложенная минералами, характеризуется строго определенной кристаллосимметричной структурой, выражающейся постоянными параметрами распределения минеральных видов по рангам симметрии (категориям, сингониям, видам симметрии). Это положение было названо расширенным законом И.И.Шафрановского, основным законом симметричной статистики минералов. Еще один закон был сформулирован на основе анализа закономерностей изменения кристаллосимметричной структуры внутренних

геосфер Земли: при переходе от глубинных зон Земли к приповерхностным, к литосфере, происходит непрерывное и строго направленное снижение суммарной симметрии минерального вещества со сменой преобладающего объема минералов кубической сингонии минералами ромбической, а затем моноклинной и триклинной сингоний. Были выяснены глобальные тенденции изменения кристаллосимметричной структуры метеоритов, Луны, Земли, отдельных геосфер, рассматриваемых как звенья единого эволюционного ряда космических объектов. Довольно четкими определенными симметричными особенностями характеризовались минеральные ассоциации крупных регионов, минералогических провинций, минеральных комплексов, месторождений, минеральных комплексов при гипергенезе. Так, оказалось, что в процессе преобразования минеральных комплексов под действием экзогенных факторов (при гипергенном изменении, окислении и т.п.) происходит закономерное вырождение высокосимметричных минералов кубических видов симметрии, вытесняющихся семействами видов с четверными и двойными осями и низкосимметричных видов, которые становятся господствующими. С помощью кристаллосимметричного анализа была установлена роль биогенных факторов в формировании кристаллосимметричной структуры литосферы, в эволюции ее минерального мира. Близость симметричного облика минералов литосферы и биоминералов может свидетельствовать о том, что по крайней мере верхняя часть литосферы подверглась многократной биогенной переработке. Возможно, именно благодаря действию биогенного фактора симметрия минерального мира земной коры отличается от симметрии минерального мира земной мантии и лунной коры.

Закономерно изменяясь в процессе развития минеральных систем, кристаллосимметричная структура характеризует уровень их «зрелости» и может рассматриваться как своеобразный эволюционный показатель. Происходящее в процессе космической и геологической эволюции минеральных систем снижение симметрии минерального вещества является минералогическим выражением общего закона понижения симметрии развивающихся систем. Фундаментальные закономерности симметрии и эволюции симметрии минерального мира наиболее полно изложены в монографии «Законы симметрии в минералогии», написанной Н.П.Юшкиным совместно с И.И.Шафрановским и К.П.Януловым (1987).

Некристаллическое состояние минерального вещества

С середины 80-х годов Н.П.Юшкин развивает учение о минералоидах. Под этим термином объединяются твердые некристаллические природные образования. Они довольно широко распространены в литосфере, особенно в верхних ее горизонтах. К ним относятся стекла земного и космического происхождения, метамиктные минералы, твердые углеводороды (битумы) и

углеродистые вещества, различные продукты геологической переработки растительного материала и другие биолиты и т.д. Общей их конституционной особенностью является рентгеноаморфность, отсутствие дальнего порядка в расположении структурообразующих элементов. Эти образования метастабильны, фазово неустойчивы и при старении или изменении условий переходят либо в жидкое, либо в кристаллическое состояния. Из-за недостаточного интереса к ним, с одной стороны, и несовершенства общей методологии и неразвитости методов их исследования, с другой стороны, они оставались одним из наименее изученных состояний вещества Земли, планет и других космических тел. Н.П.Юшкину удалось установить некоторые общие закономерности их строения и свойств, рассмотреть процессы и механизмы минералоидообразования, их взаимосвязь с процессами минералообразования, определить перспективные проблемы и направления дальнейших исследований этих сложных природных объектов, познание структуры и природы которых имеет не только специальное, но и большое общегеологическое значение. В Сыктывкаре под руководством Н.П.Юшкина был проведен Всесоюзный минералогический семинар «Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры», где были всесторонне обсуждены общие и частные проблемы учения о минералоидах. В июле 2001 г. будет проведен очередной семинар на тему «Некристаллические состояния твердого минерального вещества».

Происхождение жизни

Изучение некристаллических материалов литосферы привело Н.П.Юшкина к принципиально новым открытиям, вывело его исследования на уровень фундаментальных вопросов происхождения жизни на Земле. Этому способствовало и то, что уже на протяжении многих лет он занимался обобщением материалов по биоминералогии. Постепенно от проблем биоминерализации интересы смещались к общим проблемам, объединенным темой «Минералогия и жизнь», к проблемам сингенеза и коэволюции живого и минерального миров, роли минералов в происхождении и обеспечении жизни. Эти исследования, ставшие главными в научном творчестве Н.П.Юшкина в 90-е гг., были им образно названы минералогическими аккордами биопозза (биопоззом Джон Бернал назвал в 50-х гг. возникновение жизни на Земле).

Основные положения развиваемой им концепции кристаллизации жизни сводятся к следующему. В схеме стадийности биопозза наиболее загадочными остаются процесс формирования гена, зарождение генетического аппарата наследственности, а также формирование протобиологических организмов. Случайный синтез гена путем самосборки молекул практически невозможен, ген должен иметь своих небιологических предшественников. Ряд исследователей рассматривают минералы в качестве информационных матриц, структурно-фундаментальных предшественников гена, даже в качестве протогена. Как

возможные претенденты на эту роль анализировались монтмориллонит, каолинит, слюды, хлориты, пирит, цеолиты, апатит, кальцит, арагонит, полевые шпаты и некоторые другие минералы.

Однако минералы вряд ли могли быть просто предшественниками гена, и поиски структурных предшественников гена были переведены Н.П.Юшкиным с кристаллических систем на молекулярные. Наиболее совершенной моделью предбиологических организмов, по его мнению, могут быть полимерные кристаллы твердых углеводов, в частности керита из пегматитов.

Структура и свойства фиброкерита очень близки к конституции живых организмов. Его химический состав, например, почти точно соответствует составу белка. Присутствие в ассоциации с фиброкеритом широкого спектра минералов, в том числе и цеолитов (натролита), могущих играть роль мембран, обильное выделение углеводородных газов при нагревании, сложная морфология, наличие кроме внешних также и внутренних активных ростовых поверхностей обеспечивают несравнимо более сложную по сравнению с ионными неорганическими кристаллами «жизнь» фиброкристаллов керита и стимулируют развитие разнообразных обменных процессов. На базе фиброкеритового спирального кристалла с внутренними каналами им смоделирована автономная ячейка, в которой могли происходить сборка РНК (или ДНК) и синтез белка. Это первичная частичка жизни, протоорганизм.

Живой мир не является продуктом эволюционной трансформации минерального мира. Оба они имеют общий источник происхождения – ионно-молекулярные системы, в которых зарождались посредством различных процессов кристаллизации. Дальнейшее развитие, коэволюция живого и минерального миров происходили и происходят в тесном их взаимодействии и взаимообусловленности. К созданию жизни привели не случайные события, а вполне определенные законы развития природных процессов.

Наноминералогия

Конец 20-го века характеризовался в минералогической науке формированием нового направления – наноминералогии. Официально об этом заявил на общем собрании Российской академии наук в марте 1988 г. президент РАН Ю.С.Осипов. В числе академических институтов, где формировалось это направление, заслуженно назывался Институт геологии Коми научного центра УрО РАН. Наноминералогия, это уже ясно, становится очередной вершиной в творчестве Н.П.Юшкина. К настоящему времени в работах Николая Павловича дан детальный анализ проблем, возникающих в связи с минералогической интервенцией в наномир, рассмотрены особенности наносостояния минерального вещества, определены размерные границы, конституционная и структурно-морфологическая специфика наноструктур и нанообъектов, предложены новые модели их морфогенезиса. Наноминералогия – это уже наука

21-го века. Она обещает много интересного. Думаю, что исследования на этом уровне позволят Н.П.Юшкину не только расширить горизонты минералогии, но и раскрыть глубинную сущность разрабатывавшихся им ранее проблем. Уже ясно, что исследования в области наноминералогии внесут принципиально новые представления в проблему генетической информации в минералах, позволят достичь более глубокого понимания природы минеральных объектов, включая некристаллическое состояние, и раскрыть тайны абиогенеза, образования живого из неживого.

ОСНОВЫ КВАТАРОННОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ

А.М. Асхабов

Введение

В XX-м столетии в теории роста кристаллов параллельно развивались две концепции. Согласно первой, связанной с именами В.Косселя, И.Странского, Р.Каишева и др., строительными единицами являются отдельные атомы или ионы. Основная проблема в этой концепции заключается в том, что для непрерывного роста кристаллов на его гранях должны присутствовать неисчезающие ступени роста. Она возникла в связи с тем, что образование двумерных зародышей на растущих гранях оказалось весьма маловероятным процессом, особенно при малых пересыщениях. Проблема, как известно, была решена в 1949 г., когда Ф.Франк предложил идею дислокационного роста кристаллов. В результате эта концепция в настоящее время занимает доминирующие позиции в теоретическом описании роста кристаллов. Вторая концепция, берущая начало с Е.С.Федорова (его статья была опубликована в 1916 г.), предполагает рост кристаллов путем присоединения готовых кристаллических блоков. Но при этом без ответа оставались, так и не проясненные до сих пор, вопросы, связанные с образованием, строением и размерами таких блоков. После ожесточенной дискуссии 30-х гг. эта концепция, по крайней мере для физиков, потеряла интерес. Минералоги, правда, от нее не отказывались никогда. Различные варианты микроблочной концепции периодически появляются в литературе до настоящего времени. Новый импульс для развития эта концепция получила после разработки Н.П. Юшкиным [39] микроблочной теории роста кристаллов из природных гетерогенных растворов.

Начиная с 60-х гг., когда была опубликована работа Р.О.Гриздейла [32], высказывались также предположения об участии в росте кристаллов промежуточных образований (молекулярных комплексов, ассоциатов, кластеров и т.д.), о существовании которых в кристаллообразующей среде

свидетельствовали результаты многочисленных экспериментальных (и не только спектроскопических) исследований пересыщенных сред [49]. Более того, в последнее время исследователи все больше склонялись в сторону этой гипотезы. Это, в частности, выразилось в том, что вместо указания на конкретную природу частиц, участвующих в росте кристаллов, стали оперировать понятием «единица роста». Однако эта гипотеза не стала основой для развития альтернативной концепции роста кристаллов, поскольку она находилась в прямом противоречии с классической теорией зародышеобразования. Да и с теоретическим обоснованием новых фактов дело обстояло не лучшим образом. В результате к концу XX-го века теория кристаллообразования оказалась перед необходимостью радикального обновления основных концептуальных идей.

В связи с этим нами была предложена новая теория зародышеобразования, которая исходит из возможности образования и существования в пересыщенных средах особых форм связанных атомов - наноразмерных кластеров «скрытой» фазы, названных нами кватаронами. На этой основе сформировалась новая концепция роста кристаллов, согласно которой атомы сначала объединяются в кватароны, размеры которых зависят от пересыщения среды. При этом собственно фазовый переход «кватарон-кристалл» и образование кристаллического зародыша оказываются возможными только при достижении кватаронами некоторых критических размеров, а собственно рост уже образовавшегося зародыша осуществляется кватаронами гораздо меньших размеров.

Данная работа посвящена изложению основных положений кватаронной концепции образования и роста кристаллов. Рассмотрены также возможности приложения этой концепции для интерпретации природы и строения некристаллических материалов. Отдельные аспекты новой концепции изложены в серии наших работ [1-30; 41-48].

Кватаронная модель зародышеобразования

Формально подход к описанию процесса зародышеобразования в кватаронной концепции практически не отличается от классического. Как и в классической теории, зарождение новой фазы рассматривается как процесс, требующий определенных энергетических затрат. При этом дополнительно принимаются во внимание возможность существования электрического заряда на образующихся частицах новой фазы и зависимость удельной поверхностной энергии от радиуса частицы.

Так, энергия образования кластера, состоящего из n частиц, обычно выражается следующим образом:

$$\Delta G = S\gamma - n\varepsilon, \quad (1)$$

где S - поверхность кластера, γ - удельная поверхностная энергия, ε - энергия, приходящаяся на одну частицу. В нашем случае для сферического электрически

нейтрального кластера с учетом зависимости γ от радиуса кривизны r выражение (1) приобретает следующий вид:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_0 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right) - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{N_a}{V_m} \varepsilon, \quad (2)$$

где γ_0 - удельная поверхностная энергия для плоской границы раздела фаз, N_a - число Авогадро, V_m - молярный объем, величина δ - имеет смысл толщины межфазной области. Физически это минимальное расстояние, на которое могут приблизиться атомы кластера и окружающей фазы без установления связей между ними. В противном случае внешняя частица окажется включенной в состав кластера.

Использованное нами для зависимости γ от r выражение

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right) \quad (3)$$

является хорошим приближением для $\gamma(r)$ при r , лежащих в интервале от молекулярных размеров до бесконечно большой величины.

Для критического кластера (кластера, находящегося в равновесии с окружающей средой), определяемого из условия $\partial \Delta G / \partial r = 0$, имеем:

$$\varepsilon = \frac{2\gamma_0 V_m}{rN} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right). \quad (4)$$

Подставив его в выражение (2), получим для энергии образования кластера:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^2 \gamma_0 \left(1 - \frac{4\delta}{r}\right). \quad (5)$$

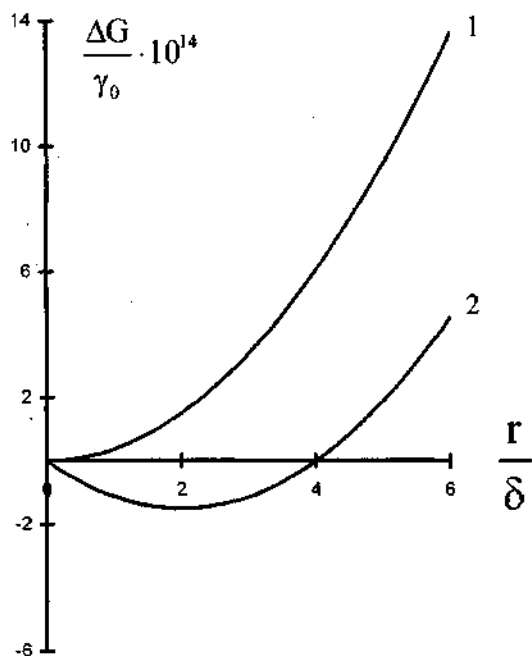
Формула (5) отличается от классической формулы Гиббса $\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^2 \gamma_0$ тем, что допускает возможность безактивационного ($\Delta G \leq 0$) образования кластеров, радиус которых $r \leq 4\delta$ (рис. 1). Это и есть кластеры, которые мы назвали кластерами «скрытой» фазы, или кватаронами. Энергозатратным процесс образования кластеров становится только при $r > 4\delta$.

Возникает вопрос о реальных размерах таких безактивационно образующихся объектов. Чтобы ответить на него, надо знать величину δ .

Из физического смысла δ следует, что его величина может быть определена из атомных радиусов. Он не должен быть меньше $2r_a$, т.е. меньше диаметра образующих кластер частиц.

Расчетные значения δ для некоторых металлов даны в таблице. Для сравнения приведены также значения, полученные из функций радиального распределения для их расплавов. Как и следовало ожидать, последние несколько меньше значений, найденных по атомным радиусам.

Рис. 1. Зависимость энергии образования зародышей от их радиуса в рамках классической (1) и кватаронной (2) теорий.



Если речь идет об образовании кластеров из водных растворов, то $\delta = r_a + r_{H_2O}$, если $r_{H_2O} > r_a$ или $\delta = 2r_a$, если диаметр частиц растворенного вещества больше диаметра молекул воды (рис. 2).

Число атомов в кластере с радиусом r можно вычислить по следующей простой формуле:

$$n = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_m} N_a. \quad (6)$$

Минимальные значения величины δ , в нм

Элементы	Из атомных радиусов	Из первого максимума функций радиального распределения	Температура, К
Cu	0.256	0.253-0.261	1423
Au	0.288	0.286	1423
Pb	0.350	0.330-0.345	613
Ge	0.278	0.267-0.275	1253
Bi	0.364	0.336-0.335	573
Ga	0.278	0.280-0.290	293
Sn	0.316	0.310-0.327	523

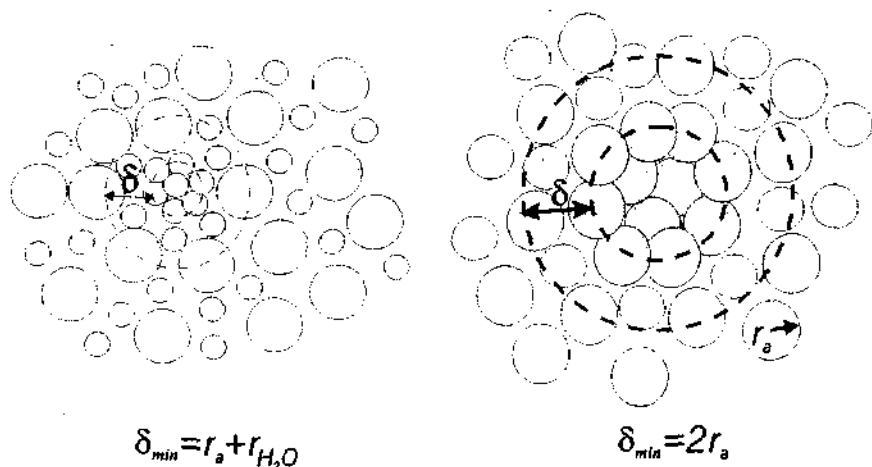


Рис. 2. К определению величины δ для кластеров в водных растворах.

К примеру, число атомов в кластере свинца радиусом $r=4\delta$ составляет

$$n = \frac{4 \pi r^3}{3 V_m} N_a \approx \frac{4 \cdot 3.14 \cdot (4 \cdot 0.350)^3 \cdot 10^{-21}}{18.28} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \approx 378. \quad (7)$$

Таким образом, число атомов в безактивационно образующихся кластерах может достигать нескольких сотен.

Молекулярно-кинетическая интерпретация кластеризации

Энергетическую выгодность кластеризации вещества в пересыщенных средах легко показать также в рамках молекулярно-кинетической теории. Как известно, в идеальном одноатомном газе средняя энергия составляет

$$E = \frac{3}{2} k T N_1, \quad (8)$$

где N_1 – число атомов, T – температура. Энергия для того же количества газа в связанном в кластеры состоянии

$$E_2 = f_2 \varepsilon_2 \frac{N_1}{N_k}, \quad (9)$$

где N_k – число атомов в кластере, f_2 – число степеней свободы, ε_2 – энергия, приходящаяся на одну степень свободы. Если для одноатомного газа количество степеней свободы равно 3 (атомы обладают тремя степенями поступательного движения), то для газов в связанном состоянии оно больше (максимальное число

степеней свободы 12):

$$\begin{aligned} f_2 &= f_{\text{пост}} + f_{\text{вращ}} + 2f_{\text{кол}}, \\ 1 \leq f_{\text{пост}} \leq 3, 0 \leq f_{\text{вращ}} \leq 3, 0 \leq f_{\text{кол}} \leq 3, \\ f_2 &= 3(\text{пост.}) + 3(\text{вращ.}) + 6(\text{колеб.}) = 12. \end{aligned} \quad (10)$$

По закону распределения энергий по степеням свободы $\varepsilon_2 = \frac{1}{2} kT$. Тогда

$$E_2 = 6kT \frac{N_1}{N_k}. \quad (11)$$

Соответственно изменение полной энергии при переходе в связанное состояние составляет

$$\Delta E = 6kT \frac{N_1}{N_k} - \frac{3}{2} kT N_1 = 3kT N_1 \left(\frac{2}{N_k} - \frac{1}{2} \right). \quad (12)$$

Следовательно, если число атомов в кластере будет равно 4, то процесс кластеризации не требует энергетических затрат. При $N_k > 4$ $\Delta E < 0$ и связанное состояние атомов становится энергетически выгодным. Таким образом, в равновесных условиях кластер может состоять из четырех и более атомов.

Для неравновесных условий, когда число атомов в системе увеличивается ($N_2 > N_1$), формула (12) приобретает вид:

$$\Delta E = 3kT \left(\frac{2N_2}{N_k} - \frac{N_1}{2} \right), \quad (13)$$

и $\Delta E < 0$ при $N_k > \frac{4N_2}{N_1}$. Следовательно, чем сильнее система отклоняется от

равновесия, тем больше число атомов в кластере. Величина N_2/N_1 , характеризующая степень отклонения системы от равновесия, есть не что иное, как степень пересыщения среды. Следовательно, мы имеем дело с ситуацией, когда увеличение степени неравновесности ведет к определенной упорядоченности системы. Такого рода процессы принято называть самоорганизационными. Таким образом, кластеризация вещества в неравновесных (пересыщенных) средах является самоорганизационным процессом, направленным на создание в таких средах определенным образом организованных структур.

Зависимость размеров кватаронов от пересыщения раствора

Для кватаронов, образующихся в пересыщенных растворах, аналог уравнения Гиббса-Томсона, связывающего пересыщение раствора с радиусом зародышей,

имеет следующий вид:

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_0 V_m}{RT\tau} \left(1 - \frac{\delta}{r} \right), \quad (14)$$

где V_m - мольный объем, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, c_0 - равновесная концентрация. Эта зависимость, в отличие от аналогичной зависимости в классической теории зародышеобразования, допускает существование малых кластеров в области низких пересыщений (рис.3). При $\ln c/c_0 = 0$ радиус кластеров равен δ .

Из формулы (6) следует, что с увеличением пересыщения раствора радиус кластеров сначала возрастает, а затем уменьшается. Важно отметить, что при заданном пересыщении в равновесии с окружающей средой могут находиться кластеры двух различных размеров: $r < 2\delta$ и $r > 2\delta$ (малые и большие кватароны).

Согласно формуле (4) кватароны в условиях нулевого пересыщения представляют собой слабо связанные частицы и поэтому легко распадаются.

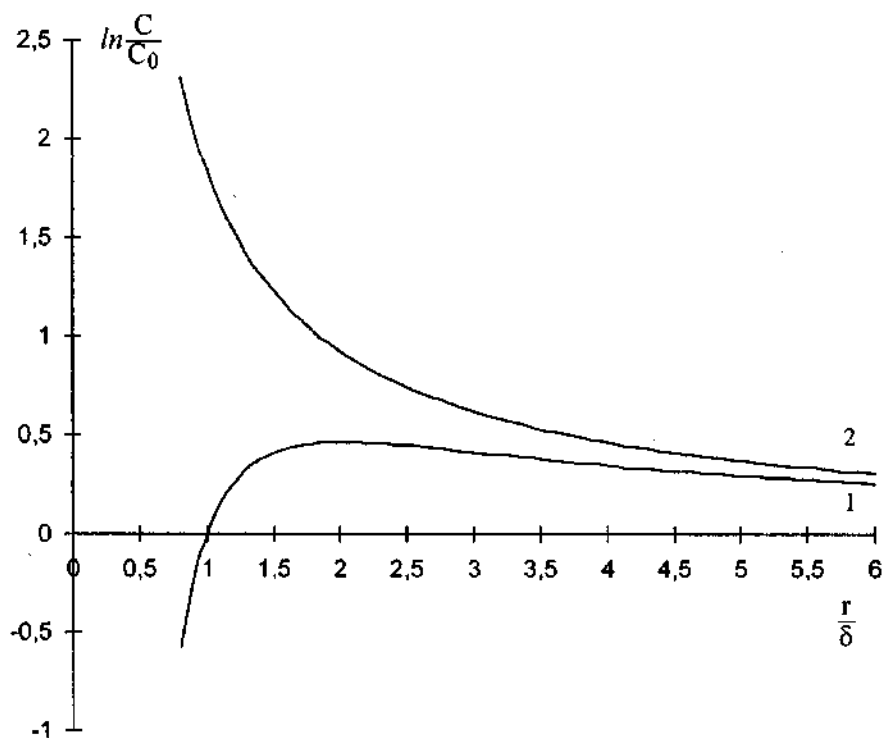


Рис. 3. Зависимости размеров кластеров от пересыщения раствора (алюмокалиевые квасцы, $T=20^\circ\text{C}$), полученные в рамках кватаронной (1) и классической (2) теорий зародышеобразования.

Для их устойчивого существования необходимо, чтобы r был больше δ . Если принять во внимание возможное наличие заряда на кластерах, то уравнение, связывающее пересыщение и радиус кватаронов, приобретает следующий вид:

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2V_m \gamma_0}{RT\tau} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right) - \frac{V_m (Ze)^2}{16\pi^2 RT \epsilon \epsilon_0 r^4}, \quad (15)$$

где e - элементарный заряд, ϵ_0 - электрическая постоянная, ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость. Расчеты показывают, что наличие заряда несколько увеличивает (при $Z=2$ примерно на 20%) радиус кватаронов, находящихся в насыщенном растворе. Этого уже достаточно для обеспечения их устойчивости. Следовательно, устойчивые кластеры при очень маленьких пересыщениях должны быть заряженными частицами.

Если принять во внимание возможность образования и существования кластеров, то многие загадочные явления, имеющие место в пересыщенных растворах солей, становятся понятными. В частности, на этой основе легко объясняются многочисленные экспериментальные данные, полученные, например, методами рамановской спектроскопии, свидетельствующие о связанном состоянии вещества в растворах. По этим данным, к примеру, около 70-80% вещества в пересыщенных растворах KDP-H₂O находится в таком состоянии [51]. Интересно, что такие значения мы получаем на основе сравнения расчетных и измеренных значений коэффициентов диффузии. Становится также понятным феномен вертикальной стратификации пересыщенных растворов [40]. Он, очевидно, обусловлен гравитационным воздействием на кластеры. В отсутствие кластеров, т.е. в истинных ионных растворах, такой эффект был бы невозможным.

В рамках кватаронной теории легко интерпретировать также эффекты, связанные с устойчивостью пересыщенных растворов, когда, казалось бы, граница метастабильности пройдена. Это происходит, если в пересыщенных растворах все вещество оказывается «перекачанным» в малые кластеры. Такой эффект характерен, к примеру, для сильно пересыщенных вод Мертвого моря [22]. Для осаждения минералов из таких растворов, как это ни парадоксально, необходимо повышать температуру. Такое явление осаждения карбоната кальция в периоды сезонного повышения температуры вод Мертвого моря известно под названием «побеление вод» [53].

Физическая и геометрическая интерпретации кватаронов

При выводе формулы (5) мы не делали никаких предположений о природе образующихся кластеров. Они рассматривались лишь как группа связанных физическими силами или химическими связями атомов или молекул. Такая группа при полной реализации валентности может превратиться в большую молекулу или при установлении трехмерной упорядоченности (расположении

атомов по законам решетки) – в кристаллическую частицу. На самом деле кватароны представляют собой особое переходное состояние вещества, которое реализуется в пересыщенном (метастабильном) состоянии. Это в некотором роде возбужденное состояние вещества. По существу кватароны – это форма атомно-молекулярной организации вещества на наноуровне в неравновесных условиях.

Наиболее общий подход к геометрической интерпретации кватаронов, предлагаемый нами, сводится к их интерпретации в терминах систем Делоне, или (R, r) систем. Расположение атомов в кватаронах строго не фиксировано. Однако атомы в таком кластере не могут удаляться на значительные расстояния друг от друга (расстояние R в системе Делоне) и приближаться друг к другу ближе некоторого расстояния (расстояние r). Эти два условия собственно и определяют систему Делоне. Таким образом, кватароны – это конечные куски системы Делоне, так же как и кристаллические зародыши – это конечные куски бесконечных кристаллических структур. Причем расстояния R и r в кватаронах вполне конкретны: R не больше δ , а r не меньше некоторого критического значения расстояния, близкого к удвоенному ионному или ковалентному радиусу атомов. Поэтому кватароны – это достаточно плотные образования. Их плотность иногда превосходит даже плотность соответствующего твердого кристаллического состояния. Увеличению плотности вещества в кватаронах способствует избыточное давление, возникающее из-за кривизны их поверхности.

Кристаллы, как известно, являются частным случаем (R, r) систем, и выделяются аксиомой правильности. Для их образования необходима и достаточна локальная правильность в пределах области, равной шару радиусом $4R$ (локальная теорема) [31]. Поскольку параметр δ (толщина межфазной области) практически тождественен расстоянию R в кластере (максимальное расстояние, на которое могут удалиться друг от друга атомы кластера, сохраняя его целостность), величина $4\delta \approx 4R$ определяет область, в которой должна достигаться локальная правильность системы. Когда это произойдет, кластер трансформируется в кристаллический зародыш. Следовательно, лишь кластер размером $r=4\delta$ может рассматриваться как потенциальный центр кристаллизации. При этом вероятность кристаллизации кластера достаточно велика. По мере приближения радиуса кватарона к 4δ его структура становится все более близкой к структуре кристалла. Динамическая и относительно нежесткая структура рано или поздно попадет в симметричную ловушку кристалла. Однако возможны и исключения, к примеру, когда кватарон приобретает икосаэдрическую структуру. Такая структура весьма устойчива и в кристалл не трансформируется. Икосаэдрические кластеры и далее могут увеличиваться в своих размерах, сохраняя свою форму путем наращивания последующих оболочек.

Согласно теореме С.К.Кривовичева [33], радиус R для правильной системы точек $\{x\}$ в пространственной группе G не должен превосходить диаметра

фундаментальной области F_g этой группы ($R\{x\} \leq \text{diam} F_g$). Тогда по известному $\text{diam} F_g$ можно вычислить значение δ для любого кристалла, исходя из его структурных данных. Так, кристаллы KCl и NaCl кристаллизуются в пространственной группе Fm 3m, их максимальный $\text{diam} F_g$ составляет соответственно 0.315 и 0.282 нм. Следовательно, таковы для этих веществ и минимальные значения параметра δ .

Обратим внимание на то, что интерпретация предкристаллизационных кластеров как конечных кусков (R, r) систем позволяет согласовать между собой до сих пор параллельно развивающиеся геометрические (кристаллографические) и физические теории кристаллообразования [5]. Появляется принципиальная возможность прогнозировать пространственные группы, в которых кристаллизуется то или иное вещество в тех или иных условиях.

Структурная организация кватаронов

Что касается локальной геометрии и структуры кватаронов, то к ним, согласно нашей модели, не предъявляется никаких структурных и симметричных ограничений, кроме требования удовлетворения определению систем Делоне и минимума поверхностной энергии. Следовательно, если, к примеру, элементарный кватарон состоит из 6 атомов, то в структурном отношении он может представлять собой 6 атомов, расположенных на окружности радиусом $r=\delta$, или же те же 6 атомов, образующих октаэдр (рис.4). Энергетически эти варианты практически эквивалентны. Причем в последнем случае даже не обязательно, чтобы это был правильный октаэдр. Кватароны характеризуются слабыми нежесткими связями и могут образовать как кольцевые структуры, так и деформируемые многогранники (тетраэдры и октаэдры). Но интерпретировать их как многогранники особого смысла нет, поскольку число возможных форм полиэдров резко возрастает с увеличением числа атомов в кватаронах. Наиболее общей их чертой является обусловленная минимумом поверхностной энергии квазисферичность формы, благодаря которой они и получили название кватароны (производное от слова «кватара», означающего маленькие деформируемые мячики).

Наиболее крепкие связи между атомами, образующими кватарон, существуют при $r=2\delta$. В целом кватароны в интервале размеров от $r=\delta$ до $r=4\delta$ являются основой для формирования всего комплекса возможных форм структурной организации вещества на наноуровне, начиная от обычных тетра- или октаэдрических группировок до широко известных фуллеренов либо плотных додекаэдрических или икосаэдрических кластеров. В частности, в рамках теории кластерной самоорганизации вещества легко разрешается проблема образования фуллеренов. При этом ключевой для расшифровки механизма образования фуллеренов оказывается идея полого кластера.

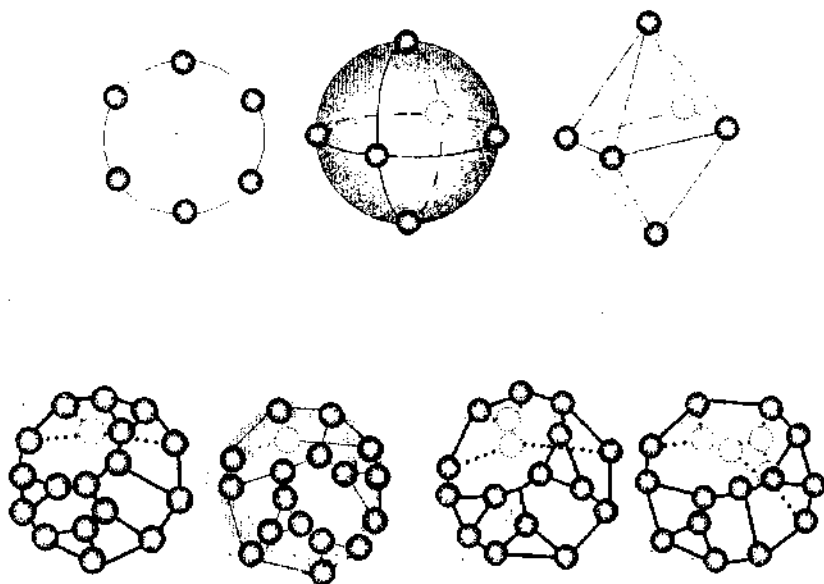


Рис. 4. Формы мгновенной структурной организации кватронов в зависимости от количества частиц.

Полый кватрон как кластер-предшественник фуллеренов

При образовании кластеров, размеры которых меньше 4δ , согласно формуле (5) выделяется тем больше энергии, чем больше их поверхность. Если кватроны полые, то поверхность удваивается и тогда формула для энергии образования приобретает следующий вид:

$$\Delta G = \frac{8}{3} \pi r^2 \gamma_0 \left(1 - \frac{4\delta}{r} \right). \quad (16)$$

Из сравнения формул (5) и (16) следует, что при $r < 4\delta$ выгодно образование полых кватронов (рис.5).

Совершенно естественно предположить, что полые кватроны являются предшественниками фуллеренов. В этом случае фуллереновый каркас будет строится на сферической поверхности кватрона. Если на поверхности кватрона размещено n атомов, то жесткая структура, согласно теореме Эйлера, может быть построена из 12 пятиугольников и $\frac{n-20}{2}$ шестиугольников. А число атомов в кватроне, очевидно, зависит не только от его радиуса, но и от расстояния между атомами на поверхности кватрона, которое уменьшается по мере установления связей между ними.

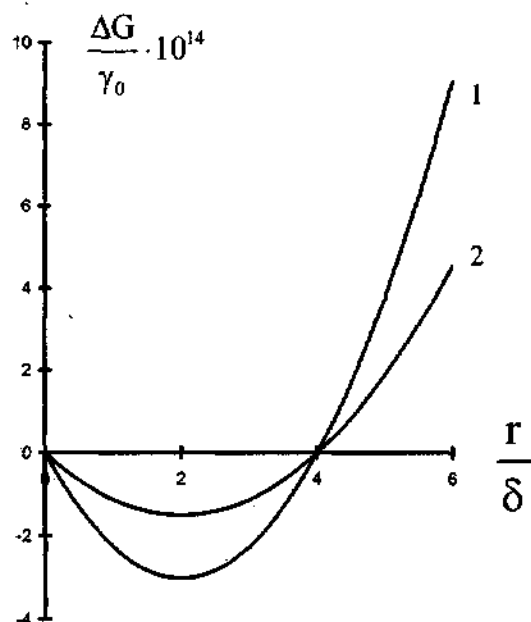


Рис. 5. Соотношение энергий образований полых (1) и плотных (2) кластеров.

Легко показать, что в случае углерода формирование магического фуллерена C_{60} является одним из наиболее вероятных вариантов эволюции кватарона, радиус которого равен δ . Величина δ , как указывалось выше, представляет собой минимальное расстояние, на которое могут приблизиться атомы углерода без установления связей между ними. В структуре графита наиболее слабо связанные атомы находятся на расстоянии 0.356 нм. Следовательно, радиус первого магического кватарона ($r=\delta$) должен быть чуть больше этой величины.

Действительный радиус C_{60} по рентгеновским данным составляет 0.357 нм [50]. Соответственно на таком же расстоянии друг от друга должны находиться атомы углерода на поверхности кватарона. Тогда число атомов на кватароне радиусом $r=\delta=0.357$ нм составит 16. С учетом неполного покрытия поверхности атомами ($k_{\text{пл}}=0.91$) это число уменьшится до 14,56. При резком (скачкообразном) установлении связей между атомами кватарона радиусом $r=\delta$ должен формироваться жесткий минимальный кластер C_{15} . Однако по мере установления связей расстояние между атомами уменьшается, а их число на поверхности сферы того же радиуса может увеличиваться. Если радиус кватарона не изменяется, а расстояние между атомами уменьшилось до 0.1415 нм (это среднее расстояние С-С связей в фуллеренах), то он должен содержать 101 атом, а с учетом коэффициента покрытия – 92 атома. После полной фуллеренизации кватарона число атомов уменьшится до 60, поскольку фуллерен (икосаэдр) состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников, в которых отсутствуют центральные атомы. На самом деле, конечно, никакого испускания этих 32 атомов не требуется,

поскольку фуллеренизация кватарона происходит постепенно и контролируется кинетическими факторами. В результате кватарон радиуса $r=\delta$ обеспечивает условия для образования семейства различных фуллеренов от C_{15} до C_{60} , но при очевидном преимуществе C_{60} . Отсюда следует, что обнаружение первого магического фуллерена C_{60} не было случайным. Именно такой фуллерен образуется из кватаронов, характерных для условий равновесия. Это обстоятельство, обеспечивающее относительную распространенность фуллерена C_{60} по отношению к другим фуллеренам, можно рассматривать как признак справедливости предложенного кватаронного механизма образования фуллеренов.

Аналогичным образом можно показать, что из начального кватарона радиусом $r=2\delta=0.714$ нм могут быть образованы фуллерены от C_{182} до C_{58} в зависимости от степени связанности атомов в исходном кватароне. Если среда недосыщена, то $r<\delta$ и тогда формируются кластеры с меньшим числом атомов. Так, из кватаронов, радиус которых $r=\delta/2=0.1785$ нм, образуются кластеры с числом атомов от 3 до 23. Любопытно, что в некоторых масс-спектрах фуллереновых кластеров имеется двугорбое распределение, позволяющее один из горбов в интервале кластеров $C_3 - C_{23}$ связывать с кристаллизацией в условиях недосыщения.

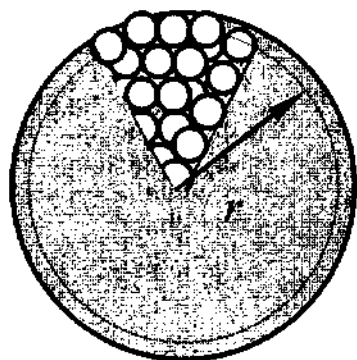
Разнообразие получаемых в разных экспериментах масс-спектров связано с тем, что реальные процессы образования углеродных кластеров протекают в условиях непостоянного пересыщения. В этих условиях возможно образование кватаронов любых размеров, вплоть до $r=4\delta=1.428$ нм. Следовательно, на их основе могут сформироваться различные фуллереновые кластеры, но при некотором преимуществе тех, что генетически связаны с «магическими» кватаронами ($r=\delta, 2\delta, 4\delta$). Таким образом, фуллерены углерода, как и подобные кластеры других элементов, являются конечным этапом эволюции полых кватаронов.

Фрактальная эволюция кватаронов

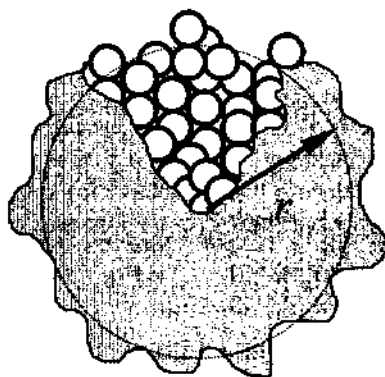
Образование полых кластеров, очевидно, не единственная форма увеличения их поверхности. Существует еще одна возможность увеличения поверхности кластера, а именно, формирование фрактальных кластеров. Фракталом, как известно [49], называется такой объект, в котором число частиц радиусом a , или масса, увеличиваются с ростом его радиуса r по следующему закону:

$$m = \left(\frac{r}{a} \right)^d, \quad (17)$$

где величину d называют фрактальной размерностью данного объекта. Фрактальные объекты характеризуются рыхлой структурой, уменьшающейся с увеличением размера плотностью и относительно большой поверхностью. В результате фрактальная структура кластера может оказаться энергетически более выгодной по сравнению с плотной (компактной) его структурой.



а



б

Рис. 6. Кластеры с плотной (а) и рыхлой (б) упаковками частиц на поверхности.

Из сравнения плотных и фрактальных кластеров (рис.6) следует, что в начальный момент образования фрактальной структуры поверхности кластера его масса может быть приравнена массе плотного кластера. Для кластеров, формируемых частицами радиуса $a=\delta/2$, выражение (17) преобразуется следующим образом:

$$m = \left(\frac{r}{a}\right)^d = \left(\frac{2r}{\delta}\right)^d = (2n)^d, \quad (18)$$

где $n=r/\delta$. После логарифмирования получим

$$\ln m = d \ln 2 + d \ln n. \quad (19)$$

Аналогичным образом для плотного кластера имеем:

$$\ln m = \ln \frac{4}{3} \pi + 3 \ln n - 3 \ln \delta. \quad (20)$$

Полагая, что $\delta=0.3\text{нм}$, из выражений (19) и (20) получим:

$$\ln n = \frac{2.18 + 0.69d}{3 - d}. \quad (21)$$

При $d=1$ из выражения (21) имеем $n=4.2$ и $r=4.2\delta$. Следовательно, при $r>4.2\delta$ возможна трансформация плотного кластера в кластер с фрактальной структурой поверхности. В результате для кристаллизации кластера остается очень узкая область размеров, проскочив которую, он далее развивается как фрактал, и кристаллизация становится невозможной.

Различные модели образования фрактальных кластеров, как известно, дают фрактальные размерности, находящиеся в пределах от 1.8 до 2.5. Для наиболее

вероятной при рассматриваемых условиях модели кластер-атомной агрегации расчеты по формуле (21) дают значения $r=17.32\delta=5.19$ нм. Следовательно, реально область возможной кристаллизации несколько шире. Значение $r=5.2$ нм интересно также и тем, что его можно рассматривать как верхнюю границу существования плотных (компактных) кластеров. Более крупные объекты будут иметь рыхлую структуру и по этой причине легко распадаться или же они будут представлять собой относительно плотные, но сложные (составные) образования, которые формируются в процессе кластер-кластерной агрегации.

Кватароны на размерной шкале

Рассмотренные выше особенности кластерной самоорганизации вещества в пересыщенных средах позволяют выделить на размерной шкале интервалы, для которых характерны определенные типы наночастиц. Переходные частицы, названные кватаронами, занимают область до $r=4\delta$ (рис. 7). Минимальный радиус кватаронов в пересыщенной среде составляет δ . Частицы размерами $r<\delta$, образующиеся в недосыщенных и близравновесных средах, в кватаронном состоянии (с нежесткими связями) существуют кратковременно. Они быстро трансформируются в обычные молекулярные комплексы, в той или иной степени жестко организованные пространственно. Классический пример жестких структур в этой области размеров – это кремнекислородные тетраэдры и аналогичные тетраэдрические или октаэдрические группировки других соединений. Полые кватароны, характерные для интервала от δ до 2δ , обычно эволюционируют в сторону формирования жестких фуллереноподобных структур. Кватароны, размеры которых близки к $(2\div 3)\delta$, являются основой для формирования геле- или стеклообразующих структурных единиц. Такие частицы появляются в условиях, близких к предельным пересыщениям раствора или предельным переохлаждениям расплава. Наиболее устойчивой формой, которую плотные кватароны могут образовать в области размеров вблизи 4δ , является икосаэдр. Кластеры икосаэдрической формы, в частности, характерны для инертных газов [36]. Поскольку область неизбежной кристаллизации кластеров при $r>4\delta$ оказалась очень узкой, наряду с кристаллизацией возможна другая линия эволюции кластеров, а именно формирование кластеров с фрактальной поверхностью, а при еще больших их размерах и собственно фрактальных (дендритных и пористых) кластеров.

Кластерная самоорганизация вещества на наноуровне и генезис ультрадисперсных материалов

Кластерные частицы в сконденсированном состоянии способны формировать твердые аморфные материалы. Структурно-текстурные особенности таких материалов, очевидно, зависят от природы, размеров, свойств и способов сопряжения конденсирующихся наночастиц. При этом возможно образование



Рис. 7. Нанокластеры на размерной шкале.

широкого класса аморфных материалов - от обычных стекол до материалов типа благородного опала с более или менее упорядоченной структурой. При фрактальной агрегации частиц формируются пористые материалы. В результате агрегации кристаллических частиц образуются нанокристаллические материалы. Вероятно, не исключено также и образование смешанных аморфно-кристаллических материалов, особенно при осаждении кватаронов, размеры которых близки к предельным, когда часть из них кристаллизуется, а часть остается аморфной. Такой пример, касающийся золота, был описан нами ранее [12, 13], причем доля аморфного золота в этом материале была даже выше доли кристаллического.

Нередко кватароны, фуллерены или иные кластерные образования в конденсированном состоянии располагаются по законам решетки, и тогда получаются объекты, обладающие свойствами кристаллов. К примеру, это имеет место в фуллеритах-кристаллах, состоящих из кластеров (фуллеренов) углерода. По этому же принципу было предложено называть кватаритами ультрадисперсные материалы с дискретным внутренним строением, сложенные отдельными кватаронами или их агрегатами. Интересно, что аморфные кватаритовые образования при определенной упаковке образующих их частиц способны формировать внешне симметричные конечные объекты некристаллографической формы и без внутренней трансляционной симметрии, например, такие объекты с икосаэдрической симметрией (например, субоксид бора B_6O) были описаны Х.Хьюбертом и др. [52].

Так же как малые кватароны при соответствующих топологических их преобразованиях служат структурными единицами роста кристаллов (строительными кирпичиками-модулями для формирования различных кристаллических структур), кватароны и их иерархические структуры более крупных размеров обеспечивают условия для формирования всего наблюдаемого разнообразия морфологических форм нанокристаллов и некристаллических нанообъектов. Более того, с этих позиций легко интерпретируется также образование аperiodических структур и квазикристаллов.

В заключение отметим, что в связи с рассмотренными выше особенностями строения и формирования некристаллических материалов имеет смысл расширить понятие о минерале. В результате значительное число объектов, считавшихся минералоидами, попадет в область определения минералов и может рассматриваться как новые минеральные виды, т.е. минералы – это не только природные объекты (химические соединения), имеющие кристаллическую структуру, но и рентгеноаморфные твердые вещества с определенным образом организованной структурой (фуллериты, кватариты, опалы и т.д.). В этом смысле совершенно права М.И.Новгородова [34], которая предлагает рассматривать фуллерит как новую полиморфную модификацию углерода, т.е. как новый минеральный вид.

Очевидно, что если значительная часть вещества в кристаллообразующей среде связана в описываемые здесь кластеры, то они в той или иной мере будут участвовать в росте кристаллов. Их присоединение к кристаллу облегчается тем, что они топологически близки к структурным модулям кристалла. Полная же адаптация структуры кластера к структуре кристалла происходит на растущей грани (рис.8). В результате на грани образуется «двумерный» зародыш и тем самым решается проблема формирования источника ступеней при послойном росте кристаллов. Такова в общих чертах суть кватеронного роста кристаллов.

Оценка вклада больших и малых кватеронов в рост кристаллов может быть произведена на основе сравнения соответствующих зависимостей скоростей роста от пересыщения раствора с экспериментальными данными. В стационарных условиях линейная скорость роста грани определяется следующим образом:

$$V = \frac{D}{d_c \rho} (c - c_s), \quad (22)$$

где D - коэффициент диффузии, d_c - толщина пограничного слоя, ρ - плотность кристалла, c и c_s - концентрации в объеме раствора и на растущей грани, причем величина c_s определяется кинетическим коэффициентом растущей грани, зависящим от степени задержки встраивания кватеронов в решетку кристалла. Когда рост осуществляется кватеронами радиуса r , коэффициент диффузии определяется формулой Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (23)$$

где k - постоянная Больцмана, η - вязкость раствора. В свою очередь, для радиуса малых кватеронов из формулы (14) имеем

$$r = \frac{\gamma_0 V_m}{RT \ln \frac{c}{c_0}} \left[1 - \left(1 - \frac{2\delta RT \ln \frac{c}{c_0}}{\gamma_0 V_m} \right)^{1/2} \right], \quad (24)$$

где γ_0 следует интерпретировать как удельную поверхностную энергию для данной грани. Тогда, подставив выражения (23) и (24) в выражение (22), получим для определения скорости роста кристаллов следующее уравнение:

$$V = \frac{(c - c_s)}{d_c \rho} \frac{kT RT \ln \frac{c}{c_0}}{6\pi\eta \gamma_0 V_m} \left[1 - \left(1 - \frac{RT 2\delta \ln \frac{c}{c_0}}{\gamma_0 V_m} \right)^{1/2} \right]^{-1}. \quad (25)$$

$$r_1 < r_2$$

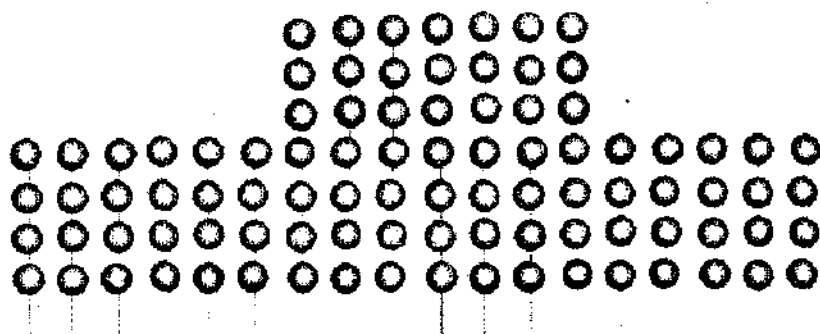
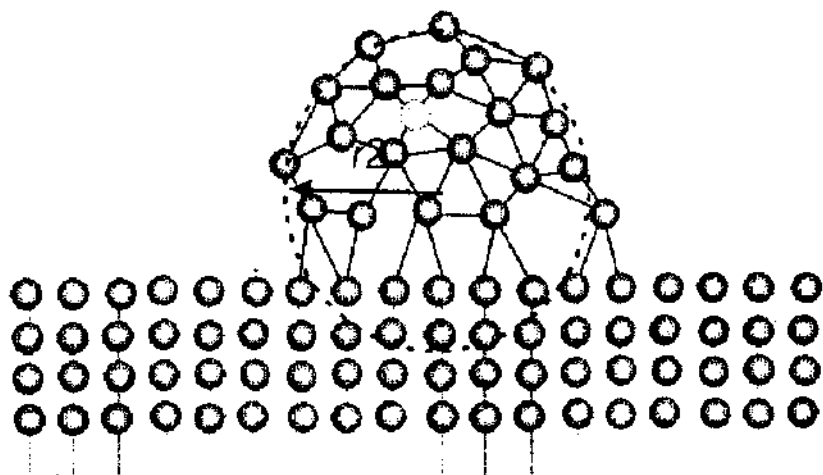
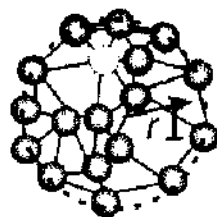


Рис. 8. Образование двумерного зародыша на растущей грани в результате кристаллизации квартона. Эффективный радиус квартона на грани увеличивается за счет атомов решетки кристалла.

Используем полученное уравнение для интерпретации кинетических данных по росту кристаллов алюмокалиевых квасцов. Все величины, входящие в уравнение (25), измеряемы или их можно количественно оценить. Перепад концентрации в пограничном слое, по данным голографических измерений, зависит от пересыщения в объеме раствора и в интервале Δc от 0 до $1.2 \cdot 10^{-2}$ г/м³ для граней (111) составляет примерно 0.65 от Δc [35]. Согласно экспериментальным данным, в области малых пересыщений раствора величина d_c практически постоянна и равна $\approx 3 \cdot 10^{-2}$ см. Значение γ_0 , по имеющимся данным [54], составляет 2.5 эрг/см². Растворимость квасцов при 20°C равна 0.11 г/см³, плотность квасцов (ρ) - 1.76 г/см³, мольный объем (V_m) - 269.55 см³/моль, $\delta \approx 0.3 \cdot 10^{-7}$ см. Что касается зависимости вязкости от пересыщения раствора, то для ее установления можно воспользоваться следующим малоизвестным выражением из докторской диссертации А.Эйнштейна [38]:

$$N_a r^3 = \frac{3}{10\pi} \frac{M}{c} \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right), \quad (26)$$

где N_a - число Авогадро, M - молекулярный вес, c - концентрация, η и η_0 - вязкости пересыщенного и насыщенного растворов. Преобразовав это выражение, получим

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{10\pi c N_a r^3}{3M} \right). \quad (27)$$

Расчеты показывают, что в области малых пересыщений раствора значение η мало зависит от концентрации и его можно считать равным вязкости насыщенного раствора η_0 . Связанная с этим ошибка для раствора алюмокалиевых квасцов не превышает 4%. Для квасцов $\eta_0 = 0.0115$ пз. Далее принимая во внимание, что для малых пересыщений раствора

$$\ln \frac{c}{c_0} = \ln \left(\frac{c - c_0}{c_0} + 1 \right) = \ln(\sigma + 1) \approx \sigma, \quad (28)$$

где σ - относительное пересыщение раствора, вместо уравнения (25) получим

$$V = K_2 c_0 \sigma^2 \left[1 - \left(1 - \frac{2\delta}{K_1} \sigma \right)^{1/2} \right]^{-1}, \quad (29)$$

$$\text{где } K_1 = \frac{\gamma_0 V_m}{RT} \quad (30)$$

$$\text{и } K_2 = \frac{0.65 k T}{6 \pi \eta_0 d_c \rho K_1}. \quad (31)$$

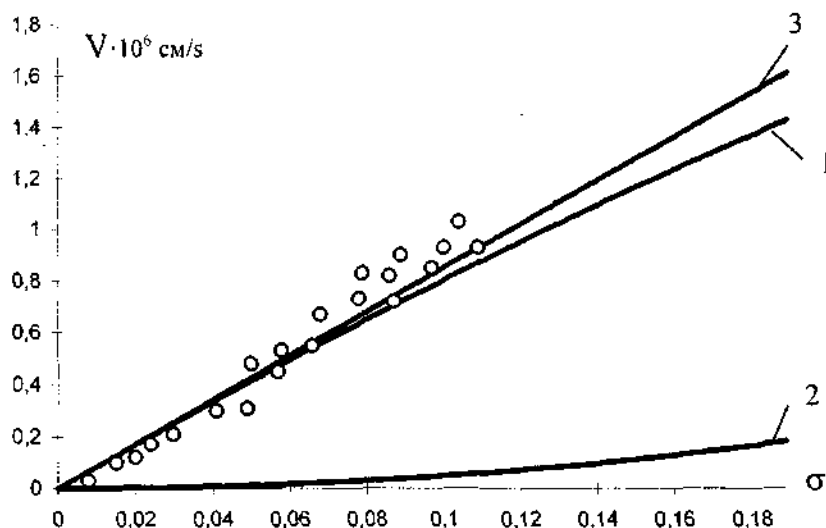


Рис. 9. Зависимость скорости роста кристаллов от пересыщения раствора. $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$, грани (111), $T=21^\circ\text{C}$.

1 – рост путем присоединения малых кватаронов ($r < 2\delta \approx 0,6$ нм); 2 – рост за счет крупных кватаронов или кристаллических зародышей; 3 – комбинированный рост.

После подстановки численных значений имеем

$$V = 9.1 \cdot 10^{-6} \sigma^2 [1 - (1 - 2.14\sigma)^{1/2}]^{-1}. \quad (32)$$

Аналогичное уравнение для определения скорости роста кристаллов, который происходит путем присоединения больших кватаронов или кристаллических зародышей при $r > 4\delta$, имеет вид:

$$V = 9.1 \cdot 10^{-6} \sigma^2 [1 + (1 - 2.14\sigma)^{1/2}]^{-1}. \quad (25)$$

Графически эти зависимости представлены на рис.9. Приведенные на этом же рисунке экспериментальные данные близки к расчетным значениям для малых кластеров. Отсюда можно сделать вывод о том, что основными строительными единицами при росте кристаллов алюмокалиевых квасцов являются кластеры «скрытой» фазы размером меньше чем $2\delta \approx 0.6$ нм. Наблюдаемое с ростом пересыщения раствора небольшое расхождение между теоретическими и экспериментальными данными объясняется возрастающей ролью в росте кристаллов более крупных кватаронов и кристаллических частиц.

Заключение

Мы показали, что в кристаллообразующей среде могут самопроизвольно образовываться и устойчиво существовать предкристаллизационные кластеры «скрытой» фазы - кватароны. Их размеры и структура изменяются с изменением

пересыщения среды. Спонтанная кристаллизация кватаронов возможна только при достижении ими предельных размеров ($r=4\delta$). Структура таких кластеров топологически подготовлена к формированию кристаллических зародышей. Величина 4δ определяет нижнюю геометрическую границу между кристаллическими частицами и некристаллическими кластерами. Установлено, что основными строительными единицами роста кристаллов являются некристаллические кластеры «скрытой» переходной фазы докритических размеров, кристаллизация которых происходит на растущей грани кристалла. В рамках кватаронной концепции находят объяснение основные закономерности образования кристаллов и кинетики их роста. В ней синтезируются важнейшие идеи существующих теоретических моделей роста кристаллов и, что важно, физико-химические подходы стыкуются с собственно кристаллографическими. Эта концепция расширяет также наши представления об аморфном состоянии вещества. В частности, если по каким-либо причинам кристаллизация кластеров невозможна, то формируются твердые некристаллические стекло- или опалоподобные материалы, состоящие из кватаронов или их агрегатов.

Таким образом, развиваемые нами идеи предкристаллизационной кластерной самоорганизации вещества расширяют возможности физико-геометрической интерпретации закономерностей формирования как кристаллических, так и некристаллических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 99-05-64883) и INTAS (грант 99-0247).

ЛИТЕРАТУРА

1. Асхабов А.М., Рязанов М.А. К теории зарождения новой фазы в процессах конденсации и кристаллизации // Сыктывкарский минералогический сборник №26. Сыктывкар, 1997. С.31-35. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып.93).
2. Асхабов А.М. Критический размер зародыша и предельное пересыщение растворов // Процессы тепломассопереноса и рост монокристаллов и тонкопленочных структур: Материалы совещания. Обнинск, 1997. С.9.
3. Асхабов А.М. От кластерного механизма роста кристаллов к кластерным материалам // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 1997. №12. С.3-5.
4. Асхабов А.М., Рязанов М.А. Кластеры «скрытой» фазы (кватароны) и зародышеобразование // Докл. АН, 1998. Т.362. №5. С.630-633.
5. Асхабов А.М., Галиулин Р.В. Кватаронный механизм образования и роста кристаллов // Докл. АН. 1998. Т.363. №4. С.513-514.
6. Асхабов А.М. О двух фазах жидкой воды // Материалы II Уральского кристаллографического совещания. Сыктывкар, 1998. С.85-86.
7. Асхабов А.М. Кватаронная концепция кристаллообразования // Там же. С.85.

8. Асхабов А.М. Кватароны и кристаллогенезис // Материалы III регионального совещания «Минералогия Урала». Т.1. Миасс, 1998. С.16-17.
9. Асхабов А.М. Между хаосом и порядком: образование кристалла // Теория диссипативных структур в геологическом анализе: Материалы IV конференции по геологической синергетике. Апатиты, 1998. С.17.
10. Асхабов А.М. Кватарон-кластерный механизм кристаллизации // Фазовые переходы и критические явления в конденсированных средах: Материалы международной конференции. Махачкала, 1998. С.13.
11. Асхабов А.М. Пограничный слой в теории роста кристаллов // Сыктывкарский минералогический сборник №27.- Сыктывкар, 1998. - С.31-44. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 98).
12. Асхабов А.М., Остащенко Б.А., Шереметьев И.А. Соотношение аморфной и кристаллической фаз в самородном золоте // Материалы III регионального совещания «Минералогия Урала». Миасс, 1998. С.17-18.
13. Асхабов А.М., Остащенко Б.А. Кристалл-кластеритовая структура самородного золота // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 1998. №6. С.16.
14. Асхабов А.М. Кватаронная теория подсказывает существование двух фаз жидкой воды // Там же. С.4-5.
15. Асхабов А.М., Юшкин Н.П. Кватаронный механизм генезиса наноструктур // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 216с.
16. Асхабов А.М. Кватаронное обобщение теории фазовых переходов // История и философия минералогии: Материалы II Междунар. минералог. семинара. Сыктывкар, 1999. С.13.
17. Асхабов А.М. О «молекулах» в докторской диссертации А.Эйнштейна // Там же. С.72-73.
18. Асхабов А.М. Кватаронный синтез теорий роста кристаллов / Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Материалы конф. СПб, 1999. С.275-276.
19. Асхабов А.М. Кватарон-кластерный механизм роста кристаллов // Сыктывкарский минералогический сборник №28. Сыктывкар, 1999. С.5-17. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып.101).
20. Асхабов А.М. Геометрическая интерпретация предкристаллизационных кластеров «скрытой» фазы (кватаронов) // Уральский минералогический сборник. Миасс, 1999.
21. Асхабов А.М., Рязанов М.А., Крумгальз Б.С. Механизм «побеления» вод Мертвого моря // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза: Материалы конф. М., 1999. С.59-60.
22. Асхабов А.М., Рязанов М.А., Крумгальз Б.С. Кватаронный механизм «побеления» вод Мертвого моря // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 1999. №12. С.6-7.

23. Асхабов А.М., Юшкин Н.П. Кватаронный механизм генезиса некристаллографических форм наноструктур // Докл. АН. 1999. Т.368, №1. С.84-86.

24. Асхабов А.М. Кватаронный механизм образования фуллеренов // Докл. АН, 2000. Т.374. №3. С.359-361.

25. Асхабов А.М. Кватаронная природа морфологической схожести биогенных и абиогенных наноструктур // Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологи: Материалы конф. Сыктывкар, 2000. С.12-14.

26. Асхабов А.М. Новые формы структурной организации вещества на наноуровне и их роль в формировании конденсированного состояния вещества // Петрография на рубеже XXI века. Итоги и перспективы: Материалы конф. Сыктывкар, 2000. С.13-14.

27. Асхабов А.М. Кластерный рост кристаллов: эволюция идей и новые подходы // IX Национальная конференция по росту кристаллов.: Тез. докл. М., 2000. С.38.

28. Асхабов А.М. Кластерный (кватаронный) механизм кристаллообразования // Кинетика и механизм кристаллизации. Тез. докл. Междунар. конф. Иваново, 2000. С.23.

29. Асхабов А.М. Кватаронный путь к конденсированному состоянию вещества / Фазовые переходы и нелинейные явления в конденсированных средах: Тез. докл. Междунар. конф. Махачкала, 2000. С.22-23.

30. Асхабов А.М. Кватароны как кластеры – предшественники фуллеренов // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2000. №6. С.2-3.

31. Галиулин Р.В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 135с.

32. Гриздейл Р.О. Рост кристаллов из молекулярных комплексов // Теория и практика выращивания кристаллов. М.: Металлургия. 1968. С.176-198.

33. Кривовичев С.К. К теории правильных систем точек и разбиений пространства // Кристаллография, 1999. Т.44, №2. С.197-204.

34. Новгородова М.И. Что же такое фуллерены и фуллериты в мире минералов // Геохимия, 1999. № 9. С. 1000-1008.

35. Ракин В.И. Голографометрия кристаллообразующих сред. Л.: Наука, 1990.

36. Смирнов Б.М. Кластеры с плотной упаковкой и заполненными оболочками // УФН, 1993. Т.163. №10. С.29-56.

37. Хамский Е.Ф. Пересыщенные растворы. Л., 1975. 100с.

38. Эйнштейн А. Сборник научных трудов. Т.3. М.: Наука, 1966.

39. Юшкин Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных и гетерогенных растворах. Сыктывкар, 1971. 52 с. (Научные доклады / Коми фил. АН СССР; Вып.6).

40. Allen A.T. e.a. Athermal concentration gradient in supersaturated solutions of sucrose // Nature phys. Sci., 1972. V.235. N54. P.36-37.

41. Askhabov A.M. «Hidden» phase clusters and crystal growth // Seventeenth General Meeting of IMA Abstracts. Toronto, 1998. P.A83.

42. Askhabov A.M. Quantitative analysis of relationship between surface and volume processes during crystal growth from solution under forced convection // Twelfth Intern. Conf. on Crystal Growth Abstracts. Jerusalem, 1998. P.379.

43. Askhabov A.M. Crystal nucleation and growth by quatarons // Eleventh American Conference on Crystal Growth and Epitaxy Abstracts. Tucson, Arizona, 1999. P.71.

44. Askhabov A.M. Precrystallization clusters (quatarons) and crystal growth // XVIII IUCr Congress and General Assembly Abstracts. Glasgow, Scotland, 1999. P.533.

45. Askhabov A.M. Quatarons and crystal growth // Single Crystal Growth, Strength Problems and Heat Mass Transfer: Third Inter. Conf. Abstracts. Obninsk, 1999. P.37-38.

46. A.M.Askhabov Structural organisation of Substance at the nano-level and its role in formation of crystals and non-crystalline materials // Intern. Conf. on Solid State crystals. Zakopane, Poland, 2000.

47. Askhabov A.M. The quataron mechanism of crystal nucleation and growth 31st International Geological Congress: Abstracts. 2000 on CD-ROM. Rio de Janeiro, Brasil.

48. A.M.Askhabov. The cluster (quataron) concept of crystal growth. Cleveland, 2000. 26 c.

49. Feder J. Fractals. Plenum Press, 1988. N4.

50. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Chem. Phys. Lett., 1990. V.170. P.167.

51. Cerreta M.K., Berglung K.A. The structure of aqueous solution of some dihydrogen ortophosphates by Raman spectroscopy // J. Cryst. Growth, 1987. V.84. N4. P.557.

52. Hubert H., Devouard B., Laurence A.J. et al. Icosahedral packing of B₁₂ icocahedra in boron suboxid (B₆O) // Nature, 1998. V. 391. P.376-379.

53. Krumgals B.S. // The Dead Sea. The Lake and its Setting. New York-Oxford, Oxford university Press, 1997. P.145-160.

54. Mullin J.W., Zacek S. The precipitation of potassim aluminium sulphate from aqueous solution // J. Cryst. Growth, 1981. V.53. N3. P.515-518.

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ИОННЫХ РАДИУСОВ

В.Д.Игнатьев

Известно, что данные о межатомных расстояниях являются наиболее точной и надежной экспериментальной основой для любых кристаллохимических построений. В сочетании с термодинамическими параметрами они позволяют рассчитывать свойства отдельных элементов (атомов, ионов) и кристалла в целом с помощью эмпирических или квантовомеханических методов.

В эмпирической кристаллохимии одной из важнейших характеристик элементов является радиус иона. В современном понимании ионные радиусы - это не строго определенные константы, а скорее эффективные величины, для которых существует большое число различных систем и оценок [7, 9]. Все системы удовлетворяют условию максимально точного равенства между суммой радиусов и измеряемым межатомным расстоянием в кристаллах. Подразумевается, что необходимость выполнения данного условия вытекает из известной теоремы о неустойчивости любой электростатической системы: кулоновские силы притяжения между разноименно заряженными ионами в кристаллах должны быть уравновешены силами отталкивания их электронных оболочек. Принято считать, что эти фундаментальные теоретические положения кристаллохимии находят практическое подтверждение в наличии ненулевой электронной плотности в пространстве между ядрами ионов, в применимости теории плотнейших упаковок и парных потенциалов межатомного взаимодействия к объяснению структур и свойств многих ионных кристаллов. В данной статье обосновывается необходимость пересмотра указанных выше базовых положений теории ионных кристаллов.

По мнению И.Д. Брауна, понятие об ионных радиусах было введено с целью рационального объяснения и предсказания межатомных расстояний в ионных

кристаллах [15]. Логичным продолжением такого подхода является представление о зависимости величины радиусов катионов от координационного числа (КЧ) [1, 2, 15, 18]. Например, изменение радиуса иона Na^+ достигает 40 пм в интервале значений $\text{КЧ} = 6+2$ [18]. В действительности В.М. Голдшмидт создал свою систему ионных радиусов и применил ее к анализу изоморфизма, исходя из впервые им замеченного свойства аддитивности межатомных расстояний в ионных кристаллах [3]. Это свойство служит верным признаком того, что ионы обладают определенным размером. Величину неопределенности их размеров, которая, возможно, имеет квантовомеханическую природу, можно оценить из анализа межатомных расстояний в изоструктурных соединениях.

Рассмотрим данную проблему на примере щелочных галогенидов, относящихся к разряду наиболее простых и изученных веществ с существенно ионной связью между атомами. Разности межатомных расстояний в молекулах галогенидов лития и натрия при общем анионе варьируют от 37 до 32 пм, а в кристаллах – от 30 до 24 пм (табл. 1). Поэтому неопределенность размера вряд ли превышает 3 пм. Изменение межатомных расстояний при полиморфных переходах от структуры NaCl к структуре CsCl и наоборот проще и разумнее объяснить различием в величине и пространственном распределении сил кулоновского притяжения между ионами, чем изменением размеров ионов. Действительно, в структуре галита разница в кратчайших расстояниях между разноименными (R) и одноименными ионами ($\sqrt{2}R$) заметно больше, чем в структуре CsCl (R и $2R/\sqrt{3}$ соответственно).

Таблица 1

Значения разностей межатомных расстояний (пм) и энергий диссоциации молекул (кДж/моль)

Anion	F			Cl			Br			I		
Cation	$\Delta R_{\text{cr}}/\text{пм}$	$\Delta R_{\text{m}}/\Delta R_{\text{cr}}$	E/δE	$\Delta R_{\text{cr}}/\text{пм}$	$\Delta R_{\text{m}}/\Delta R_{\text{cr}}$	E/δE	$\Delta R_{\text{cr}}/\text{пм}$	$\Delta R_{\text{m}}/\Delta R_{\text{cr}}$	E/δE	$\Delta R_{\text{cr}}/\text{пм}$	$\Delta R_{\text{m}}/\Delta R_{\text{cr}}$	E/δE
Li	45		573/122	55		473/36	58		434/8	61		349/(-2)
		37/30			34/25			33/24			32/24	
Na	38		477/73	46		408/27	49		376/1	53		307/(-3)
		24/36			31/33			32/31			34/29	
K	50		494/56	48		423/23	48		394/8	48		321/(-6)
		10/15			12/14			13/13			13/14	
Rb	55		502/36	50		417/13	48		385/3	51		324/0
		8/18			12/18			12/19			14/16	
Cs	65		510/36	56(65)		440/9	55(65)		396/3	51(63)		334/1

Примечание. $\Delta R_{\text{cm}} = R_{\alpha} - R_{\text{m}} = \delta R_{\alpha} + \delta R_{\text{m}}$, R_{α} , R_{m} – межатомные расстояния в кристалле и молекуле соответственно; δR_{m} – величина деформации ионов в молекуле, δR_{α} – величина промежутка между оболочками ионов в кристалле. Значения ΔR_{cm} для CsCl , CsBr и CsI со структурой CsCl даны в скобках. ΔR_{m} – разность межатомных расстояний в молекулах при общем анионе для соседних ионных пар, ΔR_{α} – то же для кристаллов. E – энергия диссоциации молекулы; $\delta E = E_{\alpha} - \Delta E - E$, $\Delta E = \text{ПИ} + \text{СЭ}$. Исходные данные взяты из справочника С.С. Бацанова [1].

Также обращает на себя внимание большое различие межатомных расстояний в кристалле ($KЧ=6$) и молекуле ($KЧ=1$) у одной и той же ионной пары ($\Delta R_{ам}$). Наименьшая разница в расстояниях наблюдается в паре Na-F (38 пм), наибольшая – в Cs-F (65 пм). Эту разность можно принять за степень деформации (сжатия) ионов в молекуле по линии связи (δR_m), если рассматривать их как упругие шары определенного размера, сумма радиусов которых равна или очень близка к межатомному расстоянию в кристалле. Однако, сравнивая карты электронной плотности молекул и кристаллов, можно сделать вывод или по крайней мере предположить, что в кристалле ионы не соприкасаются (рис. 1). Рисунок 1(б, в, г) служит яркой иллюстрацией того, что карты электронной плотности не дают безусловно точной информации о действительном распределении электронов между атомами в кристаллах. В особенности это касается границ ионов, потому что существует проблема обрезания непрерывных волновых (математических!) функций или функций плотности электронов.

Степень деформации, то есть сокращения межатомного расстояния δR_m , должна быть отражена в потенциальной функции взаимодействия ионов, потому что связана с перекрытием электронных оболочек ионов. В обобщенной форме потенциал межатомного взаимодействия включает в себя четыре члена, дающих заметный вклад в энергию связи [6-8]:

$$\begin{aligned} E_{ij}(r, f) &= E_{ij}(r, f) + v_{ij} \{E_{rep}(r, f) + E_{cov}(r, f)\} + \Delta E(f), \\ E_{ij} &= (\alpha z_i z_j f^2_{ij}) / r_{ij}, \\ E_{rep} &= b_{ij} f^2_{ij} \exp(-r_{ij} / \rho_{ij}), \\ E_{cov} &= (1 - f^2_{ij}) d_{ij} [\exp(2\sigma_{ij} \Delta r_{ij}) - 2 \exp(\sigma_{ij} \Delta r_{ij})]. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь E_{ij} - потенциал кулоновского притяжения ионов, α - постоянная Маделунга, z_i и z_j - формальные заряды, f_{ij} - параметр ионности ($f_{ij}=1$ в случае ионной связи), r_{ij} - межатомное расстояние (длина связи), v_{ij} - координационное число; у двухатомных молекул $\alpha=1$, $v_{ij}=1$;

E_{rep} - потенциал Борна-Майера (при $f=1$), описывающий зависимость энергии отталкивания электронных оболочек от расстояния, b_{ij} и ρ_{ij} - эмпирические параметры, постоянные для данной ионной пары;

E_{cov} - потенциал Морзе (при $f=0$) для ковалентной связи, d_{ij} и $\sigma_{ij} = (2\rho_{ij})^{-1}$ - параметры, $\Delta r_{ij} = R_{ij} - r_{ij}$ (R_{ij} - сумма ковалентных радиусов атомов i и j);

ΔE - энергия переноса заряда, равная алгебраической сумме потенциала ионизации катиона и сродства к электрону аниона в случае чисто ионной связи, $\Delta E = \Pi + СЭ$.

Для таких молекул, как LiF и NaCl, энергия взаимодействия, рассчитанная в ионном приближении, очень близка к экспериментально определяемой энергии диссоциации. Например, у молекулы хлористого натрия соответствующие значения равны 3.98 и 4.23 эВ [10]. Поэтому химическую связь в них можно считать ионной с незначительной долей ковалентности. Отсюда следует,

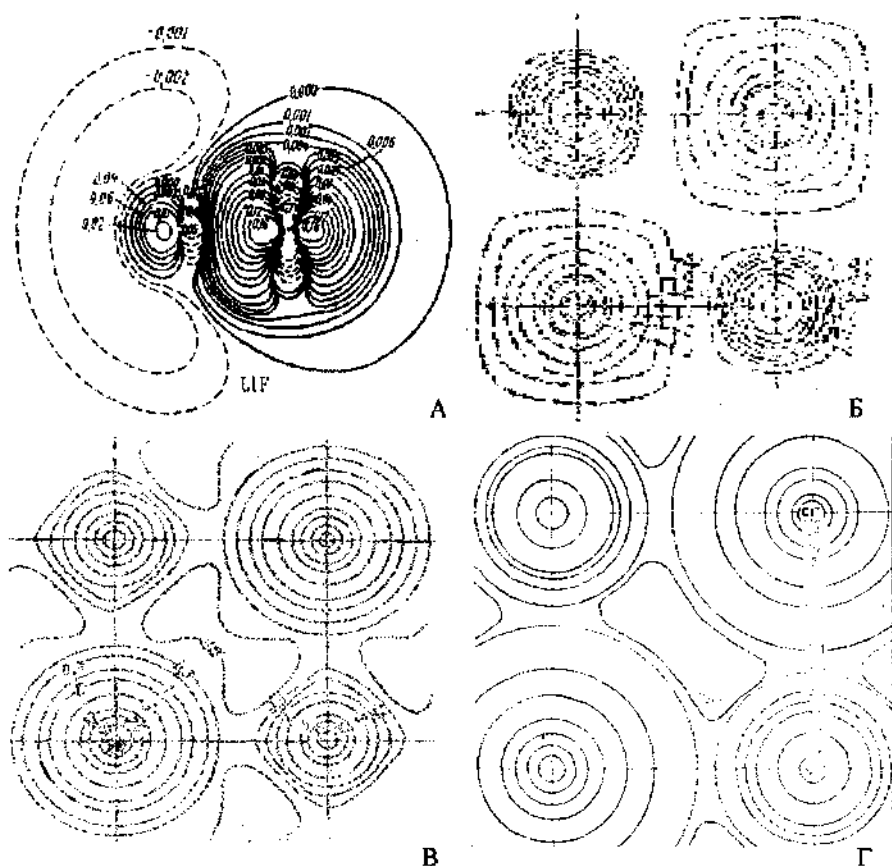


Рис. 1. Деформационная электронная плотность в молекуле LiF (А [10]) и кристаллах NaCl, LiF (Б [22]) и NaCl (Г [2]).

во-первых, что простая экспоненциальная форма и параметры потенциала Борна-Майера достаточно точно описывают отталкивание электронных оболочек ионов в этих молекулах. Параметр b_y рассчитывается из условия $dE(r)/dr=0$ при $r=R_m$, а ρ_y - из условия $d^2E(r)/dr^2=k$ при $r=R_m$, то есть в положении равновесия, k - константа квазиупругой силы молекулы, определяемая из колебательных спектров. Во-вторых, образование связи в таких молекулах можно считать результатом притяжения и деформации ионов, хотя в действительности молекулы образуются из атомов и диссоциируют в основном состоянии на атомы [1, 10].

Как видно, параметры b и ρ характеризуют равновесное состояние молекулы. Последний из них имеет размерность длины и служит мерой жесткости межионной связи. В модели сжимаемых ионов он разбивается на составляющие ρ_i и ρ_j (табл. 2), служащие показателями жесткости электронных оболочек

катиона и аниона соответственно [8, 16, 17]. Согласно В.С. Урусову, величина параметра ρ зависит от потенциалов ионизации атомов [6, 7]. Возникает вопрос, следует ли рассматривать его только в качестве подгоночного коэффициента в потенциале отталкивания или он имеет конкретный физический смысл величины деформации ионов в молекуле в положении равновесия?

Последнее предположение представляется вполне разумным. Если экспоненциальная форма потенциала отталкивания верна, а ионы имеют определенные размеры, то параметр ρ не может обозначать ничего другого, кроме величины деформации δR_m (взаимопроникновения) электронных оболочек ионов. В этом случае отмеченная выше связь между параметрами σ и ρ в потенциалах Морзе и Борна-Майера (1) становится очевидной. Действительно, взаимопроникновение оболочек ионов обуславливает появление не только их отталкивания вследствие принципа Паули, но и ковалентного связывания. Относительная величина этих эффектов зависит от свойств оболочек взаимодействующих ионов (атомов). То есть для одной и той же величины деформации соотношение отталкивания и связывания в разных ионных парах будет различаться.

Теперь необходимо оценить, насколько близки известные значения эмпирических параметров к величинам действительной деформации ионов в молекулах. Величина δR_m , вероятно, зависит от размера иона: чем больше радиус, тем более податлива оболочка в общем случае. Об этом можно косвенным образом судить по тому, что величины потенциала ионизации и сродства к электрону уменьшаются с возрастанием атомного номера и, следовательно, радиуса. Величины параметров ρ , ρ_i (табл. 2) согласуются с этим правилом. И, конечно, деформация зависит от приложенной силы.

По различным оценкам, значения ρ_{ij} у кристаллов щелочных галогенидов укладываются в интервал от 24.4 (LiF) до 37.4 пм (LiI) [7, 8], а у молекул - от 23.3 (CsF) до 37.6 пм (CsI) [7, 21]. Значения сумм $\rho_i + \rho_j$ (табл. 2) также лежат в этом интервале. Они отличаются тем, что ρ_{ij} увеличиваются при общем катионе от фторидов к иодидам, а при общем анионе - уменьшаются, как правило, от соединений лития к цезиевым; суммы $\rho_i + \rho_j$ возрастают от LiF к CsI. По-видимому, истинные значения деформации изменяются каким-то промежуточным образом. Значения δR_m должны увеличиваться от LiF к CsI примерно в той же пропорции как ΔR_{cm} . Это следует из анализа значений энергии диссоциации молекул (табл. 1).

Уменьшение величин энергии от фторидов к иодидам указывает на преобладание ионной связи, энергия которой зависит от расстояния. Слабое увеличение энергии диссоциации от натриевых к цезиевым галогенидам обусловлено возрастанием роли ковалентной связи. Разность δE между значениями энергий кулоновского притяжения и диссоциации с поправкой на ΔE последовательно уменьшается от LiF к CsI и близка к нулю у бромидов и иодидов. Следовательно, возрастание энергии ковалентной связи имеет предел. Роль ковалентной составляющей сводится к компенсации отталкивания и уменьшения ионных зарядов.

Параметры жесткости у одно- и двухзарядных ионов [17]

Ион	ρ , пм	Ион	ρ , пм
Li^+	4.158	F^-	21.52
Na^+	9.029	Cl^-	22.40
K^+	10.78	Br^-	23.52
Rb^+	8.883	I^-	25.38
Cs^+	9.977	O^{2-}	31.60

В молекуле LiF разность $\delta E = 122$ кДж/моль можно принять равной энергии отталкивания, то есть пренебречь ковалентной составляющей связи и считать, что она не вносит заметного вклада в укорочение расстояния. Рассчитанная при этом условии величина параметра ρ_{LiF} составляет 20.5 пм. Величину дополнительного сокращения межатомного расстояния под влиянием ковалентной связи можно приближенно оценить, используя эмпирическое соотношение Л. Полинга для длин кратных ковалентных связей:

$$R_y = R_1 - b \ln n_y, \quad (2)$$

где R_1 - длина ординарной связи ($n_y = 1$), n_y - кратность связи; эмпирическое значение параметра b для соединений углерода составляет около 30 пм [7]. Если принять степень ковалентности связи Li-F равной 25%, то сокращение расстояния не будет превышать 7 пм. Поскольку это заведомо завышенная оценка степени ковалентности и разница в величине сил ионной и ковалентной связи невелика, реальная величина деформации ионов в молекуле LiF находится в интервале $\delta R_m = 21\text{--}25$ пм. Это примерно в два раза меньше разности межатомных расстояний в молекуле и кристалле LiF (табл. 1). Отсюда следует, что *сумма ионных радиусов Li^+ и F^- меньше межатомного расстояния в кристалле*. Приведенный выше обзор данных о значениях ρ_y и $\rho_i + \rho_j$ позволяет сделать тот же вывод для других ионных пар. Это, в свою очередь, подтверждает сделанное в начале статьи предположение о том, что электронные оболочки ионов в кристаллах щелочных галогенидов не соприкасаются.

Из сопоставления разностей ΔR_m , ΔR_a , $\Delta R_{\text{см}}$ и энергий диссоциации для LiF и NaF и других галогенидов лития и натрия можно сделать вывод о том, что в молекуле фторида натрия величина деформации меньше приблизительно на 7 пм, чем в молекуле LiF. Следовательно, ион натрия больше иона лития на 30 пм. Приняв радиус иона Li^+ равным приблизительно 65 пм на основании измерений карт электронной плотности (рис. 1а, в), можно рассчитать размеры ионов натрия и фтора по стандартной аддитивной схеме и применить ее ко всем остальным ионам. Однако задачей данной статьи не являются подробный анализ данных, представленных в таблице 1, и вычисление реальных радиусов ионов щелочных металлов и галогенов. Прежде необходимо предложить пути решения

фундаментальной задачи: обосновать с физической точки зрения саму возможность существования кристаллов, состоящих из несоприкасающихся ионов.

Главный вопрос можно сформулировать так: какие силы раздвигают ионы в кристалле? В принципе ответ прост: это те же кулоновские силы притяжения и отталкивания между разно- и одноименно заряженными ионами. Сила притяжения между соседними катионом и анионом в кристалле со структурой галита F_{α} в 3.4 раза слабее, чем в изолированной ионной паре F_m , согласно уравнению

$$F_{cr} / F_m = \alpha / v_{ij} = 0.291, \quad (3)$$

где $\alpha = 1.748$, v_{ij} ($\equiv K^4$) = 6. Поэтому деформация сжатия ионов в кристалле должна быть существенно меньше, чем в молекуле. В подтверждение можно привести следующие факты:

1. Длина волны инфракрасного излучения в спектрах отражения λ_r , меньше длины волны в спектрах поглощения λ_a (табл. 3). Из известной зависимости между частотой колебаний и межатомным расстоянием [1] можно вычислить расстояние между первым и вторым поверхностными слоями (R_s), зная величину расстояния внутри кристалла (R):

$$R_s = R(\lambda_a / \lambda_r)^{-2/3}. \quad (4)$$

Согласно результатам вычислений, приведенным в табл. 3, сокращение межатомного расстояния составляет примерно половину ΔR_{cm} .

2. В результате изучения поверхности металлов и оксидов после вакуумной обработки при помощи дифракции медленных электронов (LEED), сканирующей туннельной микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии было обнаружено значительное сокращение (на 1-15%) расстояния между первым и вторым поверхностными слоями кристаллов [14, 19].

Сокращение расстояния между первым и вторым слоем обусловлено притяжением поверхностного слоя к нижележащему слою. Кардинальное различие между положениями поверхностного слоя и любого атомного слоя внутри кристаллической структуры заключается в том, что в первом случае сила притяжения действует только в одном направлении, а во втором случае одинаковые по величине силы действуют в противоположных направлениях. Поэтому межатомное расстояние в объеме кристалла должно быть больше.

Любые ион и слой ионов внутри кристалла не закреплены в своих позициях какими-либо внешними силами. Поэтому дело обстоит не так, что этот ион или слой ионов притягивают к себе соседние (с противоположных сторон) ионы и слои до тех пор, пока силы отталкивания электронных оболочек не уравновесят силы притяжения. Соседние слои растягивают связь с той же силой. Это соответствует состоянию равновесия.

Таблица 3

Длина волн (мкм) в спектрах отражения и поглощения некоторых щелочных галогенидов и соответствующие межатомные расстояния, пм

Кристалл	λ_d	λ_r	R	R_s
NaCl	61.1	52.0	282	254
KCl	70.7	63.4	315	293
KBr	88.3	82.6	330	315
KJ	102.0	94.0	353	334
RbCl	84.8	73.8	329	300

Тезис о существовании растянутой кристаллической решетки не находится в непримиримом противоречии с фундаментальными физическими законами. Хорошо известно, что кристалл даже при $T = 0^\circ \text{K}$ не является статической системой. Атомы колеблются около положений равновесия. Очевидно, они не сближаются вплоть до соприкосновения электронных оболочек по той же причине, по которой электроны в атоме не соприкасаются с ядром. Однако феномен растянутой решетки не предсказывается квантовой теорией, что, по-видимому, обуславливается заданностью межатомных расстояний (адиабатическое приближение) и непрерывностью волновых функций или функций электронной плотности [11, 12].

Когда же создается пустой промежуток между оболочками ионов и почему его рост прекращается?

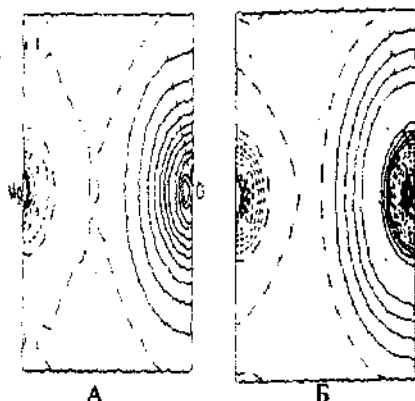
У минералога есть очень простой ответ или по крайней мере концепция ответа на этот вопрос: кристалл не является чем-то вечным и бесконечным. Он растет. Раздвигание ионов происходит во время его роста, начиная с двухатомной молекулы. С увеличением числа ионов силы, действующие на данный ион в каком-либо направлении, изменяются, в общем ослабляясь. Так как сила Кулона зависит от расстояния, по достижении определенного размера кластера дальнейшее присоединение ионов перестает влиять на межатомное расстояние в исходной молекуле. В то же время в процессе роста кластера до этого критического размера возникает и усиливается до определенного предела эффект действия противоположно направленных сил. Этот предел опять же устанавливается радиусом действия кулоновских сил. Равнодействующую сил, приложенную к данному иону в одном из направлений $\langle 001 \rangle$ конечной структуры галита, можно вычислить по формуле

$$F = ke^2 \times \sum [(-1)^m / (mR)^2 + (-1)^4 \cos \psi_i / R_i^3] = \alpha_i ke^2 / R^2, \quad (5)$$

где ψ_i - угол между направлениями $\langle 001 \rangle$ and $\langle uvw \rangle$, $i = n_1 + n_2 + n_3$, $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$, α_i - статическая силовая постоянная, аналог константы Маделунга.

Результат расчета показывает, что уже при протяженности слоев радиусом 10R существенно притяжение только первого соседнего слоя, расположенного в плоскости (001). В кластере меньшего размера велика роль ионов, расположенных вдоль оси $\langle 001 \rangle$ и растягивающих связь Na-Cl.

Рис. 2. Деформационная электронная плотность в плоскости (100) MgO: (А) - экспериментальная; (Б) - теоретическая; интервалы 0.05 eA^{-3} [20].



Явление растягивания межатомной связи в процессе формирования кристалла еще предстоит изучить. В этом направлении делаются пока первые шаги. Недавно очень осторожный вывод о том, что в кластерах межатомное расстояние имеет промежуточное значение, т.е. $R_m < R_c < R_{cr}$, сделан группой физиков на основе сравнения результатов рентгеновской спектроскопии малых частиц и компьютерного моделирования группы Na_4Cl_4 [5]. Очевидно, анализ межатомной связи в кластерах большего размера потребует больших усилий.

Подводя итог физическому обоснованию эффекта раздвигания ионов в кристалле по сравнению с двухатомной молекулой, можно утверждать, что последовательное увеличение межатомного расстояния в ряду: молекула - 1-2^й поверхностные слои кристалла - внутренние слои кристалла, обусловлено соответственно существенным ослаблением сил электростатического притяжения между ионами и действием их в противоположные стороны в объеме кристалла. Решетка растягивается настолько, что межатомное расстояние в кристалле становится заметно больше суммы радиусов катиона и аниона. Величина радиусов ионов не зависит от координационного числа. За пределами данного радиуса в кристалле электронная плотность может быть отлична от нуля, но ее уровень очень низок и не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на параметры взаимодействия ионов и свойства кристалла в целом. Полученный недавно в рамках теории функционала плотности вывод о том, что химическая связь в галогенидах лития и натрия отличается от ионной [4] находится в противоречии с наблюдаемыми свойствами этих кристаллов и, возможно, обусловлен игнорированием феномена растяжения кристаллической решетки.

По-видимому, эти выводы справедливы и для оксидов, несмотря на гораздо более сильное притяжение ионов $\text{Me}^{n+}-\text{O}^{2-}$. Новейшие исследования подтверждают классическую схему строения оксидов со структурой галита по закону плотнейшей упаковки шаров (рис. 2) [20]. В результате анализа полиэдров Вороного-Дирихле для 2000 неорганических соединений обнаружено бимодальное распределение расстояний $\text{Be}-\text{O}$ и $\text{Mg}-\text{O}$: сильные ионно-

ковалентные и более слабые ионные связи, в то время как длины связей крупных катионов Ca, Sr и Ba с кислородом имеют мономодальное распределение, отвечающее ионной связи [13]. При этом объем доменов атомов не зависит от координационного числа (КЧ от 6 до 16 у бария). Поэтому они могут рассматриваться как деформируемые сферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баданов С.С. Экспериментальные основы структурной химии (справочное пособие). М.: Издательство стандартов, 1986. 240 с.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2 ч. Ч. 1. М.: Мир, 1988. 558 с.
3. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. М.-Л.: Гостехиздат, 1949. 736 с.
4. Журавлев Ю.Н., Басалаев Ю.М., Поплавной А.С. Зонная структура щелочно-галогидных кристаллов. 1. Валентные зоны и химическая связь // Ред. ж. Изв. вузов. Физ. Томск, 1999. 66 с. Деп. в ВИНТИ 17.12.1999. № 3772-В99.
5. Локальная геометрия и электронная структура свободных кластеров NaCl. / Г.Е. Яловега, А.В. Солдатов, К. Новак и др. // Физика твердого тела, 2000. Т. 42. С. 1889-1892.
6. Урусов В.С. Энергетические опоры метода валентных усилий связи // Докл. АН, 1996. Т. 349. № 5. С. 644-647.
7. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
8. Урусов В.С., Дубровинский Л.С. ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 200 с.
9. Урусов В.С., Орлов И.П. Современное состояние и возможности модели валентностей связи в неорганической кристаллохимии // Кристаллография, 1999. Т. 44. № 4. С. 736-760.
10. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / Под ред. К.С. Краснова. М.: ВШ, 1995. 512 с.
11. Цирельсон В.Г. Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Кристаллохимия. 1993. Т. 27. 270 с.
12. Эварестов Р.А. Квантовохимические методы в теории твердого тела: Учебное пособие. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 280 с.
13. Blatov V.A., Pogildyakova L.V., Serezhkin V.N. Analysis of the environment of beryllium, magnesium and alkaline earth atoms in oxygen-containing compounds // Acta Cryst., 1999. B55. P. 139-146.
14. Brown G.E., Jr, Henrich V.E., Casey W.H. et al. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms // Chem. Rev., 1999. V. 99. P. 77-174.
15. Brown I.D. What factors determine cation coordination numbers? // Acta Cryst., 1988. B44. P. 545-553.

16. Ida Y. Interionic repulsive force and compressibility of ions // Phys. Earth Planet. Inter., 1976. V. 13. P. 97-104.

17. Narayan R., Ramaseshan S. Repulsion parameters of ions and radicals - application to perovskite structures // J. Phys. Chem. Solids, 1978. V. 39. P. 1287-1294.

18. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst., 1976. A32. P. 751-767.

19. Somorjai G.A. Modern concepts in surface science and heterogeneous catalysis // J. Phys. Chem., 1990. V. 94. P. 1013-1023.

20. Tsirelson V.G., Avilov A.S., Abramov Yu.A. et al. X-ray and electron diffraction study of MgO // Acta Cryst., 1998. B54. P. 8-17.

21. Varshni, Y.P., Shukla, R.C. Repulsive parameters of molecules of alkaline halogens // J. Chem. Phys., 1964. V. 40. P. 250-255.

22. Witte H., Wolfel F. Electron distributions in NaCl, LiF, CaF and Al // Rev. Mod. Phys., 1958. V. 30. P. 51-55.

ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ В СИСТЕМЕ АЛМАЗ-ГРАФИТ И ЕГО РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ

В.А. Петровский, М.И. Самойлович, В.Н. Филиппов, Ю.А. Шилов

Убеждение минералогов в том, что алмазы образуются в силикатных расплавах того или иного состава, основано на двух, казалось бы, убедительных группах фактов: на составе включений в алмазах и на минеральном составе алмазовмещающих пород. Между тем если проанализировать состав включений в синтетических алмазах, то в них можно обнаружить все элементы и минералы, относящиеся к составу вмещающего контейнера, чья роль сводится к удержанию расплава и давления с помощью образовавшегося запорного слоя. Совершенно очевидно, что вещественный и минеральный составы контейнера не имели никакого отношения к составу расплава металлов из растворов, в которых собственно и идет рост алмазов. То же относится и к составу спека («вмещающих пород»), который хотя и связан с системой роста, но вовсе не непосредственно из-за различных процессов, происходящих в нем под действием высоких температур и давлений. Исходя из данных по синтезу искусственных алмазов из растворов в расплавах металлов при высоких Р-Т-параметрах, а также из того, что в чистых силикатных системах синтез не происходит, можно предположить, что механизмы и условия роста алмазов в природе не так уж далеки от условий синтеза искусственных алмазов. Впервые на это было обращено внимание в 1985 г. в работе М.И. Самойловича с соавторами [1]. Предполагалось, что ликвация силикатного расплава и выделение металлических фаз различного состава могут послужить источником появления областей расплава металлов и металлических пленок, через которые происходит диффузия углерода. Сам по себе силикатный расплав играет роль вмещающей среды, и из него попадают в алмаз соответствующие силикатные минералы. По данным нейтроноактивационного анализа тех разновидностей алмазов, в которых азот присутствует в несегрегированной форме, такими металлами могли быть преимущественно Cr, Fe, Ni, Cu, Mg. Отсутствие включений этих металлов в

алмазах, содержащих сегрегированные формы азота, обусловлено диффузией их на поверхность в период послеростового отжига при высоких Р-Т – параметрах, а также малыми скоростями роста алмазов в природе [9, 13]. Также при моделировании природного алмазообразования было установлено, что наличие серы препятствует зародышеобразованию и росту алмазной фазы, а следовательно, появление серосодержащих металлов (как и самой серы) в алмазах – явление вторичное. Тонкометаллическая пленка играет при синтезе алмазов своеобразную роль, а именно роль пограничного слоя («дворика кристаллизации») и системы роста в том смысле, что на внешней и внутренней ее сторонах возникают градиенты пересыщения неалмазной фазы по отношению к алмазной. В тех случаях, когда имеет место рост алмаза на затравку, создается термодиффузия углерода через металлический слой за счет градиента температур. Термин «тонкая металлическая пленка» несколько условен, поскольку на практике это может быть достаточно «толстый» металлосодержащий слой.

Появившееся недавно сообщение об открытии металлических пленок на природных алмазах [4] и попытки увязать их с кристаллогенезом [2, 3] вызывают повышенный интерес профильных специалистов к материалам по экспериментальному моделированию. Учитывая актуальность проблемы, в настоящем сообщении мы представляем материалы своих исследований в данной области. Эксперименты проводились в АО «Орбита-Алмазинструмент» (г.Сыктывкар) и во ВНИИСИМСе (г.Александров), материалы обсуждались на различных научных форумах [9, 13, 14].

Исследовались некоторые особенности роста алмаза в присутствии основных металлов-растворителей Ni, Mn (1:1). Эксперименты проводились в твердофазной аппаратуре в контейнерах из литографского камня (основной компонент CaCO_3) при высоком давлении (3,7-4,5 ГПа) в камере наковальни со сферическими углублениями в диапазоне температур 1370-1570 К при длительности процесса 300-3600 с. Использовался метод спонтанной кристаллизации алмаза в условиях его термодинамической стабильности в системе «металл-графит». Источником углерода при кристаллизации алмаза служил синтетический поликристаллический графит. Размерность синтезированных кристаллов составила до $(1-2) \cdot 10^{-3}$ м. Анализ экспериментальных данных по кинетике зарождения и роста, а также исследования внешней и внутренней морфологии синтетических кристаллов свидетельствуют о существенно неравновесных условиях, реализуемых при кристаллизации алмаза.

Первоначальное образование кристаллов алмаза происходит в центральной части слоя металла, прилегающей к графиту, поэтому прежде всего достигаются температура плавления металла и необходимое пересыщение растворенного в нем углерода. С увеличением длительности процесса кристаллы появляются по всей границе раздела графит-металл с плотностью, зависящей от конкретных условий процесса синтеза. Отмечается рост алмазов преимущественно в сторону ближайшего источника углерода в соответствии с симметрией питающей среды. При этом растущий алмаз всегда находится внутри металлического расплава,

который со стороны ближайшего графитового слоя образует сравнительно тонкую пленку, отделяющую алмаз от источника углерода. Кроме того, параллельно с ростом алмаза при длительности процесса не менее 300 с в металлическом расплаве происходят образование и рост фазы монокристаллического графита, что позволяет говорить о сокристаллизации алмаза и графита из общего источника углерода в рассматриваемых условиях, отвечающих области термодинамической стабильности алмаза.

Особая роль в данном процессе принадлежит структуре и степени упорядочения расплава [12]. Этот фактор связан с задачей учета упругой энергии при рассмотрении химического потенциала атома в расплаве. Расплавы имеют вполне или частично упорядоченное строение и содержат области упорядочения – кластеры, доля которых зависит от многих факторов и в особенности от степени отклонения от Р-Т- параметров плавления. Для расплавов металлов переходных групп типично число атомов $n \approx 5 \cdot 10^3$. Эти кластеры имеют тенденцию к группировке около твердых ядер, особенно вблизи поверхностей с кристаллическим строением, образуют поликластерные участки упорядочения. С этим связано наблюдаемое упорядочение расплава в области металлической пленки, примыкающей к растущим кристаллам алмаза. Такой подход позволяет учесть вклад в химический потенциал упругой энергии, обусловленной изменением мольных объемов атомов углерода при переходе из расплава (кластеры или области упорядочения) в твердое тело. В рассматриваемом случае имеются две основные причины скачков мольных объемов: во-первых, из-за изменения окружения и координации атомов в расплаве и твердом теле и за счет смены структуры кластеров при изменении их химического состава, например, когда имеет место массовая кристаллизация; во-вторых, по-видимому, скачок может произойти при приближении к параметрам затвердевания расплава и, очевидно, сопровождаться значительными изменениями в мольных объемах, приходящихся на один атом углерода. Нас интересует в основном первый случай. Если число атомов в кластере r , то на его поверхности $n^{2/3}$ атомов. Тогда если коэффициент K учитывает разность в мольных объемах углерода на поверхностях кластера и кристалла алмаза (можно учесть и объемные атомы), а коэффициент C – растворимость углерода, то с учетом формы кластеров (коэффициент $\gamma \approx 0,3$) относительный скачок объемов равен:

$$\Delta V_c = \frac{\Delta V}{V} \approx \gamma K C \frac{n^{2/3}}{n} = \frac{\gamma K C}{n^{1/3}}, \quad (1)$$

При $n = 5 \cdot 10^3$, $C = 3 \cdot 10^3$ и $K = 1$ получим $\Delta V_c \approx 10^{-3}$. Как известно [11], вклад упругой энергии для таких превращений равен

$$\Delta \mu_{упр} \approx -E \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2, \quad (2)$$

где E – один из упругих модулей, например модуль объемного сжатия. С учетом

температурной зависимости модулей упругости для металлов можно рассчитать $\Delta\mu_{\text{уп}}$ в единицах необходимого «избыточного» критического давления для компенсации этой дополнительной работы. Если $E \approx 150-200$ ГПа, то получим $\Delta P \approx 0,02$ ГПа. Это минимальное значение при самых благоприятных обстоятельствах ($K \approx 1$). Однако данная цифра может возрасти на порядок и более. Например, при переходе от гранецентрированной кубической к объемно-центрированной кубической структуре имеет место такой скачок мольного объема на единицу растворенного углерода, что $\Delta V_c \approx 5 \cdot 10^{-2}$ и соответственно $\Delta P \approx 1$ ГПа. Интересно отметить, что для включений в алмазе характерно присутствие таких фаз, как NO_2C , Mn_2C , растворов Ni в Mn с различной степенью упорядочения, т.е., согласно рентгеноструктурным данным, с минимальным значением ΔV_c .

При таком подходе становится более понятна и роль такой важной при алмазообразовании примеси, как азот. Хорошо известны факты влияния азота на степень упорядочения расплавов металлов переходных групп, а также роль азота как отрицательного фактора для процессов диффузии углерода и образования устойчивых карбидов. Неудивительно, что экспериментальные данные по Р-Т-параметрам алмазообразования при использовании металлов, обычно называемых катализаторами, дают величины, близкие к расчетной кривой равенства ($\mu_r^s = \mu_a^s$), химических потенциалов графита и алмаза (в определенных, разумеется, интервалах температур и давлений). Однако ситуация изменяется, как только начинают использоваться расплавы, «неблагоприятные» по растворимости, активности углерода или строению расплава. Формально можно добавить в уравнение для химического потенциала данной фазы дополнительные члены $C_i(g)$, описывающие превращение по некоторой внутренней координате y_i . Например, $\Delta\mu_{\text{уп}}$ представляет зависимость от параметра, описывающего упругое взаимодействие при заданном пространственном распределении фаз [10], т.е. имеем:

$$\Delta\mu_{r-a}^e = \Delta\mu_{r-a}^s + RT \ln \frac{y_r C_a}{y_a C_r} + \Delta\mu_{\text{уп}}, \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, y – коэффициент активности. Причем химический потенциал графита и алмаза в твердом состоянии по отношению к соответствующей фазе $\Delta\mu_{r-a}^s = 0$ следует рассматривать как линию разграничения областей стабильных и метастабильных состояний системы (но не самих фаз, как это часто трактуется).

В настоящее время отсутствуют точные экспериментальные значения активностей разных модификаций углерода в расплавах различных металлических систем при высоких давлениях. Однако косвенные данные указывают на то, что в трехфазных системах в зависимости от выбранного металла-растворителя линия алмазообразования в Р-Т-координатах (понимается как граница области, отвечающая неустойчивому равновесию) может изменять свое положение.

Кроме того, величина $\Delta\mu'_{T-a}=0$ влияет также и на скорости процессов зародышеобразования и кристаллизации. Степень активности компонентов раствора проявляется в их способности смачивать сосуществующие фазы. Так, на основании экспериментальных данных по влиянию металлов, слабо взаимодействующих с углеродом (Sb, Sn, Ge, Cu и др.), выявлена зависимость межфазной энергии на границе алмаз – расплав от концентрации металла, слабо взаимодействующего с углеродом. То, что в расплавах можно получать кристаллы алмаза как нормальной формы, так и игольчатые и пластинчатые, может свидетельствовать о сопоставимости (при определенных условиях) упругой и межфазной поверхностной энергий. Поэтому под часто используемым в литературе термином «металл-катализатор» следует понимать металл, в расплаве которого растворение (различное для графита и алмаза) углеродсодержащих веществ не сопровождается образованием устойчивых комплексов, активность углерода близка к единице, а структура расплава такова, что межфазная энергия на границе алмаза с расплавом невелика и имеет место образование зародышей при давлениях, достаточно близких к условиям равновесия системы. В обратном случае возникает ситуация, когда необходимое пересыщение не может быть создано из-за недостаточности критического давления, которое настолько смещает температуру плавления, что при заданных параметрах просто невозможно получить расплав данного состава.

Вместе с тем переход неалмазной фазы в алмазную при диффузии углерода сквозь пограничный слой – мембрану в виде металлической пленки – определяется механизмом взаимодействия в системе, состоящей из атомов графита, металлической пленки и кристалла алмаза. Описание этих взаимодействий возможно в рамках симметричного подхода к колебательным системам [7]. При высоких Р-Т-параметрах растущий кристалл алмаза является источником высокочастотных колебаний, соответствующих симметрии кристаллов алмаза. Эти волны, распространяясь в глубь металлической пленки, оказывают организующее влияние на атомы углерода, изменяя спектр их нормальных колебаний в области межфазной границы кристалл – металлическая пленка (в области адсорбционного пограничного слоя – АПС). Изменение симметрии нормальных колебаний углерода возможно благодаря тому, что на вершине энергетического барьера (седловой точке) конфигурация ядер графита допускает произвольную симметрию и соответственно ее перестройку в конечное состояние, соответствующее спектру колебаний кристалла алмаза. В седловой точке атомы металлической пленки изменяют свои колебания в соответствии с симметрией кристалла и могут встраиваться в матрицу алмаза.

Одним из факторов, влияющих на кинетику роста, является изменение толщины слоя (пленки) металла-растворителя, отделяющего растущий кристалл алмаза от источника углерода-графита, через который путем диффузии поставляется растворенный углерод к растущему кристаллу.

Экспериментальные исследования показали, что по мере увеличения размера кристалла толщина металлической пленки, как правило, возрастает. Естественно

предположить, что причиной этого может быть разница в удельных плотностях исходного углерода в форме графита и конечного – в форме алмаза ($\rho_a > \rho_r$).

Для иллюстрации сказанного воспользуемся модельными представлениями [12]. На рис.1,а схематически показан процесс образования и роста алмаза (1) внутри графитовой фазы (3).

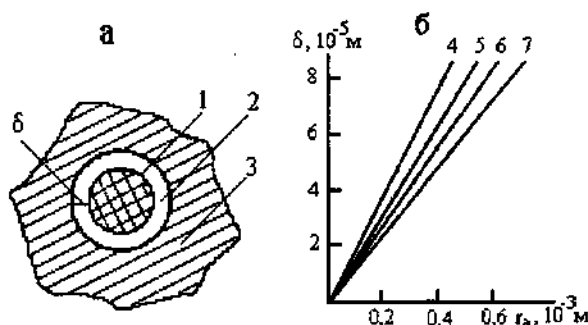


Рис. 1. Схема образования алмаза из графита (а) и зависимость изменения толщины межфазной области от размера кристалла алмаза (б).

1 – алмаз; 2 – межфазная область, заполняемая металлом-растворителем; 3 – графит; 4–5 – расчетные данные; 6–7 – экспериментальные данные. Плотность графита: 1, 3 – $1,7$; 2, 4 – 2 г/см^3 .

Учитывая, что $m_r = m_a$, а $\rho_a > \rho_r$, легко определить, что

$$\delta = r_a \left(\sqrt[3]{\rho_a / \rho_r} - 1 \right), \quad (4)$$

где δ – толщина межфазной области (металлической пленки), образовавшейся в результате превращения менее плотной фазы (графита) в более плотную (алмаз); r_a – радиус сферы с объемом, равновеликим объему кристалла алмаза, m_r – масса графита, m_a – масса алмаза.

При использовании металла-растворителя межфазная область δ заполняется расплавом (рис. 1,а-2). Экспериментальная проверка выражения (4) проводилась на графитах, значения плотности которых при атмосферном давлении составляли $\rho_1^0 = 1,7 \cdot 10^3$ и $\rho_2^0 = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. При построении расчетных кривых необходимо учитывать поправки на термическое расширение и сжимаемость:

$$V_r(P, T) = V_r(0, T_0) \cdot [(1 - \alpha_r P) / (1 + \alpha_2 P)] \cdot [1 + \alpha_1 (T - T_0)], \quad (5)$$

$$V_a(P, T) = V_a(0, T_0) \cdot (1 + \chi_a P) [1 + \alpha_a (T - T_0)], \quad (6)$$

где $\alpha_1 = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$, $\alpha_2 = 11,3 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$, $\alpha_r = 20 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\chi_a = 0,2 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$, $\alpha_a = 4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Вычислив поправки при $P = 4,5 \text{ ГПа}$ и $T = 1470 \text{ К}$ (параметры, при которых производились эксперименты) и подставив полученные значения плотности, кг/м^3 : $\rho_1^{(P,T)} = 1,77 \cdot 10^3$, $\rho_2^{(P,T)} = 2,11 \cdot 10^3$ и $\rho_a = 3,5 \cdot 10^3$ в выражение (4), можно построить графики зависимости δ от r_a (рис. 1,б).

Методика обработки опытных данных включала: механическое отделение полученных кристаллов от металлической пленки, а последней – от графита; вычисление объема кристалла и приведение полученного результата к объему сферы для определения r ; измерение толщины пленки, с которой предварительно готовился шлиф.

Результаты измерений подтверждают найденный теоретически линейный характер зависимости δ от r . Отклонения экспериментальных данных от расчетных могут быть объяснены прежде всего неточностью экстраполяционного уравнения (5). Кроме того, в выражении (4) предполагается, что растущий кристалл со всех сторон окружен графитом, а высвободившаяся межфазная область полностью заполняется расплавленным металлом. И, наконец, разброс экспериментальных точек может быть обусловлен ошибками в определении r , а также другими причинами, которые приведены ниже.

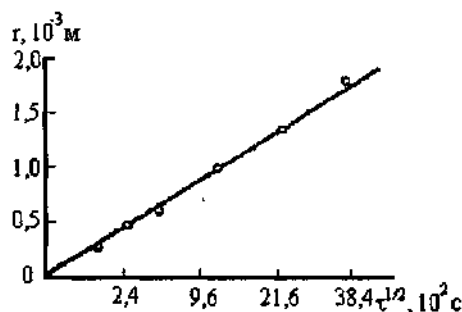


Рис. 2. График зависимости характерного размера алмазов от длительности цикла спонтанной кристаллизации.

Рассмотренная выше закономерность позволяет объяснить в рамках сделанных допущений некоторые экспериментальные факты. Согласно диффузионной кинетике, для линейной скорости роста справедливо:

$$v = \frac{D \cdot (C - C_0)}{\rho \cdot \delta}, \quad (7)$$

где D – коэффициент диффузии; $C - C_0$ – пересыщение; δ – толщина диффузионного слоя; ρ – удельная плотность растущего кристалла.

Высокая вязкость раствора, диффузионный перенос углерода в растворе, незначительный вклад конвекционных потоков при переносе в пленке, дают основания полагать, что при рассмотренном способе кристаллизации алмаза толщина пленки металла по физическому смыслу совпадает с δ (4).

Анализируя уравнение (7) с учетом полученных результатов, можно сделать вывод о том, что плотность исходного углеродного материала (наряду с другими факторами) заметно влияет на кинетику процесса кристаллизации алмаза на стадии стационарного роста.

В частности, использование предложенной модели позволяет получить теоретическую зависимость размера выращенных кристаллов алмаза от

длительности процесса кристаллизации. Для этого соотношение (7) перепишем в виде

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{D \cdot \Delta C}{\delta} \quad (8)$$

С учетом выражения (4) толщину диффузионного слоя можно представить как

$$\delta = k \cdot r, \quad (9)$$

где r – характерный размер выращенного кристалла алмаза, k – коэффициент пропорциональности. Подставив выражение (9) в соотношение (8), получим

$$r dr = \frac{D \cdot \Delta C}{k} dt. \quad (10)$$

Решая дифференциальное уравнение (10) в приближении, когда D , ΔC и k не являются функциями времени, получаем:

$$r = k \cdot t^{\frac{1}{2}}. \quad (11)$$

Сравнение зависимости (11) с экспериментальными результатами (рис.2) свидетельствует об их хорошем соответствии и оправдывает использование предложенной модели кристаллизации алмаза на этапе стационарного роста. Кроме того, полученное соотношение, связывающее величину характерного размера кристалла и длительность кристаллизации, имеет важное прикладное значение, так как позволяет выбирать оптимальное время выращивания кристаллов в зависимости от поставленных целей.

Обработка результатов многочисленных измерений линейных размеров кристаллов алмаза и толщины соответствующих им металлических пленок позволила уточнить связь между этими величинами. Например, обнаружено, что пленки с двух смежных граней алмаза могут различаться по толщине в 2-3 раза. Удалось выявить определенную зависимость, проявляющуюся в увеличении толщины этой пленки с возрастанием длительности процесса синтеза кристаллов с линейными размерами от $4 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ м. В связи с этим интересно рассмотреть процесс формирования металлического слоя, отделяющего алмаз от графита. Образование и первоначальный рост кристалла алмаза происходят внутри металлического расплава, ниже границы графит-металл (если алмаз растет вверх) в условиях, когда этот расплав хорошо смачивает поверхности алмаза и графита. Из-за разницы в плотности металлического расплава и алмаза последний под действием выталкивающей силы всплывает, в чем легко убедиться по смещению центра роста отдельных кристаллов размером более $5 \cdot 10^{-4}$ м вверх относительно исходной границы металл-графит. В случае расположения графитового слоя ниже границы графит-металл (алмаз растет вниз) смещение центра роста кристалла за эту границу не наблюдается. Металлический же слой между алмазом и графитом удерживается силами поверхностного натяжения. На формирование слоя, следовательно, оказывают влияние степень смачиваемости расплавом поверхностей алмаза и графита (в случае достаточно тонкого слоя проявляется

капиллярный эффект) и выталкивающая кристалл сила, зависящая в свою очередь от свойств расплава, степени дефектности объема и поверхности алмаза и т.д. Поскольку величины толщины слоев для кристаллов, росших вверх или вниз, существенно не отличаются, можно считать, что основную роль в формировании металлического слоя играют силы поверхностного натяжения. Тогда увеличение толщины металлического слоя со временем частично объясняется появлением и ростом на одной его поверхности монокристаллической графитовой фазы, т. е. существенным снижением в рассматриваемых условиях смачиваемости этой поверхности расплавом металла. В данном случае толщина слоя не будет зависеть однозначно от размера кристалла алмаза, а будет определяться комплексом условий, в том числе количеством и распределением фазы монокристаллического графита.

Выявленные особенности процесса сокристаллизации графита и алмаза справедливы для различного состава металлического растворителя, изменявшегося за счет соотношения его компонентов Ni, Mn, Co, Fe. Что касается кристаллизации алмаза, то увеличение содержания Mn относительно эвтектического соотношения компонентов в сплаве Ni, Mn приводит к увеличению числа образующихся кристаллов и снижению эффективной длительности процесса.

Следует подчеркнуть, что система Ni-Mn-графит при соотношении металлических компонентов, близком к эвтектическому, отличается высокой воспроизводимостью результатов спонтанной кристаллизации алмаза по сравнению с системами на основе других переходных металлов. Поэтому данную систему целесообразно использовать при изучении влияния добавок различных элементов к металлу-растворителю на процесс спонтанной кристаллизации. Элементы, воздействие которых изучалось, можно разделить на три основные группы [8]. К первой относятся бор, азот, алюминий, способные в различной степени входить в решетку алмаза, образуя структурную, электрически активную для алмаза примесь. Вторая группа представлена металлами, образующими прочные химические соединения с углеродом и хорошо смачивающими поверхность алмаза, – титаном и цирконием. В третью группу входят металлы, взаимодействие с углеродом которых носит преимущественно физический характер и которые обладают низкой адгезией к алмазу и графиту (разжижающие добавки), – индий, галлий, медь, олово, сурьма. Что касается роли металлов второй и третьей групп, то здесь необходимы дополнительные теоретические и экспериментальные исследования.

Движущей силой процесса роста является пересыщение углерода в расплавленном металле по отношению к алмазу. Поскольку пересыщение есть разность растворимостей источника питающего вещества и выращиваемого кристалла, для случая синтеза алмаза в системе металл-графит имеем следующие особенности. При использовании в качестве источника углерода графита для выращивания алмаза на затравку положительная разница между растворимостью

графита и алмаза достигается даже в изобарно-изотермических условиях при условии их нахождения в области термодинамической стабильности алмаза. При этом реализуется пересыщение, величина которого определяется Р-Т условиями, а точнее, степенью их отличия от равновесных для графита и алмаза значений этих параметров. При использовании в качестве источника углерода алмаза такое пересыщение равно нулю, а необходимая разность растворимостей обеспечивается, как и в случае выращивания из растворов других монокристаллов, размещением источника питающего вещества и затравки в зонах с неодинаковыми температурными условиями. Возникающее при этом пересыщение (рис.3) можно назвать концентрационным (область Д), так как оно слабо зависит от абсолютных значений Р-Т условий из области термодинамической стабильности, а определяется в основном перепадом температуры между зонами роста (где располагаются затравки) и растворения (где находится источник углерода).

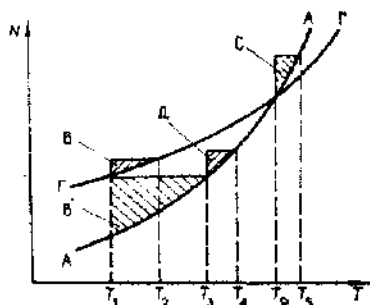


Рис. 3. Схематический Т-Н разрез диаграммы пересыщения углерода.

AA' — растворимость алмаза; ΓΓ' — растворимость графита; T_p — температура равновесия системы графит-алмаз; Д — концентрационное пересыщение; В, В' — реальное пересыщение углерода по отношению к алмазу; $T_1 \rightarrow T_2$ — значения обратного температурного перепада.

Следует отметить, что в случае графитового источника углерода из-за наличия баро- и термоградиентов в реакционном объеме реальное пересыщение углерода по отношению к алмазу имеет две составляющие. Так, если зона растворения графитового источника углерода имеет большую температуру, чем зона роста алмаза, то реальное пересыщение представляет собой сумму термодинамической и концентрационной его составляющих (рис.3, область В). Если же направление температурного перепада обратное, то реальное пересыщение будет меньше термодинамического (при Р-Т условиях зоны роста) на величину концентрационного пересыщения (рис.3, область В'). Ясно, что при этом с увеличением значения, обратного температурному перепаду, до определенного предела (рис.3, $T_1 \rightarrow T_2$) величина концентрационного пересыщения стремится к термодинамическому, а реальное пересыщение в зоне роста — к нулю.

Таким образом, при использовании в качестве источника углерода алмаза процесс роста затравки будет определяться концентрационным пересыщением, которое достигается при прямом перепаде температуры между зонами

растворения и роста и может изменяться в зависимости от величины этого перепада. При графитовом источнике углерода пересыщение относительно алмаза можно регулировать как величиной, так и направлением температурного перепада.

При значительном пересыщении углерода по отношению к алмазу (рис.3, область В) в реакционной зоне происходит также интенсивная перекристаллизация графита. При росте на затравку (затравочные кристаллы представляли собой плоскогранные монокристаллы размером от $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-3} м, полученные спонтанным методом) на кристаллах образуются такие дефекты, как трещины, включения и каверны на поверхности и в объеме. Изменение давления в пределах 0,2 ГПа приводит к появлению самостоятельных центров роста вблизи или на поверхности затравок или к их полному растворению (при Р ниже 3,7 ГПа). Поэтому наиболее эффективным способом снижения скорости роста затравочных кристаллов могло бы быть изменение величин температурного перепада между зонами роста и растворения. Однако в камерах прямого нагрева с соотношением высоты к диаметру реакционного объема, близким к единице, практически невозможно снизить осевой градиент температуры без существенного ограничения полезной части реакционного объема.

Изменение направления температурного перепада на обратное (температура в зоне растворения ниже, чем в зоне роста) достигалось размещением одного слоя металлической шихты в центральной части реакционного объема.

Как и следовало ожидать, в условиях пониженного пересыщения (рис.3) скорость нараста на затравки заметно снижается.

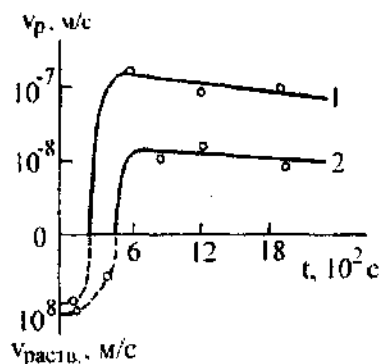


Рис. 4. Графики зависимости линейной скорости роста (v_p) затравочных кристаллов в камере с прямым (1) и обратным (2) перепадами температур от длительности процесса в системе Ni-Mn-графит (Р=3,9 ГПа, $T_{\text{max}} = 1470$ К).

Так, при величине обратного температурного перепада (в слое металла толщиной $4 \cdot 10^{-3}$ м, при размере затравки около 10^{-3} м и максимальной температуре в центре реакционного объема 1470 К), не превышающего 30 К, скорость роста кристалла (рис.4) имела величину $3 \cdot 10^{-8}$ м/с. Кроме того, при этом наблюдалось увеличение длительности предварительного растворения затравки, что обусловлено, вероятно, снижением интенсивности потока углерода к ней из-за противоположно направленной (по отношению к концентрационной) термодиффузии, лимитирующей в данном случае процесс переноса углерода. Образование монокристаллического графита в объеме металлического слоя

происходило в основном по его периферии в области повышенных градиентов температуры.

Качество выросшего на затравках слоя было вполне сопоставимо с качеством исходных затравочных кристаллов, но ухудшалось с увеличением его толщины и длительности цикла, что связано со многими факторами и, в частности, с появлением в реакционной зоне монокристаллического графита.

Термодинамические условия в процессе синтеза характеризуются наложенными градиентами давлений и температур в реакционной камере и изменяются в ходе кристаллизации во времени и в пространстве [6]. В разных частях камеры термодинамические, а следовательно, и физико-химические условия неодинаковы, поэтому формируются кристаллы алмаза различных форм, цвета с разным количеством примесей. Так, форма кристаллов (при прочих равных условиях) находится в прямой зависимости от температуры синтеза.

Ранее было установлено зональное строение спека, заполняющего реакционный объем камеры как в поперечном, так в продольном сечениях [5, 6]. Эта зональность фиксируется цветом и морфологическими разновидностями кристаллов и определяется наличием температурного градиента в камере, что способствует созданию различных пересыщений. В центре камеры формируются светло- и темно-зеленые кристаллы откарбидного габитуса, которые к периферии сменяются черными кубическими кристаллами или сростками. Наиболее отчетливо зональность по цвету и форме кристаллов прослеживается вдоль вертикального сечения камеры, что обусловлено значительно большим перепадом температур по этой оси по сравнению с перепадом температур вдоль поперечного сечения. По нашим наблюдениям, спек в верхней своей части насыщен ограниченными кристаллами и их сростками (рис.5,а, б). На их гранях хорошо видны слои роста с отдельными дефектами (рис.5,в,б). Кристаллы окружены металлосодержащей пленкой, которая легко отслаивается. Состав металлической пленки гетерогенен (см. таблицу). Имеются области, состоящие из Mn, Ni, Ca, Si, а также с переменным содержанием Mn, Ni. Вниз по спеку встречаются sdвойникованные кристаллы. Пленка со стороны графитовой фазы (3) более размыта (рис.5,г). Грани куба на отдельных кристаллах насыщены дефектами (рис.5,д), которые представлены кальцийсодержащим компонентом (см. таблицу). Слои роста расщеплены (рис.5,е). Нижний ярус спека характеризуется наличием единичных сильно искаженных кристаллов.

При Р-Т-обработке алмазов в кристаллах возникают N3 и N4 центры. Причем они могут быть как вместе, так и врозь с одновременным образованием N3 центров и с быстрым прохождением в стадию плейтлитс. По большей части это связано с термодинамическими параметрами, реальной структурой и концентрацией азота. Так что наличие или отсутствие N4 центров в алмазах с металлическими пленками или без них всего лишь свидетельство их различий в послеростовой истории (а возможно и ростовой), и не более того. При синтезе можно в одном опыте подобрать алмазы в металлической оболочке и без нее. Это зависит от

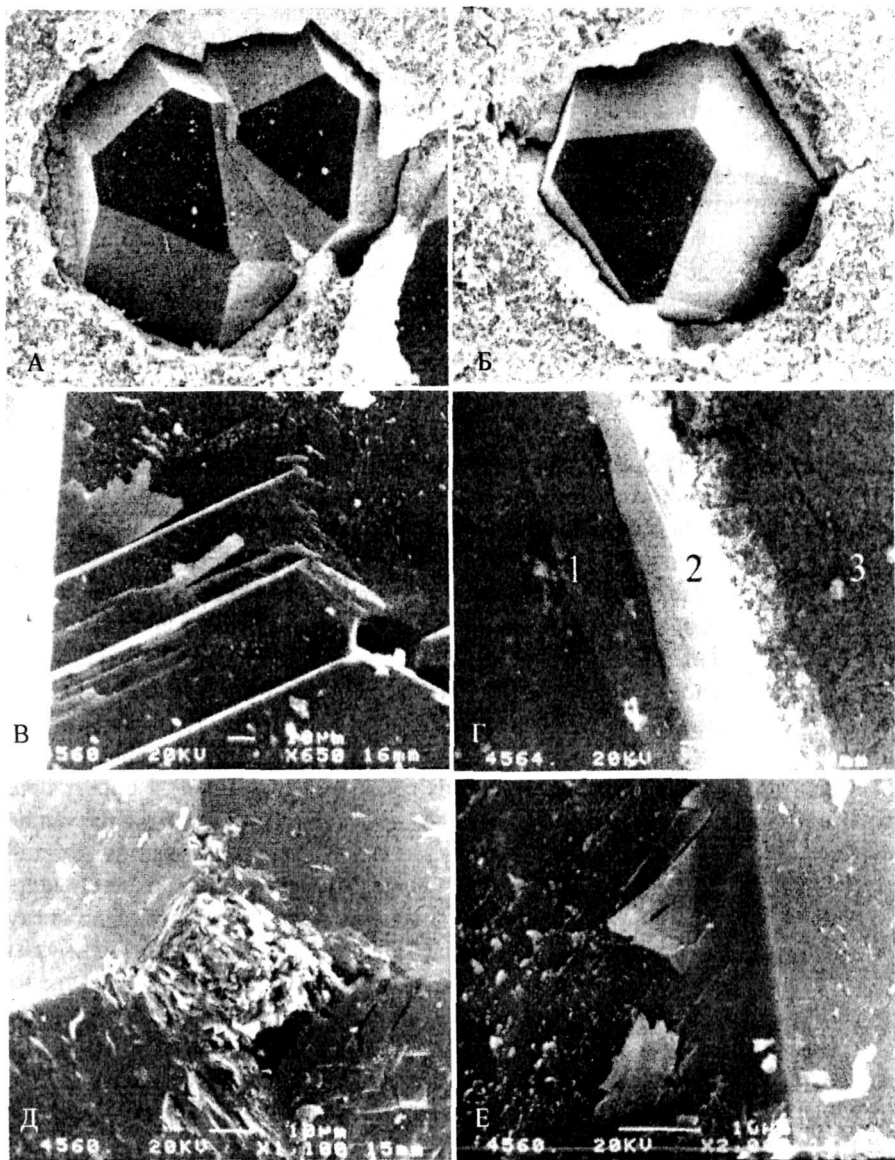


Рис. 5. Морфологические особенности синтетических алмазов.

Увел.: а, б – 120; в – 650; г – 450; д – 1100; е – 2000; г: 1- кристалл, 2 – металлическая пленка, 3 – графит.

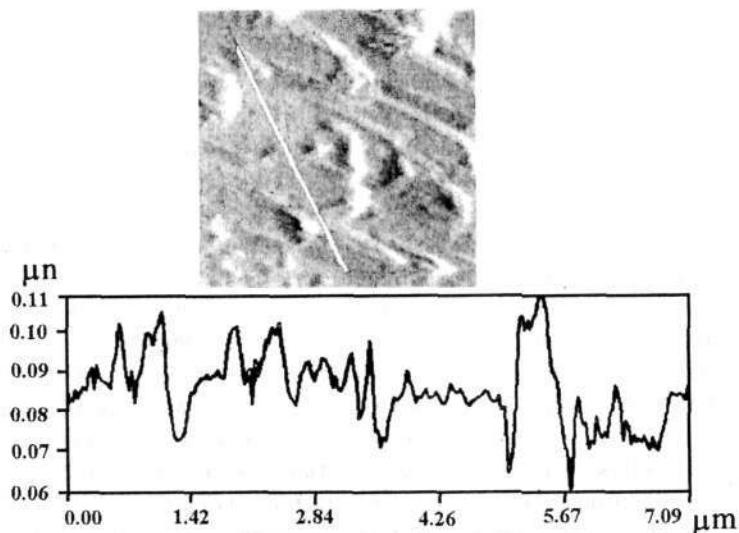


Рис. 6. АСМ – изображение участка грани (рис.5,б).

Черта – профиль сканирования.

ножества факторов, в том числе от взаимного расположения кристаллов и графитовой фазы. По аналогии, пленки, обнаруженные на природных алмазах, скорее всего характеризуют сингенетичность их образования, а не посткристаллизационные формирования, как это утверждается в работе [2].

Химический состав металлических пленок на синтетических алмазах

№ п/п образца	Элементы, %						
	Ni	Mn	Ca	Si	Fe	Al	K
1	6.11	10.25	1.84	10.62	0.33	12.05	0.19
2	19.21	78.56	—	—	2.23	—	—
3	0.42	17.53	10.83	10.74	0.39	3.45	—
4	5.51	42.23	0.11	0.15	1.42	—	0.11
5	45.69	34.9	0.16	0.14	1.00	—	—
6	7.17	37.71	1.24	0.40	2.44	—	—
7	23.83	22.70	—	1.48	0.65	—	—
8	13.93	83.00	—	0.49	2.38	—	—
9	10.00	86.46	—	—	2.86	0.44	—
10	—	72.16	—	—	—	—	—
11	—	65.42	—	—	—	—	—
12	0.55	1.07	48.21	—	—	—	—
13	58.98	39.42	—	1.08	1.13	—	—
14	0.64	96.08	0.60	1.71	0.69	—	—
15	37.29	60.03	—	0.87	1.80	—	—

Приведенные данные характеризуют определенную роль металлической пленки в алмазообразующем процессе. Появление зародышей алмаза в гомогенной металлической капле явление маловероятное, поскольку гомогенное образование зародышей требует существенно больших пересыщений, чем гетерогенное. С этой точки зрения интересно рассмотреть возможность синтеза алмазов в золото-палладиевой капле [3].

Экспериментальные данные конца 60-х годов по попыткам синтеза алмазов в благородных металлах (таких, как золото и палладий) показали, что структуры этих расплавов и особенности растворимости в них углерода не позволяют синтезировать в них алмазы. Как уже отмечалось выше, под термином «металл-катализатор» понимается металл, в расплаве которого растворение углеродсодержащих веществ не сопровождается образованием устойчивых комплексов металл-углерод. Ни палладий, ни золото к таковым не относятся.

Можно предположить, что в природе, как и при искусственном выращивании алмаза, появление металлических пленок связано с гетерогенным образованием зародышей и заполнением металлом «пустот», появляющихся из-за значительной разницы в удельных плотностях графита (или любой неалмазной фазы) и алмаза. Несомненно, следует рассматривать системы, содержащие золото и палладий, только в сочетаниях с такими металлами, как Ni, Mn, Fe, Co, поскольку даже небольшие их концентрации смогут обеспечивать «благоприятные условия» для роста алмаза. То, что после длительной постистории образования кристаллов от исходной пленки остаются только слабовзаимодействующие с различными агрессивными средами металлы, не удивительно и легко прогнозируемо. Сам по себе палладий действует как катализатор [3] и способствует разложению углеводородов, превращая их в источник углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. К образованию алмазов в природных и экспериментальных системах / Самойлович М.И., Комов И.Л., Кутырев Ф.Ш. и др. // Самородное элементообразование в эндогенных процессах: Тр. Всесоюз. конф. Ч.III. Якутск, 1985. С. 62-65.
2. Лютоев В.П., Глухов Ю.В., Исаенко С.И. Эпигенные азотные дефекты и металлические пленки на поверхности алмазов Среднего Тимана // Докл. АН, 2000. Т.375. №2. С.229-232.
3. Макеев А.Б., Макеев Б.А. Новые данные об алмазах и минералах-спутниках Тимана. Сыктывкар, 2000. 32 с. (Научные доклады / Коми НЦ УрО РАН; Вып. 424).
4. Макеев А.Б., Филиппов В.Н. Металлические пленки на природных алмазах (месторождение Ичетью, Средний Тиман) // Докл. АН, 1999. Т. 368. №6. С.808-812.
5. Некоторые особенности реальной структуры кристаллов синтетического алмаза / Петровский В.А., Самойлович М.И., Малоголовцев В.Ф. и др. // Сыктывкарский минералогический сборник №29. Сыктывкар, 2000. С.100-112.

6. Природные и синтетические алмазы / Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А. и др. М.: Наука, 1986. 221 с.
7. Петровский В.А., Мальцев А.С., Трошев С.А. Роль колебательной симметрии в процессах самоорганизации системы «кристалл–среда». Сыктывкар: Геопринт, 1996. 23 с.
8. Петровский В.А., Самойлович М.И., Санжарлинский Н.Г., Хряпенов С.Е. Технологические особенности легирования синтетического полупроводникового алмаза // Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 1996; Вып.90. С.140-148.
9. Петровский В.А., Самойлович М.И., Шилов Ю.А. Кристаллогенетическое моделирование генезиса природных алмазов // Закономерности эволюции земной коры: Тр. Междунар. конф. Т.2. СПб, 1996. С.291.
10. Ройтбурд А.Л. Особенности развития фазовых превращений // Проблемы современной кристаллографии. М., 1975. С.345-369.
11. Современная кристаллография. Т.3. / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Богдасаров и др. М.: Наука, 1980. С.93-147.
12. Синтез алмаза / Самойлович М.И., Санжарлинский Н.Г., Лаптев В.А. и др. // Синтез минералов. М.: Недра, 1987. С.301-486.
13. Самойлович М.И., Петровский В.А., Мальцев А.С., Трошев С.А. Генезис природных алмазов по данным экспериментального моделирования // Новые идеи в науках о Земле: Тр. III Междунар. конф. Т.1. М., 1997. С.279.
14. Samoilovitch M.I., Petrovsky V.A., Shilov Y.A., Khitunin V.P. Experimental simulation of natural diamond growth // 31th International geological congress: Abstracts. Rio de Janeiro, Brazil, August – 2000 (on CD-ROM).

ПЛЕНКИ САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АЛМАЗАХ И ИХ ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

А.Б.Макеев

При исследовании представительной коллекции кривогранных алмазов месторождения Ичетью (Средний Тиман) с помощью сканирующего электронного микроскопа впервые было обнаружено, что примерно 40% кристаллов покрыты очень тонкими (0.1–1.0 мкм), разнообразными по составу металлическими пленками четырнадцати видов: Au, Ag, Au₂Ag, Au₂Pd, Fe, Fe₂Cr, Fe₂Cr₂Ni, Ti, Pb, Sn, Bi, Cu₂Sn, Cu₂Zn₂, Ta [1, 15, 28]. Сохранились они только в отрицательных формах гранного рельефа (рис.1) на кристаллах алмаза (в отпечатках, двойниковых швах, в ямках, между вихорьями роста). Кроме самородных металлов в виде пленок и примазок на алмазах обнаружены некоторые силикаты, алюмо-сульфато-фосфаты и оксиды [12]. Необходимо было выявить, насколько широко распространено это явление, наблюдаются ли металлические пленки на алмазах в других россыпных и коренных месторождениях, какие из обнаруженных пленок являются сингенетическими, а какие эпигенетическими, и на этом основании сделать соответствующие генетические выводы.

Для сравнения парагенезисов первичных и вторичных минералов-индикаторов, обстановок среды минералообразования и транспортировки алмазов в сопредельных регионах были изучены алмазы из разных типов месторождений из вишерских россыпей (Пермская область), кимберлитовой трубки им. М.В.Ломоносова (Архангельская область) и кимберлитовой трубки им. XXIII партсъезда (Республика Саха). Эти коллекции алмазов были любезно предоставлены для исследования руководством ЦНИГРИ.

Изучение состава включений, примазок и пленок на алмазах проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link, IsIs-300 (U = 20 кВ, I = 1 нА, t = 50 с, использованы аттестованные эталоны чистых металлов или оксидов; оператор В.Н.Филиппов). Препараты очищались в ацетоне на ультразвуковом диспергаторе и напылялись

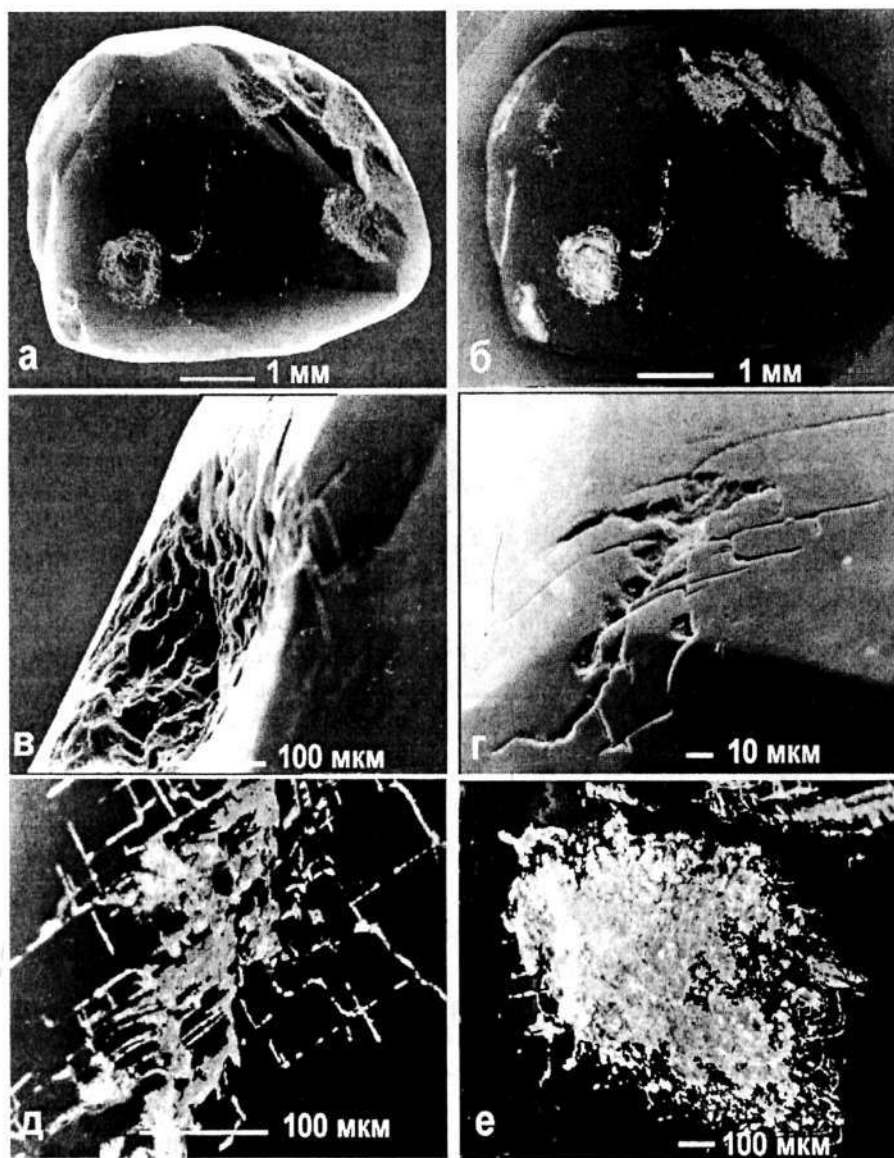


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение алмаза № 8: а - общий вид во вторичных электронах, б - тот же кристалл в режиме Сопро, покрытый золото-палладиевой пленкой, в - на поверхности следы растворения в виде десятка ямок 0.5-1.0 мм величиной, г - крупные отпечатки минералов-спутников, а также черепитчатые трещинки - свидетельства прогрева кристалла, д - в трещинках и во всех ямках (е) - металлическая золото-палладиевая пленка (Au_2Pd_3), которая покрывает до 10% площади кристалла. Водяно-прозрачный крупный тетрагексаэдр, ювелирного качества (178.3 мг; 5.8-4.0 мм). Находка в аллювии р.Косью, Четласский Камень, Средний Тиман

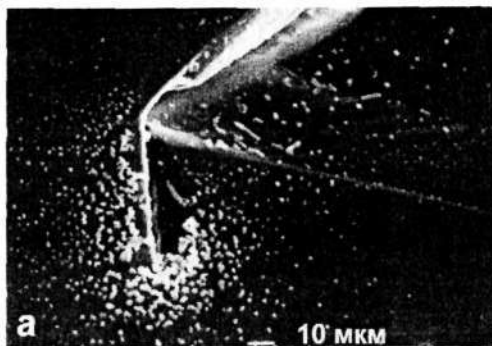


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение выбросов металлического калия (последовательное увеличение) из включения в алмазе № 570, (кимберлитовая трубка им. XXIII партсъезда, Республика Саха).

углеродом. Многие включения и примазки диагностировались только качественно по энергодисперсионному спектру (по набору главных компонентов). Для количественного анализа выбирались плоские площадки, точность анализа контролировалась высокой суммой компонентов, повторяемостью анализа в разных точках объекта. Проведено около 400 анализов включений, примазок и пленок.

При вакууммировании кристаллов алмаза всех коллекций из канальцев и близповерхностных включений выбрасывается рассол, из которого тут же кристаллизуются скелетные кристаллы двойной соли $(K,Na)Cl$, которые затем наблюдаются под электронным

микроскопом в виде снежинок, крестов и других форм [15]. В нескольких случаях кристаллы двойной соли $(K,Na)Cl$ наблюдались на срезе горбушек алмазов (из вишерской коллекции) в центральной части кристаллов. Это говорит о том, что мелкие включения солей могут располагаться во всем объеме кристаллов алмаза, а не только вблизи поверхности. Часто сумма анализов бывает недостаточной, а соотношение катион-анион смещено в пользу катионов, поэтому можно предположить, что в анионной части соли может присутствовать комплекс $(CO_3)^{2-}$, который не фиксируется микрозондом данного типа.

В одном случае на поверхности плоскогранного октаэдра алмаза № 570 из якутской коллекции был обнаружен самородный калий (рис.2) в виде

многочисленных чечевицеобразных выбросов из включения, при его разгерметизации во время вакууммирования. После вакууммирования кристалл алмаза был сразу же напылен углеродом и перенесен в электронный микроскоп для исследования. Поэтому под пленкой углерода металлический калий не успел окислиться. На энергодисперсионном спектре этих выделений (рис.3, в) кроме калия не был обнаружен никакой другой элемент. Количественный анализ показал 100% -ное содержание К.

Металлический калий впервые был обнаружен в самородном виде – это новый минерал. К сожалению, провести другие, необходимые для открытия нового минерала исследования свойств и структуры фазы не удалось из-за малых размеров его выделений и не возможности длительного сохранения металла в самородном виде.

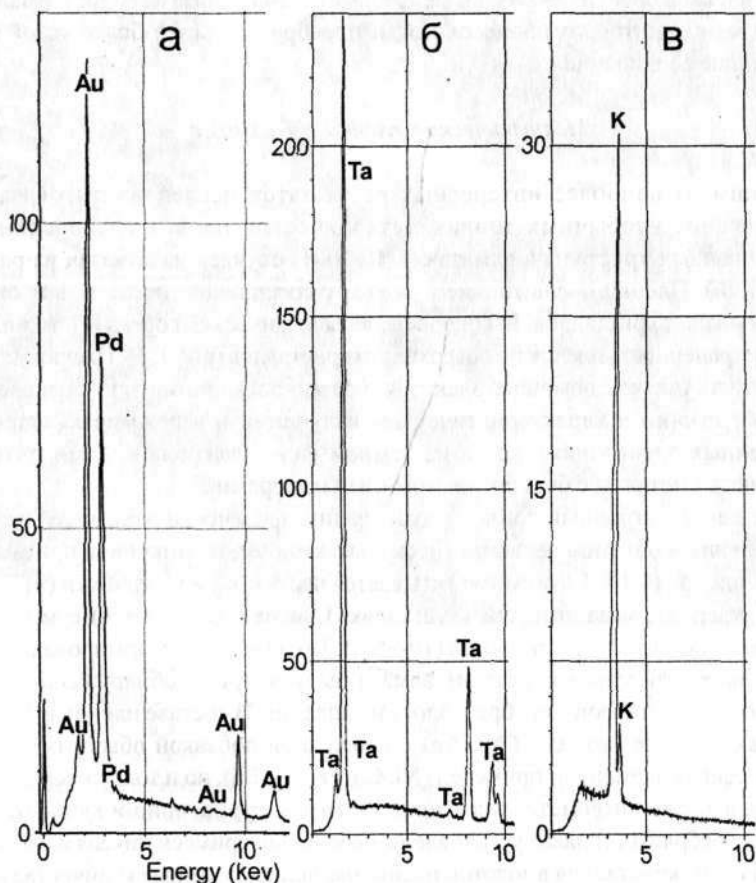


Рис.3. Энергодисперсионные спектры золото-палладиевой пленки Au_2Pd_3 на кристалле алмаза №78 (а) и металлического тантала на алмазе №7 (б) Средний Тиман, самородного калия (в) на алмазе №570 (трубка им. XXIII партсъезда).

Необходимо отметить в целом высокую роль калия в составах минералов-спутников алмаза. Калием обогащены слюды, санидин, и, как выяснилось, он составляет значительную часть микровключений солей в алмазе.

Расширяется список рудных сульфидных минералов, выявленных в качестве примазок на алмазах. Нами обнаружены сульфиды: галенит, ковеллин, халькозин, блеклая руда, кадмиевый вюртцит. Кадмиевый вюртцит (Cd,ZnS) довольно редкий минерал. Кадмиевые сфалерит, вюртцит и гринокиит – типичные гидротермальные минералы Югорского полуострова [8]. Правда, там сфалерит и вюртцит содержат значительно меньше кадмия – чуть более 8 мас.%. Вюртциты с более высоким содержанием кадмия могли быть получены ранее только искусственным путем. В нашем случае кадмиевый вюртцит (30-37 мас.% CdS) образует мелкие сферолиты размером от 2 до 15 мкм на алмазе № 173. Скорее всего, это были фрагменты металлической пленки Cd-Zn сплава, которые в дальнейшем на гидротермальной стадии кимберлитового процесса могли преобразоваться в более устойчивое сульфидное соединение.

Металлические пленки на алмазах

Одним из наиболее интересных результатов исследования оказалось обнаружение необычных тонких металлических пленок на поверхности исследованных кристаллов алмазов (в 40-100% случаев на алмазах из разных коллекций). Пленки очень тонкие и поэтому совершенно прозрачные, они не влияют на цвет кристаллов. Были определены химический состав [1], толщина и распространенность пленок по поверхности кристаллов (рис. 1, 4). Пленки удалось обнаружить только с помощью электронного микроскопа, они прекрасно видны на изображении в характеристическом излучении и в режиме «Сомро» (в отраженных электронах), когда на темном фоне углерода яркими пятнами выделяются металлы с большими атомными номерами.

Так как электронный зонд в микроанализе физически взаимодействует с определенным объемом вещества (несколько кубических микрон) и при анализе тонких пленок (0.1 – 1.0 мкм) захватывается часть объема подложки (в данном случае углерод алмаза, который на установке Link не определяется), сумма части анализов оказалась недостаточной (10-95%). Такие анализы нормировались.

На двадцати одном кристалле алмаза были впервые обнаружены пленки благородных металлов: серебра, золота и палладия. В составе пленок выявлены не только чистые металлы (Au , Ag) с небольшой добавкой обычных для них типоморфных элементов-примесей (Ni , Cu , Fe , Hg , Pd), но и золото-серебряные сплавы, а также интерметаллиды золота и меди – аурикуприд и купроаурит. В золото-серебряных сплавах установлены небольшие примеси никеля и палладия, а на одном из кристаллов в золотой пленке оказались заметные количества меди, ртути и палладия.

Впервые в природе на тринадцати кристаллах алмаза с Южного и Золотокаменного участков месторождения Ичетью (Вольско-Вымская гряда) и в

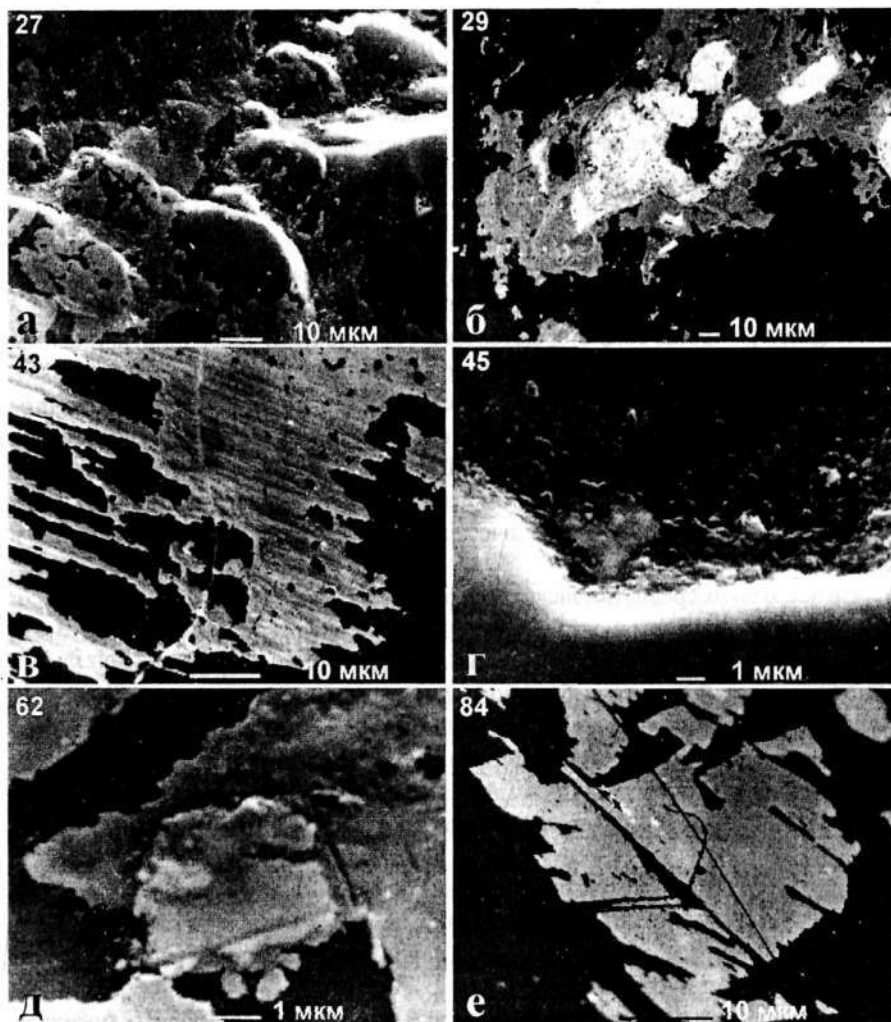


Рис.4. Фрагменты тонких металлических золото-палладиевых пленок на кривогранных алмазах месторождения Ичетью: а - вицинали роста алмаза №27, покрытые Au-Pd сплавом; б - двойные пленки на алмазе №29, нижняя - Au-Pd сплав (серое), верхняя - флоренсит (белое); в - фрагмент полустертых Au-Pd пленок на алмазе № 43; г - чешуйки Au-Pd пленки в каверне на алмазе №45; д - собранная в гармошку многослойная Au-Pd пленка на алмазе №62; е - Au-Pd пленка на алмазе №84, исцарапанная в процессе транспортировки алмаза в россыпи.

современном аллювии р.Косью (Четласский Камень) обнаружены пленки, состоящие из сплава золота и палладия с необычно высоким содержанием палладия, более 40%. На всех этих кристаллах сплав образует устойчивое соединение в виде полуторного интерметаллида (Au_2Pd_3), ранее покрывавшего весь кристалл пленкой толщиной 0.1 мкм, что подтвердили около четырех десятков микрозондовых анализов и измерений. Установлены узкие вариации содержаний компонентов в интерметаллиде: золота 52.48-60.42% и палладия 37.57-47.36%, при этом значительная доля приходится на изоморфные примеси – Ni (0.04-2.94%), Cu (сл.-3.44%), Hg (сл.-1.03%) и Fe (сл.-0.58%). Золото-палладиевая пленка в настоящее время представляет собой не сплошное покрытие, а состоящее из островков и пятен (рис.4), хорошо сохранившееся на 3-70% площади поверхности, главным образом в отрицательных формах рельефа. Большая часть пленки очень тонкая, примерно 0.1 мкм, и только в отдельных островках (на электронно-микроскопических снимках в режиме «Сомпо» они выделяются более яркими пятнами) толщина их увеличивается до 0.5-1.0 мкм. Возможно, что более яркие участки пленки являются результатом перекристаллизации и стяжения металлов в локальных местах, а также механического сдирания и смятия участков пленки в гармошки (рис.4, д).

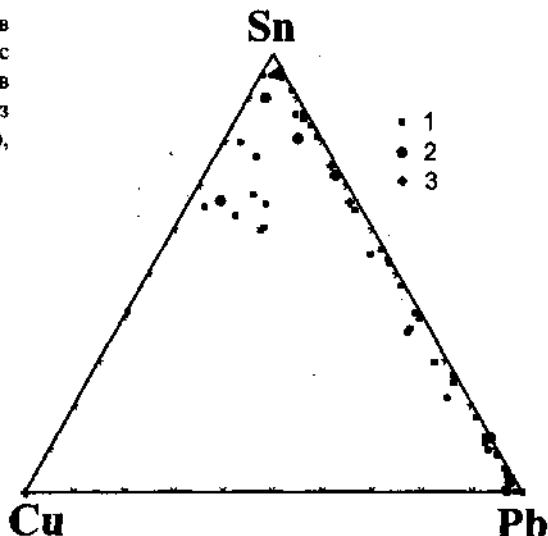
На нескольких среднетиманских и якутских кристаллах алмаза мы обнаружили такую же тонкую прерывистую пленку из золотосодержащих сплавов. Это были почти чистое золото и золото-серебряный сплав пробностью примерно 900-980‰. Один тиманский кристалл был покрыт остатками пленки интерметаллида серебристо-медистого золота с формулой Au_4Cu_3Ag , а три кристалла алмаза (два тиманских и один якутский) имели пленки купроаурида примерно одинакового состава с близкой формулой Cu_3Au_2Ag . В одной высокопробной золотой пленке оказались повышенные содержания сразу трех компонентов – меди, палладия и ртути.

Еще три кристалла алмаза были покрыты пленкой серебра. Но так как серебро наименее устойчивый благородный металл, в пленках разных кристаллов, видимо, в агрессивной среде образовались его недосыщенные соединения с серой и хлором (Ag_2S+Ag и $AgCl+Ag$).

Таким образом, нами обнаружены на алмазах пленки благородных металлов следующих семи видов: Au, Ag, Au_7Ag , Au_2Pd_3 , Au_4Cu_3Ag , $Au_3(Cu,Hg,Pd)$, Cu_3Au_2Ag .

Следующую многочисленную группу на кристаллах алмаза образуют пленки полиметаллов. Наиболее распространены (на многих кристаллах) чисто свинцовые пленки. На двух кристаллах сохранились фрагменты пленок металлического висмута, на семи – олова. Часто, особенно на алмазах с Золотокаменного участка месторождения Ичетью, попадают пленки из сплава Pb-Sn, так же широко распространены здесь пленки тройного сплава Pb-Sn-Cu, который можно представить себе как своеобразную природную бронзу. На рис.5 фигуративными точками показано разнообразие составов пленок в тройной

Рис.5. Треугольная диаграмма в координатах Pb-Sn-Cu (мас.%) с фигуративными точками составов металлических пленок на алмазах из тиманской (1), вишерской (2), архангельской (3) коллекций.



системе полиметаллов. В случаях высокого содержания в системе меди к ним добавляется еще и золото (от следов до 4.33%). Вместе с пленкой свинца на трех кристаллах обнаружены фрагменты пленки, состоящей из полупроводникового интерметаллида меди и цинка Cu_2Zn и совпадающей по составу с природной латунью [9, 17]. Список пленок полиметаллов на алмазах состоит из одиннадцати видов: Pb, Zn, Sn, Bi, Cu, Pb-Sn, Pb-Sn-Cu(Au), Cu_2Zn , Cu-Zn-Pb, Cu₃Sn, Cd-Zn(S).

В виде небольших пятен (10×20 мкм) на нескольких кристаллах обнаружены остатки пленок чистых металлов титана, тантала [1, рис.2, 6]. Титановые пленки сохранились, не успев окислиться, под флоренситовыми. В другом случае наблюдалась двойная пленка $Ti - Au_2Pd_3$. И здесь золото-палладиевая пленка способствовала сохранению металлического титана.

В среднетиманской коллекции на кристаллах алмазов широко распространены пленки на основе железа (восемь кристаллов). Обнаружены чисто железные пленки, хром-железные и никель-хром-железные [1, (рис.27)]. Среди них преобладают (найлены на четырех кристаллах) хром-железные пленки, образующие устойчивое соединение в виде интерметаллида Fe_3Cr , близкое по составу природному минералу хромферриду $Fe_3Cr_{0.4-0.5}$ [17]. И лишь в одном случае обнаружен фрагмент никель-хром-железной пленки, состав которой пересчитывается на интерметаллид Fe_3Cr_2Ni . После изучения трех других коллекций алмазов, в том числе из коренных кимберлитовых трубок, в которых перечисленные виды пленок на основе самородного железа также широко распространены, к ним добавились самородный хром (на архангельских алмазах), сплавы на основе хрома-цинка-магния, железа-олова, вольфрама-никеля (на якутских алмазах). Теперь список металлических пленок группы железа состоит

из четырнадцати видов: Fe, Ni, Cr, Ti, Ta, W, Fe, Cr, Fe, Cr₂Ni, Ni-Fe, Ti-Fe, Sn-Fe(Cu), Cr-Zn, Cr-Zn-Mg, W-Ni(Mo).

Таким образом, к настоящему времени нами изучены алмазы из пяти месторождений, на этих алмазах открыто уже более тридцати (32) видов металлических пленок, в составе которых принимают участие восемнадцать металлов.

Металлические пленки и включения на бразильских карбонадо

Для подтверждения широкого распространения металлических пленок на алмазах разных генетических типов [1, 13, 16] и сбора статистических данных по видовому составу металлических пленок на алмазах из разных регионов России и мира нами предприняты всесторонние исследования коллекции карбонадо из Бразилии [31-34] по методике и на приборной базе Института геологии Коми НЦ УрО РАН и физического факультета МГУ [1, 14, 30]. Изучались морфология, рентгенолюминесценция и катодолюминесценция образцов, состав пленок и минеральных включений в карбонадо.

В образцах карбонадо из Якутии, Центральной Африки (область Убанга) и Бразилии (штаты Байя и Мату-Гроссу), исследованных А.И. Горшковым с соавторами [6, 20 и др.] на электронном микроскопе Kaxiv с энергодисперсионной приставкой и электронной дифракцией, диагностированы включения мелких частичек (1-2 мкм) самородных металлов и целый ряд вторичных и сингенетических минеральных включений внутри раздробленных для исследования зерен карбонадо. В результате было высказано предположение о кристаллизации карбонадо (скрытокристаллической разновидности алмаза) в кимберлитовом процессе.

Бразильские карбонадо представляют собой округлые бесформенные зерна весом от 30 мг до 1.4 г со скорлуповатым, раковистым изломом, с пятнистой розовой, светло- и темно-коричневой окрасками. Изучение под электронным микроскопом первых десяти образцов бразильских карбонадо из современных аллювиальных алмазоносных россыпей штатов Байя и Минас Жерайс [30, 31, 34] показало наличие на их поверхности остатков металлических пленок двенадцати видов (Au, Au-Ag, Ag, Sn, Bi, Pb-Cr, Fe, Ni, W, Fe, Cr, Fe-Ni-Cr, Fe-Sn), линейные размеры которых составляет от нескольких до сотен микрометров при толщине от 0.1 до 2 мкм (рис.6). На одном зерне карбонадо сохранилась почти сплошная пленка гематита, толщиной несколько микрон, а на другом зерне – остатки такой пленки. Скорее всего, это свидетельство окисления сплошной железной металлической пленки. Кроме того, на поверхности этих же образцов был обнаружен целый ряд минеральных примазок и вростков близповерхностных включений четырнадцати видов: циркон, бадделейт, TiO₂ (рутил?), SiO₂ (коэсит?), кианит, амфибол, апатит, гинсдалит-флоренсит, каолинит, гематит, пирит, гипс, барит, CuSO₄·nH₂O (халькантит?). Набор первых шести из списка этих минералов может указывать на экологитовый парагенезис среды кристаллизации изученных

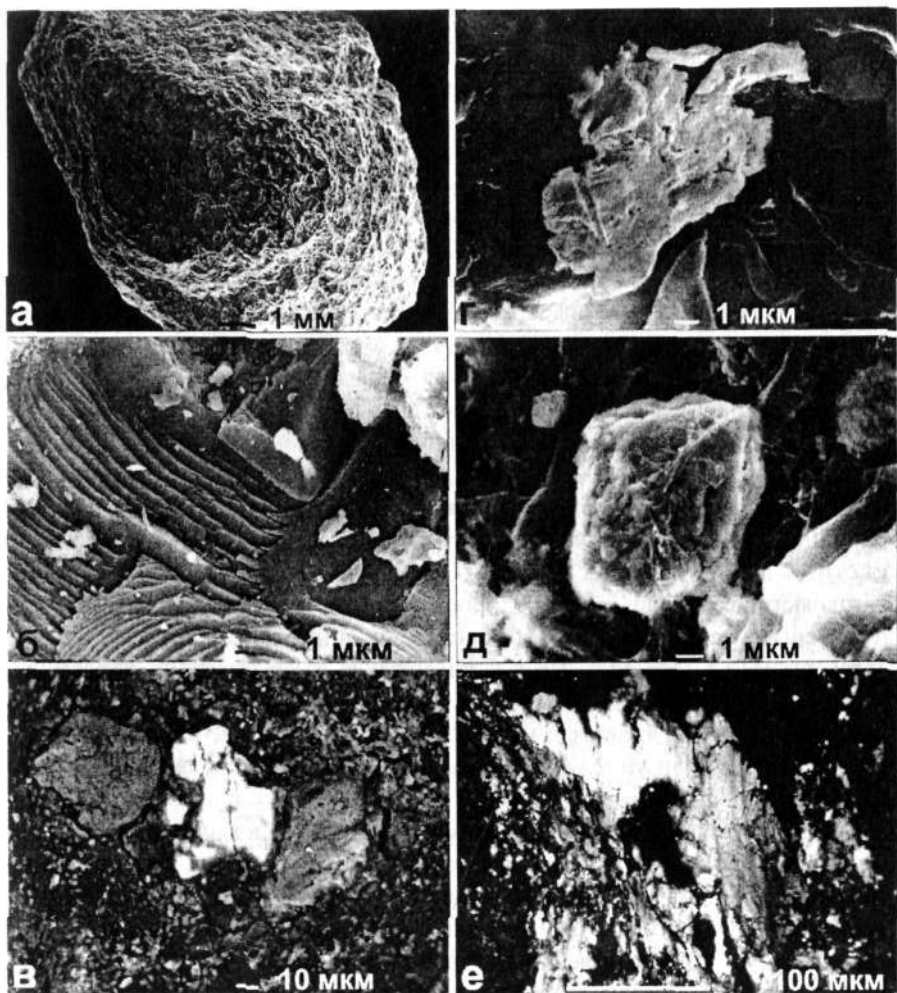


Рис.6. Карбонадо из Бразилии (штат Бая) с фрагментами металлических пленок и минеральными включениями, образец № BV5. а - общий вид, бесформенный ячеистый образец карбонадо, б - прорастание микрокристаллов алмаза (10-15 мкм), скол образца карбонадо с частичками металлического железа и никеля; в - близповерхностные включения SiO_2 - ZrSiO_4 - SiO_2 , (циркон ZrSiO_4 - белое и, возможно, два зерна бывшего козситы? - светло-серое); г - фрагмент металлической пленки Au-Ag (светлое) размером 8×15 мкм; д - фрагмент металлической пленки Vi (светлое) размером 9×7 мкм; е - фрагмент железной (Fe) металлической пленки (светлое) размером 250×120 мкм, режим Comp. Карбонадо технический (1442 мг, 14×11 мм).

бразильских карбонадо. Зерна карбонадо были нами расколоты и на свежем сколе продолжены исследования включений металлических пленок и минералов под электронным микроскопом с энергодисперсионным спектрометром Link Isis-300. Обнаружены: металлические включения – Au, Ag, Fe, Ti, Ni, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Ni-Cr, Ni(Fe,Co), Ni-Cr, Sn-Cu, W(Fe,Cr,V); оксиды – железа (гематит), титана (рутил), кремнезем (козсит?); фосфаты – стронция, гинсдаллит-флоренсит, монацит; алюмосиликаты – кианит(?), слюда; сульфиды – Ag₂S, галенит, халькопирит, пирит и (Fe,Co,Ni)S; барит, циркон, кальцит, (Na,K)Cl. Размеры плоских включений в виде пленок варьируют от долей до сотен микрометров. По преобладанию видов включений выделены два типа зерен карбонадо: гинсдаллит-алюмосиликатные и алюмосиликат-рутиловые.

Половина (пять) из изученных зерен карбонадо светятся под рентгеновскими лучами, обнаруживая на поверхности очень слабую желто-зеленую люминесценцию с широкой полосой в области 575 нм. Возможно, это свечение азотных центров S1, H3 и H4, наведенных радиоактивными минералами (монацитом, цирконом и др.) в россыпях.

Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют результаты изучения цветной катодолюминесценции (CCL) карбонадо. Цветные картины катодолюминесценции (более 100 изображений при увеличении от 20 до 500 раз) получены со свежих сколов всех исследованных нами зерен карбонадо. Установлена CCL двух типов. Первый тип свечения, который вскрывает красочную зональную картину CCL, отмечается только на одном сколе крупного зерна карбонадо. Вторым типом свечения CCL с пятнистым и не менее красочным рисунком характеризуются все остальные объекты. Интенсивность свечения каждого образца весьма различна.

В первом типе CCL свечение меняется от голубого в ядре зерна к красной зоне, затем черной несветящейся, далее к ярко-зеленой и, наконец, к желто-зеленой зоне на поверхности зерна карбонадо (рис.7, а, д). Толщина каждой цветной зоны, кроме голубой, примерно 200-300 мкм. Смена окраски каждой зоны четкая, границы резкие. На собственно электронно-микроскопическом (черно-белом) изображении этого же участка зерна никаких границ, отвечающих зонам CCL, не наблюдается. В голубой ядерной части зерна отмечается спайность по октаэдру. Эта зона представлена монокристаллическим алмазом. Остальные зоны сложены микрозернистым агрегатом алмаза.

Второй тип окраски CCL карбонадо можно сравнить с окраской шкуры леопарда – на оранжевом фоне сплошного свечения видны многочисленные черные овальные пятна с четкими границами – несветящиеся участки (рис.7, в, ж, и, л). Размеры черных пятен колеблются от 20 до 300 мкм и более. На электронно-микроскопических изображениях этих же участков при большом увеличении не видно границ несветящихся пятен. Однако все же можно различить, что центральная часть этих пятен представляет собой поры с микрокристаллами алмаза. Это могут быть субсферические области перекристаллизации. Часть

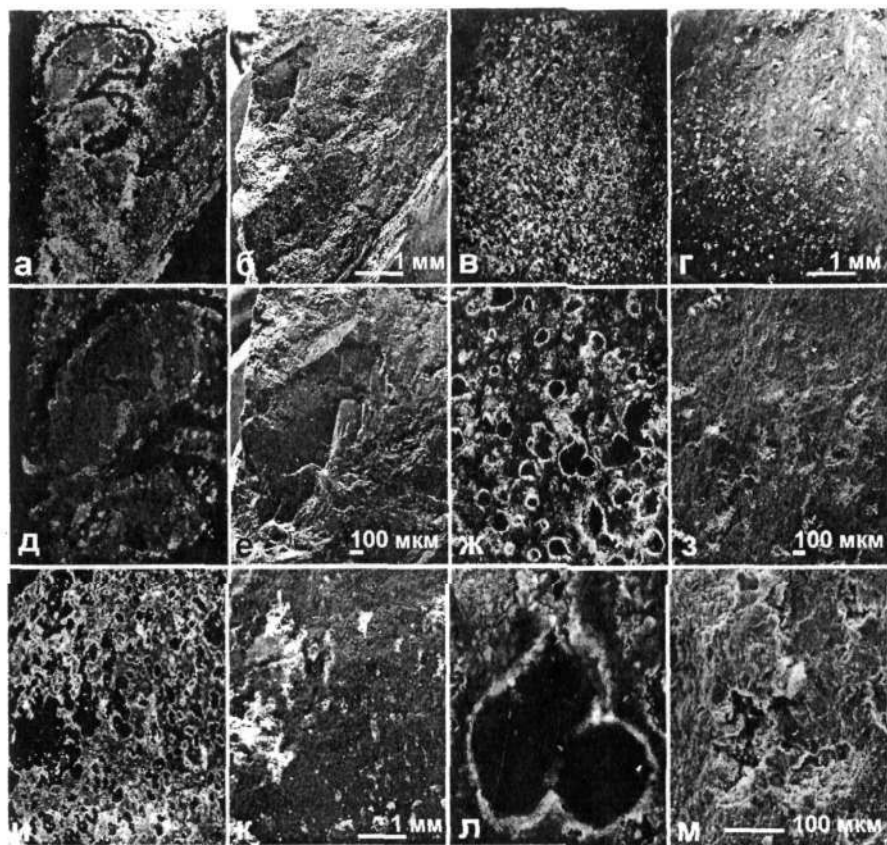


Рис.7. Катодоллюминесценция карбонадо: а, б, д, е – первый тип; в, г, ж, з, и-м – второй тип; а, в, д, ж, и, л – режим цветной катодоллюминесценции; б, г, е, з, к, м – режим электронной микроскопии тех же участков.

несветящихся областей совпадает с пятнами тонких выделений алломосиликатов и оксидов железа и титана, экранирующих ССЛ.

Для интерпретации наблюдаемого свечения ССЛ карбонадо необходимо обратиться к известным центрам люминесценции алмазов. Голубой цвет люминесценции принято связывать с азотными №3 центрами, и такой же цвет катодоллюминесценции мы наблюдали на природных алмазах [12, 13, 29]. Желтый и желто-зеленый цвет люминесценции связывают с другими азотными центрами в алмазе: S1, N3, N4, и такие же цвета катодоллюминесценции характерны природным алмазам из россыпей Среднего Тимана и Полюдова Кряжа [12, 13, 29]. Нам удалось впервые увидеть красную и оранжевую ССЛ у природных образцов. Исследователи искусственных кристаллов алмаза, напротив,

очень часто наблюдают красную CCL, связывая ее с люминесценцией никелевых центров. Оранжевый цвет CCL карбонадо может возникать при суперпозиции – одновременном присутствии желтых (азотных) и красных (никелевых) центров. Действительно, при разложении цветов CCL в графических редакторах можно наблюдать одновременное присутствие этих двух окрасок на изображении участков карбонадо. Сферические черные пятна в карбонадо, возможно, являются свидетельством перекристаллизации микрозернистого алмазного агрегата с его очищением от никеля и переходом от изоморфной формы в самородное состояние. Микрористаллы самородного никеля размером 1 мкм были обнаружены в карбонадо А.И.Горшковым и др. [6, 20]. Включения никелевых фаз несколько больших размеров (до 20 мкм) удалось диагностировать и нам – это Fe,Cr,Ni, Ni, Ni-Fe, Ni-Cr, (Fe,Co,Ni)S.

Генезис карбонадо остается спорным вопросом, хотя версия А.И.Горшкова и его коллег из ИГЕМ [6], по которой микрозернистый агрегат алмаза, карбонадо, образуется при более низких Р-Т параметрах, чем сам алмаз, но в процессе извержения кимберлитового флюидизата, остается наиболее привлекательной. В этом нас убеждает образец карбонадо с зональной катодолюминесценцией, на котором видны нарастание микрозернистого агрегата на полнокристаллический алмаз, а между ними остатки металлической пленки (рис.8). В данном случае мы наблюдали прерывистую пятнистую пленку TiO_2 – продукт преобразования (окисления) металлического титана через пористый агрегат карбонадо. Находка тонкой (0.3 мкм) пленки TiO_2 на плоскости грани октаэдра алмаза, запечатанной и поэтому сохраненной, нарастающим поверх нее микрозернистым агрегатом алмаза (карбонадо), является еще одним доказательством роста алмазов в мантии через металлические мембраны, а также доказательством образования карбонадо в кимберлитовом процессе, а не в астроблемах или каких-либо других процессах.

Эти исследования, на наш взгляд, помогут выявить геохимическую специализацию различных провинций и типоморфизм определенных видов металлических пленок на кристаллах алмазов разных типов и с разных месторождений.

Обсуждение результатов

При первом же исследовании коллекции кривогранных алмазов месторождения Ичетью нами было обнаружено, что часть из них (от 40 до 60% на разных участках) покрыта очень тонкими разнообразными по составу металлическими пленками [1, 13]. Большая часть из этих металлов и интерметаллидов встречается в природе в самородном виде в различных парагенезисах: в ультрабазитах, кимберлитах, метеоритах, гидротермальных рудах [9, 17-19, 24]. И то, что они сохранились в течение столь длительного времени в тонких пленках в отрицательных формах гранного рельефа на кристаллах алмаза, не вызывает особых вопросов. Несколько фаз встречено нами впервые, они

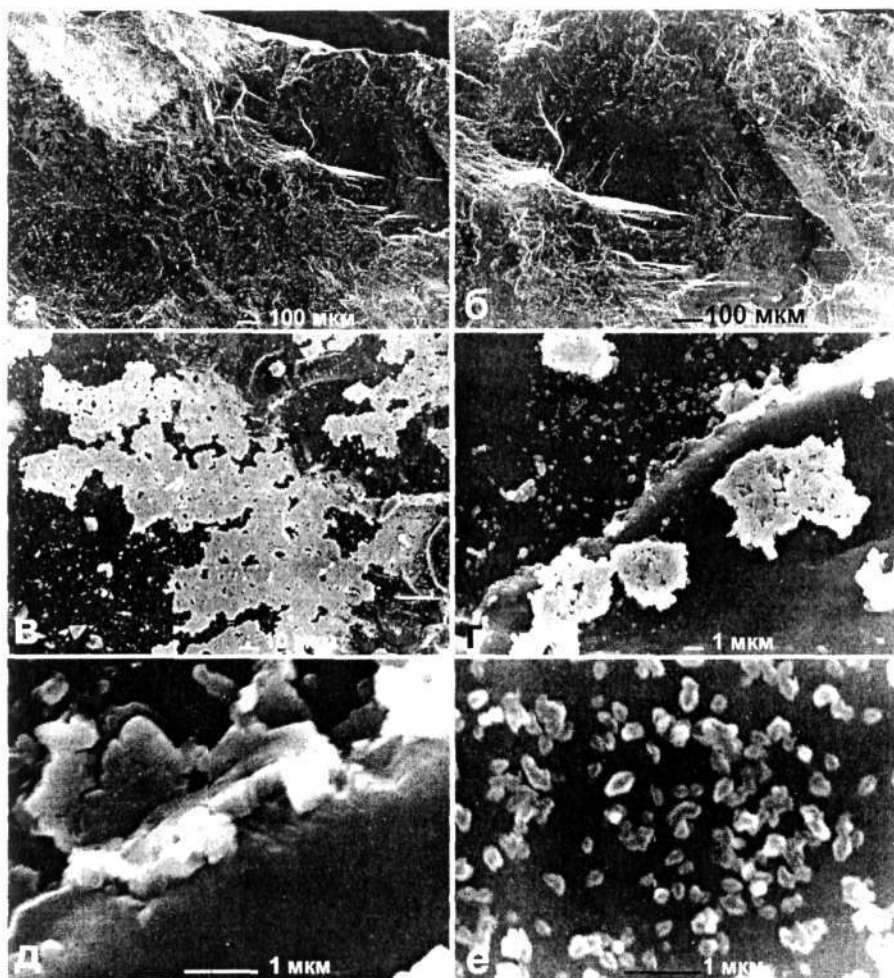


Рис.8. Электронно-микроскопическое изображение скола образца карбонадо №BV-3. Последовательное увеличение участка, где показано: а, б – положение вскрытого октаэдрического кристалла алмаза внутри карбонадо; в-е – остатки бывшей металлической титановой пленки, окисленной до TiO_2 на грани октаэдра; д – по изображению можно измерить толщину пленки (0.3 мкм), е – отдельные кристаллики TiO_2 (рутила).

являются, возможно, недостаточно изученными новыми минеральными видами (Au_2Pd_3 , Cu_3Sn , Zn-Mg , Zn-Cr-Mg).

Столь позднее открытие металлических пленок на алмазах (в самом конце XX века) можно объяснить появлением более совершенной аналитической техники, совмещением электронного микроскопа с энергодисперсионным электронным зондом (Link). Это позволяет работать с объемными кристаллами без

предварительной их специальной обработки, а не с плоскопараллельными полированными препаратами. Кроме того, кристаллы алмазов не подвергались кислотной обработке, обязательной при их сдаче на хранение в Гохран, которая неизбежно уничтожила бы большинство пленок.

Решено было продолжить поиски металлических пленок на алмазах из других месторождений. Для этого были получены в ЦНИГРИ три коллекции алмазов из кимберлитов трубки им. М.В.Ломоносова Архангельской области, месторождений Красновишерского района Пермской области и из кимберлитовой трубки им. XXIII партсъезда, Республика Саха. В ЗАО Тимангеология были получены для дополнительного изучения коллекции алмазов с двух других участков месторождения Ичетью: Золотокаменного (26 кристаллов) и Сидоровского (8 кристаллов). В результате исследований список обнаруженных металлических пленок значительно расширился. Часть металлических пленок по составу совпадала с уже найденными на среднетиманских алмазах, другие виды были обнаружены впервые. Теперь список насчитывает 32 вида (табл. I). Для сравнения в этой же таблице приведены наши и литературные данные о том, насколько широко распространены и разнообразны находки самородных элементов и интерметаллидов в ультраосновных породах мантийного происхождения.

Таблица I

Списки металлических пленок на алмазах различных месторождений и аксессуарных самородных минералах ультраосновных пород и хромовых руд

Месторождения, горные породы	Виды металлических пленок и включений	Число видов
Металлические пленки на поверхности алмазов		
Южный участок месторождения Ичетью (56 крист.)	Ag, Au, Au-Ag, AuCuAg, Cu ₂ Au ₃ Ag, AuCuHgPd, Au ₂ Pd ₃ , Cu ₂ Sn, Cu ₂ Zn ₂ , Pb, Sn, Bi, Ta, Fe, Fe-Cr, Fe ₂ Cr ₂ Ni, Ti, W-Mo	18
Золотокаменный участок мест. Ичетью (26 крист.)	Au ₂ Pd ₃ , Cu ₂ Au ₃ Ag, Cu ₂ , Zn, Cu-Zn, Zn-Cd(S), Pb, Sn, Pb-Sn, Pb-Sn-Cu(Au), Fe, Ni, Ni-Fe, Ti, Ti-Fe	15
Сидоровский участок мест. Ичетью (8 крист.)	Ag, Pb-Sn, Fe, Ti, W(Mo)	5
Кимберлитовая трубка им. М.В.Ломоносова (16 крист.)	Ag (Ag ₂ S), Cu (CuS), Cu ₂ Zn ₂ , Cu-Sn-Pb, Pb (PbS), Pb-Sn, Sn-Pb, Zn, Fe, Fe-Cr, Cr, Fe-Ni, Ni, Ni-Fe, Ti	15
Кимберлитовая трубка им. XXIII партсъезда (10 крист.)	Ag (Ag ₂ S), Cu ₂ Au ₃ Ag, Cu, Cu-Zn, Fe, Fe-Cr, Fe-Ni, Ni, Fe-Sn, Ti, Zn, Zn-Mg, Zn-Cr-Mg, W-Ni(Mo)	14
Красновишерский район Пермская обл. (14 крист.)	Cu(CuS), Cu ₂ Zn, Sn-Cu-Pb(Au), Zn, Pb(PbS), Sn, Pb-Sn, Fe, Fe-Cr	9
Включения в алмазах и карбонадо		
Включения в алмазах и карбонадо [6, 20 и др.]	Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Cr, Fe-Cr, Fe-Ni, Ti, Ta	10
Включения в бразильских карбонадо (10 зерен), наши данные [16]	Au, Au-Ag, Ag, Sn, Bi, Pb-Cr, Fe, Ni, W, Fe-Cr, Fe-Ni-Cr, Fe-Sn, Ti, Fe-Ni, Ni(Fe,Co), Ni-Cr, Sn-Cu, W(Fe,Cr,V)	18
Включения в породообразующих минералах и парадах		
Полярноуральские альпинотипные ультрабазиты [9]	Ag, AgIn ₂ , Cu-Au, Pt-Ir, Ru-Os-Ir, Os-Ir, Cu, Cu-Ag, Cu ₂ Zn, Bi, Pb, Bi-Pb, Al, Fe	14
Сибирские кимберлиты [18, 19]	Au, Cu, Zn, Sn, Pb, Al, Cu-Zn, Cu-Zn-Sn, Cu ₂ Sb, Cu ₂ Sb ₂ , SnSb, Fe, Cr, SiC	14
Камчатские концентрически-зональные ультрабазиты [24]	Ag, Au, Pt ₂ Fe, Cu ₂ Zn, Pb, Sn, Bi, Pb-Bi	8

Так, на алмазах из кимберлитовой трубки им. М.В.Ломоносова теперь насчитывается 15 видов металлических пленок. Они обнаружены на десяти кристаллах из 16 (более 60%).

На каждом из десяти (это 100%) изученных на микрозонде плоскогранных октаэдров, сростков и скелетных кристаллов октаэдрического облика из кимберлитовой трубки им. XXIII партсъезда, было обнаружено по несколько мелких фрагментов металлических пленок. Всего их оказалось четырнадцать видов.

После находок металлических пленок на алмазах из коренных кимберлитов уже нельзя утверждать, что пленки могли образовываться на алмазах после попадания их в россыпи путем восстановления металлов из соединений.

На вишерских алмазах обнаружены металлические пленки девяти видов. Они зафиксированы на восьми кристаллах из 14 (57%).

Металлические пленки на алмазах Золотокаменного участка (месторождение Ичетью), включающие 14 видов, обнаружены на 17 кристаллах из 26 (более 65%). А на Сидоровском участке установлены только пять видов пленок на пяти кристаллах из восьми (62%).

Можно предположить следующий механизм роста алмазов в мантии с участием расплавленных самородных металлов. Представим себе, что кристаллы алмаза зарождаются внутри капель расплавленного металла (рис.9). Углерод прекрасно растворяется во многих металлах и нарастает на зародыш алмаза. С внешней стороны жидкой металлической мембраны углерод может поступать как путем растворения твердого графита, так и путем поглощения из среды углеродсодержащего флюида (CO , CH_4 и др.). Следует заметить, что палладий является уникальным растворителем водорода (до 1200 объемов). Кроме того, по справочным данным, в палладии растворяется до 10% углерода. Поэтому в случае

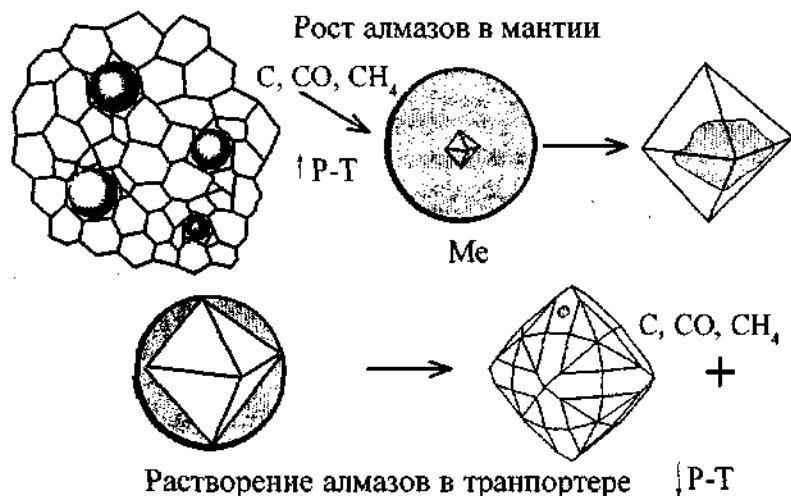


Рис. 9. Модель кристаллизации и растворения алмаза в металлической мембране.

участия в процессе синтеза алмаза золото-палладиевого сплава сразу решаются многие проблемы. Жидкий золото-палладиевый сплав будет выполнять множество функций: это и растворитель водорода и углерода, и катализатор химических реакций, и проницаемая мембрана, и электрический проводник и др.

В связи с усовершенствованием методов изучения вещества у исследователей появляются новые возможности для установления флюидного режима и состава мантийных газов, законсервированных во включениях [2]. Приведем результаты исследования составов газов во включениях в первичных породообразующих минералах (энстатите, оливине, диопсиде) из ультрабазитов Полярного Урала, считающихся мантийными протрузиями [9, 11]. Первичные анализы, полученные методом газовой хроматографии, опубликованы Н.И.Брянчиной [3], мы же приведем средние значения, взятые из этой работы. Из приведенных данных (табл.2) следует, что мантийный флюид весьма насыщен разнообразными летучими углеродистыми соединениями (CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 и др.), кислородными газами и безкислородными углеводородами, которые могли служить строительным материалом для природного синтеза алмазов. В составе газов присутствуют свободный водород, азот, вода. Концентрация газов в разных минералах, отобранных из разных частей массивов, удаленных друг от друга порой на несколько сотен километров, заметно отличается. Можно констатировать, что концентрация газов во включениях энстатита заметно выше, чем в оливине, и еще меньше их в диопсиде. Наименьшая концентрация азота зарегистрирована во включениях в зернах оливина. Возможно, это связано с тем, что азот может изоморфно входить в решетку оливина (так же как и алмаза), реагируя с ним прямо через стенки включений. Качественный состав газов свидетельствует о восстановительной среде минералообразования в мантии. В свою очередь это доказывает возможность существования самородных металлов в мантии.

Таблица 2

Содержание газов во включениях первичных породообразующих силикатов ультрабазитов Полярного Урала

Минерал	Содержание газа, мкг/г							
	H ₂	N ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
En	2.73-32.80	0.11-1.17	56.1-8192.0	9.77-39.47	54.0-1590.4	2.33-13.20	сл.-1.98	сл.-1.49
	10.80	0.73	2082.0	29.16	396.8	6.59	1.02	0.93
Ol	2.70-10.20	0.11-1.17	32.6-1143.0	6.22-23.48	29.8-126.4	0.43-5.86	сл.-1.41	сл.-1.06
	3.87	0.32	275.4	13.26	73.0	3.25	0.60	0.50
Di	2.73-12.30	4.91-9.07	17.9-388.0	8.29-14.60	25.6-45.7	0.57-2.33	сл.-0.61	сл.-0.79
	6.32	7.48	115.2	11.00	34.6	1.00	0.17	0.21

Примечания. Метод газовой хроматографии с чувствительностью 0.01 мкг/г, навеска минерала ~ 0,3 г, температура вскрытия включений 800°C, аналитик С.Н.Шанина. Минералы: En – энстатит, Ol – оливин, Di – диопсид. Над чертой приводится разброс значений, под чертой средние содержания.

Если считать, что алмаз возник в мантии в результате твердофазной реакции графит $\rightarrow$ алмаз, на границе устойчивости этой пары при определенном давлении, то следует констатировать, что это могло произойти одноактно, приблизительно одновременно с образованием самой планеты Земля. В этом случае алмаз – самый древний минерал на Земле. Весь графит, содержащийся в протопланетном веществе должен был в определенное время в результате фазовой реакции преобразоваться в алмаз. И в мантии на глубинах ниже 120-150 км не должно быть графита, а существует только алмаз.

Картина будет иной, если принять гипотезу о том, что алмаз растет через металлическую мембрану, в которой может растворяться углерод как в твердом виде, так и в виде разнообразных газов, содержащихся в мантийном флюиде. Известно, что происходит постоянная дегазация водородно-углеродного флюида из нижней мантии и ядра Земли, тогда алмаз может иметь самый разный возраст, вплоть до того, что образуется в мантии прямо сейчас. В этом случае теряет свое значение правило Клиффорда. Водородно-метановый флюид обладает способностью восстанавливать из силикатов металлы, образующие капли (железа, кальция, магния и любые другие), в которых в свою очередь растворяется углеродистый газ. Растворяясь в капле металла, углерод служит строительным материалом для роста алмаза. Содержащийся во флюиде азот имеет разную растворимость в разных металлах. Поступая в кристаллизационную среду импульсами, он создает концентрическую зональность в алмазе, наблюдаемую с помощью катодолуминесценции.

Можно рассчитать необходимое количество металла для осуществления природного синтеза кривогранных алмазов уральского типа в приближении к форме сферического кристалла для золото-палладиевой пленки [1]. Примем, что пленка состоит из сплава 60% Au и 40% Pd (теоретический состав интерметаллида Au_3Pd_2), при этом его расчетная плотность должна составить 16.38 г/см^3 . Если пленка будет покрывать всю поверхность псевдосферокристалла и ее толщина составит 0.1 мкм, то при весе кристалла алмаза в 2 карата, вес пленки будет всего 0.18 мг, а при толщине 1.0 мкм – 1.85 мг. В этом случае отношение веса алмаза к весу его пленки составит 100:0.047 (при $h=0.1 \text{ мкм}$) и 100:0.467 (при $h=1.0 \text{ мкм}$). Становится ясным, что такое соотношение весов алмаза и пленки не позволяло раньше обнаружить металлическую пленку на алмазе методами рентгенофазового анализа, чувствительность которого редко превышает 3-5%. Трудность заключается еще и в том, что межплоскостные расстояния у алмаза и большинства самородных металлов совпадают. В случае других металлов, кроме чистого золота, имеющих меньшую плотность, вес пленок и соотношение алмаз-металл будут еще меньше. Согласно справочным данным, температура плавления золото-палладиевого сплава с 40% Pd равна 1400-1450°C. Именно такой температурой оцениваются природные параметры образования алмазов. Очень интересное совпадение. При температурах несколько ниже приведенного интервала жидкая Au-Pd пленка будет кристаллизоваться и рост алмаза прекратится.

Необходимо учитывать и другие аспекты обнаруженного явления. Так, диэлектрик алмаз в пленочной металлической оболочке, возможно многослойной, по сути дела является конденсатором, накапливающим крупные заряды, а значит, в мантии будут возникать локальные электромагнитные поля, которые, возможно, будут создавать направленные потоки вещества (например, экстракцию углерода и тех же самородных металлов из окружающей среды). С другой стороны, в случае формирования на одном кристалле алмаза металлических пленок двух видов возникает гальваническая пара – источник электродвижущей силы. Фрагменты пленок разных металлов (обычно не более двух) обнаружены нами на разных участках одних и тех же кристаллов алмаза. Выявлены следующие пары: Pb – Ag; Pb – Fe, Cr; Bi – Ti; Bi – Fe; Sn – Cu, Sn; Ti – Pd, Au; Ta – Cu, Zn; Sn – Ti. Наличие разнообразных пленок на кристаллах будет создавать различные электрические поля, что в свою очередь отразится на морфологии и качестве кристаллов алмаза.

Скорее всего, рост кристаллов алмаза будет осуществляться до тех пор, пока толщина пленки не истончится до некоторого предела – предположительно до 0.1 мкм в случае с золото-палладиевым сплавом и, возможно, до 1 мкм для пленок переходных металлов группы железа и полиметаллов, а дальше сплошность пленки может нарушиться (или растворимость в ней углерода резко снизится) и рост кристалла алмаза прекратится. Теперь можно рассчитать диаметр капли сплава, которая могла бы послужить заправкой для роста, например, двухкратного кристалла алмаза. При конечной толщине пленки 0.1 мкм диаметр капли расплавленного золото-палладиевого сплава составит 0.28 мм, а при толщине 1.0 мкм соответственно – 0.58 мм. Так же можно рассчитать размеры других капель, необходимых для роста кристаллов любой величины [1]. Таким образом, для роста алмаза величиной с «Куллинан» потребуется только лишь капля золото-палладиевого сплава диаметром от 2 до 4 мм и весом не больше 0.5 грамма.

Необходимо отметить, что золото в гравелитах месторождения Ичетью, ассоциирующееся с алмазами, относится к тонкому классу преимущественной размерности 0.1 – 0.25 мм. Это укладывается в рамки приведенных выше рассуждений и расчетов, так как модальный вес алмазов месторождения Ичетью составляют 0.25 – 0.5 кар. Самый крупный алмаз, найденный здесь, весит 2.2 кар, столь же редки и находки крупных частиц золота.

В случае зарождения алмазов в мантии в относительно крупных каплях металла (диаметром более 5 мм) и при их длительной закалке в условиях ниже границы устойчивости графит – алмаз или при медленном выдвижении их в кимберлитовом процессе, они окажутся неустойчивыми. Например, при выдвижении ультрабазитовых массивов из мантии в кору, алмазы в металлической оболочке могут полностью раствориться в том же металле, превращаясь в карбиды и другие углеродистые соединения, в том числе и газы. При этом следов первичного нахождения в породе алмаза можно просто не найти.

Таким образом, оптимальный размер мантийных капель самородных металлов и их сплавов для зарождения и синтеза алмазов может находиться в пределах от 50 мкм до 3 мм. Необходимым условием сохранности алмазов

является их быстрая доставка из мантии в кору, а это возможно только в диаметрах с помощью кимберлитового или лампроитового транспорта.

Наиболее устойчивы к коррозии пленки благородных металлов. Пленки золото-палладиевого сплава одного и того же состава обнаружены на тринадцати среднетиманских алмазах (на одиннадцати тетрагексаэдрах и одном комбинационном) в двух участках месторождения Ичетью (Южном и Золотокаменном на Вольско-Вымской гряде). Один тетрагексаэдронд (рис.1) с такой же пленкой найден в современном аллювии р.Косью (Четласский Камень). Места находок алмазов находятся друг от друга на расстоянии 60-70 км. Золото-палладиевый сплав (интерметаллид Au_2Pd , с устойчивым соотношением золота и палладия, равным 2:3) в виде фрагментов пленки толщиной 0.1 мкм (рис.1) покрывает от 3 до 70% поверхности кристаллов. На двух кристаллах найдены только несколько чешуек – остатков Au-Pd пленок. При этом размер и соответственно вес самих кристаллов заметно отличаются, так вес изменяется от 3 до 178 мг. На комбинационном кристалле фрагменты пленки обнаружены даже на гранях плоскогогранного октаэдра (111). При этом никаких следов палладия в золоте из самих алмазоносных россыпей обнаружено не было. Свидетельством более раннего возникновения металлических пленок на алмазах, чем это могло бы произойти в гипергенных или гидротермальных условиях в россыпях, являются царапины, собрание пленок в виде гармошек и другие следы соскабливания пленок (рис.4) при транспортировке алмазов.

Исследователи, занимающиеся технологией синтеза искусственных кристаллов алмазов, уже давно предполагали, что в природе может осуществляться тот же способ синтеза из раствора в расплаве через металлические пленочные мембраны, однако фактов, подтверждающих это предположение, до сих пор не было. Так, экспериментаторы, еще не зная о существовании пленок на природных алмазах, опираясь на факты обнаружения мелких включений металлов переходной группы (Fe, Ni, Cr) в природных алмазах и карбонадо, предположили, что именно эти самородные металлы в виде пленочных мембран могли участвовать в природном синтезе алмаза [7, 27].

Экспериментально было также доказано, что при вторичном прогреве и закалке кристаллов алмаза при температурах ниже границы устойчивости алмаз-графит металлические пленки реагируют с веществом алмаза, растворяя его, т.е. происходит обратная реакция. При этом на поверхности алмаза образуются каверны, оспины, ямки травления [27]. Подобная гранная скульптура обнаружена на алмазах с остатками металлических пленок разнообразного состава (рис.1) и в нашей коллекции. Металлические включения в объеме алмазов при прогреве диффундируют на поверхность и образуют характерную систему черепитчатых трещинок. Мгновенное повышение температуры и снижение давления при стрессовых процессах, возможные при быстром подъеме и образовании кимберлитовых и лампроитовых диатрем, могли привести к растрескиванию и разрушению кристаллов многих алмазов. Очевидно, что причиной тому могли

стать металлическими включениями в алмазах, которые имеют более высокие коэффициенты температурного расширения, чем сам алмаз. При дополнительном прогреве такие кристаллы алмазов разлетаются на осколки. Осколки алмазов месторождения Ичетью, и главным образом из современного аллювия Четласского Камня (Средний Тиман), содержат на поверхностях скола фрагменты пленок и включений самородных металлов Pb, Sn, Bi, Cu, Sn, Cu, Zn.

По-видимому, список металлических пленок на алмазах не ограничится приведенным в данной работе, а будет расширяться в ходе дальнейших исследований. Уже сейчас известно, что в месторождениях алмазов Красновишерского района Пермской области, в последнее время относимых к коренным месторождениям [14, 26], очень часто находят чешуйки, кристаллы и сферулы самородных металлов и их сплавов: золота, ртути, амальгамы Au-Hg, ванадия, изоферроплатины, осмия, железа, фазы Ni₃Cr и другие.

Прямым доказательством плодотворности гипотезы роста алмазов в природе через металлические мембраны являются включения этих металлов в самом алмазе.

Одно из первых сообщений о находке крупных включений самородного железа (до 300 мкм) в алмазах Якутии принадлежит академику Н.В.Соболеву [23]. В дальнейшем многие исследователи подтвердили такие находки [5, 20]. В кристаллах алмаза и карбонадо были обнаружены мелкие (~ 1 мкм) включения переходных металлов группы железа и благородных металлов (табл.1) [20]. В это же время включения самородных полиметаллов обнаружили в алмазах китайские ученые.

Г.П.Буланова и З.В.Спешус [4] предположили, что алмазы растут в мантии через сульфидные мембраны, так как именно сульфиды переходных металлов – наиболее распространенные включения в алмазах. Остатки сульфидных пленок в виде примазок они и многие другие находили на поверхности алмазов. В сульфидах углерод растворяется значительно лучше на порядок больше, чем в силикатах.

Но именно в металлах растворимость углерода на несколько порядков выше, чем в силикатах и даже сульфидах. По нашему мнению, вполне вероятно, что некоторые другие металлы: алюминий, магний, кальций, индий, кадмий, натрий, калий, редкоземельные и редкометалльные, находятся в мантии в самородном виде, образуя пленки на алмазах и других минералах, а при внедрении в близповерхностные слои земной коры они окисляются и преобразуются в оксиды, силикаты, фосфаты, сульфиды и другие соединения.

Э.А.Трофимова с соавторами [25] обнаружила на алмазах тонкие (до 100нм) прочные силикатно-оксидные талькоподобные пленки, которые трудно поддавались очистке и мешали флотации алмазов при их добыче. Возможно, это следы преобразования магниевых металлических пленок уже в кимберлитовом процессе. Важно, что авторы разработали электрохимический способ водоподготовки, который способствовал очистке алмазов от силикатных пленок, и тем самым повысил извлекаемость кристаллов.

Ряд морфологических признаков алмазов: преобладание кубоидов, гранные скульптуры и включения характерных минералов-индикаторов, указывает на рост алмазов месторождения Ичетью на границе равновесия алмаз-графит в эклогитовом первичном парагенезисе [21, 22] и на то, что их транспортером в земную кору, возможно, были лампроитоподобные породы. До недавнего времени ни у кого не возникало сомнений относительно того, что месторождение Ичетью является древней среднедевонской россыпью. В настоящее время появились новые факты о строении и составе среднетиманских алмазоносных гравелитов. В гравелитах обнаружены мелкие октаэдрические кристаллы алмаза, размером 0,3 мм, свидетельствующие о плохой сортировке материала. Эти данные, а также недавние открытия в Канаде нетрадиционных форм алмазоносных кимберлитов в виде крупных (до 3 км в диаметре) блюдцеобразных маломощных (2-3 м) даек – локколитов, например крупное месторождение такого типа Спер Лейк [32], свидетельствуют о том, что месторождение Ичетью может оказаться не россыпью, а перспективным коренным объектом.

Выводы и генетические следствия

Обнаружение пленок самородных металлов на природных алмазах (в ранге открытия) позволяет вывести несколько очень важных генетических выводов и следствий:

1. Наличие металлических пленок (более тридцати видов) на природных алмазах, совпадающих по морфологии и в некоторых случаях близких по составу с металлическими пленками на искусственных кристаллах алмаза Fe-Ni-Mn, Cu, Zn (рис. 10), раскрывает механизм природного алмазообразования – рост из раствора в расплаве металлов: $\text{C, CH}_4, \text{CO, CO}_2 \rightarrow \text{Me} \rightarrow \text{алмаз}$.

2. Сохранение металлических пленок на поверхности алмазов в отрицательных формах рельефа (в кавернах и др.) свидетельствует о том, что при изменении равновесных Р-Т условий растворение алмазов также происходит через металлические мембраны: $\text{алмаз} \rightarrow \text{Me} \rightarrow \text{углерод (C, CH}_4, \text{CO, CO}_2)$.

3. Самородные металлы, их сплавы и интерметаллиды – это новый класс истинных сингенетичных минералов-спутников алмаза.

4. Толщина пленок металлов от нескольких долей до первых микронов достаточна для осуществления природного синтеза углерод – алмаз.

5. Синтез алмазов в природных условиях осуществляется в восстановительной среде.

6. Фрагментарность покрытия и следы превращений металлических пленок в другие минеральные формы свидетельствуют об агрессивности среды (Cl, S, H₂O, P, CO и др.) во время транспортировки алмазов от мест их образования в мантии до земной поверхности, поэтому часть пленок, особенно на гладкогранных кристаллах, могла быть уничтожена.

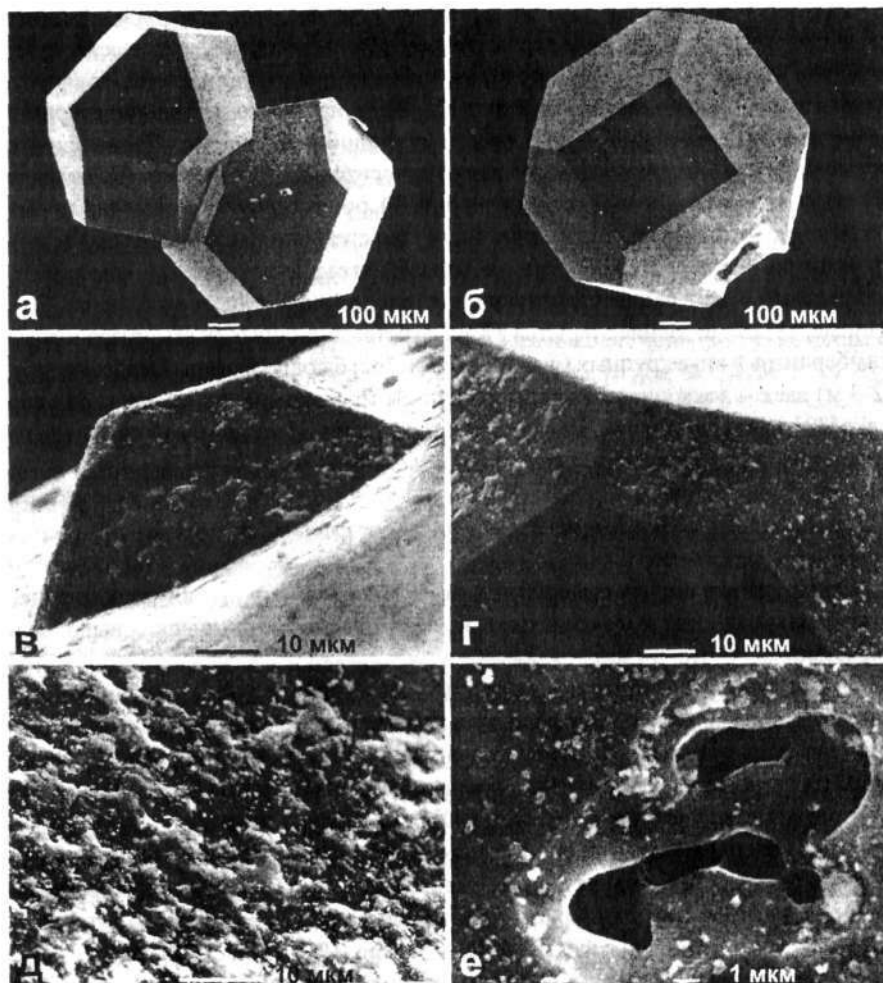


Рис. 10. Синтетические кубооктаэдры алмаза с латунными (Cu_2Zn) пленками: а - общий вид, сросток двух кубооктаэдров алмаза по шпинелевому закону; б - искусственный кубооктаэдр алмаза (размером 1.0x1.0 мм) с отпечатком на грани октаэдра, на котором видны поверхности совместного роста с другим алмазом; в - двойник алмаза по шпинелевому закону [111] с металлическими латунными пленками на гранях; г, д - поверхность искусственного кристалла алмаза, покрытая пленками латуни толщиной ~1.0 мкм, состав которой соответствует составу шихты, из которой рос алмаз; е - устье трубчатого газового включения (канальца), выходящего на поверхность кристалла алмаза, через такие канальца обычно диффундируют металлические включения из внутренних частей кристаллов на поверхность.

7. Кривогранные кристаллы алмаза уральско-бразильского типа (тетрагексаэдроиды и октаэдроиды) являются формами роста, а не только растворения, так как содержат остатки пленок на гладких поверхностях.

8. От размера первоначальных капель металла в мантии будет зависеть размер кристаллов алмаза. Для роста самого крупного из известных на Земле кристалла алмаза «Куллимана» потребовалась бы капля металла диаметром всего 2-4 мм.

9. От распределения капель самородных металлов определенных размеров в конкретном месте мантии будет зависеть распределение размерности кристаллов алмаза в диатремах (кимберлитовых, лампроитовых трубках), интродуцировавшихся из этого участка мантии, а также в россыпях вблизи коренных источников.

10. Габитусные формы алмазов и распределение габитусных форм в конкретном месторождении будут зависеть от вида металлических пленок, из которых рос алмаз. Мембраны химически неустойчивых металлов (щелочных, щелочно-земельных), быстро окисляющихся и переходящих в другие минеральные формы, в процессе транспортировки исчезнут и будут способствовать сохранению высокотемпературной октаэдрической габитусной формы алмазов. При снижении Р-Т параметров среды более устойчивые к окислению металлы в виде жидких пленок будут взаимодействовать с алмазом, растворяя его в кимберлитовом (лампроитовом) транспортёре. При этом частичное растворение алмазов приведет к накоплению кривогранных форм – кубоидов (гексаэдроидов), комбинационных кристаллов и октаэдроидов.

11. Алмазоносность кимберлитовых или лампроитовых диатрем будет зависеть не только от первоначального содержания алмазов, но и от скорости внедрения транспортирующего флюида. При быстром внедрении флюида алмазы будут сохраняться, а при медленном подъеме мантийного флюида большая часть алмазов растворится через те же металлические мембраны.

12. Нахождение в природе разнообразных включений самородных металлов в породах мантийного происхождения (ультрабазитах, кимберлитах, лампроитах и др.) свидетельствует о значительной роли, которую они играют в процессах мантийного минералообразования.

13. Открытие металлических пленок на природных алмазах, сходных с пленками на искусственных кристаллах, доказывает единый механизм природного и техногенного роста и растворения алмазов, а значит, природные составы металлических мембран могут быть использованы для создания новых составов шихты для синтеза искусственных алмазов, в том числе крупных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алмазы Среднего Тимана / А.Б.Макеев, В.А.Дудар, В.П.Лютоев и др. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 80 с.

2. Архангельская алмазоносная провинция (геология, петрография, геохимия и минералогия) / Под ред. О.А.Богатикова. М.: Изд-во МГУ, 1999. 524 с.

3. Брянчанинова Н.И. Газовые включения в породообразующих силикатах ультрабазитов Полярного Урала как характеристика флюидного режима мантии / / Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Матер. Всерос. совещ. Сыктывкар, 2001. С.88-90.

4. Буланова Г.П., Специус З.В. Роль переходных металлов в генезисе природных алмазов // Самородное металлообразование в магматическом процессе. Якутск: Изд-во ЯНЦ СО АН СССР, 1991. С.61-67.

5. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфунин А.С., Михайличенко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 240 с.

6. Карбонадо из округа Леншойш, штат Бая (Бразилия): минеральные включения физические свойства, геохимические особенности и условия образования / А.И.Горшков., Л.В.Бершов, С.Ф.Винокуров и др. // Геология рудных месторождений, 1997. № 1. С.269-277.

7. К образованию алмазов в природных и экспериментальных системах / М.И. Самойлович, И.Л.Комов, Ф.Ш.Кутыев и др. // Минералы углерода в эндогенных процессах. Тез. Всес. конф. «Самородное элементообразование в эндогенных процессах». Ч. III. Якутск. Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1985. С.62-65.

8. Макеев А.Б. Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите. Л.: Наука, 1985. 126 с.

9. Макеев А.Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов. СПб: Наука, 1992. 197 с.

10. Макеев А.Б. Интервью с алмазом – новая гипотеза образования природных алмазов // Вестник Института геологии, 2000. №4. С.25-30.

11. Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб: Наука, 1999. 257 с.

12. Макеев А.Б., Макеев Б.А. Новые данные об алмазах и минералах спутниках Тимана. Сыктывкар, 2000. 32 с. (Научные доклады / Коми научный центр УрО Российской академии наук; Вып.424).

13. Макеев А.Б., Обыден С.К., Сапарин Г.В. Католюминесценция алмазов месторождения Ичетью // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2000. №1. С.9-11.

14. Макеев А.Б., Осовецкий Б.М., Черепанов Е.Н., Наумов В.А. Кристалломорфология и состав минералов-спутников месторождений алмаза Рассольнинское и Волынка (Полудов Кряж, Пермская область) // Геология рудных месторождений, 1999., Т.41. № 6. С.527-546.

15. Макеев А.Б., Филиппов В.Н. Металлические пленки на природных алмазах (месторождение Ичетью, Средний Тиман) // Докл. АН, 1999. Т.368. № 6. С.808-812.

16. Минералогическая характеристика бразильских карбонадо из штатов Бая и Минас Жерайс / А.Б.Макеев, В.Н.Филиппов, С.К.Обыден и др. // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона. Матер. Всерос. совещ. Сыктывкар, 2001. С.162-165.

17. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 286 с.
18. Олейников О.Б. Самородное минералообразование в кимберлитовом процессе // Петролого-геохимические черты глубинной эволюции вещества кимберлитовой и базитовой магматических систем. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1985. С.51-86.
19. Олейников О.Б. Самородные металлы в породах кимберлитовых тел Якутии и их генезис // Самородное металлообразование в магматическом процессе. Якутск: Изд-во ЯНЦ СО АН СССР, 1991. С.84-102.
20. Первые находки самородных металлов Cr, Ni и α -Fe в карбонадо из алмазных масторождений Якутии / А.И.Горшков, С.В.Титков, А.В.Сивцов и др. // Геохимия, 1995. №4. С.588-591.
21. Похиленко Н.П., Соболев В.Н., Ефимова Э.С. Ксенолит катаклазированного алмазоносного дистенового эклогита из трубки «Удачная», Якутия // ДАН СССР, 1982. Т.266. №1. С.212-216.
22. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974. 263 с.
23. Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Пospelова Л.Н. Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис // Геология и геофизика, 1981. №12. С.25-29.
24. Структура, состав и минералогия дунитов Гальмознанского платиноносного массива (Корякское нагорье) / А.Б.Макеев, В.С.Полянин, Т.А.Полянина и др. // Золото, платина и алмазы Республики Коми: Матер. Всерос. конф. Сыктывкар, 1998. С.111-112.
25. Трофимова Э.А., Диков Ю.П., Богачев В.И., Двойченкова Г.П. Электрохимическая технология водоподготовки в процессах обогащения алмазосодержащих кимберлитов // Развитие новых научных направлений и технологий освоения недр земли. М., 2000. С.116-127.
26. Чайковский И.И. Самородные минералы алмазоносных туфов Полюдово-Колчимского поднятия и их генетическое значение // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: новые результаты и новые перспективы: Матер. XIII геол. съезда Республики Коми. Т.IV. Сыктывкар, 1999. С.129-132.
27. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. 197 с. (Тр./ НИЦ ОИГТМ. Вып. 836).
28. Makeyev A.B. Metal membranes on natural diamonds // 31th IGC: Abstracts. 2000 on CD-ROM. Rio de Janeiro, Brazil.
29. Makeyev A.B., Isaenko S.I., Obyden S.K., Saparin G.V. Color catodoluminescence of curved-face diamonds // SCANNING. 2000. V.22. №2. P.105-106.
30. Misi A. & Silva M. da G. da. Chapada Diamantina Oriental-Bahia. Geologia e Depositos Minerals. Sec. Ind. Com. e Mineracao. Superintendencia de Geologia e Recursos Minerals. Salvador, 1996. 194 p. (port.).

31. Montes M.L. Os conglomerados diamantíferos da Chapada Diamantina, Bahia, Brasil. – Brasília. Dissertação de Mestrado (Kandid. Dissert.). Universidade de Brasília. 1977. (port.).

32. Pokhilenko N.P., McDonald J.A., Melnyk W. et al. Kimberlites of Camsell Lake field and some features of construction and composition of lithosphere roots of south-eastern part of Slave craton, Canada // Extended Abstract Volume 7th Intern. Kimberlite Conf. Cape Town, 1998. P. 699-701.

33. Renger F.E., Almeida-Abreu P.A. The Southern Espinhaço mountain range: its geodynamic evolution and diamond mineralization, Minas Gerais, Eastern Brazil // Field trip guide. Post-congress field trip - Aft 19. 31st IGC. Rio de Janeiro. 2000. 36 p.

34. Sampaio D.R., Costa E.D.A. da & Araujo Neto M.C. Diamantes e carbonados do alto Rio Paraguacu: geologia e potencialidade econômica. CBPM - Companhia Baiana de Pesquisa Mineral. (Serie de Arquivos 8). Salvador, 1994. 23 p. (port.).

ВЫСОКОМАРГАНЦЕВЫЕ АКСИНИТЫ: ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ИЗОМОРФИЗМ, НОМЕНКЛАТУРА

В.И. Силаев, Л.А. Янузова

Вопреки широко распространенному мнению проблема номенклатуры высокомарганцевых аксинитов не только не исчерпала себя, но, напротив, только начала осознаваться как актуальная и вполне научная [14, 20]. В условиях, когда один и тот же минерал может быть определен как манганаксинит, севергенит, мангансевергенит или тинценит, рано говорить об исчерпании этой проблемы. Ярким примером, подтверждающим факт неопределенности и даже запутанности вопроса номенклатуры аксинитов, могут служить некоторые новейшие варианты классификации природных силикатов, явно претендующие на фундаментальность [4, 5].

Как известно, в настоящее время группа аксинита включает в себя несколько боросиликатов, состав которых может быть охарактеризован следующей общепринятой формулой: $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})_2[\text{BSi}_4\text{O}_{15}]_n\text{OH}$. Все эти минералы кристаллизуются в триклинной сингонии, пинакондальном виде симметрии $P\bar{1}$, лишь изредка образуя ограненные кристаллы. Габитус последних определяется в основном комбинированием граней нескольких простых форм: $\{101\}$, $\{0\bar{1}0\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{1\bar{1}2\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{0\bar{1}2\}$, $\{001\}$.

Согласно современной версии [3, 36], структуру аксинитов определяют шестерные кольца $[\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30}]$, состоящие из восьми кремне- и двух борокислородных тетраэдров и соединяющиеся с двумя цепочками (колонками) реберно связанных между собой по четыре Al- и по два (Fe, Mn, Mg)-октаэдров. В итоге образуются три неэквивалентные октаэдрические позиции для крупных двухвалентных катионов и две для более мелких Al^{3+} и Fe^{3+} , а также пять тетраэдрических позиций для Si (1-4) и B.

В настоящее время в группу аксинита принято включать четыре минеральных вида, различающихся лишь составом октаэдрических катионов- Fe, Mn и Mg. При этом в отношении схем и пределов изоморфизма, номенклатуры разновидностей и даже способа написания формул аксинитов полной определенности все еще не достигнуто [4, 7, 11, 12, 14, 26]. Основная причина разногласий состоит в сохраняющейся нечеткости представлений о кристаллохимии высокомарганцевых видов аксинита.

Известно, что аксинит был открыт в конце XVIII в. во Франции как боросиликат железа. После обнаружения в нем марганца долгое время считалось, что содержание MnO в манганаксините не превышает 12,5-13 % и зависит только от степени замещения $Mn \rightarrow Fe$ [35, 30]. Открытый на марганцевом месторождении Тинценс в Швейцарии бледно-зеленый минерал с содержанием MnO 22,38 % [32] мог бы, разумеется, поколебать эти представления, но из-за несовершенства химического анализа «тинценит Джакоба» длительное время принимался за моноклинный алюмосиликат с формулой $2CaO \cdot Mn_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$.

В 1948 г. в СССР на Тунгатаровском марганцевом месторождении (Южный Урал) был обнаружен необычный ярко-желтый боросиликат с содержанием MnO 14,79 %. После тщательных исследований, проведенных Г.П.Барсановым, найденный минерал был отнесен к группе аксинита в качестве нового минерального вида севергинита [1]. Однако при этом новому минералу была ошибочно приписана формула уже известного к тому времени предельного манганаксинита: $Ca_2(Mn_{0,95-1}Fe_{0,05})Al_2[BSi_4O_{15}]OH$. Очевидность такого заблуждения обнаруживается, если обратить внимание на тот факт, что содержание MnO в севергините Барсанова достигало почти 15 %, сочетаясь с существенно пониженным количеством CaO. Как показали последующие события, неверная интерпретация кристаллохимии севергинита стоила российской минералогии приоритета в открытии нового минерала.

Через год после публикации Г.П.Барсанова «тинценит Джакоба» подвергся новому более тщательному исследованию и был, наконец, идентифицирован как боросиликат из группы аксинита с очень высоким содержанием MnO в 21,19 % [33]. При этом американские минералоги в отличие от Г.П.Барсанова правильно поняли природу пересыщения тинценита марганцем, приписав ему формулу $(Ca, Mn, Fe)_2Al_2[BSi_4O_{15}]OH$ из соображений реализации в нем изоморфизма не только по гольдшмидтовской схеме $Mn \rightarrow Fe$, но и по схеме $Mn \rightarrow Ca$.

Проблема идентичности севергинита и тинценита, объективно возникшая после работы К.Милтона с соавторами, была осознана не сразу, что привело к тиражированию некоторых ошибок. Так, севергинит Барсанова был вновь отождествлен с предельным манганаксинитом, а тинценит Милтона – с якобы не содержащим бор тинценитом Джакоба [10]. Вследствие этого двойного заблуждения Н.С.Куршакова предложила для аксинитов с содержанием более

13 % явно излишнее название «мангансевргинит», использующееся тем не менее в некоторых современных справочниках [28]. Кроме того, нерешенность вопроса о пределах изоморфизма в гипермарганцевых аксинитах привела к приписыванию тинцениту в некоторых работах формулы $\text{CaMn}_2\text{Al}_2[\text{BSi}_4\text{O}_{11}]\text{OH}$ [34], которая, как теперь очевидно, не может соответствовать реальному составу этого минерала.

В последние годы интерес к аксинитам опять начинает возрождаться [19, 21, 29, 36]. Это связано прежде всего с тем, что минералы аксинитовой группы представляют собой яркий пример полигенных минеральных серий, отражающих в своем составе и строении не только многообразие условий и механизмов кристаллизации, но и важные особенности геохимической дифференциации. В частности, в силу кристаллохимического сочетания Ca, Mn и Fe аксиниты могут рассматриваться как минералы-индикаторы процессов геохимической перегруппировки марганца в земной коре, ведущих, в конечном итоге, к образованию марганцевых рудных месторождений.

Материал и результаты исследований химического состава

Одной из провинций, уникальных по разнообразию генетических типов аксинитовой минерализации, является Уральско-Пайхойский регион [21]. Наиболее часто аксинитовая минерализация встречается здесь в андезитобазальтах и туфоалевролитах рифейского и палеозойского возраста, тяготея к прижерловым вулканическим фациям. Вмещающие минерализацию лавобрекчии и грубообломочные туфы несут следы гидротермально-метасоматической переработки, что отражает наложенный характер аксинитовой минерализации. Несколько реже аксиниты обнаруживаются в цоизит-эпидотовых скарноидах и околорудных пропилитах, развивающихся по вулканогенным субстратам. В последние годы развитие аксинитовой минерализации было установлено в хрусталеносных месторождениях [24] и в марганцевоносных латеритах. В корах выветривания аксинит локализуется в нижней части зоны вторичного силикатно-карбонатно-марганцевого обогащения [22].

Таким образом, в рамках Уральско-Пайхойского региона отчетливо фиксируется широкий полигенный ряд локалитетов аксинита, включающий продукты аутометасоматического изменения вулканитов, скарноиды и околорудные метасоматиты, амагматическую эпитермальную минерализацию, инфильтрационные образования, связанные с корами выветривания.

В основу нашей работы положены 125 заимствованных из литературы [1, 6, 9, 17-19, 33, 34] и 47 оригинальных химических и рентгеноспектральных анализов состава аксинита. В это число вошли 46 анализов манганаксинита и тинценита из марганцевых рудных и камнесамоцветных месторождений, в том числе и из марганцевоносных латеритов Полярного Урала. Используемые данные сгруппированы, статистически обработаны и пересчитаны на общепринятую в настоящее время формулу аксинита (табл. 1, 2; рис.1).

Таблица 1

Химический состав основных разновидностей аксинита, мас. %

Компонент	Ферроаксинит			Манганаксинит			Тинценит		
	Пределы колебаний	$\bar{X}$	S $\bar{X}$	Пределы колебаний	$\bar{X}$	S $\bar{X}$	Пределы колебаний	$\bar{X}$	S $\bar{X}$
SiO ₂	40-45.8	42.54	0.78	41.28-47.73	42.4	1.31	40.72-42.84	41.76	0.63
TiO ₂	0-0.3	0.05	0.07	0-0.45	0.03	0.1	0-0.68	0.12	0.23
B ₂ O ₃	3.85-9.09	6.06	0.84	4.2-7.06	5.59	0.79	4.13-8.66	5.97	1.01
Al ₂ O ₃	16.33-18.82	17.57	0.5	14.83-17.99	16.82	0.86	16.23-17.95	17	0.41
Fe ₂ O ₃	0-9.03	1.06	1.89	0-5.2	1.79	1.31	0-2.82	0.46	0.88
FeO	0-9.09	6.71	2.41	0-7.18	2.78	2.08	0-1.2	0.44	0.43
MnO	0.4-4.87	2.43	1.14	6.16-12.86	9.01	2.38	12.94-21.19	16.36	2.33
MgO	0.44-2.6	1.53	0.55	0-2.03	0.7	0.61	0.09-0.66	0.25	0.14
CaO	16.96-21.66	19.91	0.78	16.96-21.14	19.59	0.95	12.34-18.35	15.81	1.76
Na ₂ O	3.78	0.15	0.53	0-0.24	0.04	0.08	0-0.4	0.03	0.07
K ₂ O	0-0.34	0.04	0.07	0-0.25	0.04	0.09	0-1	0.19	0.33
H ₂ O	0.64-2.36	1.61	0.4	0.26-2.15	1.51	0.42	0.69-2.24	1.49	0.32
Mn/Fe	0.07-0.38	0.14	0.07	0.86-20	4.83	5.82	11.51-206.86	47.38	21.82
Mn/Ca	0.01-0.38	0.14	0.07	0.34-0.69	0.5	0.13	0.77-1.84	1.14	0.28

На развертке тетраэдрической диаграммы точки состава аксинитов сгущаются в три обособленных поля, последовательно сменяющие друг друга в направлении роста марганцовистости минералов. Поле А соответствует составу преимущественно железистого аксинита. Смещение этого поля на проекции грани Ca-Fe-Mn в сторону кальциевой вершины обусловлено повышенной магниальностью ферроаксинита. Поле В образуют точки манганаксинита, в составе которого Mn преобладает над Fe. Смещение этого поля на проекции грани Ca-Fe-Mn в сторону от кальциевой вершины обусловлено уменьшением магниальности этого минерала, пропорциональным росту в его составе содержания Mn. Последнее выражается весьма сильным коэффициентом обратной корреляции между Mg и Mn (-0.77). Наконец, третье, также строго обособленное поле точек С отвечает тинцениту-севергиниту, состав которого отличается аномально высоким содержанием Mn, заметным дефицитом Ca и исчезающе малыми железистостью и магниальностью.

Показанные на рассматриваемой диаграмме точки теоретических составов ферро-, магнизо- и манганаксинитов хорошо вписываются в общую

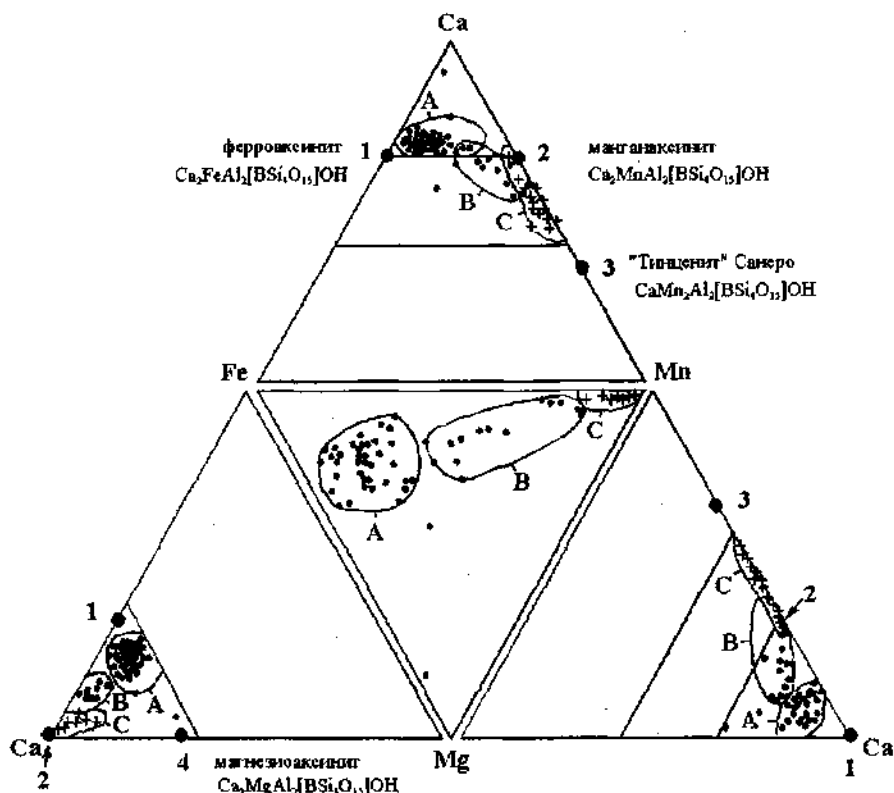


Рис. 1. Поля составов минералов группы аксинита.

эмпирическую картину химического состава этой группы минералов. Точка, отвечающая формуле тинценита $\text{CaMn}_2\text{Al}_2[\text{BSi}_4\text{O}_{15}]\text{OH}$ (по Санеро и Готтарди), напротив, выходит за рамки реально существующих составов аксинита.

Изоморфизм и особенности кристаллохимии

Из результатов пересчетов (табл.2) следует, что в группе аксинита контрастно обособляются две основные изоморфные серии, отражающие существенно разные схемы изоморфизма катионов (рис.2).

Первая из этих серий представлена рядом ферро-манганаксинитов, характеризующихся практически непрерывными и неограниченными взаимными замещениями октаэдрических катионов Mn и Fe. Начальным и конечным членами рассматриваемого ряда являются соответственно безмарганцевый ферроаксинит и предельный манганаксинит состава $\text{Ca}_2(\text{Mn}_{0.95-1}\text{Fe}_{0-0.05})\text{Al}_2[\text{BSi}_4\text{O}_{15}]\text{OH}$, т.е.

Таблица 2

Коэффициенты атомов в формулах основных минералов группы аксинита

Элемент	Ферроаксинит			Манганаксинит			Тинценит		
	Пределы колебаний	$\bar{X}$	$S \bar{X}$	Пределы колебаний	$\bar{X}$	$S \bar{X}$	Пределы колебаний	$\bar{X}$	$S \bar{X}$
Ca	1.87-2.22	2.02	0.08	1.96-2.16	2.05	0.06	1.29-1.92	1.62	0.18
Mn*	0	0	0	0	0	0	0.08-0.71	0.38	0.18
Mn	0.02-0.38	0.19	0.09	0.5-1.04	0.74	0.19	0.62-1.09	0.96	0.11
Fe	0.43-0.82	0.61	0.09	0-0.47	0.22	0.17	0-0.12	0.02	0.04
Mg	0.06-0.35	0.22	0.07	0-0.24	0.09	0.08	0.01-0.1	0.04	0.02
Na	0-0.07	0.01	0.02	0-0.04	0.01	0.01	0-0.12	0.01	0.02
K	0-0.04	0.004	0.01	0-0.03	0.004	0.01	0-0.111	0.01	0.03
Al	1.83-2.09	1.94	0.06	1.66-2.01	1.88	0.1	1.77-2.04	1.92	0.05
Fe	0-0.5	0.03	0.08	0-0.4	0.13	0.11	0-0.22	0.05	0.04
Ti	0-0.02	0.001	0.004	0-0.01	0.001	0.003	0-0.05	0.01	0.02
B	0.63-1.96	1	0.19	0.7-1.15	0.9	0.13	0.7-1.37	0.99	0.15
Si	3.86-4.36	4.01	0.07	3.98-4.11	4.05	0.042	3.81-4.22	4.02	0.1
O	15			15			15		
OH	0.4-1.43	1	0.23	0.57-1.27	1	0.21	0.45-1.38	0.95	0.22
Mn*/(Ca+Mn*), %	0			0			4-35.5	18.97	9
Mn/(Fe+Mn+Mg), %	5.36-38	18.41	8.2	39.68-100	68.4	20.68	80.49-99.02	92.69	5.99

Примечание. Mn* - атомное количество марганца, замещающего кальций.

севергинит по Г.П.Барсанову. Атомное количество Ca в минералах этой серии остается практически постоянным, двукратно превышая сумму атомных количеств Fe, Mg и Mn.

Вторая серия исследуемых минералов объединяет пересыщенные марганцем аксиниты, состав и кристаллохимия которых не могут быть объяснены только замещением Mn → Fe. Предельный манганаксинит является здесь только начальным членом серии. Дальнейшее возрастание марганцовистости сопровождается строго пропорциональным сокращением в аксинитах количества кальция ($r(\text{Mn}_{\text{Ca}}-\text{Ca}) = -0.99$), что свидетельствует о развитии в минералах рассматриваемой серии замещения Mn → Ca. Однако это замещение оказывается ограниченным, не простираясь, согласно имеющимся в настоящее время данным,

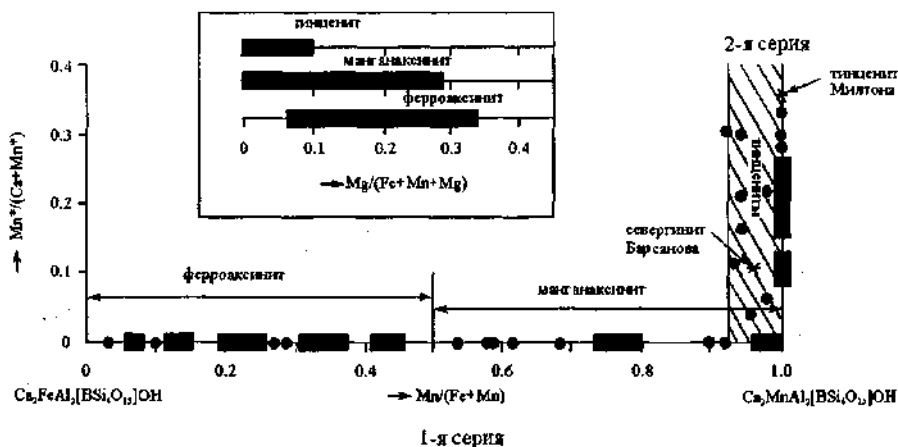


Рис. 2. Вариации состава минералов в основных изоморфных рядах (атомные соотношения). Mn^{2+} - атомное количество марганца, замещающего кальций.

далее 35-40 % ионов Ca^{2+} (рис.2). Очевидно, что охарактеризованная серия аксинитов должна быть определена как ряд манганаксинит-тинценит.

Заметную роль в кристаллохимии аксинитов играет Mg, хотя его содержание в этих минералах, исключая недавно открытый магнезиоаксинит (Кудряшова, 1978), не превышает 1.5-2 %. Кристаллохимический интерес к примеси Mg состоит в том, что его содержание прямо коррелируется с содержанием Fe ($r = 0.44$) и обратно – с содержанием Mn ($r = -0.77$). Именно это и обуславливает отчетливый тренд уменьшения магнезиальности в направлении от ферроаксинита к манганаксиниту и далее к тинцениту (рис.2), а не наоборот, как это утверждают некоторые авторы [10].

Как известно, изоморфная смесимость определяется близостью межатомных расстояний, т.е. величин эффективных радиусов и поляризующих сил соответствующих катионов [25]. С этих позиций особенности изоморфизма катионов в аксинитах могут быть интерпретированы следующим образом.

Размерные эффекты (Δr), наблюдающиеся при замещениях $Mn \rightarrow Fe$, $Mg \rightarrow Fe$, $Mn \rightarrow Ca$, $Mg \rightarrow Mn$, составляют соответственно 8, 14, 13 и 19 % (использованы значения ионных радиусов по Г.Б.Бокию и Н.В.Белову), что вполне укладывается в допустимые теорией пределы. По своим поляризующим силам, которые можно оценить через величины электроотрицательности [2], достаточную близость между собой обнаруживают только ионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} (расхождения достигают 3-6 %). Что же касается ионов Ca^{2+} и Mn^{2+} , то различие величин их электроотрицательности превышает 30 %.

Из приведенных данных следует, что в рассматриваемой системе катионов наиболее совершенный изоморфизм должен реализовываться при замещениях $Mn \rightarrow Fe$ и $Mg \rightarrow Fe$. Что же касается изоморфизма между Mg и Mn, то из-за увеличения размерного эффекта он является менее вероятным. Именно этим и

объясняется в конечном итоге выше отмеченная для аксинитов закономерность следования Mg скорее за Fe, чем за Mn.

Следует также отметить, что обнаруживающийся в аксинитах косвенный характер корреляции между Mg и Mn уже хорошо известен по железисто-марганцевым карбонатам, магнезиальность которых снижается с сокращением их железистости. Очевидно, что отмеченное явление представляет собой пример так называемой эндокрипии, часто сопровождающей изоморфизм в сложных многокомпонентных системах [16].

С теоретических позиций становится ясно, что наиболее ограниченной смесимостью среди крупных октаэдрических катионов в аксинитах должны характеризоваться именно ионы Ca^{2+} и Mn^{2+} , резко различающиеся, как это было показано выше, по способности к поляризации. Выявленный предел изоморфного замещения кальция марганцем в исследуемых минералах (35-40 ат.%) практически совпадает с пределами замещения $\text{Mn} \rightarrow \text{Ca}$ в октаэдрических позициях структуры не только других пересыщенных Mn кальциевых силикатов [23], но и Ca-Mn-карбонатов. В последних изоморфное замещение кальция марганцем происходит, как известно, только до 40-45 ат.% Ca, после чего наступает спонтанное структурное упорядочение ионов Mn с образованием им собственной подрешетки [31].

Как показывают исследования, широкий изоморфизм октаэдрических катионов в минералах группы аксинита противоречиво сочетается с незначительностью вариаций метрических параметров их структуры. В обобщенном виде это выступает в факте малой изменчивости параметров элементарной ячейки аксинитов [12, 3, 29]. Такая реакция структуры рассматриваемых минералов может быть объяснена устойчивостью ее анионного каркаса. На последнее указывает стабильное положение практически всех полос средне-длинноволнового ИК-поглощения, почти не изменяющееся при переходе от ферроаксинита к тинцениту (Specord M80, KBr, навески 1.5 мг, область 400-1200 cm^{-1} ; цифры перед скобкой принадлежат тинцениту, в скобках - ферроаксиниту): 410 (410), 430 (430-432), 445 (450), 459 (460-461) - связи (Fe,Mn)-O; 520 (520), 555 (560) - деформационные колебания BO_4 -тетраэдров; 585 (585), 605 (600-605) - октаэдров AlO_6 ; 630 (635), 670 (668-669), 782 (779-785) - связей Si-O; 880 (880), 890 (890), 930 (935-940), 960 (959), 985 (980), 1005 (1000-1008), 1040 (1040), 1070 (1068-1069), 1100 (1100) - валентные колебания BO_4 -тетраэдров (интерпретация полос дана по И.И.Плюскиной [15].

Однако при всем упомянутом выше консерватизме структуры и малой изменчивости межплоскостных расстояний нетождественность рентгеновских дифрактограмм ферроаксинита и тинценита все-таки обнаруживается. Различие состоит в том, что на дифрактограммах тинценита фиксируется на 30-35 % отражений меньше, чем у ферроаксинита (табл.3). Последнее может свидетельствовать о появлении у тинценита более высокой подрешетки, обуславливающей исчезновение целого ряда промежуточных отражений (области

Таблица 3

Дифрактограммы ферроаксинита и тинценита из полярноуральских проявлений

Ферроаксинит			Тинценит	
hkl	I	d/n	I	d/n
H.оп.	10	9.4	—	—
H.оп.	3	8.8	—	—
011	10	6.3	5	6.3
H.оп.	—	—	2	4.53
H.оп.	—	—	2	4.27
112	15	3.68	5	3.68
112	80	3.45	90	3.45
121	20	3.35	20	3.35
022	10	3.28	—	—
022	100	3.14	90	3.14
211	5	3.08	—	—
H.оп.	7	3.04	—	—
202	25	3.00	—	—
003	3	2.98	15ш	2.97
221	25	2.88	20	2.87
013	100	2.84	100	2.81
H.оп.	25	2.78	—	—
221	20ш	2.56	10ш	2.56
132	15	2.18	—	—
014	25	2.16	20ш	2.16
140	10	2.06	10ш	2.06
H.оп.	6	2.04	—	—
232	10ш	1.993	20ш	1.993

Примечание. Дрон-2, CuKa, Ni-фильтр, 30кв, 18ма, скорость 1°/мин. Межплоскостные расстояния приведены в Å; «H.оп.» - не определено.

углов Θ 30-32 и 42-45°). Очевидно, что повышение локальной симметрии структуры тинценита обусловлено более однородным составом двухвалентных октаэдрических катионов, среди которых резко преобладает Mn^{2+} .

Уточнение номенклатуры

В группе аксинита в качестве минеральных видов следует выделять ферроаксинит, манганаксинит, тинценит и магнезиоаксинит, твердые растворы которых образуют три практически непрерывных и непересекающихся между собой ряда разновидностей: ферроманганаксинитов, манганаксинита-тинценита, ферромагнезиоаксинитов. Понятно, что указание на последний ряд носит гипотетический характер, поскольку в настоящее время он намечен лишь конечными членами.

В рамках ряда ферроманганаксинитов, характеризующегося неограниченной смесимостью своих конечных членов, целесообразно выделить по крайней мере двух разновидностей: марганцевого ферроаксинита (с 0.5-0.25 $Ca_2MnAl_2[BSi_4O_{13}]OH$) и железного манганаксинита (с 0.5-0.25 $Ca_2FeAl_2[BSi_4O_{13}]OH$). Границы между видами и разновидностями определены здесь на основе известных принципов номенклатуризации совершенных твердых растворов, рекомендованных КНМ НМММА [13].

Состав конечного члена ряда тинценитов определяется нами на основе оценки предела изоморфного замещения кальция марганцем как $(Ca_{1-x}Mn_x)_2MnAl_2[BSi_4O_{13}]OH$. Следует подчеркнуть, что этот ряд образуют все аксиниты с содержанием MnO более 12.9 % (табл. 1). Относить такие минералы к манганаксинитам, как это иногда указывается в литературе [6, 8, 17], недопустимо.

Что же касается проблемы названия пересыщенного марганцем вида аксинита («тинценит или севергинит?»), то ее решение может быть предложено в следующей форме. Минерал, выделенный Г.П.Барсановым под названием «севергинит», фактически идентичен и по структуре [3], и по составу тинцениту в трактовке К.Милтона с соавторами. Последнее хорошо видно на рис.2, где точка севергинита Барсанова располагается в поле непрерывного изменения состава тинценита. Учитывая тот факт, что именно американские минералоги на основе изучения наиболее ранней находки гипермарганцевого аксинита первыми дали правильную интерпретацию изоморфизма и кристаллохимии этого минерала, следует признать приоритет за названием «тинценит». В этой связи приходится отказываться от названия «севергинит» как излишнего, не говоря уже о терминах типа «магнансевергинит».

В заключение необходимо остановиться на вопросе генетической информативности химизма аксинитов. Сущность этого вопроса в наиболее открытой форме была сформулирована Л.Д.Куршаковой [10]. Мanganаксинит ($MnO=6-12\%$) встречается относительно часто и ассоциируется с минералами, обогащенными марганцем. Аксиниты, относимые к севергиниту-тинцениту ($MnO>12.9\%$), встречаются весьма ограниченно и только в марганцевудных месторождениях и проявлениях в парагенезисе с силикатами, карбонатами и оксигидроксидами марганца. Проведенный нами анализ полностью подтверждает это заключение. Более того, полученные нами данные приводят к выводу о том, что вариации химического состава аксинитов самым непосредственным образом отражают генеральные тенденции геохимического обособления Mn от Ca и Fe в земной коре, которое в конечном итоге и является причиной возникновения марганцевудных месторождений.

Авторы благодарят проф. А.Г.Булаха за полезное обсуждение и научное редактирование статьи, а А.Ф.Хазова за получение электронной версии иллюстраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсанов Г.П. Об изоморфном ряде аксинита и новом минеральном виде - севергините // Труды Минералогического музея АН СССР. 1951. - Вып.3. - С.10-18.
2. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, 1962. 196 с.
3. Белоконев Е.Л., Плетнев П.А., Спиридонов Э.М. Кристаллическая структура низкомарганцовистого тинценита (севергинита) // Кристаллография, 1997. Т.42, № 6. С.1010-1013.
4. Бокий Г.Б. Классификация минералов-олигосиликатов // Записки ВМО, 1996. №2. С.55-67.
5. Бокий Г.Б. Систематика природных силикатов // Итоги науки и техники. Сер. кристаллохимия, 1997. Т.31. 192 с.

6. Брусницын А.И., Перова Е.Н., Семкова Т.А., Калинин О.Г. К минералогии марганцевого месторождения Кызыл-Таш (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов- 96. Миасс, 1996. С.115-118.
7. Геологический словарь. Т.1. М.: Недра, 1978. С.28-29.
8. Герасимов Н.Н., Наседкина В.Х., Онищенко С.А., Шишкин М.А. Минеральный состав руд Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал) // Геология рудных месторождений, 1999. Т.41. № 1. С.84-96.
9. Кудряшова В.И. Новые минералы. XXII. // Записки ВМО, 1978. Ч.107. Вып.3. С.337.
10. Куршакова Л.Д. Об изоморфизме в группе аксинита // Геология и геофизика, 1967. № 1. С.118-123.
11. Минералогические таблицы. Справочник/ Е.И.Семенов, О.Е.Юшко-Захарова, И.Е.Максимюк и др. М.: Недра, 1981. 399 с.
12. Минералы. Справочник. Т.3. Вып.2. М.: Наука, 1981. 613 с.
13. Никель Е.Х., Грайс Д.Д. КНМНМ ММА: правила и руководства по номенклатуре минералов, 1998 // Записки ВМО, 1999. Ч.128. № 2. С.51-65.
14. Плетнев П.А., Белоконова Е.Л., Спиридонов Э.М. О севергините (севергинит-тинценит; положение тинценита среди минералов группы аксинита и уточнение его формулы) // Минералогический музей 210. СПб, 1995. С.67-68.
15. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: МГУ, 1967. С.151-157.
16. Семенов Е.И. Изоморфизм и эндокриптия редких земель // Геохимия, 1957. № 7. С.626-637.
17. Семкова Т.А., Брусницын А.И. Силикаты марганца Уразовского месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-99. Миасс, 1999. С.68-71.
18. Сердюченко Д.П., Макаров В.Н. Новые данные о магнезиально-железистых аксинитах // ДАН СССР, 1971. Т.197. № 4. С.908-911.
19. Сердюченко Д.П., Дмитриенко Н.К. Марганцовистые аксиниты и марганцевые андалузиты (конституционные особенности и парагенетическое значение) // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С.181-192.
20. Силаев В.И. Об одном поучительном факте из истории открытий минералов // История и философия минералогии. Сыктывкар, 1999. С.64-65.
21. Силаев В.И., Мизин В.И., Гитев В.А. Аксинитовая минерализация Полярного Урала // Магматиты и метаморфиты севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1991. С.89-96. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО АН СССР; Вып.74).
22. Силаев В.И., Ширяева Л.Л. Парнокское железо-марганцевое месторождение: мифы и факты // Геология рудных месторождений, 1997. Т.38. № 4. С.387-393.
23. Силаев В.И., Янулова Л.А. Кристаллохимические особенности кобальтсодержащей разновидности родонита // Докл. АН, 1993. Т.332. № 5. С.624-627.

24. Скобель Л.С., Нехаенко И.И., Попова Н.П. Аксинитовая минерализация из месторождения Пуйва (Приполярный Урал) // Известия вузов. Геология и разведка, 1993. № 11. С.139-141.

25. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.

26. Флейшер М. Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. 206 с.

27. Штрунц Х. Минералогические таблицы. М.: Госнаучтехиздат, 1962. 531 с.

28. Штрюбель Г., Циммер З.Х. Минералогический словарь. М.: Недра, 1987. 494 с.

29. Юхтанов П.П., Ракин В.И. Кристалломорфология аксинита Приполярного Урала // Сыктывкарский минералогический сборник, 1997. №26. С.107-114. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып.93).

30. Gadeke R. Die gesetzmässigen Zusammenhänge und Anomalien in der Vesuviangruppe und einigen anderen Kalksilikaten // Chemie der Erde (Linck), 1938. № 11. S.592-636.

31. Frondel C., Bauer L.H. Kuthnahorite: a manganese dolomite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ // Am.Mineral., 1955. V.40. № 7-8. P.748-760.

32. Jakob J. Vier Mangansilikate aus Vald Err (Kanton Graubunden) // Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt., 1923. № 3. S.227-236.

33. Milton C., Hildebrand F.A., Sherwood A.M. The identity of Tinzenite with manganoan Axinite // Am. Mineral., 1953. V.38. № 11-12. P.1148-1158.

34. Sanero E., Gottardi G. Nomenclature and Crystal-Chemistry of Axinites // Am. Mineral., 1968. V.53. № 7-8. P.1407-1411.

35. Schaller W.T. Mineralogical Notes, Series I, Axinite from California // U.S.Geol. Surv. Bull., 1911. V.490. P.37-47.

36. Swinnea J.S., Steinfink H., Rendon-Diaz Miron L.E. The crystal structure of a Mexican axinite // Am.Mineral., 1981. V.66. № 3-4. P.428-431.

Cr³⁺ В СПЕКТРАХ ЭПР ПРОДУКТОВ ОТЖИГА ДОЛОМИТОВ – ВОЗМОЖНЫЙ ПРИЗНАК ВХОЖДЕНИЯ ХРОМА В СТРУКТУРУ ДВОЙНОГО КАРБОНАТА

Е.Н.Котова, В.П.Лютеев, Ю.В.Глухов

Известно, что характер изоморфных замещений в природных породообразующих карбонатах тесно связан с физико-химическим состоянием среды, в которой происходило осадконакопление, а также с постседиментационными диагенетическими и гидротермальными эпигенетическими преобразованиями в истории этих минералов. Для изучения изоморфных замещений в карбонатах широко используется спектроскопия ЭПР [5, 9, 12]. Наиболее распространенной парамагнитной примесью в природных карбонатах кальция и магния, регистрируемой в спектрах ЭПР, является ион Mn^{2+} , который замещает в карбонатах катионы кальция и магния. Более редки сведения по парамагнитным ионам Fe^{2+} . В обобщающих и справочных работах практически не содержится сведений по структурным примесям хрома в карбонатах.

Методом ЭПР нами проводилось исследование распределения изоморфных примесей в породо- и рудообразующих карбонатах из двух гидротермальных месторождений на Пай-Хое – Амдерминского флюоритового и Буреданского Рb-Zn-флюоритового), хорошо известных по работам В.С.Сверчкова, Н.П.Юшкина, Е.В.Настасиенко, М.М.Сомова и др. [7, 11, 15]. На обоих объектах карбонатные породы формировались в условиях широкого спектра обстановок литогенеза, они также имеют явные черты гидротермальной эпигенетической деятельности. В результате исследований мы получили новые сведения, указывающие на возможное существование водорастворимых форм хрома, приводивших к его незначительному концентрированию в визейско-серпуховских карбонатных отложений (C_1 , v-s) в южной части Пай-Хоя.

Образцы (числом около сорока) известняков, доломитов, жильных кальцитовых агрегатов Амдерминского и Буреданского месторождений отбирались путем

точечного и штучного опробования, затем дробились в металлических ступах. В процессе работ на Амдерминском месторождении пробы доломитов специально не отбирались из-за их незначительного распространения и сложности их полевой диагностики. Однако при предварительном изучении карбонатных пород Амдерминского месторождения люминесцентным методом, который, как это было показано В.Ф.Крутиковым и В.Д.Щербаковой [5], может быть использован для фазовой диагностики карбонатов, выяснилось, что в редких случаях (5 из изученных 270 проб) карбонаты могут быть отнесены к доломитам [3]. В данных пробах карбонатных пород доломит действительно удавалось наблюдать в шлифах, их преимущественно доломитовый состав устанавливается также методами рентгеновской дифракции, ЭПР и подтверждается данными химического анализа. Эти доломитсодержащие пробы были также включены в изучаемую выборку.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре X-диапазона SE/X 2547 при комнатной температуре. Препаратами для исследования служили порошки протолочечных проб карбонатов и продукты их термического разложения. Для изучения влияния термического отжига на спектры ЭПР образцы отжигались на воздухе в трубчатой печи, температура измерялась платиновой термопарой и стабилизировалась системой РИФ-101 с блоком прецизионного регулирования РИФ-107БР. Точность поддержания заданной температуры образца с учетом градиента составляла не ниже $\pm 3^\circ$.

Составы проб карбонатных пород определялись количественным химическим фазовым (аналитики Р.Г.Малыхина, Л.И.Павлюк, Л.С.Власюк, О.В.Большакова, Р.И.Нефедова, О.В.Кокшарова) и рентгеноструктурным анализами (аналитик Г.Н.Лысюк). Часть проб была изучена методом инструментального нейтронно-активационного анализа – ИНАА (аналитики Г.М.Колесов, Д.М.Сапожников, ГЕОХИ) и количественного спектрального анализа – КСА (аналитик Т.И.Белоголова). Типовые химические составы некоторых проб и содержания микропримесей, изученных методом ЭПР, приведены в табл.1. Кинетика пиролитических реакций в карбонатах контролировалась дифференциальным термическим анализом – ДТА (аналитик Г.Н.Модянова).

В спектрах ЭПР всех изученных проб зарегистрированы характерные шестикомпонентные сигналы от изоморфных ионов марганца. Хорошо известно, что по форме спектра ЭПР этих ионов возможны как идентификация минеральных видов карбонатов, так и их полуколичественный фазовый анализ [5]. Так, спектры ЭПР Mn^{2+} в кальците, арагоните, магнезите и доломите имеют четкие «морфологические» отличия или различные положения линий. Кроме того, даже при значительной вариации ширин линий спектра ЭПР удается оценить распределение Mn^{2+} по возможным структурным позициям, например по Са- и Mg-позициям в структуре доломита. Основные ограничения метода связаны с низким разрешением спектров в условиях нижнего и верхнего пределов концентрации изоморфных ионов Mn^{2+} .

Таблица 1

Химический состав карбонатов

Шифр пробы	Химический состав, мас. %									КСА*	ИНАА
	CO ₂	CaO	MnO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O	Сумма		
Амдерминское месторождение											
Жильные кальцитовые агрегаты											
ГЕБ-87	42.93	54.89	0.03	0.38	0.03	-	Н.опр.	0.26	98.52	0.014	Н.опр.
617-Г2-88					Н.опр.					Н.опр.	3.64
1199-ГБ-89	43.29	53.83	0.06	0.74	1.63	0.10	Н.опр.	1.63	99.98	0.04	2.01
Известняки амдерминской свиты (R ₃ at)											
1136-Г2-89	44.08	51.88	0.02	2.26	0.34	0.01	Н.опр.	1.74	100.33	0.012	5.45
1200-ГБ-89	41.07	50.76	0.02	1.51	0.23	0.01	Н.опр.	5.44	99.04	0.023	1.83
1214-Г7-89	44.00	52.23	0.02	2.24	0.20	0.01	Н.опр.	2.03	100.73	0.011	0.21
1217-Г7-89	43.63	53.54	0.01	1.23	0.10	0.19	Н.опр.	1.43	100.13	0.008	2.07
Кварцсодержащие известково-силикатные доломиты											
146 ⁵ -Г7-87	28.62	21.28	0.07	10.68	1.25	0.81	0.16	33.93	96.80	Н.опр.	Н.опр.
251-Г7-87	33.31	25.46	0.06	11.83	1.95	-	0.08	25.26	97.95	Н.опр.	Н.опр.
283 ⁴ -Г7-87	39.07	25.52	0.14	16.80	1.86	-	0.03	15.26	98.68	Н.опр.	Н.опр.
292-Г7-87	31.66	23.86	0.04	10.79	3.28	-	0.11	28.33	98.07	Н.опр.	Н.опр.
Буреданское месторождение											
Жильные кальцитовые агрегаты											
1318 ⁸ -Б3-94	38.79	55.34	-	0.33	-	-	0.012	0.32	94.79	0.0054	2.66
1508-Б9-94	38.63	55.23	-	0.32	0.01	-	0.018	0.24	94.45	0.0071	0.27
Известняки С ₁ ru-2											
1317-Б3-94	42.58	56.05	-	0.25	-	0.06	0.03	0.88	99.85	0.0045	11.7
1358-Б3-94	43.47	56.34	0.01	0.20	0.04	0.01	0.05	0.38	100.50	0.0056	6.75
1439-БК-94	43.67	54.13	0.01	2.00	0.05	-	0.002	0.11	99.98	0.0032	4.56
Доломиты											
1354-Б3В-94					Н.опр.					Н.опр.	11.8
1362 ² -Б3В-94	26.81	33.55	-	11.79	-	0.21	0.03	25.92	98.28	Н.опр.	7.13
1373-Б3-94	46.11	30.31	0.014	20.44	0.48	-	0.029	0.2	97.55	0.006	7.11
1420 ⁹ -Б3-94	46.67	33.59	0.02	18.74	0.5	-	0.026	0.36	99.88	0.0052	Н.опр.
1630-Б3В-94	46.11	29.73	0.011	21.19	0.07	-	0.007	2.94	100.05	0.0045	4.9

* Количественный спектральный анализ

Спектры ЭПР проб известняков (породообразующих кальцитов) как Амдерминского, так и Буреданского месторождений представлены характерным сигналом от ионов Mn^{2+} в структурных позициях кальция (рис. 1,а). В спектрах ЭПР буреданских доломитов присутствуют линии Mn^{2+} , относящиеся в основном к доломитовой фазе с небольшой примесью кальцита (рис. 1,б). Почти все ионы Mn^{2+} в структуре этих доломитовых пород (породообразующих доломитов) занимают Mg-позиции. В отличие от спектров ЭПР буреданских кальцитов и доломитов спектры амдерминских карбонатов характеризуются большей шириной линий ионов Mn^{2+} , что говорит о сравнительно высокой «примесности» минералов в последнем случае. Кроме того, ионы Mn^{2+} в структуре амдерминского доломита (рис. 1,в) более равномерно распределены по Са- и Mg-позициям, хотя перевес Mg-позиций сохраняется.

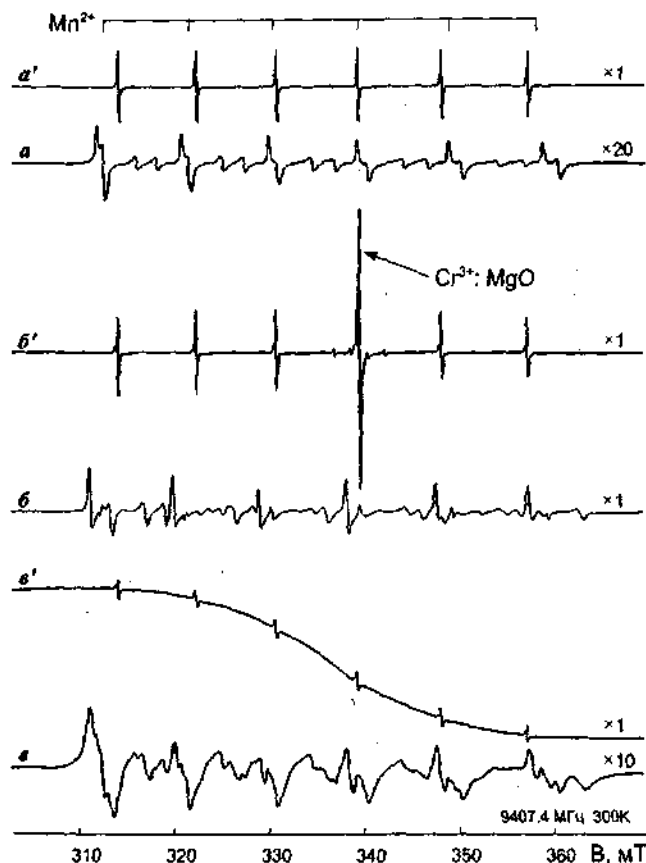


Рис. 1. Спектры ЭПР карбонатов флюоритовых месторождений Пай-Хоя (*а, б, е*) и продуктов их отжига при температуре 900°C в течение 1 часа (*а', б', е'*): *а* - известняк, обр.1217-Г7-89, Амдерма; *б* - доломит, обр.1362-Б3В-94, Буредан-Ю; *е* - кварцсодержащий известковистый доломит, обр. 251-Г7-87, Амдерма

Разнообразие форм линий ионов Mn^{2+} в спектрах ЭПР затрудняет прямое сопоставление концентраций этих примесей в различных минеральных видах карбонатов. В случае доломита ситуация усложняется распределением примесных ионов по двум структурным позициям, которое обуславливает почти изотропный спектр ЭПР для Ca-позиций и аксиально-симметричный уширенный спектр для Mg-позиций. В других карбонатах примесные ионы занимают тригональные или ромбические позиции, характеризующиеся уширенными сложным образом линиями в спектрах ЭПР порошков вследствие эффектов ориентационного усреднения, что существенно снижает порог чувствительности метода. Продукты термического разложения карбонатов (CaO и MgO) наследуют ионы Mn^{2+} ,

входящие в структуру исходных породообразующих минералов. В частности, в процессе кратковременного отжига доломита происходит аномальная миграция примесных ионов Mn^{2+} в неупорядоченную периклазовую фазу MgO , раскристаллизовывающуюся при дальнейшем повышении температуры отжига [9]. Примесные ионы в структурных позициях CaO и MgO имеют окружения кубической симметрии и соответственно очень близкие по параметрам изотропные спектры ЭПР.

В одном из экспериментов для разложения карбонатов мы применили одночасовой отжиг на воздухе при $900^{\circ}C$. Спектры ЭПР полученных продуктов распада термически обработанных карбонатов даны на рис.1(а', б', в'). Как и следовало ожидать, в спектрах продуктов разложения всех исследованных образцов кальцитового состава наблюдался изотропный спектр ЭПР от ионов Mn^{2+} в кубическом окружении кристаллической структуры CaO , а в спектрах продуктов распада доломитов – аналогичный спектр от ионов Mn^{2+} в структуре как MgO , так и CaO или суперпозиции обоих спектров. Неожиданным оказалось присутствие в ряде спектров продуктов отжига доломитов узкой интенсивной линии, наложенной на четвертую линию сверхтонкой структуры спектра ЭПР от иона Mn^{2+} (рис.1, б') [4]. На детальном спектре видно, что эта линия располагается в центре малоинтенсивного квартета с расщеплением в 1.78 мТ (рис.2, а). Отношение суммарной интегральной интенсивности квартета к интегральной интенсивности центральной линии составляет 0.08-0.1. С учетом всего этого спектр может быть приписан иону Cr^{3+} в кубическом окружении. Центральная интенсивная линия спектра происходит от четного изотопа хрома с нулевым спином ядра, а квартет – от изотопа ^{53}Cr со спином ядра $3/2$, природное распространение которого - 9.5%. Из величин g-фактора и сверхтонкого расщепления однозначно следует, что ион хрома находится в структуре MgO (табл.2), поскольку измеренные параметры спектра ЭПР идентичны параметрам определенным по монокристаллам периклаза, включенным в различные справочные издания [10].

Наличие ионов Cr^{3+} в кристаллической структуре MgO продуктов отжига доломита устанавливается также по спектрам рентгено- и фотолюминесценции. На рис.2, б показан спектральный состав излучения при рентгеновском возбуждении. Кроме бесфононной R-линии излучения ионов Cr^{3+} в спектре хорошо разрешается электронно-колебательная структура с частотами фононов, активными в спектрах ИК-поглощения оксида магния.

Для выбора оптимальных условий выявления ионов Cr^{3+} в продуктах отжига доломита нами была проведена серия изохронных и изотермических экспериментов. Термическое разложение минерала происходит в два этапа [14]. На первой стадии разложения (начало $720-750^{\circ}C$), теряется 50% углекислоты, содержащейся в доломите, а в процессе прохождения второй стадии разложения (начало $860-910^{\circ}C$) выделяется остальные 50% CO_2 . Конечным продуктом разложения является смесь фаз оксидов кальция и магния. В настоящее время

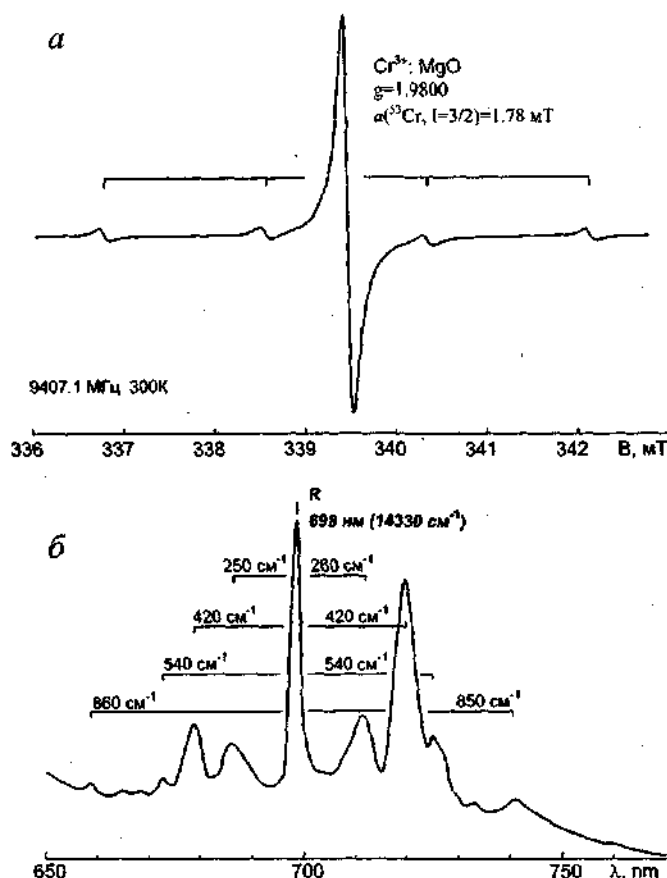


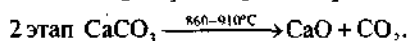
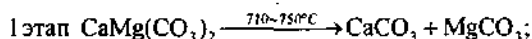
Рис. 2. Линии иона Cr^{3+} в структуре MgO в спектре ЭПР (а) и рентгенолюминесценции (б) продуктов одночасового отжига доломита (Буредан-Ю) при 900°C : а - проба 1630-БЗВ-94; б - обр. 1420-БЗ-94.

Таблица 2

Параметры спектра ЭПР иона Cr^{3+} в различных матрицах

Матрица	g	$a(^{53}\text{Cr})$, мТ	Источники информации
MgO - продукт отжига доломита	$1.9800_{\pm 0.0005}$	$1.78_{\pm 0.01}$	Наши данные
MgO	$1.9800_{\pm 0.0005}$	$1.779_{\pm 0.004}$	[10]
CaO	$1.9732_{\pm 0.0005}$	$1.86_{\pm 0.01}$	[10]

большинством исследователей принята следующая трактовка разложения крупки кристаллического доломита:



При ступенчатом повышении температуры отжига, начиная примерно с 620°C (при 90 мин отжига), наблюдаются значительные изменения формы спектра ионов Mn^{2+} . При этом, судя по зарегистрированным спектрам (рис.3, а), происходит кардинальное перераспределение примесных ионов между Ca- и Mg- позициями с их накоплением в Ca-позициях. При дальнейшем наращивании температуры отжига, а именно с началом первого этапа распада доломита, спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в структурных позициях доломита полностью деградирует и на его месте начинает проявляться изотропный спектр этого иона в структурах MgO и CaO. Одновременно начинает расти линия ЭПР иона Cr^{3+} , наложенная на четвертый сверхтонкий компонент спектра Mn^{2+} . Максимальная интенсивность линий в спектрах ЭПР обоих ионов наблюдается в области температур отжига при $850-1000^\circ\text{C}$, приходящейся на второй этап разложения доломита. Ход изменения интенсивности линий иона Cr^{3+} в спектрах ЭПР продуктов отжига двух различных образцов в зависимости от температуры их обработки вынесен на рис.3 (б, в). Измерения интенсивностей линии ионов Cr^{3+} производились после вычленения из спектра ЭПР линий иона Mn^{2+} . Повторная запись спектров и измерения спустя месяц после отжига образцов показали более низкие значения интенсивностей линий ЭПР. Продукты отжига в воздушной атмосфере превращаются в гидроксиды, исходный сигнал Cr^{3+} при этом деградирует.

Из данных по изотермическому (950°C) отжигу следует, что процесс накопления Cr^{3+} в фазе MgO подчиняется кинетике первого рода. После кратковременного отжига (5 мин) линии ЭПР Mn^{2+} и Cr^{3+} уширяются вследствие неполной раскристаллизованности продуктов отжига, при увеличении длительности процесса до 15 мин линии сужаются до своих стационарных значений. Возрастание интенсивности линий Cr^{3+} прекращается после 60-80 - минутного отжига (рис.4).

Изучение спектров ЭПР продуктов отжига карбонатов, полученных при условиях, оптимальных для выявления линий Cr^{3+} (900°C , 1 ч), показало следующее. Линии ЭПР ионов Cr^{3+} не обнаруживаются ни в одном спектре продуктов термического распада кальцитов. Они появляются во всех спектрах отожженных проб буреданского доломита, но не наблюдаются ни в одном из спектров доломитсодержащих образцов с Амдерминского месторождения. Между содержаниями хрома в пробах буреданских доломитов, определенными при помощи инструментального нейтронно-активационного анализа и концентрацией Cr^{3+} в MgO по данным ЭПР установлена положительная корреляционная зависимость (рис.5). Прямая регрессии пересекает ось валовых содержаний хрома

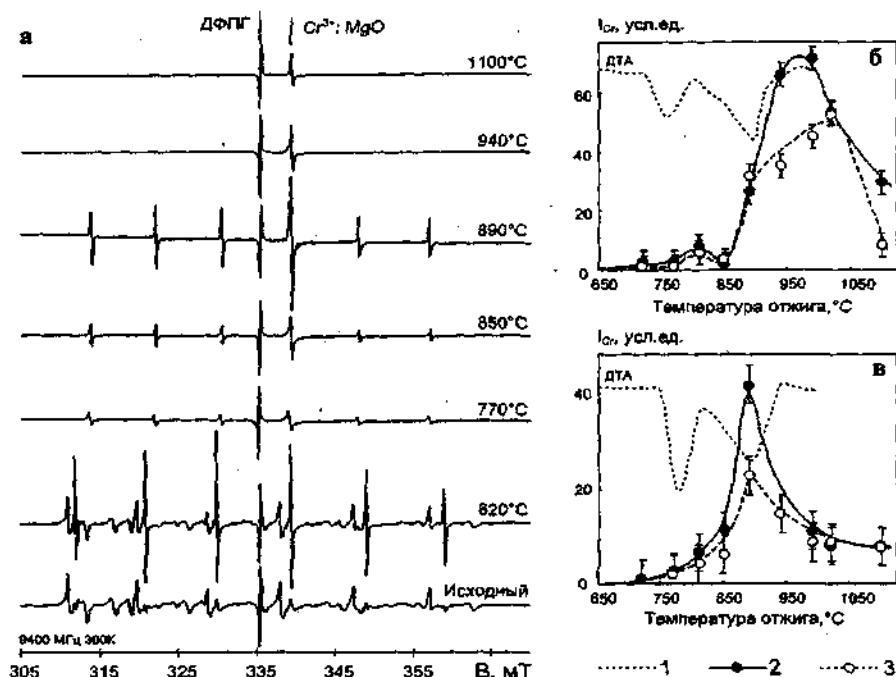


Рис. 3. Эволюция спектров ЭПР доломита при пошаговом прогрессирующем (Δt около $+100^\circ$) отжиге в течение 90 мин: а - спектры ЭПР исходного образца (обр. 1420-Б3-94, Буредан-Ю) и некоторых его продуктов отжига, противофазная синглетная линия ДФПГ в центре - сигнал внешнего эталона на усиление спектрометра; б и в - изменения интенсивности линий Cr^{3+} в обр. 1420-Б3-94 (б) и 1630-Б3В-94 (в).

1 - кривая ДТА; 2 - интенсивность линии Cr^{3+} , измеренная в течение часа после отжига образца; 3 - повторные измерения спустя один месяц.

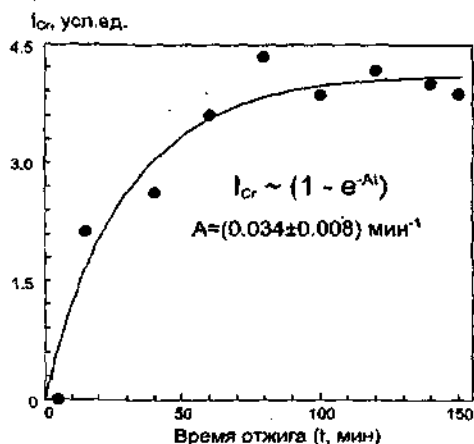


Рис. 4. Изменение интенсивности линии Cr^{3+} в спектре ЭПР в зависимости от длительности изотермического (950°C) отжига доломита (обр. 1420-Б3-94, Буредан-Ю): точки - экспериментальные значения, линия - экстраполяция кривой химической кинетики первого порядка.

в доломите в области ненулевых положительных значений, указывая на то, что не весь хром в виде ионов Cr^{3+} попадает в структуру MgO . Отметим, что изученные образцы известняков и жильных кальцитов (Амдерма и Буредан-Ю) и доломитов (Буредан-Ю) характеризуются в целом околосредними содержаниями хрома (единицы граммов на тонну).

В спектрах ЭПР исходных порошковых препаратов доломитов не обнаружены линии, которые могли бы быть приписаны Cr^{3+} . В силу ожидаемой большой анизотропии спектра Cr^{3+} в структурных позициях доломита сигналы ЭПР в спектрах порошковых препаратов зарегистрировать весьма сложно из-за эффектов ориентационного уширения линий. В продуктах распада доломита, оксидах кальция и магния, кристаллические структуры которых принадлежат кубической сингонии, спектр ЭПР ионов Cr^{3+} не подвергается ориентационному уширению, что позволяет даже при очень низких концентрациях примесных ионов зарегистрировать узкие интенсивные линии.

Обнаружение ионов Cr^{3+} в продуктах распада, разумеется, не является прямым доказательством наличия хрома в структурных позициях исходного доломита. Вполне допустимо, что хром при отжиге доломитов захватывается в структуру MgO из примесных хромсодержащих фаз. Однако по аналогии с ионами марганца, регистрируемыми в спектрах ЭПР как исходного доломита, так и продуктов его распада, можно предположить, что ионы хрома в MgO также наследуются из структуры доломита. Специально проведенные эксперименты показывают, что в процессе препарирования образцов карбонатов не могло происходить их эффективного заражения хромом.

Стабильное обнаружение ионов Cr^{3+} в спектрах проб буреданских доломитов и отсутствие такового в спектрах амдерминских образцов никак не зависели от типа ступочного материала (сталь, латунь), проводилось ли порошкование в яшмовой ступке (вручную) или в механическом мельничном истирателе. Регистрация очень слабых сигналов от Cr^{3+} при намеренном заражении хромом амдерминских

доломитов (или химически чистого MgO) оказывалась возможной лишь при достижении первых процентов содержаний добавок оксида хрома.

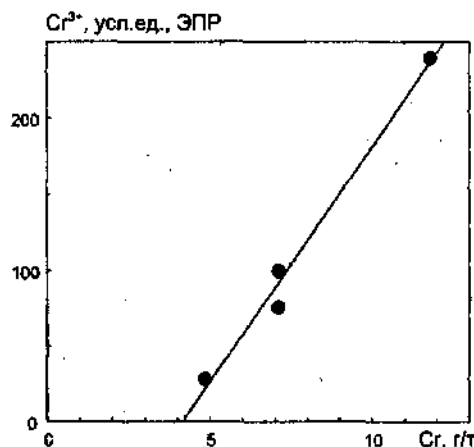


Рис. 5. Зависимость концентрации Cr^{3+} в MgO (по данным ЭПР) от содержания хрома в неотожженном доломите (по данным ИНАА).

Таким образом, эффектом внедрения в структуру MgO ионов хрома из примесных минеральных фаз в карбонатах можно пренебречь, поскольку в породах содержания хрома находятся на уровне околоскарповых значений (табл.1). Возможно, ионы хрома содержатся в структуре доломита в двухвалентной форме, а при отжиге переходят в трехвалентное состояние. Осуществимость термически активированных переходов $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ продемонстрирована на примере термообработки хром-содержащих лазерных материалов и биоминеральных объектов [13, 16, 17].

В уральском регионе к поведению хрома в процессах минерало- и рудообразования, к его миграции, рециклизации и механизмам его транспортировки проявляется повышенный интерес. Так, вслед за открытием В.С.Озеровым (ТТП Полярноуралгеология, г.Воркута) нового золоторудного месторождения Чудного в Кожымском районе Приполярного Урала в 1984 г. при экспедиционных работах в составе геологического отряда под руководством М.Б.Тарбаева (ИГ Коми НЦ УрО, г.Сыктывкар), отнесенного к новому промышленному золото-палладиевому типу [8], возникла необходимость объяснения теснейшей связи золота и хрома на этом месторождении – приуроченности благородной минерализации к узким линейным зонам фукситизации в риолитах саблегорской свиты верхнего рифея (R3sb).

На географически сравнительно близко расположенной территории к месторождению Чудному Я.Э.Юдовичем и его коллегами были обнаружены ранее неизвестные геохимические аномалии хрома, широко представленные в карбонатных толщах палеозойского разреза севера Урала, и подробно рассмотрены причины этого необычного феномена [1, 2]. По мнению авторов, снос хрома в бассейны седиментации и его накопление в карбонатных фациях осуществлялись преимущественно в минеральных формах. Источником хрома могли быть высокохромистые магматические породы гипербазитового состава, разрушавшиеся в корях выветривания. В подтверждение этому указываются факты нередкого обнаружения типичных хромовых и хромсодержащих минералов гипербазитов в кислотонерастворимых остатках карбонатов, что обычно наблюдается в случаях аномального обогащения проб хромом. Напротив, кислоторастворимые водные формы хрома, о которых Я.Э.Юдовичу и его коллегам было известно, не могли быть причиной хромового заражения карбонатов. На Урале, как известно, есть крупные массивы хромитоносных ультрабазитов, а имеющиеся в них хромовые и хромсодержащие минералы достаточно подробно изучены [6]. Для пород палеозойского разреза севера Урала, начиная с силура, вышеуказанные массивы вполне могли быть источником хрома. Однако для более древних палеозойских отложений подходящие по возрасту гипербазиты на Урале неизвестны. По заключению Я.Э.Юдовича и его соавторов [2], вопросы геохимии хрома в конечном итоге оказываются тесно связанными с задачами палеогеографии и геодинамики, затрагивающими общие проблемы металлогении Урала.

Факт обнаружения парамагнитных центров Cr^{3+} в продуктах высокотемпературного отжига доломитов и доломитсодержащих карбонатных пород Буреданского Pb-Zn-флюоритового месторождения, несомненно, заслуживает внимания. Мы предполагаем, что хром изначально находился в структуре доломитов, а затем при термообработке стал структурной примесью в MgO , точно так же как в продуктах разложения карбонатов наследуются примесные ионы других переходных металлов – марганца и железа. Полученный результат указывает на вполне вероятную структурную приуроченность хрома в доломите как доказательство существования водорастворимых форм миграции этого элемента. Возможно, как и в случае обогащения карбонатных палеозойских отложений севера Урала минеральными формами хрома, проявление его водорастворимых форм в доломитах визейско-серпуховских отложений на юге Пай-Хоя является отголоском процессов интенсивного разрушения хромоносных массивов гипербазитов в корях выветривания на Урале. Любопытно, что это может быть как раз тот случай, когда присутствие «мантийного» хрома в минерале не связано напрямую с эндогенной деятельностью, глубинными магматическими подкоровыми очагами, как это принято считать, а обусловлено экзогенными процессами, рециклизацией хрома. Впрочем, на представленном материале детали геохимического поведения хрома в этой идейной направленности обсуждать пока преждевременно. На сегодня еще не получено надежных сведений о вхождении хрома в структуру собственно карбонатов и тем более о его валентном состоянии, в котором он может находиться в этом случае. Для этого необходимо проведение более детальных специализированных исследований.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 00-15-98485; Ведущие научные школы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Геохимия и минералогия хрома (на примере палеозойских толщ Печорского Урала) / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис, Л.П.Морохина и др. // Изв. АН СССР. 1980, №2. С.115-128.
2. Геохимия и минералогия хрома в осадочных толщах севера Урала / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис, Т.И.Иванова, И.В.Швецова. Сыктывкар: Пролог, 1997. 76 с.
3. Глухов Ю.В., Бушенева Т.Н. Типоморфная значимость параметров кинетики разгорания рентгенолюминесценции породообразующих и жильных кальцитов // Сыктывкарский минералогический сборник, 1997. №26. С.81-92. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып.93).
4. Котова Е.Н., Глухов Ю.В. Хром в доломитах Буреданского полиметаллическо-флюоритового месторождения (Пай-Хой) по данным ЭПР // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Информ. матер. 7-й научн. конф. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 1998. С.86-90.

5. Крутиков В.Ф., Щербакова В.Д. Диагностика кальцита, магнезита и доломита в карбонат-содержащих породах методом ЭПР и фотолюминесценции: Метод.рекоменд. М.: ВИМС, 1995.
6. Макеев А.Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. СПб:Наука, 1992. 197 с.
7. Настасиенко Е.В., Сомов М.М. Поиски и оценки оптического флюоритового сырья при геологической съемке масштаба 1:50000: Метод. рекоменд. СПб, 1992. 63 с.
8. Новый золото-палладиевый тип минерализации в Кожимском районе Приполярного Урала (Россия) / М.Б.Тарбаев, С.К.Кузнецов, Г.В.Моралев и др. // Геология рудных месторождений, 1996. Т.38. N 1. С.15-30.
9. Палеоэкологические аспекты верхнепермских седиментационных процессов на территории республики Татарстан по данным ЭПР / Г.Р.Булка, Н.М.Низамутдинов, В.В.Винокурова и др. // Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия: Тез.докл. Междунар. совещ. Сыктывкар, 1996. С.80.
10. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов / М.В.Власова, Н.Г.Каказей, А.М.Калиниченко, А.С.Литовченко. Киев: Наукова думка, 1987. 719 с.
11. Сверчков В.С. Амдерминское месторождение плавикового шпата. Л.: Изд-во Главсевморпути, 1939. 84 с.
12. Спектроскопия карбонатных отложений стратотипа рифея Южного Урала / С.Л. Вотилов, В.И. Козлов, А.А. Алферов и др. Уфа, 1991. 70 с. (Научные доклады / Ин-т геологии и геохимии Башкирского науч. центра УрО АН СССР).
13. Фото- и термостимулированный перенос заряда в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ / А.А.Маркелов, А.А.Галеев, Н.М.Низамутдинов и др. // Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов. Казань: Изд-во КГУ, 1990. С.118-140.
14. Цветкова А.И., Вальяшихина Е.П., Пилоян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М.: Наука, 1964. 167 с.
15. Юшкин Н.П., Ромашкин Ю.Н., Маркова Г.А. Уральско-Новоземельская флюоритовая провинция. Л.:Наука, 1982. 220 с.
16. EPR of the Impurity Crystal Phases in Biominerals and Their Synthetic Analogues / A.B.Brik, N.V.Ulyanchenko, G.H.Kenner et al. // Mineral. Journ. (Ukraine). 2001. №1. P.23-37.
17. ESR study the initial process of thermal decomposition in oxides / N.M.Khasanova, G.R.Bulka, A.A.Galeev et al. // Proceedings of the 5-th International Congress on Applied Mineralogy in the Minerals Industry. (University of Technology, Warsaw, Poland).

ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МАРГАНЦА В ОКЕАНИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ

Г.Н.Лысюк

Минералогия железо-марганцевых конкреций посвящено огромное количество публикаций, однако со временем существенно изменяются представления как о наименовании тех или иных фаз, так и об их наличии. В основу первой классификации марганцевых минералов океанических конкреций были положены работы В.Бюзера и А.Груттера [9], согласно которым существуют три различные кристаллические фазы марганца: 10 Å манганит (минерал со слоистой структурой типа литиофорита), 7 Å манганит и δ - MnO_2 . Эта классификация в последующие годы была значительно конкретизирована, развита и дополнена работами ряда зарубежных и советских исследователей.

Наиболее часто встречающимся минералом железо-марганцевых конкреций является δ - MnO_2 . П.Ф.Андрущенко [1] определяет его как вернадит, представляющий собой слабо окристаллизованную фазу состава $MnO_{2-m}R_nOnROyR_2O_3qH_2O$. Структура вернадита состоит из двухслойной упаковки атомов кислорода и молекул воды, в которой октаэдры Mn^{4+} меньше чем на половину заселены катионами Mn, Fe, Co и др.

Л.Джонс и А.Милн [15] 7 Å манганит отождествляли с бернесситом - минералом с приближенной формулой $Na_{0.7}Ca_{0.3}Mn_7O_{14} \cdot 2.8H_2O$. По заключению Р.Джиованолли с соавторами [10], бернессит железо-марганцевых конкреций относится по структурному типу к халькофаниту.

Основываясь главным образом на результатах рентгеновского дифрактометрического анализа, 10 Å манганит долгое время определяли как тодорокит $CaMn^{2+}Mn_7O_{16} \cdot 2H_2O$. Для уточнения представлений о природе этой фазы группой исследователей под руководством Ф.В.Чухрова [6-8] была проведена целенаправленная работа, включающая электронно-микроскопическое, дифрактометрическое изучение образцов после их

прокаливания, выдерживания в вакууме и насыщения глицерином. На основе этих исследований было показано наличие нескольких самостоятельных марганцевых 10Å фаз – тодорокита, бузерита, асбола и асбола-бузерита.

В настоящее время марганцевые минералы по структурным особенностям разделяются на три основных типа: 1 - минералы со слоистой и псевдослоистой структурами (бернессит, бузерит 1, бузерит 2, вернадит); 2 - минералы с гибридной структурой (асбола); 3 - минералы с туннельной структурой (пирролюзит, криптомелан, голландит, рамселлит, тодорокит). Все вышеуказанные минералы имеют однотипную структурную основу - совокупность октаэдрических Mn^{4+} слоев, а различия состоят в способах сочленения этих слоев и особенностях строения и заполнения межслоевого пространства.

Минералы со слоистой структурой

Бернессит. Основу структуры составляют слои Mn^{4+} -октаэдров с межслоевым расстоянием в 7Å. Межслоевые катионы располагаются над и под пустыми октаэдрами и имеют также октаэдрическую координацию. Соседние Mn^{4+} -слои совпадают в проекции на базисную плоскость, а их пустые октаэдры, расположенные случайно, находятся на разных нормалях.

Бузерит 1. Отличие структуры этого минерала от структуры бернессита состоит в величине межслоевого расстояния (10Å), а также в наличии дополнительного количества слабо связанной молекулярной воды в межслоевом промежутке, что делает структуру неустойчивой.

Бузерит 2. Характеризуется особым (специфичным) распределением вакансий в Mn^{4+} -слоях. В слоях бузерита 1 единственные вакансии расположены статистически, а в бузерите 2 они могут быть сегрегированы в цепочки разной длины.

Вернадит. Структура минерала состоит из физически обособленных октаэдрических слоев. Размеры и форма двумерных слоевых фрагментов могут варьировать в широких пределах.

Минералы с гибридной структурой

Асбола. Отличительным признаком структуры асбола является чередование двумерно-непрерывных Mn^{4+} -октаэдрических слоев и дефектных слоев Co-Ni-октаэдров.

Минералы с туннельной структурой

Тодорокит. В тодороките марганецсодержащие октаэдры, соединяясь ребрами, составляют ленты из строенных цепочек. Ленты, соединяясь между собой общими вершинами боковых октаэдров, образуют маленькие (пирролюзитового типа) и большие туннели. В последних размещаются крупные катионы Ca^{2+} , K^{+} , Na^{+} и др.

При изучении фазовых равновесий в ходе экспериментов с нагреванием были накоплены ценные данные по поведению низкотемпературных минералов марганца и железа в условиях повышенных температур и давлений. Конечным

продуктом преобразования оксидов и гидроксидов марганца при повышении температуры является гаусманит, а в присутствии оксидов или гидроксидов железа – якобит или вреденбургит (прораствание якобита и магнетита).

Большой вклад в исследование фазовых трансформаций марганцевых минералов внесли работы Р.Джиованоли [10-12]. Им были изучены различные реакции соединений марганца и продукты этих реакций (их морфология, текстура). Самая простая реакция, которой подвергается Mn^{2+} , это быстрое окисление в кислом растворе в присутствии других катионов, что ведет к образованию $\gamma-MnO_2$. Если концентрация K^+ или Ba^{2+} достаточна, то при этом условии зарождаются включения криптомелана или голландита. Другая картина наблюдается, когда гидроксид $Mn(OH)_2$ осаждается и окисляется в присутствии подвижных ионов металлов. В этом случае последовательно появляются бузерит, бернессит и в восстановленных условиях $\gamma-MnOOH$ в виде псевдоморфоз. Все указанные слоистые манганаты, по данным Р.Джиованоли, в кислой среде могут образовывать $\gamma-MnO_2$, который, однако, морфологически будет отличаться от первоначального $\gamma-MnO_2$. Если псевдоморфозы подвергнуть нагреванию, то они переходят в тонкодисперсный $\beta-MnO_2$. В том случае, когда $Mn(OH)_2$ окисляется не в бузерит, а в $\beta-MnOOH$ и Mn_2O_4 , такая реакция ведет к образованию бесструктурного и тонкодисперсного $\gamma-MnOOH$, который при окислении переходит в $\beta-MnO_2$. Следует отметить, что в этих последовательностях автор пренебрегает образованием некоторых дополнительных оксидных и гидроксидных фаз, таких, как MnO , Mn_2O_3 , а также литиофорита и халькофанита.

Наряду с экспериментальными работами существенную роль в изучении процессов трансформации минерального вещества играет исследование природного материала. Дж.Оствальдом [17] был проведен обзор низкотемпературных превращений оксидных минералов марганца с месторождений Австралии. С помощью оптической и электронной микроскопии им были выявлены следующие ассоциации минеральных превращений:

- 1) вернадит → неупорядоченный пиролюзит → упорядоченный пиролюзит;
- 2) вернадит → криптомелан → романешит → голландит;
- 3) вернадит → тодорокит;
- 4) вернадит → криптомелан;
- 5) пиролюзит → нсутит → рамсделлит;
- 6) халькофанит → криптомелан.

Дж.Освальд подчеркивает, что для начала развития таких минералов, как литиофорит, халькофанит и бернессит, требуется присутствие немарганцевых минералов, часто глинистых.

Трансформации минеральных фаз непосредственно железо-марганцевых конкреций еще недостаточно изучены. В литературе рассматриваются в основном изменения минеральных компонентов при высокотемпературном нагреве вещества конкреций, причем опубликованные данные противоречивы и не могут быть однозначно интерпретированы. Эксперименты по прогреву серии

марганцевых конкреций из Перуанской котловины, проведенные И.Нидьяпуrom с группой исследователей [16], показали, что тодорокит из поверхностных и захороненных в осадке конкреций (на глубине 73-180 см) обладает различной термической стабильностью, не зависящей от содержания в них никеля, меди и отношения Mn/Fe. Поверхностные конкреции после высушивания на воздухе при комнатной температуре всегда содержат наряду с тодорокитом некоторое количество бернессита. После прогрева при 120°C весь тодорокит в этих конкрециях переходит в бернессит. Захороненные конкреции практически на 100% состоят из тодорокита, который после такого же прогрева не трансформируется в бернессит. Такую различную термическую устойчивость тодорокита авторы объясняют тем, что захоронение конкреций ведет к потере тодорокитом воды, что повышает устойчивость его кристаллической решетки.

Изучение термической устойчивости тодорокита из тихоокеанских конкреций позволило установить, что тодорокит, связанный с гидротермалитами, сохраняется до 700°C, тогда как тодорокит из захороненных в рыхлых осадках конкреций устойчив до 150-160°C [14]. Было также установлено, что тодорокит, бедный двухвалентными катионами Ni (<0.3), Cu (<0.5), при нагревании в течение 2 ч на воздухе при 150°C переходит в бернессит [13]. По мнению О.В.Чудаева [5], авторы вышеуказанных работ имели дело с двумя разными минералами - тодорокитом и бузеритом. Собственно тодорокит в силу особенностей структуры довольно устойчив к термическому воздействию, и переход его в новую минеральную фазу, как, например, тодорокита с месторождения Чарко-Радонто (Куба), происходит при 600°C, в то время как бузерит легко теряет часть межслоевой воды и уже при 105°C трансформируется в 7Å бернессит или разрушается. О.В.Чудаев [5] указывает, что в интервале 100-240°C наблюдаются два пути перестройки бузерита. Хорошо окристаллизованный бузерит нижних поверхностей конкреций, богатых марганцем (32-34%), Ni (1.4-2.2%), Cu (1.3-1.5%) и характеризующихся высоким показателем отношения Mn/Fe, переходит в бернессит, а затем в вернадит. Неупорядоченный бузерит верхних поверхностей конкреций, имеющий низкий показатель отношения Mn/Fe и невысокие содержания Ni (0.5-0.8%) Cu (0.4-0.5%), минуя фазу бернессита переходит в вернадит. Переход бузерита в бернессит либо в вернадит связан с процессом дегидратации. При температуре выше 420°C происходит полная перекристаллизация вещества с формированием новых кристаллических структур: яacobсита, гаусманита и фазы с общей формулой $(Mn, Fe)_2O_3$. Удаление молекулярной межслоевой воды из асболонов происходит при температурах 150-300°C. При этом их решетка уменьшается по оси до 9,4Å.

Большое значение для исследования фазовых трансформаций имеет изучение состава метаморфизированных железо-марганцевых конкреций. Минеральный состав конкреций, преобразованных поствулканическими гидротермальными процессами, был изучен достаточно подробно, и результаты исследований

показали, что для измененных конкреций характерно реликтовое концентрически-слоистое и полосчатое строение [2]. В них нередко наблюдаются тонкополосчатые и глобулярные структуры, внутренние поверхности которых сложены кристаллическим пиролюзитом. Отдельные концентры и дендритовые рудные скопления сложены агрегатами мельчайших зерен тодорокита. Вернадит в измененных конкрециях находится в подчиненном количестве в виде сажистой разновидности. В метаморфизированных конкрециях вернадит теряет воду и переходит в агрегат тончайших кристалликов пиролюзита. В наиболее сильно измененных конкрециях возникают полосчатые структуры, характерные для метаморфизованных марганцевых руд. Эти тонкие полосы образованы прерывистыми цепочками мелких кристаллических зерен браунита, которые нередко представлены типичными скелетными кристаллами и вкрапленниками монокристаллов. Полосы аналогичного строения часто сложены гематитом. Открытие браунита и гематита в составе метаморфизованных конкреций имеет важное генетическое значение, поскольку они характеризуют процессы перекристаллизации гидроксидов марганца и железа и возникновение их безводных оксидных соединений [2].

Анализ структурных особенностей оксидов марганца выявил наличие единой структурной основы во всех структурных типах – совокупность октаэдрических Mn^{4+} -слоев. Главные различия связаны с особенностями строения межслоев. Однотипность структурной основы способствует возникновению фазовых превращений, часто наблюдающихся как в природных образцах, так и при экспериментальных исследованиях. Ниже приводятся наиболее распространенные типы структурных трансформаций.

Бузерит 1 - бернессит. Замещение бузерита 1 бернесситом часто происходит в океанических железо-марганцевых конкрециях, когда в результате старения вещества происходит удаление межслоевой воды из бузерита 1 до уровня, при котором молекулы воды, координирующие с внешней стороны катионы Mn^{4+} , Ca, Na, непосредственно взаимодействует с атомами кислорода Mn^{4+} -слоев. Данный процесс сопровождается уменьшением межслоевого пространства с 10 до 7 Å.

Бузерит 1 - бузерит 2. Трансформационное преобразование по этой схеме осуществляется путем упорядочения статически расположенных вакансий в октаэдрических Mn^{4+} -слоях и соединения их в цепочки.

Таким образом, бузерит 2 и бернессит, обнаруживаемые в конкрециях, являются продуктами трансформационных процессов старения рудного вещества. Увеличение количества бернессита по направлению к ядру конкреций при соответствующем уменьшении количества бузерита 1, а также появление в приядерных слоях бузерита 2 могут быть следствием старения рудного вещества, в результате которого происходят твердофазовые преобразования бузерита 1 в бернессит при потере межслоевой воды и бузерита 1 в бузерит 2.

Бузерит - асболан. Основу структур этих минералов составляют октаэдрические Mn^{4+} -слои, между которыми располагаются либо обменные

катионы Mn^{3+} , Ca^{2+} и молекулы воды (в бузерите), либо гидроксидные слои идеального состава $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ (в асболане). При определенной концентрации ионов Mn^{3+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} и $(OH)^-$ -групп во внешней части межслоев бузерита возможно образование островковых марганецсодержащих гидроксильных слоев, т.е. твердофазное превращение бузерита в асболан. Обнаруженные в железо-марганцевых конкрециях неупорядоченные смешанослойные фазы типа асболан-бузерит, в структурах которых наблюдаются как бузеритовые, так и асболановые признаки, вероятно, являются промежуточными этапами в процессе трансформаций данного типа.

Изменения физико-химических условий среды могут вызвать и более глубокие перестройки структур, чем рассмотренные выше. Например, тодорокит при сравнительно резком изменении pH, приводящем к выщелачиванию туннельных катионов, может трансформироваться в бузерит, а далее и в бернессит с переходом туннельной структуры в слоистую. Это может осуществляться путем разрушения боковых стенок туннелей с перераспределением вакантных октаэдров, составляющих цепочки в каналах, в результате чего будут образовываться слои со статически расположенными пустыми октаэдрами. Освободившиеся катионы Mn^{3+} с крупными катионами Ca^{2+} , K^+ и другими будут располагаться в межслоях над и под вакантными октаэдрами и координироваться молекулами воды и группами OH.

Значительной структурной перестройки требует и замещение тодорокита вернадитом. Поскольку их структуры существенно различаются, это замещение должно происходить через стадию растворения тодорокита. Реализовать такой процесс чисто химическим путем трудно, до настоящего времени этого, судя по опубликованным работам, никому пока не удалось. Однако вполне вероятно, что это преобразование могло осуществиться при участии микроорганизмов, т.е. быть биогенным замещением.

Таким образом, при изучении процессов структурных трансформаций минерального вещества должны учитываться различные факторы: вариации общего состава растворов, температура, давление, pH, деятельность микроорганизмов и т.д. Существенную помощь в исследовании оказывает проведение экспериментальных работ. Эксперимент позволяет моделировать природные процессы и, следовательно, не только анализировать современное структурное состояние рудообразующих минералов, но и прогнозировать те изменения, которые могут произойти в составе руд с течением времени. Ниже приводятся полученные нами результаты экспериментальных исследований фазовых трансформаций тонкодисперсных оксидов марганца.

Фазовые трансформации основных минеральных фаз железо-марганцевых конкреций, протекающие до $300^\circ C$, были описаны выше. До этой температуры претерпевают превращения $10 \text{ \AA}$ фазы. В зависимости от того, каким минералом представлена эта фаза, определяются пути ее трансформации при высокотемпературном нагреве. При прокаливании вещества от критической для $10 \text{ \AA}$ фазы температуры до $500^\circ C$ рудная масса конкреций находится в

рентгеноаморфном состоянии. До 300°C сохраняются слабые рефлексы вернадита с межплоскостными расстояниями 2.44-2.43 и 1.41 Å. Повышение температуры приводит к полному разрушению его структуры.

Пути фазовых трансформаций при нагревании выше 500°C зависят от химического состава исходного вещества [3], в первую очередь от содержания в нем железа и марганца. Обязательным для всех проб является образование якобсита $MnFe_2O_4$. Первые слабые рефлексы этой фазы начинают вырисовываться на дифрактограммах после прогревания образцов до 500-600°C, что свидетельствует о начале преобразования исходного вещества в якобит. Дальнейшее повышение температуры ведет к увеличению количества и интенсивности линий якобсита и к уменьшению их интегральной полуширины. Наличие первоначального уширения свидетельствует о возникновении блочности и микронапряжений в структурах фаз, переходящих при прокаливании в якобит. Основываясь на приведенных ранее корреляциях химического и фазового составов, а также на результатах исследования вещества конкреций методом мессбауэровской спектроскопии, можно предположить, что фазами являются рентгеноаморфные фазы трехвалентного железа.

В результате термического воздействия на образцы железо-марганцевых конкреций при температурах 600-700°C на дифрактометрических картинах продуктов прокаливания наряду с рефлексами якобсита начинают появляться рефлексы новой фазы – биксбиита $(Fe,Mn)_2O_3$. Наибольшей интенсивности линии биксбиита достигают при 900°C. При этой температуре они характеризуются наименьшей интегральной полушириной. С дальнейшим повышением температуры линии становятся слабоинтенсивными и уширяются. Следовательно, при температуре порядка 900°C структура биксбиита достигает наибольшего совершенства. Трансформация исходного вещества в биксбиит происходит преимущественно в конкрециях, обогащенных марганцем. Для обогащенных железом конкреций характерно образование гематита Fe_2O_3 при прогревании образцов до 700°C. Дальнейший нагрев вещества ведет к заметному уменьшению интенсивности рефлексов этой фазы на дифрактограммах и к их полному исчезновению при 1000°C.

При прокаливании образцов железо-марганцевых конкреций в пламени газовой горелки (2000°C) исходное вещество плавится с образованием фаз тефрита Mn_2SiO_4 . Эти же фазы образуются и при воздействии лазерного луча на вещество конкреций. В результате длительного плавления образцов при температуре выше 2000°C вещество ЖМК полностью переходит в рентгеноаморфное состояние.

По результатам исследования продуктов гидротермальной обработки методами рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа на Р-Т диаграммах можно выделить поля устойчивости кристаллических фаз железо-марганцевых конкреций в различных средах.

В нейтральной среде границы полей устойчивости минеральных фаз определяются, как было уже сказано, температурой и исходными фазовым и химическим составами конкреций и не зависят от давления, при котором выдерживались образцы. Для железо-марганцевых конкреций, основной кристаллической фазой которых в естественном состоянии является тодорокит, выделены четыре минеральные ассоциации (включены только фазы, содержащие рудные элементы):

- I - исходные фазы конкреций ($P=2 \cdot 10^7$ н/м², $T=25-150^\circ\text{C}$);
- II - исходные фазы - гаусманит - NiMn_2O_4 ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=150-350^\circ\text{C}$);
- III - гаусманит - тефроит - NiMn_2O_4 ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=350-500^\circ\text{C}$);
- IV - тефроит - магнетит - NiMn_2O_4 - CoFe_2O_4 ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=250-700^\circ\text{C}$).

В конкрециях, в состав которых входит бернессит, по данным дифрактометрического, термического анализа и ИК - спектроскопии выделено пять полей устойчивости кристаллических фаз:

- I - исходные фазы конкреций ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=25-150^\circ\text{C}$);
- II - исходные фазы - гаусманит - NiMn_2O_4 ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=150-350^\circ\text{C}$);
- III - гаусманит - тефроит - NiMn_2O_4 ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=350-450^\circ\text{C}$);
- IV - гаусманит - тефроит - магнетит - NiMn_2O_4 ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=450-650^\circ\text{C}$);
- V - тефроит - магнетит - NiFe_2O_4 - NiMn_2O_4 ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=650-700^\circ\text{C}$).

Пять полей устойчивости выделено и по результатам гидротермальной обработки железо-марганцевых конкреций, обедненных кристаллической рудной фазой и обогащенных филлипситом:

- I - исходные фазы конкреций ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=25-150^\circ\text{C}$);
- II - родонит - гаусманит - NiMn_2O_4 ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=150-350^\circ\text{C}$);
- III - тефроит - NiMn_2O_4 - CoFe_2O_4 ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=350-500^\circ\text{C}$);
- IV - тефроит - магнетит - NiMn_2O_4 ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=500-650^\circ\text{C}$);
- V - тефроит - магнетит - фаялит - NiMn_2O_4 - NiFe_2O_4 ($P=2 \cdot 10^7-10 \cdot 10^7$ н/м², $T=650-700^\circ\text{C}$).

Таким образом, наблюдается закономерный переход одних кристаллических фаз в другие в соответствии с химическим и фазовым составами исходного вещества конкреций при изменении температуры. Обнаруженные при микрозондовых исследованиях повышенные концентрации кремния в центральных участках конкреций, а также присутствующий во всех образцах в довольно больших количествах кварц служат источником образования в продуктах обработки ЖМК тефроита Mn_2SiO_4 . Искусственно тефроит получают путем сплавления MnO_2 и SiO_2 в отношении 2:1. При других соотношениях совместно с тефроитом образуются гаусманит MnMn_2O_4 и родонит $\text{CaMn}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}$, что служит подтверждением изложенных выше результатов. Повышенное содержание филлипсита в исходном веществе ряда конкреций свидетельствует о повышенных концентрациях кальция (что выявляется и результатами микрозондовых исследований) и вызывает образование родонита.

Обогащенность ЖМК никелем и кобальтом приводит к возникновению соединений типа NiMn_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 .

Следует обратить внимание на образование фаялита в ходе эксперимента. Фаялит Fe_2SiO_4 - минерал кислых глубинных и изменившихся пород. Для его образования требуются высокие температуры и давления. Искусственно фаялит можно получить путем сплавления FeO и SiO_2 . Появление фаялита при эксперименте можно объяснить длительностью процесса. Увеличение его продолжительности приводит к снижению температуры и давления, необходимых для образования минерала. Так, для образования фаялита при $T=700-800^\circ\text{C}$ и $P=2 \cdot 10^4 \text{ н/м}^2$ необходимо не менее 5-6 ч. Увеличение времени эксперимента до 24 ч приводит к снижению давления до $1 \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$.

В результате проведенных экспериментов установлено, что при гидротермальной обработке в нейтральной среде образцов железо-марганцевых конкреций, сложенных слабокристаллизованными минералами с неустойчивой структурой, образуются минеральные фазы с устойчивыми кристаллическими структурами. Среди продуктов гидротермальной обработки выделяются фазы с двумя типами структуры: I - тип оливина (тефрит Mn_2SiO_4 и фаялит Fe_2SiO_4), II - тип шпинели (гаусманит MnMn_2O_4 , магнетит FeFe_2O_4 , NiMn_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4).

Обобщая вышеизложенные результаты, можно построить общую схему преобразования фазового состава железо-марганцевых конкреций в условиях повышенных температур и давлений в нейтральной среде. Температурные интервалы ее и сопутствующие основным фазам минералы определяются химическим составом образцов. По этой схеме трансформация исходных фаз конкреций протекает через гаусманит в тефрит и магнетит, т.е. при воздействии высоких температур и давлений в нейтральной среде конечными продуктами преобразования фазового состава конкреций, как и в случае высокотемпературного нагрева, являются тефрит и магнетит.

Среда, в которой проводились эксперименты, оказывала существенное воздействие на фазовый состав железо-марганцевых конкреций. Так, при обработке вещества в кислой среде, на основании результатов дифрактометрического и термического анализов и ИК - спектроскопии, выделено четыре поля устойчивости фаз со следующими минеральными ассоциациями:

I - исходные фазы конкреций ($P=(2-10) \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$, $T=150-300^\circ\text{C}$);

II - исходные фазы - гематит ($P=(2-10) \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$, $T=150-300^\circ\text{C}$);

III - исходные фазы - браунит - тефрит - якобит ($P=(2-10) \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$, $T=300-450^\circ\text{C}$);

IV - тефрит - якобит - гаусманит ($P=(2-10) \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$, $T=450-600^\circ\text{C}$).

Фазовые трансформации железо-марганцевых конкреций в щелочных условиях начинаются при более высоких температурах. При 375°C с сохранением исходных фаз появляется браунит. Следует отметить, что в щелочной среде возрастает роль давления в преобладании кристаллических фаз. Так, повышение давления до $10 \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$ приводит к замещению браунита гаусманитом без

изменения температуры (350°C). Аналогичный переход наблюдается при повышении температуры до 500°C при постоянном давлении ($2 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$). Увеличения давления до $6 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ при 500°C вызывает полное разрушение наблюдающихся при более низких температурах и давлениях фаз и образование якобсита и тефроита. В щелочной среде выделяются следующие ассоциации минеральных фаз:

- I - исходные фазы ($P=(2-10) \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$, $T=25-300^{\circ}\text{C}$);
- II - исходные фазы - браунит ($P=(2-6) \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$, $T=300-450^{\circ}\text{C}$);
- III - исходные фазы - гаусманит ($P=10 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$, $T=300-450^{\circ}\text{C}$);
- IV - исходные фазы - гаусманит ($P=2 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$, $T=450-600^{\circ}\text{C}$);
- V - якобит - тефroit ($P=(6-10) \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$, $T=450-600^{\circ}\text{C}$).

Образовавшиеся в ходе экспериментов ассоциации минеральных фаз соответствуют комплексу минералов месторождений марганцевых руд на суше. Так, тефroit часто встречается в ассоциации с родонитом (Караджальское месторождение в Казахстане; в Мелдоне - Девоншир, Англия), с кальцитом и родонитом (на Мадагаскаре, около Фатадрево; в Калифорнийских марганцевых месторождениях США). В марганцевом месторождении Химегамори (Япония) тефroit сопровождается гаусманитом, якобитом, родонитом. Метаморфизованные осадочные месторождения Индии характеризуются наличием гаусманита с якобитом, браунитом. В исходной ассоциации гаусманит встречается в Норвегии (Браднукте). В Чиатурском месторождении марганца (Грузия) гаусманит с тефroitом, браунитом и другими минералами образовался в зоне контактного воздействия даек базальта на осадочные марганцевые руды. В марганцевых рудах Сепальского месторождения (Свердловская область) гаусманит сопровождается браунитом, магнетитом, гематитом. Браунит встречается в месторождениях центральной части Казахстана (Караджал, Джумат, Камыс) в ассоциации с якобитом, тефroitом и гаусманитом. Как отмечалось выше, гематит и браунит входят в состав метаморфизованных железо-марганцевых конкреций [2]. Наличие в природных измененных образцах конкреций именно тех фаз, которые были получены в результате эксперимента, является подтверждением правильности предполагаемых нами путей трансформации фазового состава железо-марганцевых конкреций.

Продукты модифицирования железо-марганцевых конкреций находят практическое применение. В частности, работами группы исследователей под руководством Н.Ф.Челищева были установлены ионообменная подвижность щелочных и щелочноземельных металлов, а также резкая ионообменная селективность марганцевых минералов конкреций к цветным металлам [4]. Эти данные имеют важное технологическое значение, так как показывают возможность извлечения полезных компонентов без разрушения матрицы марганцевых минералов. При этом продукты выщелачивания, как и сами марганцевые конкреции, представляют собой высокоселективный сорбент на цветные и редкие металлы. Железо-марганцевые конкреции и продукты их модифицирования могут быть использованы для решения технологических и

природоохранительных задач: для извлечения цветных и редких металлов из подземных вод и морской воды, очистки сбросных вод промышленных предприятий от тяжелых металлов, для дезактивации слабоактивных вод АЭС. Возможно также одноразовое использование железо-марганцевых конкреций в качестве сорбента цветных металлов с направлением обогащенных ими продуктов на совместную переработку с исходной рудой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрущенко П.Ф. Минеральный состав и текстуры железо-марганцевых конкреций // Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. М.: Наука, 1976. С.123-154.
2. Андрущенко П.Ф., Градусов Б.П., Ерошев-Шак В.А. и др. Состав и строение метаморфизованных железо- марганцевых конкреций, жильных новообразований гидроокислов марганца и вмещающих их пелагических осадков в Южной котловине дна Тихого океана // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975. №1. С.91-111.
3. Лысюк Г.Н. Структурная эволюция тонкодисперсных марганцевых минералов // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 1998. №27. С. 67-73. (Тр. Ин-та геологии Коми научн. центра УрО РАН; Вып.98).
4. Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К. Сорбционные свойства железо-марганцевых океанических конкреций // Геохимия, №5. 1983. С.770-777.
5. Чудаев О.В. Минералы марганца // Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана. М.: Наука, 1986. С. 185-200.
6. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Рудницкая Е.С. и др. О вернадите // Изв. АН СССР. Сер.геол., 1978. №6. С.5-19.
7. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М: Наука, 1989. 208с.
8. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Витовская И.В. и др. Кристаллохимическая природа Ni-Co асболана // Изв. АН СССР. Сер.геол. 1980. №6. С.73-81.
9. Buser W., Grutter A. Über die Natur der Mangan-Knollen // Schweiz. miner. und petrogr. Mitt, 1956. S.49-62.
10. Giovanoli R., Feitknecht W., Fischer F. Über oxidhydroxide des vierwertigen mangans mit Schichtengitter.3. Mitteilung: mit Zimtalcohol // Helvieten Chimeca Acta, 1971. P.1112-1124.
11. Giovanoli R. On natural and synthetic nodules // Manganese. Budapest, 1980a. Vol.1. P.160-202.
12. Giovanoli R. Layer structured manganese oxide hydroxide VI: Recrystallization of synthetic buserite and the influence of amorphous silica and ferrie hydroxide on its nucleation // Chimia, 1980b. Vol. 34. P.308-310.
13. Halbach P., Scherhag G., Hebisch V., Marching V. Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep sea nodules from the Pacific ocean // Miner. Deposita, 1981. Vol.16. P.59-84.

14. Hoffert M., Person A., Courtous C. E.a. Sedimentology, mineralogy and geochemistry of hydrothermal deposits from holes 424, 424a, 424b and 424c (Galapagos spreading Centre) // Int. Rep. DSDP, 1980. Vol.54. P.339-376.
15. Jones L.H.P., Milne A.A. Birnessite, a new manganese oxide mineral from aberdeensize, Scotland // Miner.Mag, 1956. P.283-288.
16. Nadjapoor M., Stoffers P., Glasby G.P. Influence of ageing on manganese nodules mineralogy // Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1985. №5. P.204-208.
17. Oswald J. Ferruginous vernadite in an Indian Ocean ferromanganese nodule // Geol. Mag., 1984. Vol.121. P.483-488.

ЦИРКОНЫ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ ГНЕЙСО-МИГМАТИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАЛА

Ю. И. Пыстина

Несмотря на длительную историю изучения гнейсо-мигматитовых комплексов Урала, вопросы тектонической позиции этих образований и условий их формирования остаются предметом острых дискуссий. Высказываются две альтернативных точки зрения по этому вопросу [9].

Согласно одной из них высокотемпературные метаморфические образования – это ортометаморфические структуры, сформировавшиеся синхронно с развитием палеозойской складчатой системы [8]. По другой гипотезе, поддерживаемой в настоящее время большинством уральских геологов, гнейсовые комплексы большей частью представляют собой блоки дорифейского платформенного основания [4, 5, 7, 9, 10, 11, 12 и др.].

На историю формирования этих комплексов может пролить свет изучение цирконов, являющихся одним из наиболее чутких индикаторов эндогенных процессов. Информативность этого минерала определяют высокая физико-химическая устойчивость к внешним факторам и относительно широкая распространенность в метаморфических породах. Кроме того, циркон является лучшим объектом для изотопного датирования пород.

Результаты исследований

Пробы для изучения цирконов были отобраны из гранат-слюдяных гнейсов и плагиогнейсов, являющихся наиболее распространенными здесь образованиями. В процессе исследований выделено пять морфологических типов циркона.

Первый морфологический тип – аллотигенные цирконы различной окраски, от бесцветных до темно-розовых. Форма зерен округлая, размер 0.5-0.3 мм, коэффициент удлинения 1.0-2.1. Поверхность равномерно шероховатая, ребра

полностью или частично сглажены (рис.1, 1-3), что свидетельствует об обломочной природе минерала. При увеличении в 200-400 раз видны сколы, вскрытые пустоты (рис.1,2), на некоторых зернах корочки и наросты, образовавшиеся, по-видимому, в процессе метаморфизма, которому подверглись вмещающие породы. Внутреннее строение обломочных цирконов обычно однородное, в редких кристаллах наблюдается зональность.

Второй морфологический тип – в основном округлые цирконы с четко выраженной кристаллографической формой, темно-розовой либо светло-желтой окраски и субидiomорфные кристаллы дипирамидально-призматического габитуса, обусловленного развитием граней (100), (110) и дитетрагональной дипирамидой (311) или дипирамидой (331) (рис.1, 4-6). Размер 0.07-0.25 мм. Коэффициент удлинения дипирамидально-призматических кристаллов 1.3-2.1. Поверхность граней гладкая, блестящая. Зональность отмечается редко. Многие кристаллы содержат «ядра» более древнего циркона, имеющего округлую форму (рис.1, 6), иногда это сростки нескольких зерен. Новообразованная оболочка вокруг них характеризуется небольшим содержанием включений. Мощность ее может быть значительной, особенно вблизи вершин кристаллов. Цирконы изометричной (шаровидной) формы имеют многочисленные мелкие грани, хорошо видимые при увеличении в 200-300 раз, в отдельных случаях они заметны и под биноклем. Поверхность граней гладкая, блестящая. Внутреннее строение этих цирконов сравнительно однородное, но встречаются кристаллы с ядрами более древнего циркона, и, как правило, ядра имеют округлую форму. Наличие округлых ядер может указывать на первично-осадочную природу субстрата, так как циркон – «носитель» ядра – не может быть отнесен к окатанному: природа его округлости вовсе не следствие механического истирания, а определяется ростом «...в жестких Р-Т условиях гранулитовой фации метаморфизма, когда полигональная форма зерен любых минералов, в том числе и цирконов, выступающих в роли затравок неустойчива, так как испытывает неравновесные механические и температурные напряжения. Как вновь возникшие, так и реликтовые цирконы обязаны расти таким образом, чтобы свести к минимуму протяженность границ и приобрести равновесную изометричную форму» [6, с.49-50].

Третий морфологический тип – бесцветные или бледно-окрашенные цирконы неправильной формы (рис.1,7-10). При увеличении видно, что кристаллы представляют собой как бы сросток двух индивидов. Размер зерен 0.10-0.25мм. Поверхность граней гладкая, блестящая. Внутреннее строение кристаллов характеризуется наличием ядер, образованных более древними цирконами (рис.1,7-9). Отмечаются твердые и газовой-жидкие включения, расположенные хаотично.

Четвертый морфологический тип – цирконы призматического габитуса, прозрачные или светлоокрашенные. Облик кристаллов идиоморфный или субидiomорфный. Развиты грани (100), (110), (112), (113). Присутствует дипирамида (331) или другая острая дипирамида. Комбинация небольшой по

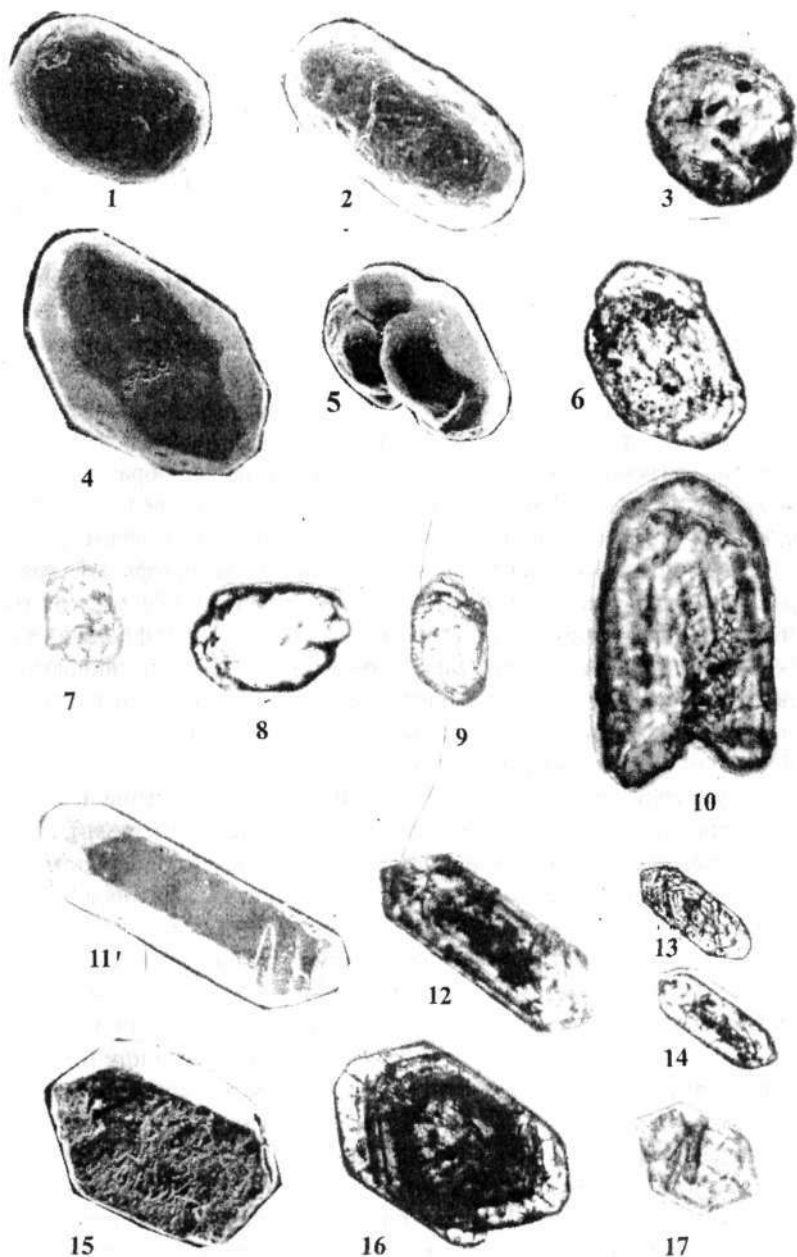


Рис. 1. Цирконы гнейсо-мигматитовых комплексов Урала.

площади острой и хорошо выраженной тупой дипирамиды обуславливает округлый облик головки кристалла. В площадном отношении преобладают грани призм. Размер цирконов 0.01-0.25 мм, коэффициент удлинения 1.0-4.8. Под биноклем видна гладкая блестящая поверхность, однако при увеличении в 200-600 раз на гранях обнаруживаются углубления изометричной формы, бороздки, выступы (рис.1,11-14). Внутреннее строение зерен отличается многозональностью, хорошо видимой в катодолюминесцентном свечении минерала. Расположение зон относительно друг друга может быть симметричным и несимметричным (рис.1,12-14). Зоны центральной части кристалла часто затемнены и имеют вид «псевдоядер» (рис.1,12). Отмечаются и настоящие ядра, образованные более древними цирконами. Обычно они имеют округлую форму, что может указывать на принадлежность вмещающих их гнейсов к парапородам. Среди включений распространены твердые и газожидкие; многие кристаллы содержат полости, выходящие на поверхность. Форма включений различна: это игловидные и изометричные образования, тонкие трубочки, канальчики. Расположение их хаотично. В отдельных кристаллах наблюдается приуроченность включений к границам зон, мелким трещинкам.

Пятый морфологический тип – непрозрачные и полупрозрачные кристаллы, окрашенные в коричневато-бурые тона. Облик кристаллов обусловлен развитием призмы (110) и дипирамиды (111); размер 0.13-0.25 мм, коэффициент удлинения 1.5-3.0. Соотношение относительных площадей призмы и дипирамиды 1-2. Поверхность граней гладкая, блестящая; при увеличении в 100-400 раз обнаруживается микрорельеф, характерный для метасоматического роста: развиты меандры-выступы, сглаженные ребра, слоистое строение микроскульптур, наросты (рис.1,15-17). Внутреннее строение неоднородное отмечается зональность, причем отдельные зоны затемнены, развиты трещины. В катодолюминесцентном свечении зональность также хорошо проявляется. В кристаллах наблюдаются твердые и газожидкие включения в виде тонких трубочек, а также игловидные и изометричные.

В каждом исследованном гнейсо-мigmatитовом комплексе усвоено несколько морфологических типов цирконов. В гнейсах няртинского комплекса выделены четыре морфологических типа: аллотигенный (окатанный) – 1-й тип, аутигенный округлый («гранулитовый») – 2-й тип, длиннопризматический («амфиболитовый») – 4-й тип и короткопризматический непрозрачный (метасоматический) – 5-й тип. В плагиигнейсах харбейского комплекса установлены цирконы аутигенные округлые 2-го типа, неправильной формы 3-го типа, длиннопризматические 4-го типа, короткопризматические непрозрачные 5-го типа. Для плагиигнейсов александровского комплекса характерны цирконы 1-го типа – аллотигенные, 2-го типа – аутигенные округлые, 4-го типа – длиннопризматические и 5-го типа – короткопризматические непрозрачные. В плагиигнейсах ильменогорского комплекса выделены аллотигенные цирконы 1-го типа, аутигенные округлые 2-го типа, цирконы неправильной формы 3-го типа, длиннопризматические цирконы 4-го типа.

Таким образом, в каждом отдельно взятом комплексе выявлено по четыре из пяти установленных нами морфологических типов цирконов, причем цирконы второго морфологического типа (аутигенные округлые) и четвертого морфологического типа (длиннопризматические) характерны для всех четырех комплексов. Наличие нескольких морфологических типов цирконов, образование каждого из которых связывается с самостоятельным метаморфическим событием, указывает на полиметаморфическую природу гнейсо-мigmatитовых комплексов.

Учитывая, что цирконы второго морфологического типа наиболее характерны для пород, претерпевших гранулитовую фацию метаморфизма [6], можно сделать вывод о проявлении гранулитового метаморфизма во всех описываемых гнейсо-мigmatитовых комплексах.

Присутствие цирконов неправильной формы (3-й тип) отличает плагиогнейсы харбейского и ильменогорского комплексов от гнейсов няртинского и плагиогнейсов александровского комплексов. Однозначно увязать образование цирконов этого морфологического типа с каким-то отдельным этапом метаморфизма пока не удалось, однако, учитывая его близкие возрастные датировки с цирконами гранулитового и амфиболитового типов, можно сделать предположение о высокотемпературной природе минерала.

Длиннопризматические цирконы (4-й тип) развиты в породах, претерпевших амфиболитовую фацию метаморфизма [6], и могут указывать на проявление амфиболитовой фации метаморфизма пород всех изученных гнейсо-мigmatитовых комплексов.

Короткопризматические непрозрачные или полупрозрачные цирконы (5-й тип), установленные в породах няртинского, харбейского и александровского комплексов, мы связываем с процессами средне- и низкотемпературного диафореза. Как будет показано ниже, эти процессы в разных комплексах могли проявляться в разное время.

В трех комплексах (няртинском, александровском и ильменогорском) обнаружены аллотигенные цирконы (1-й тип). Принимая во внимание этот факт, а также то, что в отдельных зернах цирконов «гранулитового» типа содержатся ядра более древнего циркона, имеющие округлую форму, можно утверждать, что субстратом исследованных нами гнейсов и плагиогнейсов няртинского, александровского и ильменогорского комплексов были в основном первично-осадочные породы.

Микрогеохимический состав. Изучение микрогеохимического состава цирконов проводилось на энергодисперсионном спектрометре JSM - 6410 фирмы Link с программным обеспечением ISIS - 300. Ускоряющее напряжение 20 кВ. Сила тока 1 нА. Элементы U, Pb, Th измеряли по аналитическим линиям Ma_{a1} .

При количественном определении элементов проводили сравнение интенсивности линий исследуемых образцов, металлических стандартов: Zr - Zr,

Fe - Fe, Hf - Hf, Pb - PbTe, Th - ThO₂, U - U. Учет фона и ошибка определения элементов были заложены в программное обеспечение.

Для анализа на микрозонде цирконы запрессовывали в эпоксидную смолу. Полученные препараты полировали с использованием алмазной пасты.

Несмотря на низкие содержания элементов (порой очень низкие, вплоть до сотых долей процента), удалось установить что ряд из них входят в состав цирконов, это U, Hf, Th, Pb, Fe. Более того, наметилась некоторая закономерность в распределении отдельных элементов в кристаллах как в морфологических типах цирконов, так и по цирконам из отдельных гнейсо-мигматитовых комплексов. Следует отметить, что мы использовали в отдельных случаях и те значения, которые имеют погрешность выше допустимой. Однако учитывая, что они ложатся в общую картину распределения элементов, мы сочли целесообразным использование этих данных.

Аллотигенные цирконы (1-й тип) характеризуются, как правило, равномерным распределением названных элементов в зернах. Лишь иногда краевые части незначительно обогащены гафнием, в то время как в центральных частях зерен повышено содержание урана. Такое распределение элементов отмечено в цирконах первого морфологического типа всех исследованных комплексов и связывается нами с гомогенизацией минерала в процессе гранулитового метаморфизма. Этим же можно объяснить и близкий возраст аллотигенных цирконов и цирконов «гранулитового» типа.

Аутигенные (округлые) цирконы (2-й тип) в породах няртинского, харбейского, александровского и ильменогорского комплексов, обнаруживают два вида распределения U, Hf, Th, Pb, Fe. Первый вид – равномерное распределение – характерен для оптически однородных кристаллов. Второй вид установлен в кристаллах с ядрами более древнего циркона. В таких кристаллах отмечается противофазное распределение гафния относительно урана, причем ядерная часть зерна обогащена U, а краевая – Hf. Вероятно, цирконы с равномерным распределением элементов состоят только из собственно гранулитовой разновидности, т.е. представлены одной генерацией, в то время как цирконы со вторым видом распределения представлены двумя генерациями минерала в одном кристалле – новообразованным в оболочке (собственно гранулитовым) и реликтовым в ядре. Подобные цирконы обнаружены в гранулитах Лапландии [6] и в метаморфических породах Северного и Южного Китая [13, 15,]. Гетерогенность составов ядра и оболочки указывает на то, что ядро не претерпело полной гомогенизации в процессе гранулитового метаморфизма и сохранило «память» о предшествующих событиях.

Цирконы неправильной формы (3-й тип), содержащиеся в плагиогнейсах харбейского и ильменогорского комплексов, по распределению U, Hf, Th, Pb, Fe довольно близки. В цирконах обоих комплексов отмечается противофазное распределение U относительно Hf, причем, как и в вышеописанных случаях, центральные зоны кристаллов несколько обогащены U, а краевые Hf.

Длиннопризматические цирконы (4-й тип) по распределению этих пяти элементов разделились на две группы. Первую представляют цирконы из пород няртинского и александровского комплексов. Они характеризуются противофазным распределением U относительно Hf. Последним обогащены краевые зоны кристаллов, в то время как центральные содержат больше U. Вторую группу составляют цирконы харбейского и ильменогорского комплексов, в которых содержание Hf заметно ниже, чем в цирконах первой группы. Кроме того, центральные части зерен второй группы относительно обогащены гафнием, а в плагиогнейсах селянкинской свиты ильменогорского комплекса также и ураном.

Короткопризматические непрозрачные цирконы (5-й тип) в породах няртинского, харбейского и александровского комплексов отличаются равномерным распределением U, Hf, Th, Pb, Fe с небольшим обогащением этими элементами краевых зон кристаллов.

Ряд исследователей подчеркивает важное значение показателя отношения ZrO_2/HfO_2 для выявления характера эволюции термобарических условий кристаллизации циркона [1, 15]. Уменьшение показателя ZrO_2/HfO_2 в цирконах от центра к периферии кристалла указывает на кристаллизацию минерала в условиях падения температуры и давления. Это в общем случае характерно для кристаллизации магматических пород. При метаморфизме картина может быть двойкой, так как кристаллизация цирконов могла происходить как на прогрессивной стадии (увеличение температуры и давления), так и на регрессивной стадии (уменьшение P-T параметров, как и в случае кристаллизации магматических пород). Анализ полученных нами результатов показал, что в цирконах различных морфологических типов во всех изученных гнейсо-мигматитовых комплексах содержание ZrO_2 достаточно выдержано (см. таблицу). В то же время количество HfO_2 и соответственно значение отношения ZrO_2/HfO_2 варьируют в широких пределах как по отдельным морфологическим типам цирконов, так и по отдельным гнейсо-мигматитовым комплексам. Мы полагаем, что наблюдаемая картина изменения отношения ZrO_2/HfO_2 в цирконах определяется, как было отмечено выше, кристаллизацией минерала в различные стадии (прогрессивную и регрессивную) метаморфизма и, возможно, не в меньшей мере полиэтапным характером метаморфических преобразований в гнейсо-мигматитовых комплексах. Анализ таблицы показывает, что на фоне довольно пестрой картины в распределении ZrO_2/HfO_2 в цирконах, все же преобладает регрессивный компонент, отвечающий снижению температуры и давления в процессе кристаллизации минерала, что соответствует общему изменению термодинамических параметров метаморфизма в процессе эволюции гнейсо-мигматитовых комплексов (рис.2.)

Таким образом, результаты изучения микрогеохимического состава цирконов позволяют сделать следующие выводы: 1) отдельные морфологические типы цирконов в разных гнейсо-мигматитовых комплексах сопоставимы между

**Средние содержания ZrO_2 и HfO_2 и их отношение в цирконах из гнейсов и
плагингнейсов метаморфических комплексов Урала**

Горная порода	Морфологические типы цирконов														
	1-й тип			2-й тип			3-й тип			4-й тип			5-й тип		
	ZrO_2	HfO_2	ZrO_2/HfO_2	ZrO_2	HfO_2	ZrO_2/HfO_2	ZrO_2	HfO_2	ZrO_2/HfO_2	ZrO_2	HfO_2	ZrO_2/HfO_2	ZrO_2	HfO_2	ZrO_2/HfO_2
Нартинский комплекс															
Гнейсы	69,01	0,05	1380,2	68,46	0,25	273,84				68,91	0,23	299,61	69,09	0,39	177,15
	68,55	0,84	81,61	76,80	0,44	174,5				68,69	0,61	112,61	68,70	0,91	75,49
Харьбейский комплекс															
Плагингнейсы				68,18	0,18	84,17	68,34	0,99	69,01	68,91	0,72	95,71	68,67	0,34	201,97
				68,32	0,60	113,87	68,32	0,99	69,01	68,54	0,54	126,92	68,38	0,52	131,5
Александровский комплекс															
Плагингнейсы	67,51	1,77	38,14	68,76	0,39	176,30				68,21	0,64	106,58	68,92	0,19	362,74
	68,29	1,22	55,97	68,47	0,64	106,98				76,98	0,92	83,67	67,26	1,02	65,94
Нильменгорский комплекс															
Плагингнейсы	68,48	0,60	114,13	69,23	0,05	1384,6	69,27	0,05	1385,4	68,64	0,61	112,52			
	68,70	0,33	208,18	69,25	0,1	692,5	68,84	0,22	312,91	68,58	0,39	175,85			

Примечание. По вертикали: первая цифра – содержание в центральной части кристалла, вторая – в краевой.

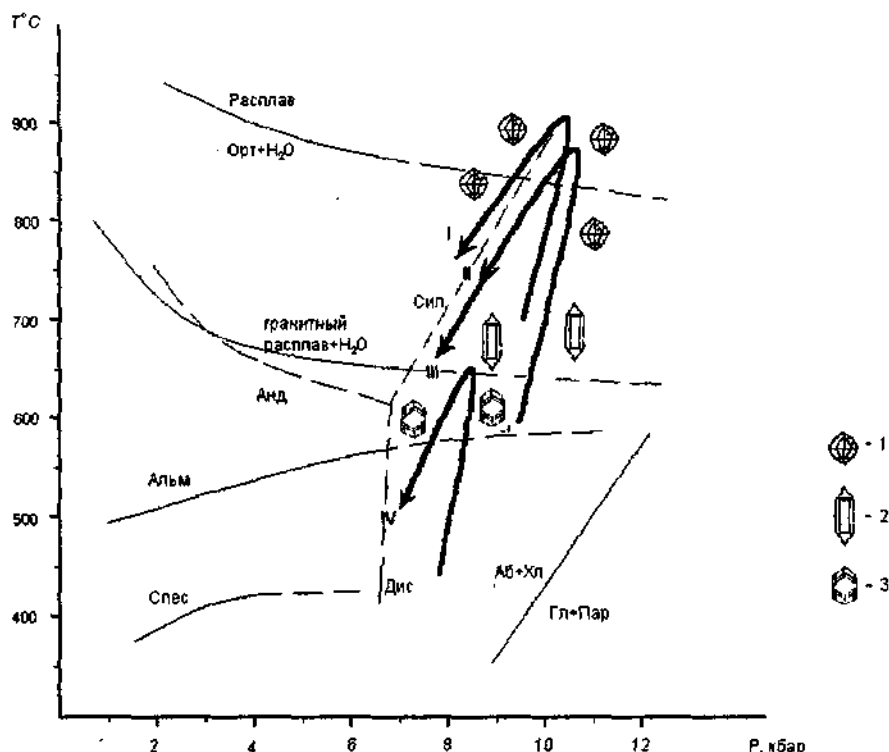


Рис. 2. Термодинамическая эволюция метаморфизма пород и кристаллизации цирконов в гнейсо-мигматитовых комплексах Урала.

1-3 – морфологические типы цирконов: 1 – 2-й и 3-й, 2 – 4-й, 3 – 5-й. Стрелками показаны наиболее вероятные изменения P-T параметров I-IV этапов метаморфизма. Условные сокращения названий минералов: Орт – ортит, Сил – силлиманит, Анд – андрадит, Дис – дистен, Аля – альмандин, Спес – спессартин, Аб – альбит, Хл – хлорит, Гл – глаукофан, Пар – парагонит.

собой по распределению U, Hf, Th, Pb, Fe; 2) в аутигенных цирконах распределение U и Hf, как правило, гетерогенно, что свидетельствует об изменении физико-химических параметров при кристаллизации минералов; различия в содержании U и Hf в ядерной и краевой частях кристаллов циркона «гранулитового» типа (2-го типа) свидетельствуют о том, что даже в условиях гранулитовой фации метаморфизма ядра не претерпевают полной гомогенизации; 3) аллотигенные цирконы (1-го типа) отличаются равномерным распределением этих пяти элементов; это можно объяснить тем, что аллотигенные цирконы, не захваченные в качестве «затравки» при кристаллизации цирконов «гранулитового» типа, гомогенизировались, что косвенно подтверждает близость изотопных возрастов цирконов 1-го и 2-го типов; 4) характер изменения показателя ZrO_2/HfO_2 в цирконах

указывает на возможность кристаллизации минерала как в прогрессивную, так и в регрессивную стадии метаморфизма.

Возраст. Возрастные датировки были получены по цирконам методом термоионной эмиссии свинца, а также U-Pb методом. Определения методом термоионной эмиссии сделаны по малым навескам из тщательно отобранных цирконов из отдельных морфологических типов. Уран-свинцовые определения в основном проводились по единичным зернам цирконов.

Как и ожидалось, самые древние возрастные датировки (2.2 млрд. лет) были получены по аллотигенным цирконам (1-й тип), отобранным из гнейсов няртинского комплекса. К сожалению, аллотигенные цирконы из плагиогнейсов александровского и ильменогорского комплексов остались не исследованными.

Аутигенные округлые цирконы (2-й тип) в гнейсах няртинского комплекса дали возрастные датировки 2.12 млрд. лет, из плагиогнейсов харьбейского комплекса – 2.07 млрд. лет, александровского – 2.07-2.03 млрд. лет, из селянkinской свиты ильменогорского комплекса – 1.88 млрд. лет. Как видно из приведенных выше данных, возрастные датировки цирконов гранулитового типа достаточно близки в породах всех исследованных гнейсо-мигматитовых комплексов.

По цирконам этого типа из плагиогнейсов александровского и ильменогорского комплексов были получены возрастные датировки отдельно для ядра и краевой части кристалла. У одного из кристаллов циркона из плагиогнейсов александровского комплекса ядро имеет возраст 2.7 млрд. лет, оболочка – 2.03 млрд. лет, у другого кристалла ядру 2.07 млрд. лет, оболочке 2.01 млрд. лет.

Более древние датировки ядерных частей циркона 2-го типа свидетельствуют о том, что ядра («затравки») не были полностью гомогенизированы при метаморфизме и в них сохранилась «память» о предшествующих событиях.

Цирконы неправильной формы (3-й тип) в плагиогнейсах харьбейского комплекса дают возрастную датировку 1.9 млрд. лет, а в породах селянkinской свиты ильменогорского комплекса возрастные датировки цирконов превышает 1.3 млрд. лет и достигает 1.94 млрд. лет, но поскольку значения дискордантны, точная интерпретация возраста здесь затруднительна. Вероятно, наиболее близки к истинным значениям цифры, полученные по соотношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: 1.83, 1.82, 1.94 млрд. лет, которые сопоставимы с возрастной датировкой цирконов из пород харьбейского комплекса.

Длиннопризматические цирконы (4-й тип) в отличие от описанных выше имеют разброс возрастных датировок в интервале 1.85-0.26 млрд. лет. Однако на основе имеющихся в нашем распоряжении данных и с учетом ранее опубликованных материалов можно выделить три интервала времени кристаллизации рассматриваемого типа: 1.9-1.7, 1.2-0.9, 0.8-0.25 млрд. лет.

Короткопризматические непрозрачные цирконы (5-й тип) из гнейсов няртинского комплекса имеют возраст 0.66 млрд. лет, из плагиогнейсов харьбейского комплекса – 0.56 млрд. лет, для александровского и ильменогорского

комплексов возрастные определения по цирконам этого морфологического типа отсутствуют.

Итак, наиболее древние датировки, в интервале 2.12-1.88 млрд. лет, нами получены по аутигенным кристаллам цирконов (2-го типа), которые типичны для гранулитов [3, 13, 14]. Высокотемпературные условия кристаллизации подтверждаются находками соответствующих минеральных парагенезисов в породах селянkinской свиты ильменогорского комплекса [2]. По ранее проведенным на Урале работам [3 и др.] известны и более высокие возрастные значения для цирконов этого типа. Судя по имеющимся к настоящему времени геохронологическим данным, процессы метаморфизма гранулитовой фации протекали в интервале 2.3-1.9 млрд. лет назад. Можно предположить, что они происходили неоднократно.

Следующая серия возрастных датировок укладывается в интервал 1.9-1.70 млрд. лет назад. Они получены по длиннопризматическим цирконам «амфиболитового» типа (4-го типа) и цирконам неправильной формы (3-го типа) неясной фациальной принадлежности. С учетом всех известных материалов по цирконовой хронометрии пород гнейсо-мigmatитовых комплексов Урала возрастной интервал данного этапа метаморфизма, достигавшего уровня амфиболитовой фации, можно принять равным 1.9-1.7 млрд. лет назад.

По результатам датирования длиннопризматических цирконов (4-го типа) фиксируется еще один этап высокотемпературного метаморфизма, ранее достаточно хорошо обоснованный геохронологическими данными, полученными разными методами. С привлечением опубликованных материалов временные рамки этого метаморфического события можно ограничить интервалом 1.2-0.9 млрд. лет назад.

Датировки в интервале 0.66-0.56 млрд. лет, полученные по непрозрачным короткопризматическим цирконам (5-го типа), характеризуют проявление зонального метаморфизма в условиях эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций.

Более поздние метаморфические события, связанные со становлением уральского складчатого пояса пока не установлены в цирконовой летописи, за исключением датировок в интервале 0.28-0.26 млрд. лет по породам селянkinской свиты. Эти цифры хорошо согласуются с геохронологическим рубежом (0.28-0.25 млрд. лет), давно отмеченным по K-Ar определениям, а в последние годы подтвержденным и Rb-Sr методом.

По результатам проведенных нами исследований установлено, что все рассматриваемые гнейсо-мigmatитовые комплексы относятся к раннедокембрийским образованиям и характеризуются наличием цирконов нескольких морфологических типов. Каждый из них ассоциируется с определенными фациальными условиями метаморфизма. Однотипные цирконы из различных гнейсо-мigmatитовых комплексов сопоставимы по возрастным датировкам. Гнейсо-мigmatитовые комплексы севера Урала (харьбийский и няртинский) отличаются от комплексов южной части Урала (александровского и

ильменогорского) широким проявлением в них среднетемпературного метаморфизма, зафиксированного в непрозрачных короткопризматических цирконах (5-го типа) с изотопным возрастом 0,7-0,55 млрд. лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасаров Э.А. Индикаторное значение цирконий-гафниевого отношения цирконов // Типоморфизм, синтез и использование циркона. Киев, 1989. С.59-63.

2. Берлянд Н.Г. Районирование Урала по типу строения земной коры // Советская геология, 1982. № 11. С.78-82.

3. Бибикина Е.В., Тугаринов А.И., Грачева Т.В., Константинов М.В. О возрасте гранулитов Кольского полуострова // Геохимия, 1973. №5. С.664-675.

4. Геохронология Уральского докембрия / А.И.Тугаринов, Е.В.Бибикина, А.А.Краснобаев, В.В.Макаров // Геохимия, 1970. № 4. С.501-509.

5. Кейльман Г.А. Мигматитовые комплексы подвижных поясов. М., 1974. 200 с.

6. Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 152 с.

7. Ленных В.И. Доуралиды зоны сочленения Восточно-Европейской платформы и Урала // Метаморфизм и тектоника западных зон Урала. Свердловск, 1984. С.21-42.

8. Основные этапы магматизма и метаморфизма в центральной зоне Приполярного и Полярного Урала. /М.В.Фишман, Н.П.Юшкин, Б.А.Голдин, Е.П.Калинина // Геохимия, минералогия и петрография севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1969. С.7-25.

9. Пыстин А.М. Полиметаморфические комплексы западного склона Урала. СПб: Наука, 1994. 208 с.

10. Русин А.И. Дорифейские метаморфические комплексы восточного склона Урала // Доордовикская история Урала. Свердловск, 1960. С.41-59.

11. Русин А.И. Блоки фундамента Русской платформы в зоне ее сочленения с Уралом // Метаморфизм и тектоника западных зон Урала. Свердловск, 1984. С.43-49.

12. Шалагинов В.В. Раннедокембрийские комплексы Уральского складчатого пояса и их минерогения // Геология и минерогения подвижных поясов. Екатеринбург: Уралгеолком, 1997. С.159-173.

13. Biao S., Nutman P., Jiashan W. et al. The geological Evolution of the Archaean at Anshan Area, Ne China // Abstracts IGC 30th, Beijing, China, 1996. P.525.

14. Paguette J.L. et al. Geochronologie et geochemie des eclogites du Leon: nouvelles contraintes sur l'evolution geodynamique du Nord-Ouest du Massif Armoricaïn //Bull. Miner., 1987. V.110. № 6. P.683-696.

15. Xuezhao B., Songnian L., Xiaochun G., Huiming L. The minerageny of magmatogenic and metamorphogenic zircons and its application //Abstracts IGC 30*, Beijing, China ,1996. P.464.

МИНЕРАЛОГИЯ КОНКРЕЦИОННЫХ ДИАСПОРИТОВ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ СЛАНЦАХ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

И.В. Козырева, И.В. Швецова, Я.Э. Юдович

В высокогорной части Приполярного Урала, в зоне межформационного контакта байкальского комплекса доуралид и каледоно-герцинского комплекса уралид встречаются гематит-пирофиллитовые сланцы с диаспором, существенно диаспоровые сланцы и конкреции. Впервые они были описаны воркутинским геологом В.С.Озеровым [7]. Конкреционные диаспориты в настоящее время известны только на хр. Малдынырд и приурочены к крупному линейamentу – Малдинскому разлому [2]. Они представляют собою плотные округлые и линзовидные образования красно-коричневой окраски (рис. 1). Обычно они заключены в пирофиллитовую оболочку, имеют массивную текстуру и порфиroidную структуру. По данным нормативного пересчета, в конкрециях содержится 54% диаспора, 32 – пирофиллита, 10 – гематита, до 1.5 – парагонита, около 1% хлоритоида и титансодержащих минералов. Вмещающими породами являются сланцы гематит-диапор-пирофиллитового состава.

Выделения диаспора в конкрециях имеют таблитчатую, субпризматическую, овальную формы, часто образуют сноповидные и радиально-лучистые агрегаты (рис. 2). Ранее нами было выделено четыре генерации диаспора: (а) пигментированный гематитом мелкозернистый диапор-1; (б) «бобовины» – овальные микросталлические образования диаспора-2 (рис. 3); (в) средне- и крупнокристаллический диапор-3; (г) лучистые образования диаспора-4 [10].

Состав диаспора соответствует стандартному, примесь Fe_2O_3 составляет 0.65–0.91%. В гематите содержания Fe_2O_3 лежат в пределах от 92 до 96%, TiO_2 от 0.99 до 1.58%, иногда отмечаются примеси Al_2O_3 (до 2.46%) и SiO_2 (до 0.31%), обусловленные примазками пирофиллита. Состав пирофиллита отличается от стандартного присутствием железа, %: SiO_2 – 52.4, TiO_2 – 1.9, Al_2O_3 – 26.4, Fe_2O_3 – 8.7.

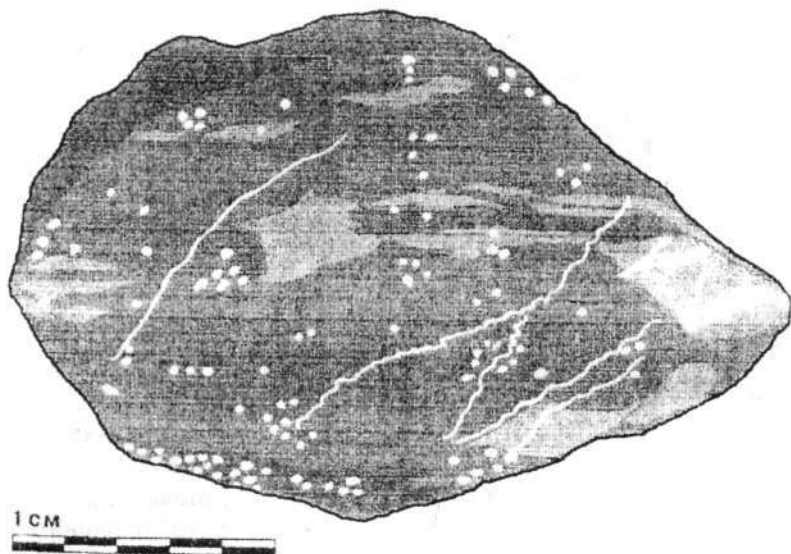
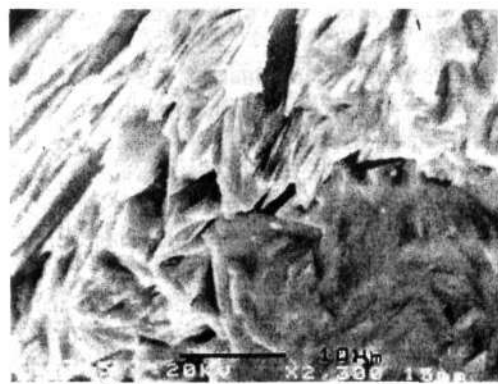


Рис. 1. Типичная диаспоровая конкреция: серое – красные существенно диаспоровые участки, темное – вишневые гематит-диаспор-пирофиллитовые участки, белые пятнышки – замещенные диаспором вкрапленники и «бобовины», белые полосы – пирофиллитовые прожилки.

Исследование диаспоритов методами эмиссионного спектрального и инструментального нейтронно-активационного анализов выявило аномальные концентрации редких и редкоземельных элементов [10]. Электронно-микроскопическое исследование (прибор JSM-6400 с энергетическим спектромером Link-1000, аналитик В.Н.Филиппов) показало, что геохимические аномалии обусловлены присутствием аксессуарных минералов – концентраторов и носителей этих элементов [3]. В числе таких минералов были установлены



монацит, ксенотим, турмалин, циркон, торит, апатит, лейкоксен, рутил, ильменит, сфен, эпидот, спессартин, эвклаз, золото, а также ряд редкоземельных фаз, пока окончательно не идентифицированных.

Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок радиально-лучистых агрегатов диаспора (обр. 6845а).



Рис. 3. Конкреционный диаспорит (обр. 6813): крупные поля чистого пирофиллита со «скелетными» кристаллами диаспора-2 в темном богатом гематитом матриксе.

Акцессорные минералы изучались нами на двух уровнях: микро- и наноминеральном. Согласно Н.П.Юшкину и А.Г.Булаху [6, 1], мы относим к *микроминералам* индивиды размером $10^{-4} - 10^{-6}$ м, а к *наноминералам* – частицы размером от 10^{-6} до 10^{-9} м. Наноминеральные фазы включены как в пороодообразующие, так и в микроминералы.

Микроминералы имеют нескольких морфотипов – генераций, аналогично тому, как это проявлено у конкрециеобразующего диаспора. Генерации образуют онтогенетические ряды, отражающие развитие литогенетических и метаморфических процессов. В начале рядов находятся морфотипы, которые, очевидно, являются источником вещества для последующих генераций [2, 8].

Монацит. Путем электронного микрозондирования были определены составы двух морфотипов монацита. Агрегатно-микрористаллический *монацит-1* имеет вид удлинненно-уплощенных зерен сланцеподобного облика, состоящих из таблитчатых субиндивидов микронного размера, находящихся в тесном срастании с пирофиллитом и серицитом. Реже монацит-1 наблюдается в виде пластинчатых, плохо образованных непрозрачных кристаллов. Окраска тех и других светло-желтая, оранжево-красная. Отличие монацита-1 от стандартного монацита заключается в присутствии мышьяка и серы, его средний состав по трем анализам (обр. 6736), %: $P_2O_5 - 27.0$, $SO_3 - 1.38$, $As_2O_5 - 5.98$, $La_2O_3 - 12.99$, $Ce_2O_3 - 43.21$, $Nd_2O_3 - 9.06$, $\Sigma 99.62$. При этом рентгенограммы зерен монацита-1 аналогичны эталонной рентгенограмме монацита, но иногда обнаруживаются рефлексы, соответствующие ксенотиму. По-видимому, зерна монацита-1 состоят из вещества переменного состава, которое в результате раскристаллизации дает несколько фаз, среди них кроме нормального монацита присутствуют либо сложные фосфато-арсенаты цериевых РЗЭ, либо самостоятельные выделения их арсенатов.

Монацит-2 представлен идиоморфными кристаллами размером от 0.2 мм и меньше, имеющими псевдопризматический облик. У них хорошо развиты грани второго пинакоида и ромбических призм. Цвет кристаллов от желтого до

коричнево-красного, встречаются прозрачные и непрозрачные разновидности. В их составах, при одинаковом содержании фосфора, наблюдаются существенные вариации в содержании РЗЭ (табл. 1).

Таблица 1

Состав монацита-2 по данным микронзондовых анализов, мас. %

Компонент	Обр. 9297 (n=3)	Обр. 9298 (n=3)
P ₂ O ₅	29,62	28,43
La ₂ O ₃	5,22	13,12
Ce ₂ O ₃	27,45	26,69
Pr ₂ O ₃	3,12	3,07
Nd ₂ O ₃	18,55	10,99
Sm ₂ O ₃	3,32	1,45
ThO ₂	0,77	2,26
Gd ₂ O ₃	1,09	0,98

Ксенотим более редок и также имеет несколько генераций. Ксеноморфный *ксенотим-1* образует коричневые зерна разного размера, иногда до 1 см в поперечнике, скрытокристаллического строения. Несмотря на необычный облик выделений, его рентгенограмма соответствует эталонной. Хотя ксенотим-1 из диаспоритов не был проанализирован, мы имеем состав ксеноморфного ксенотима-1 из золотоносного алькесовожского песчаника, который показал значительную изменчивость состава в разных точках, %: Y₂O₃ 31.14–42.78, P₂O₅ 30.26–37.74, Gd₂O₃ 11.47–15.15, Dy₂O₃ 8.39–11.42, As₂O₃ 0.75–2.83 [2]. Следует отметить, как и в монаците-1, присутствие мышьяка, что может указывать на примесь черновитовой фазы.

Ксенотим-2 встречается в виде хорошо ограненных короткопризматических кристаллов размерами от 0.3 мм и меньше, увенчанных головками тетрагональных дипирамид. Они полупрозрачные, неравномерно окрашены в серо-желтый и коричнево-желтый цвета. Состав этого морфотипа несколько иной, нежели у ксенотима-1, %: P₂O₅ 29.28–37.08, Y₂O₃ 29.48–38.48, Gd₂O₃ 1.09–2.69, Dy₂O₃ 5.16–6.09, Ho₂O₃ 1.20–1.46, Er₂O₃ 2.93–4.04, Yb₂O₃ 2.65–3.07. Как видно, отличие заключается в более высоких содержаниях Gd и Dy, а также в присутствии Ho, Er и Yb. В некоторых составах отмечены примеси As₂O₃ (до 1.28%), ThO₂ (до 0.98%), Sm₂O₃ (до 0.75%). Встречающиеся иногда в анализах незначительные содержания Al₂O₃, SiO₂ и Fe₂O₃ обусловлены примазками пиррофиллита и серицита.

Эпидот встречается в диаспоритах в небольшом количестве, но имеет несколько морфотипов. Наиболее распространен *красно-коричневый эпидот* в виде непрозрачных пластинчатых кристаллов и их сростков. Реже встречается *красно-малиновый пьомонтит*, образующий идиоморфные кристаллы уплощенно-призматического и игловидного облика, прозрачные и хрупкие. *Эпидот зеленый и желто-зеленый* представлен зернами и короткопризматическими кристаллами. Отмечается также *желтый эпидот* в

виде кристаллов пластинчатого и призматического облика, прозрачный. В среднем размер кристаллов составляет 0.1–0.2 мм, но встречаются и более мелкие. Вообще же эпидот – минерал, не характерный для диапоритов, он является породообразующим в марганцовистых редкоземельных хлорит-серицит-эпидот-кварцевых стяжениях [11].

Турмалин относится к новообразованным минералам и представлен идиоморфными удлинённо-призматическими до игольчатыми кристаллами. Размер их варьирует от долей миллиметра до микроскопических. Кристаллы прозрачные, зелено-коричневой окраски.

Циркон встречается в виде округлых зерен и идиоморфных (аутигенных) кристаллов размером 0.01–0.1 мм. Новообразованный циркон представлен призмочками с малым количеством граней, чаще это четырехгранные удлинённо-призматические кристаллы, прозрачные или полупрозрачные, разной окраски – от бесцветной до желто-розовой и светло-коричневой. Микросондовый анализ кристалла циркона из пироксилитовой оболочки зерен диапора показал наличие в составе примеси HfO_2 до 2.18%.

Ильменит встречается гораздо реже фосфатов и силикатов. Его немногочисленные включения были обнаружены в зернах диапора. Сравнение полученных нами данных со стандартным составом минерала [5] показало, что часть железа замещена алюминием: в типовом минерале содержание Fe_2O_3 составляет 47.3%, в нашем ильмените – 41%. Зафиксированы примеси Al_2O_3 (4.5%), Nb_2O_5 (1.79%) и SO_3 (0.4%).

Торит представлен зернами размером 0.01 мм и был найден в пироксилитовой оболочке. Его состав вполне соответствует стандартному, %: ThO_2 – 67, SiO_2 – 15.5, UO_2 – 7.1. В качестве примесей присутствуют Fe_2O_3 (6.6%), P_2O_5 (1.1%), Al_2O_3 (0.6%).

Эвклаз впервые был обнаружен воркутинским минералогом Н.В.Повонской в апориолитовых сланцах и песчаниках алькесвожской толщи (C_3 – O_3 ,al). Оказалось, что ранее этот минерал пропускался из-за своего сходства с кианитом. В то же время нами уже давно отмечались мощные геохимические аномалии Be в апориолитовых серицит-гематит-пироксилитовых сланцах и диапоритах. Минералогическая природа аномалий не была точно установлена, хотя мы допускали присутствие бериллиевого манган-алланита [2]. Наша находка эвклаза в диапоритах также вызывает большой интерес, так как косвенно подтверждает идею о метасоматической природе диапоритов, развиваемой нами уже несколько лет [8, 10]. Эвклаз в диапоритах представлен кристаллами призматического габитуса, часто толстотаблитчатыми. Их размеры изменяются в пределах от 0.05 до 0.2 мм. Характеризуется, как и дистен, совершенной спайностью по грани (010) и несовершенной по граням (100), (001) и (101). Кристаллы бесцветные, прозрачные или просвечивающие, блеск стеклянный. Идентифицирован с помощью рентгеноструктурного анализа. Значения межплоскостных расстояний на дебаеграмме, Å: 7.05 (10), 4.48 (5), 3.82 (9),

3.58 (4), 3.20 (10), 3.05 (2), 2.76 (10), 2.65 (2), 2.53 (4), 2.43 (4), 2.34 (4), 2.25 (7), 2.16 (2), 2.06 (4), 1.982 (7), 1.931 (2), 1.867 (10), 1.776 (5) (аналитик Л.А. Янулова).

Повышенное содержание титана в диаспоритах связано со сфеном и лейкоксеном.

Сфен представлен зернами размером 0.01-0.2 мм и непрозрачными кристаллами клиновидного облика, молочно-белой и кремово-желтой окраски. Сфен частично лейкоксенизирован, что выражается в присутствии налетов и корочек порошковидного вещества, а также в непрозрачности зерен.

Лейкоксен встречается в виде зерен разнообразного облика – изометричных, плоских и псевдоморфных по таблитчатым кристаллам, размеры которых варьируют от 0.1 до 0.2 мм. Окраска желтая, бледно-желтая. По происхождению мы различаем две разновидности лейкоксена: апольменитовый и апосфеновый.

Золото обнаружено нами в диаспоритах недавно, но, как оказалось, встречается повсеместно [4]. Оно представлено кристаллами и сростками кристаллов. Средний размер золотинок 0.1–0.13 мм, сростков от 0.5 до 0.7 мм. По составу золото делится на два типа: низкопробное с серебром (электрум), в котором содержание Ag составляет 12–20%, и высокопробное с примесью меди (1.5–2%), палладия и серебра (по 0.8%).

Наноминеральные фазы были зафиксированы в виде включений размером от 1 до 50 мкм как в породообразующих минералах диаспоритов (диаспоре и гематите), так и в аксессуарных редкоземельных фосфатах – ксенотиме и монаците. Некоторые из проанализированных выделений можно идентифицировать только предположительно, другие же имеют весьма необычные составы (табл.2).

Таблица 2

Состав наноминеральных включений в диаспоритах, мас. %
(по данным микрозондового анализа)

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	7.34	9.7	10.42	12.64	0.88	1.88	0.66	6.5	1.7	1.47	21.85	21.35
TiO ₂				2.47		1.1						
Al ₂ O ₃					14.22	12.71			9.34	12.15	12.58	21.02
Fe ₂ O ₃				1.36	3.59	41.34	34.21	8.5	14.85	0.62	1.07	24.44
P ₂ O ₅	17.46	8.24	9.63	3.05	21.81	14.41	19.4	14.1		29.14	23.06	
SO ₃											1.03	
ThO ₂	26.27	42.81	43.23	54.6	0.84	0.62	2.69	27.1		0.92		
Y ₂ O ₃	3.04	7.95	9.62	3.04			18.12	13.3				
La ₂ O ₃	4.27				7.34	3.65			30.07	11.88	5.09	10.14
Ce ₂ O ₃	43.41				22.75	10.72			26.82	19.25	21.72	24.81
Pr ₂ O ₃	2.81				3.1	1.22			4.06	3.7	2.59	1.85
Nd ₂ O ₃	11.15			0.7	14.3	6.64				15.17	12.1	
Sm ₂ O ₃	2.4				2.14	1.78				2.2		
Gd ₂ O ₃	1.15		0.92		1.03		1.76	1.12		1.29		
Dy ₂ O ₃			1.29				4.37	2.22				
Er ₂ O ₃			1.46	0.99			2.21	1.44				
Yb ₂ O ₃			1.26				1.77					
Σ	89.3	69.95	77.83	78.83	92.21	96.07	74.29	74.28	86.14	97.84	101.1	103.6

Примечание: 1–6 – обр. 9297; 7, 8 – обр. 9298; 9–12 – обр. 9300.

Все образцы – из диаспоритов на «гряде Альбова».

Как видно из табл. 2 (1–6), в обр. 9297 встречено шесть типов включений, некоторые из них имеют сходные составы. Первые три включения можно, видимо, интерпретировать как ториевые силикофосфаты, которые являются членами одного ряда: первая фаза обогащена легкими лантаноидами, третья – тяжелыми, а во второй место РЗЭ занято торием. Четвертый состав характеризует, по-видимому, торит с примесью титана и фосфора, пятый – цериевый алюмофосфат типа флоренсита. Включение (6), обнаруженное в гематите, представляет собой цериевый алюможелезофосфат. Попытка идентифицировать этот состав по базе данных «Минерал» (музей им. Ферсмана) к успеху не привела – не исключено, что это новый минерал.

Два включения (7, 8), обнаруженные в ксенотиме (обр. 9298), характеризуют, видимо, одну фазу, которую сугубо предположительно можно аттестовать как силикожелезофосфат тория и иттрия.

В диаспоровой матрице (обр. 9300) было найдено четыре разновидности включений (9–12, табл. 2). Одно из них (9) – интересное образование в виде глобулы с весьма необычным составом. Поскольку мы находили и кристаллические железо-алюминиевые редкоземельные фосфатные фазы, то можно предположить, что они образовались путем реакции таких гидролизатных осадков с фосфатом. Вторая фаза (10) представлена включением цериево-лантанового алюмофосфата типа флоренсита. Третья разновидность включений (11) – цериевый силикофосфат с малой примесью серы. Наконец, четвертая фаза (12, табл. 2) заключена в пиррофиллитовой оболочке зерна диаспора и представляет собой цериево-лантановый алюможелезосиликат. Поражает отсутствие в этом составе фосфора.

Проведенное нами изучение акцессорных минералов в конкреционных диаспоритах позволяет сделать следующие выводы:

1. Породообразующими минералами диаспоровых конкреций являются диаспор, гематит и пиррофиллит с примесью парагонита, хлоритоида и титаносодержащих минералов. Диаспор представлен четырьмя генерациями.

2. Акцессорные минералы изучены на двух уровнях: микро- и наноминеральном. Из микроминералов установлены монацит, ксенотим, циркон, сфен, эпидот, лейкоксен, эвклаз, ильменит, турмалин, торит и золото. Некоторые из них, подобно диаспору, представлены несколькими морфотипами-генерациями. Наноминеральные фазы установлены как в породообразующих, так и в микроминералах и имеют необычные составы. Наноминералы идентифицированы не окончательно, представлены ториевыми силикофосфатами, цериевыми алюмофосфатами, алюможелезофосфатами, силикожелезофосфатами тория и иттрия, цериево-лантановыми алюможелезофосфатами.

3. Наличие и составы морфотипов-генераций минералов подтверждают наше предположение [2], что диаспоровые конкреции образовались в глиноземисто-железистых отложениях в результате мощных процессов аутигенного минералообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булах А.Г. Микромир минералов: границы, объекты, явления // Записки ВМО, 1998. Ч. СХХVII, №5. С.124–134.
2. Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты / Я.Э.Юдович, Л.И.Ефанова, И.В.Швецова и др. – Сыктывкар: Геопринт, 1998. 97 с.
3. Козырева И.В. Диаспориты из метаморфических сланцев Приполярного Урала // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы конференции. Сыктывкар, 1997. С.67–70.
4. Козырева И.В., Швецова И.В., Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Золото в глиноземистых и железистых стяжениях Озерного разлома, Приполярный Урал // Докл. АН, 2001. Т. 377, №6. С. 1–4.
5. Куликов Б.Ф., Зуев В.В., Вайншенкер И.А. Минералогический справочник технолога-обогапителя. Л.: Недра, 1978. 206 с.
6. Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества // Н.П.Юшкин, А.М.Асхабов, О.Б.Котова и др. – Сыктывкар: Геопринт, 1999. С.5–27.
7. Озеров В.С. Метаморфизированные россыпи золота Приполярного Урала // Руды и металлы, 1996. №4. С.28–37.
8. Швецова И.В., Юдович Я.Э., Козырева И.В. Морфотипы акцессорных минералов из метаморфических толщ хребта Малдындыр на Приполярном Урале // Сыктывкарский минералогический сборник №28. – Сыктывкар, 1999. С.138–145.
9. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Конвергентные метагидролизаты. Проблема диагноза // Петрография на рубеже XXI века: итоги и перспективы (Материалы Втор. Всерос. петрогр. совещ.). Т.1. Сыктывкар, 2000. С. 245–248.
10. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Апоритовые диаспориты на Приполярном Урале // Докл. АН, 1997. Т.354, №4. С. 529–534.
11. Юдович Я.Э., Козырева И.В., Швецова И.В. и др. Марганцовистые редкоземельные стяжения в метаморфических сланцах на Приполярном Урале // Докл. АН, 2000. Т. 370, №5. С. 658–660.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ
ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА ПРИПОЛЯРНОМ УРАЛЕ
КАК ОСНОВА ИХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКОВ**

Н.П. Юшкин, Е.П. Калинин

Вольфрамовые рудопроявления и месторождения Северного, Приполярного и Полярного Урала группируются в приосевой зоне, для которой характерно широкое развитие полихронных гранитов и комагматичных им кислых эффузивов.

Основным источником вольфрама и сопутствующих ему редких элементов являются кембро-рифейские гранитоиды и гранитизированные вулканогенно-осадочные породы рифейского субстрата. Формирование гранитоидов связано с кислой палингенной магмой внутрикорового происхождения, что, очевидно, предопределило их первоначальную рудную специализацию, обусловленную, как показал В.В. Ляхович [4], геохимическими особенностями участков литосферы, где происходило зарождение этой магмы.

Активизация байкалит на каледоно-герцинском этапе (450–440 и 340–260 млн. лет) стала главной причиной широкого развития постмагматических образований, с которыми в большинстве случаев связывается разнообразная минерализация (полиметаллы, рудные, редкие и редкоземельные элементы, благородные металлы, горный хрусталь и др.).

Проведенные нами геохимические и минералогические исследования свидетельствуют о том, что формирование вольфрамовой минерализации связано именно с этой гидротермально-метасоматической переработкой кембро-рифейских гранитоидов (преимущественно с их окварцеванием и грейзенизацией), происходившей в условиях резкого подъема теплового фронта в периоды оживления тектонической активности. Наиболее сильно прогретые и переработанные блоки гранитоидных массивов стали основным источником вольфрама и других редких элементов, что подтверждается расчетами соответствующих балансов этих элементов.

Например, в неизменных разностях гранитоидов Торговского массива, с которыми пространственно и генетически связано Торговское месторождение [8, 11], содержится около 2,7 г/т вольфрама, распределяющегося между главными минералами (табл. 1). В процессе переработки гранитов вольфрам освобождался из породообразующих минералов в результате разрушения и перекристаллизации полевых шпатов, слюды, кварца, акцессорных минералов. Он выносился из зоны переработки, лишь частично фиксируясь в новообразованных слюдах. Одновременно вследствие развития микроклина по плагиоклазу из последнего высвобождались бериллий и редкие земли иттриевой группы. Изменение биотита по линии биотит→мусковит (или хлорит) привело к выделению не только вольфрама, но и олова и других элементов-примесей [1]. То же самое происходило и в процессе хлоритизации роговой обманки. Из перерабатываемых гранитов извлекались также Zr, Ta, Nb, Mo, Bi, Pb, Zn, т.е. почти все элементы, характерные для вольфрамовых месторождений.

В зонах переработки кембро-рифейских гранитоидов в виде негативных аномалий отчетливо выявляются ореолы мобилизации вольфрама с резко пониженным (в десятки и сотни раз) его содержанием. Эти ореолы обычно сопряжены с локальными участками вторичной концентрации вольфрама (рудопрооявлениями и меторождениями). И чем интенсивнее рудопрооявление, тем шире ореол выноса W. Очень четкий ореол мобилизации вольфрама, захватывающий три гранитоидных массива (Торговский, Кефталякский и Хартесский), наблюдается вокруг Торговского месторождения.

Таблица 1

Распределение вольфрама по минералам
гранитов Торговского массива (Приполярный Урал) [10]

Минерал	Содержание минерала в граните, %	Содержание вольфрама в минерале, г/т	Доля вольфрама (в % от его общего содержания), приходящаяся на минерал
Плагиоклаз	23,5	1,2	10,00
Калиевый полевой шпат	39	1,8	26,00
Биотит	3,5	17	22,00
Мусковит	2,5	21,4	20,00
Титанит	0,01	40	0,20
Циркон	0,01	30	0,10
Алланит	0,002	30	0,02
Апатит	0,002	50	0,04
Шеелит	0,00008	640000	19,00
Учетная сумма	—	—	97,36%

Естественно, что возможность мобилизации вольфрама зависела не только от интенсивности переработки кембро-рифейских гранитоидов, но и от их минералого-геохимических особенностей. Так, по нашим данным, наиболее

благоприятными признаками гранитоидов как возможного источника вольфрама, следует считать:

- пересыщенность кремнекислотой и глиноземом;
- повышенное содержание щелочей;
- вышекларковое содержание вольфрама, преимущественно рассеянного в породообразующих минералах;
- развитие наложенных процессов микроклинизации, альбитизации, мусковитизации, окварцевания с понижением общего содержания вольфрама, но накоплением его в новообразованных слюдах;
- наличие акцессорного шеелита в ассоциации с касситеритом и сульфидами железа, меди, молибдена, висмута;
- наличие в гранитах тектонических зон повышенной проницаемости.

Рудопотенциальная возможность типичного (среднего) гранитоидного массива (объемом 200-300 км³) в качестве потенциального источника мобилизованного рудного вещества, на Приполярном Урале оценивается в 2-2,5 млн. т по вольфраму, 2,5-15 млн. т по молибдену, 9-14 млн. т по олову; 0,9-2,6 млн. т по висмуту. В известных же рудопроявлениях реализована не более чем 1/2000 часть этих возможностей. Следовательно, районы развития указанных гранитоидов на Приполярном Урале следует рассматривать как весьма перспективные в отношении вольфрамоносности.

Главным фактором переноса вольфрама и других рудных элементов из областей мобилизации в области концентрации является отграниченный поток гидротермальных растворов (ОГР), генетически связанный с преобразованием гранитов в метаграниты и эволюционирующий в соответствии с движением теплового фронта [8].

Концентрация рудных элементов, вынесенных ОГР, осуществляется в долгоживущих тектонических зонах повышенной трещиноватости, особенно на кислотно-основных геохимических барьерах. В локализации руд весьма существенная роль принадлежит метасоматическим процессам.

Расчет геохимического баланса вещества околожильных изменений и метасоматических процессов, связанных с рудообразованием, позволил вывести для Торговского месторождения следующий обобщенный ряд подвижности элементов:



Здесь в левой части ряда стоят слабоподвижные элементы, перераспределение которых не превышает 20% от исходных их масс (Si, Al), в средней части – подвижные элементы с 20-100-процентным перераспределением масс; в правой – весьма подвижные элементы, массы которых изменены более чем на 100% по сравнению с исходными.

Трехвалентное железо, марганец, титан, кремний в заметных количествах привносятся в зону формирующегося месторождения с гидротермальными растворами (в ряду подвижности они выделены курсивом), так же как и W, Mo, Sn, Bi, Cu, Be, Ag, V, Pb, Ba, Y, Sc, Ga, Zr. Из зоны месторождения выносятся с

остаточными растворами K, Na, Mg, CO₂ (подчеркнуты). В основном перераспределяются между различными образованиями в зоне месторождения Ca, P, Al, часть Si, Mg, Na, K, Cu, Zr, Bi, Be, Ag, Sc, Pb, Ga. Направленность поведения компонентов указывает на преимущественное развитие кислотного выщелачивания, характерного для промежуточных стадий процесса грейзенизации.

В результате рассмотренных процессов около некоторых кембро-рифейских гранитоидных массивов формировались ореолы вольфрамопроявлений, образовавшие отчетливо выраженные вольфрамово-рудные узлы: Маньхамбовский, Торговско-Малопатокский, Кожымский, Полярноуральский.

Вольфрамопроявления, находящиеся в пределах гранитных массивов или на незначительном удалении от них, характеризуются довольно однотипными ассоциациями шеелита, реже вольфрамита с касситеритом, пиритом, халькопиритом, молибденитом, айкинитом. К периферии вольфрамово-рудных узлов роль сульфидов в ассоциации с вольфрамовыми минералами заметно снижается, и самые периферийные шеелитопроявления отличаются исключительно оксидными парагенезисами, сульфиды в них не обнаружены.

Примером подобного вольфрамопроявления является участок акцессорной вольфрам-молибден-редкоземельной минерализации на южной оконечности хр. Ууты, расположенный на 23 км южнее от ближайших известных выходов гранитов [7]. Минерализация здесь приурочена к интенсивно дислоцированным участкам покровов липаритовых порфиров, подвергнувшихся интенсивной гидротермально-метасоматической переработке (альбитизации, эпидотизации, раннему окварцеванию, мусковитизации, позднему окварцеванию, карбонатизации), и контролируется зонами дробления и расщепления. Формирование W-TR- минерализации связано с поздним окварцеванием. Рудными минералами здесь являются молибдошеелит (Ca [(W, Mo) O₄]) и впервые обнаруженный Б.А.Голдиным черновит (Y [AsO₄]). Образование рудными элементами исключительно кислородных соединений, парагенезис молибдошеелита и черновита с пьезонтитом, гематитом, пиролюзитом и полное отсутствие сульфидов свидетельствуют о высоком кислородном потенциале прежних минералообразующих растворов.

Параллельно со сменой существенно сульфидных парагенезисов существенно оксидными от центральных частей рудных узлов к их периферии, щелочной характер околожильных процессов сменялся относительно кислотным, что, очевидно, является отражением опережающей волны кислотности (по Д.С.Коржинскому [3]). В этом же направлении возраст минерализации последовательно уменьшается с максимальным сдвигом во времени около 10 млн. лет.

В непосредственной близости от вольфрамопроявлений развиты резкие и узколокальные ореолы рассеяния вольфрама, фиксированного главным образом в слюдах и хлоритах. Минеральные (шеелитовые) ореолы также имеют

отчетливое развитие, но по площади распространения они значительно меньше первых.

Специфика комплексного оруденения выражается целым рядом типоморфных признаков минералов, особенно их химическим составом. Так, почти все породообразующие и акцессорные минералы отличаются повышенным содержанием рудных элементов (Be, Sn, Mo, Cu, Bi, Pb). Привлекает внимание значительная концентрация этих элементов в жильных минералах (табл.2), выдерживающаяся на некотором расстоянии и за пределами рудных зон (первичный ореол рассеяния), что делает возможным использование состава жильных минералов в качестве индикаторов оруденения.

Таблица 2

Средние содержания рудных элементов в жильных минералах
Торговского месторождения, %

Минерал	W	Be, $\cdot 10^{-4}$	Sn	Mo	Cu	Bi	Pb	Ag, $\cdot 10^{-4}$
Кварц	0.068	2	0.001	—	0.005	0.003	0.005	Сл.
Кальцит	—	2	0.01	—	0.02	0.008	0.01	8
Мусковит	0.08	10	0.01	0.05	0.05	0.05	0.2	1
Хлорит	0.03	8	0.03	0.007	0.01	0.001	0.007	10

Для Торговского месторождения, например, характерно сравнительно высокое содержание серебра в минералах, особенно кристаллизовавшихся на последних стадиях рудного процесса, $\cdot 10^{-4}\%$: в альмандине – 10; турмалине – 10; ортите – 10; титаните – 5; в вольфрамите – 50; шеелите – 10; магнетите – 1000; касситерите – 20; пирите – 200; в молибдените – 300-3000; халькопирите – 40; шваците – 30000; айкините – 1500-20000 (перечислены в последовательности кристаллизации). Это свидетельствует о возможности развития самостоятельной серебряной минерализации в районе месторождения.

Вторичные геохимические ореолы вольфрама носят довольно локальный характер, не выходя значительно за пределы контуров оруденения. Однако по ним может быть зафиксировано скрытое оруденение, так как их элементный состав сравнительно точно отражает состав первичных руд.

Гидрогеохимические ореолы также узко локальны, поскольку вольфрам, молибден и висмут в условиях полярного климата мигрируют на близкие расстояния.

Вторичные минеральные ореолы без горных выработок фиксируются с трудом вследствие маскировки их массами гидрогетита.

В условиях полярного климата, как заметил еще В.А.Вакар [2], шеелит на рудных выходах подвержен интенсивной физической (морозной) дезинтеграции с образованием легко разрушаемых мучнистых разностей. Степень его дезинтеграции, по нашим наблюдениям, весьма высока. Это очень интенсивный процесс, резко ограничивающий накопление шеелита в россыпях. Поэтому механические ореолы рассеяния шеелита в четвертичных отложениях довольно

ограничены, хотя их контуры выходят за границу рудных тел. Такая локальность механических ореолов значительно повышает их поисковую информативность. Вместе с шеелитом в ореолах всегда присутствуют касситерит, айкинит, молибденит, сульфиды, Cu, Pb, редко – вольфрамит.

Кроме контрастных локальных ореолов механического рассеяния выделяются региональные ореолы, связанные с выходами кембро-рифейских гранитных тел на поверхность.

Особенно четкие ореолы шеелита фиксируются вокруг интенсивно метаморфизованных гранитоидов; контуры их повторяют очертания гранитных массивов и простираются от них на несколько километров. Содержание шеелита в них варьирует от 1 до 50 знаков на лоток. Внутри общего контура выделяются участки с повышенным содержанием шеелита (более 50 знаков на лоток), связанные с повышено-вольфрамоносными разностями гранитоидов и шеелит-содержащими кварцевыми жилами. Массивы слабометаморфизованных гранитоидов не имеют четких сплошных ореолов механического рассеяния шеелита, хотя отдельные шлиховые пробы в их пределах показывают содержания 1-8 знаков шеелита на лоток.

Анализ закономерностей строения, размещения и формирования вольфрамопроявлений позволяет высоко оценить перспективы вольфрамоносности севера Урала и выделить Торговско-Малопатокский и Кожымский вольфрамово-рудные узлы на Приполярном Урале и район Полярного Урала как наиболее интересные вольфрамоносные регионы, требующие детальной оценки и постановки поисков. В этих районах следует обратить внимание на эндоконтактные и особенно на экзоконтактные зоны гранитоидных массивов, вблизи которых имеются выходы карбонатных пород и выявленные шеелитопроявления. Убедительным подтверждением этого являются работы геологов конца 1980-х – начала 1990-х гг. в Торговско-Патокском районе, где были выявлены W-Mo проявления Лимпопо и W проявление Холодное [5]. Детальное изучение этих проявлений Д.Н.Литошко (ИГ Коми НЦ УрО РАН) подтвердило, что все они находятся или в поле развития магматитов (Холодное и Малопатокское грейзеновое) или в ближайшем эндоконтакте (Лимпопо, Малопатокское скарновое). Поэтому наш вывод о пространственной связи оруденения с гранитами вполне достоверен.

Очень интересной является область Вангырского гранитоидного массива, отличающегося наличием резкого вторичного ореола механического рассеяния вольфрама. Скорее всего, этот ореол связан не с самими гранитами, а с субинтрузивными дайками более поздних липаритовых порфиров. В аллювии руч.Каскад (приток р.Вангыра), в районе такой дайки концентрация шеелита достигает 70 знаков на лоток. Вангырский район, по нашему мнению, требует первоочередного внимания.

Что же касается россыпных месторождений, то в четвертичном аллювии вряд ли можно ожидать крупнообъемных концентраций шеелита и вольфрамит,

во-первых, в связи с интенсивным физическим (морозным) разрушением этих минералов в условиях полярного климата [2, 9], во-вторых, из-за относительно ограниченного развития в перспективных районах четвертичных аллювиальных отложений. Но наиболее древние терригенные отложения, формировавшиеся в условиях более умеренного и даже теплого климата, представляют уже весьма серьезный интерес. Наличие высоких концентраций вольфрама в юрских отложениях восточного склона Урала, о которых сообщал В.Н.Охотников [6], подтверждает этот вывод.

Таким образом, проведенный нами анализ особенностей формирования и разрушения вольфрамовых месторождений в условиях севера Урала свидетельствует о перспективности метода геохимических поисков вольфрама, который должен рассматриваться как ведущий метод. Он дает возможность выделить:

- массивы «материнских» гранитоидов и оценить их потенциальную способность к рудогенерации;
- области мобилизации рудного вещества и пути его миграции;
- первичные ореолы химического рассеяния вольфрама в зонах месторождений;
- вторичные геохимические и гидрогеохимические ореолы, как правило, узко локальные;
- комплексную специфику оруденения.

Естественно, что при его ведущей роли геохимический метод должен применяться в комплексе с минералогическими и общегеологическими методами с обязательным применением на выделенных потенциально рудоносных участках колонкового бурения и проходкой глубоких горных выработок. Последнее требование в условиях севера Урала, не исследованного даже на небольшую глубину, сейчас абсолютно необходимо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Апелъцин Ф.Р. Эволюция слюды как критерий редкометальной минерализации гранитизированных кристаллических сланцев // Геология месторождений редких элементов. М.: Недра, 1966.
2. Вакар В.А. Мучнистый шеелит Приполярного Урала // ДАН СССР. 1941. Т.32. №4.
3. Коржинский Д.С. Математическая модель опережающей волны кислотности // ДАН СССР. 1966. Т.170. №2.
4. Ляхович В.В. Акцессорные минералы. М.: Наука, 1968.
5. Охотников В.Н. Вольфрамовые проявления в юрских и современных отложениях восточного склона Приполярного и Полярного Урала // Третье совещ. по минер., геохим., генезису и компл. исслед. вольфрамовых месторождений СССР. Л.: ЛГУ, 1971.

6. Фишман М.В., Голдин Б.А., Юшкин Н.П. Новый тип вольфрам-молибденовой минерализации и стадийность ее формирования // Рудообразование и его связь с магматизмом. Якутск, 1969.

7. Фишман М.В., Симаков Г.В., Голдин Б.А. Гранитоидные интрузии верховий Б.Патока, М.Патока и Торговой (Приполярный Урал) и связанное с ними оруденение. Сыктывкар: Коми кн.изд-во, 1960.

8. Фишман М.В., Юшкин Н.П., Голдин Б.А., Калинин Е.П. Геохимия процессов редкометального рудогенеза в центральной зоне Приполярного Урала // Современное состояние учения о месторождениях полезных ископаемых. Ташкент, 1971.

9. Юшкин Н.П., Бушуева Е.Б., Павлов Л.П. Минералогический очерк зоны окисления Торговского висмут-молибден-вольфрамового месторождения на Приполярном Урале // Геохимия, минералогия и петрография севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1969. С.41-70. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР; Вып.13).

10. Юшкин Н.П., Калинин Е.П. Закономерности распределения и геохимические связи элементов в рудных кварцевых жилах Торговского месторождения // Там же. С. 71-85.

ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ АМОРФНОГО ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ В СИЛИКАТНОМ ГЕЛЕ

В.И. Ракин, И.В. Коданев

Многообразие кристаллических форм фосфатов кальция обусловлено разнообразием химических реакций, проходящих в фосфатных системах. Часто в диффузионных средах кристаллизация брушита, монетита, октакальцийфосфата, витлокита, гидроксиапатита следует после стадии формирования аморфного фосфата кальция. В сильно неравновесных условиях, при высоких пересыщениях реализуются высокие скорости зародышеобразования новых фаз и происходит одновременный многовариантный синтез разных структурных форм, конкурирующих друг с другом. Кроме того, в системах, где осуществляется встречная диффузия реагентов и формируется аморфный фосфат кальция, нередко возникают различные пространственные полосчатые структуры, подчеркивающие нелинейный характер химических реакций. На этапе кристаллообразования в свою очередь происходит закономерное наследование элементов структуры аморфного осадка. По этим причинам изучение последовательности химических преобразований на этапе осаждения аморфного фосфата в диффузионной динамической системе становится весьма важной задачей.

Синтез аморфного и кристаллического фосфата кальция осуществлялся нами в силикатной гелевой колонке при встречной диффузии компонентов – хлорида кальция и дигидрофосфата калия по асимметричной схеме [3]. При подготовке геля дигидрофосфат калия был равномерно распределен в его объеме, а хлорид кальция поступал из раствора, добавленного поверх гелевого столбика. Наблюдение за процессом диффузии осуществлялось методами лазерной интерферометрии (микроинтерферометр Жамена) и теневой проекции. Были проведены также потенциометрические исследования смешанных растворов хлорида кальция и дигидрофосфата калия при различных соотношениях их

концентраций. Измерены коэффициенты диффузии и инкременты показателей преломления исходных реагентов в растворах по методикам одного из авторов [2]. Для анализа физико-химических условий формирования аморфного вещества путем сопоставления экспериментальных результатов с теоретической моделью предпринято математическое моделирование диффузионной колонки с помощью программы «READY» (автор И.В.Коданев).

Последовательность осаждения и расположение кристаллических агрегатов октакальцийфосфата, брушита и гидроксиапатита в геле в ходе проведенных физико-химических экспериментов [3] хорошо согласовались с известными полями устойчивости этих фаз в растворах разной кислотности [1,4]. С началом диффузии хлорида кальция в гель, содержащий равномерно распределенные в объеме фосфат-комплексы, создавались условия для последовательного, согласно стехиометрии, синтеза монокальцийфосфата, дикальцийфосфата (брушита, монетита), октакальцийфосфата, витлокита и гидроксиапатита. Однако при этом кислотность среды (pH) менялась в таком направлении (от 7 до 3.5), что выстраивался обратный порядок равновесных условий для четырех фаз - гидроксиапатита (6.6÷7.0), октакальцийфосфата (6.0÷6.6), брушита (4.0÷6.0) и монетита (3.5÷4.0). Эта ситуация, представляющая, с нашей точки зрения, серьезную проблему, разрешалась в эксперименте довольно обычным для фосфатов способом – стадии кристаллизации указанных соединений предшествовала стадия образования аморфной фазы. Причем было обнаружено, что первичная аморфная фаза довольно быстро преобразуется в некоторую вторичную, более устойчивую фазу, что сопровождается перемещением фронта трансформации фаз вслед за фронтом осаждения. Динамика распространения фронтов указывала на то, что равномерное осаждение аморфной фазы-I

лимитировано фрактальной диффузией, а процесс трансформации фазы-I в фазу-II ограничивается кинетикой реакции (рис.1) [3].

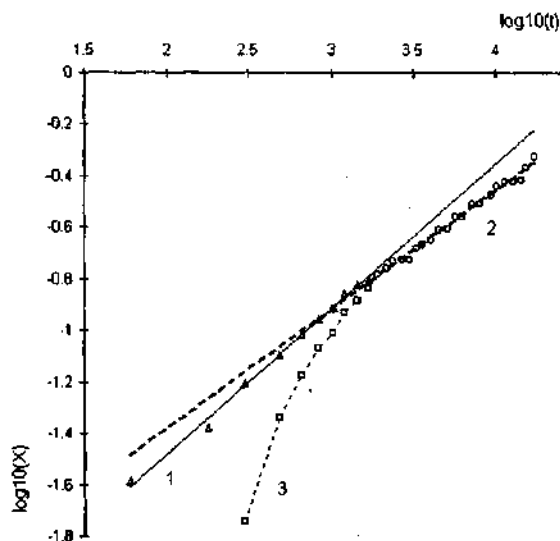


Рис.1. Продвижение фронта осаждения аморфного фосфата на первом, кинетическом (1) и втором, диффузионном (2) этапах процесса. Кривая 3 отражает перемещение фронта трансформации аморфного фосфата кальция.

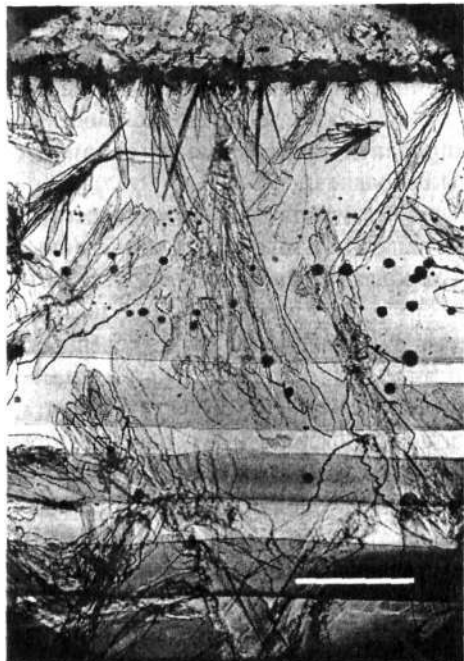


Рис.2. Пластинчатые сростки брушита и сферокристаллы октакальцийфосфата в геле после завершения опыта. Длина масштабного отрезка 1 мм.

В дальнейшем в геле развивается полосчатая структура Лизеганга. В этот период разделить процессы образования двух аморфных фаз уже не удастся. Рост кристаллов октакальцийфосфата и брушита происходил позже и в основном за счет вещества, поступавшего в раствор при растворении аморфной фазы-II. К этому времени показатель pH среды существенно изменился, и в выделенном участке геля создались условия для устойчивого роста главным образом брушита и октакальцийфосфата (рис.2). Распре-

деление аморфного фосфата кальция в гелевой колонке накладывало отпечаток в большей степени на процесс роста кристаллов октакальций фосфата, чем брушита.

Первичный анализ интерферограмм и тенеграм серии экспериментов позволил сделать следующие выводы:

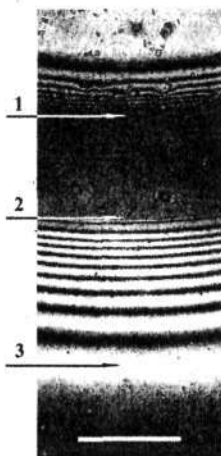
1. В области аморфного осадка в геле значительно возрастает комплексный показатель преломления света (рис.3), что приводит к потере видности интерференционных полос. Поглощение света связано только с образованием аморфных фаз (рис.2, 3). Образование кристаллов ведет к уменьшению показателя преломления гелевой среды.

2. Перед фронтом осадка всегда регистрируется минимум показателя преломления среды (рис.3, 4), который свидетельствует о соблюдении динамического равновесия между диффузионными потоками ионов кальция и фосфат-ионов непосредственно перед фронтом осадка.

Баланс между градиентами концентрации основных компонентов создает в этой области оптимальные условия для химической реакции. Заметное расширение интерференционной полосы перед фронтом осадка является признаком нарушения указанного равновесия и приводит к началу формирования очередной зоны Лизеганга. Зарождение новой зоны аморфного осадка сопровождается резким увеличением показателя преломления (рис.4; а: кривая 3 в области 1.3 мм).

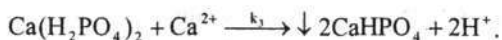
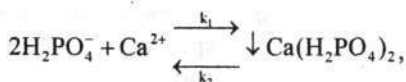
Рис.3. Интерферограмма процесса диффузии и образования аморфного фосфата кальция в силикагеле на 32-й минуте.

1 – граница гель-раствор, 2 – фронт осадка, 3 – фронт диффузии (половина интерференционной полосы). Масштабный отрезок 1 мм.



Известно, что изменение показателя преломления, рассчитанное по интерферограмме, является интегральной характеристикой изменения концентраций в геле и представляет, таким образом, уравнение со многими неизвестными. С другой стороны, показатель поглощения, связанный с концентрацией аморфной фазы в растворе, также является интегральной характеристикой концентраций, по крайней мере двух аморфных разновидностей фосфата кальция. Анализ концентрационных изменений в многокомпонентных системах возможен путем проведения численного эквивалентного эксперимента и сопоставления результатов анализа интерферограмм с результатами численного моделирования. Однако очевидно, что точность такого подхода будет определяться адекватностью химической модели системы.

В качестве модели химической системы была выбрана простейшая и достаточно условная схема химических реакций образования аморфного монокальцийфосфата и дальнейшей трансформации его в аморфный дикальцийфосфат:



Соответственно система дифференциальных уравнений включала четыре выражения:

$$\dot{C}_1 = D_1 C_1'' - 2k_1(C_1^2 C_2 - \text{ПР}_3) + 2k_2(C_3 - C_{30}),$$

$$\dot{C}_2 = D_2 C_2'' - k_1(C_1^2 C_2 - \text{ПР}_3) + k_2(C_3 - C_{30}) - k_3(C_2 C_3 - \text{ПР}_4),$$

$$\dot{C}_3 = k_1(C_1^2 C_2 - \text{ПР}_3) - k_2(C_3 - C_{30}) - k_3(C_2 C_3 - \text{ПР}_4),$$

$$\dot{C}_4 = 2k_3(C_2 C_3 - \text{ПР}_4),$$

где C_i – концентрации веществ, индексы 1-4 – описывают параметры соответственно фосфатных комплексов, ионов кальция, аморфных монокальцийфосфата и дикальцийфосфата, C_{30} – концентрация насыщения монокальцийфосфата в геле, ПР_i – произведение растворимости указанных соединений, k_i – скорости химических реакций, точка над символом концентрации

обозначает производную по времени, а два штриха – вторую производную по координате (глубине гелевой колонки).

Программа «READY», написанная для операционной системы MS Windows, предназначена для моделирования процессов в одномерной распределенной химической системе, в которой происходят диффузия компонентов и химические реакции между ними. Модель химических реакций вкладывается в диффузионно-кинетические уравнения в виде слагаемых в правой части дифференциальных уравнений. Метод решения системы дифференциальных уравнений основан на конечно-разностной итерационной схеме типа предиктор-корректор.

Учитывая, что изменения концентрации приводят к небольшим изменениям показателя преломления, расчет показателя преломления (Δn) и показателя поглощения ($\Delta \chi$) мы производили по следующим формулам:

$$\Delta n = \sum_{i=1}^4 A_i \Delta C_i, \quad \Delta \chi = \sum_{i=1}^4 B_i \Delta C_i,$$

где A_i , B_i – инкременты показателя преломления и показателя поглощения соответствующих веществ, ΔC_i – изменение концентрации вещества в гелевой среде, полученное в результате численного моделирования.

Коэффициенты диффузии хлорида кальция и дигидрофосфата калия в водном растворе были измерены с точностью 15% и оказались близки по значениям – 10^{-6} и $0.9 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2/\text{с}$. В численной модели использованы те же значения коэффициентов диффузии ионов кальция и фосфат-ионов, хотя пористая гелевая матрица, очевидно, должна понижать эффективность процесса диффузии. Произведения растворимости и концентрация насыщения продуктов реакции заимствованы из химических справочников. Инкременты показателя преломления хлорида кальция и дигидрофосфата калия, измеренные экспериментально, составляют 0.029 и 0.019 л/моль. Инкременты показателя преломления монокальцийфосфата и дикальцийфосфата не известны, однако их можно оценить на основе теории рефракции. Использованы значения 0.05 и 0.02 л/моль. Инкременты показателя поглощения этих соединений также неизвестны, но для качественной иллюстрации динамики процесса они взяты равными соответствующим инкрементам показателя преломления.

Результаты численного эксперимента по условиям, эквивалентным условиям физико-химического процесса (рис.4,а), приведены на рис.5. Кинетические коэффициенты скоростей реакций k_i варьировались в широких пределах и были в конечном итоге, по признаку максимального подобия физическому эксперименту, подобраны по порядку величины соответственно равными $10 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, 10^{-3} с^{-1} , $10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Сопоставление результатов физического эксперимента (рис.4) и численного моделирования (рис.5) позволяет с большим основанием утверждать, что перед фронтом осадка действительно должен фиксироваться минимум показателя преломления, отражающий баланс потоков вещества в этом месте и

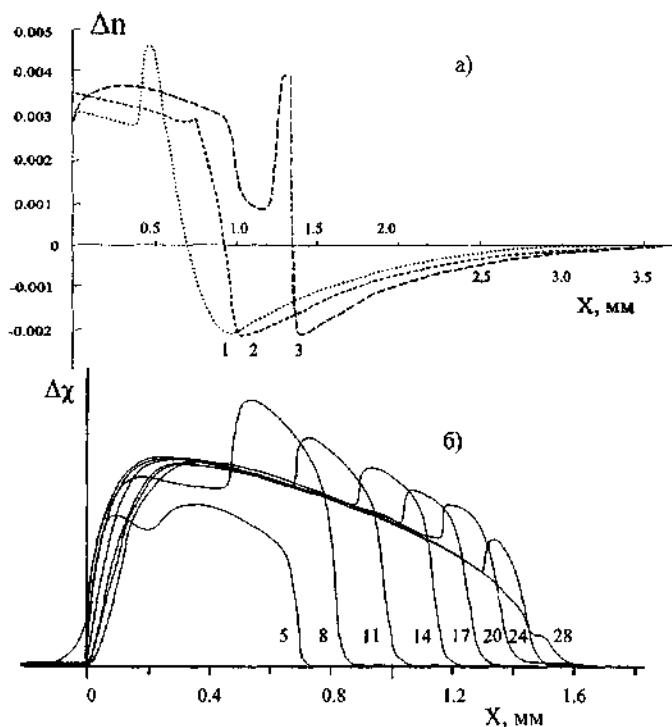


Рис.4. Расшифровка интерферограмм и теннеграмм физических экспериментов: а) данные интерферограмм эксперимента на 20, 30 и 75-й минутах опыта; б) денситограммы, текущее время процесса в минутах указано рядом с кривой.

максимальную скорость реакции. Подтверждается факт значительного роста показателя преломления в области аморфного осадка. Хорошее согласие интервалов изменений показателя преломления подтверждает, что введенные в модель инкременты для аморфных фосфатов кальция близки к истинным значениям.

Установлено, что коэффициенты диффузии исходных компонентов в силикатном геле, использованном для эксперимента, почти в три раза меньше, чем в чистом водном растворе, что связано, по-видимому, с тормозящим влиянием гелевой матрицы. Они близки к значениям $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ для фосфатных комплексов и $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ для хлорида кальция. Весьма вероятно, что эффект понижения коэффициентов диффузии у этих веществ различен, поскольку зависит от соотношения размеров гелевых пор и диффундирующих частиц.

Результаты численного моделирования подтверждают, что в гелевой колонке формируется аморфный фосфат кальция двух типов. Отношение концентраций кальция и фосфора в гелевом растворе ($\alpha = C_2/C_1$) может служить важным

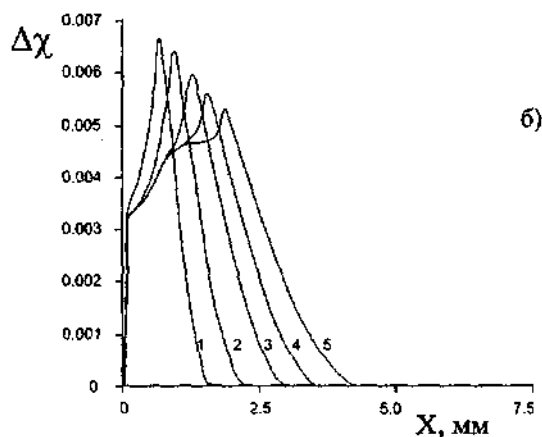
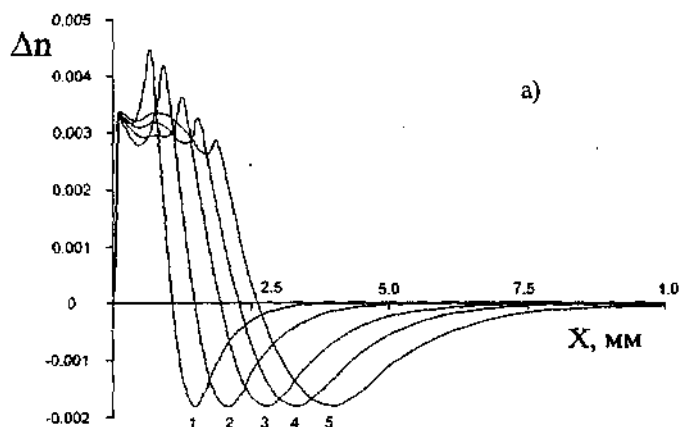


Рис.5. Распределения показателей преломления (а) и поглощения (б) в гелевой колонке. Результаты математического моделирования. Кривые 1-5 соответствуют 11-, 23-, 43-, 63-, 91-й минутам от начала опыта.

параметром процесса. На начальной стадии процесса вслед за фронтом диффузии при малых значениях α и при высокой скорости диффузии в заметных количествах образуется аморфная фаза-I. С уменьшением скорости диффузии сформировавшаяся аморфная фаза-I практически сразу переходит в более устойчивую фазу-II. Разделение фронтов осаждения этих веществ происходит только в начале опыта, когда скорости диффузионного массопереноса исходных компонентов максимальны.

Разная форма кривых показателей преломления и поглощения в физическом и численном экспериментах указывает на то, что порядки реакций должны отличаться от тех, что заложены в модели. Кроме того, сохранение резкого переднего фронта кривых поглощения в физическом эксперименте (рис.3), в

отличие от результатов численного (рис.5,6), указывает на усиление влияния нового химического процесса, не учитываемого в упрощенной модели. Об этом свидетельствует первая полоса Лизеганга, появляющаяся в гелевой колонке уже на 45-й минуте опыта (рис.4,а: кривая 3 в области 1.3 мм). По-видимому, при осаждении аморфного фосфата кальция большую роль играют эффекты созревания, аналогичные явлениям, наблюдаемым при зародышеобразовании кристаллов.

Таким образом, анализ химических процессов в распределенных диффузионных системах становится принципиально возможным при использовании метода оптической интерферометрии в комплексе с численным моделированием. Параллельно могут быть получены важные сведения о свойствах среды кристаллизации, оптических и динамических характеристиках веществ, участвующих в реакциях. Сочетание этих качеств может быть основанием для включения метода оптической интерферометрии в арсенал неразрушающих физико-химических методов анализа вещества в ходе химического процесса.

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта INTAS 99-0247 и гранта РФФИ 00-15-98485.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.
2. Ракин В.И. Голографометрия кристаллообразующих сред. Л.: Наука, 1990. 96 с.
3. Ракин В.И. Фазовая трансформация фосфата кальция в диффузионной колонке // Ультрадисперсное состояние минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 118-131.
4. Чайкина М.В., Никольская Ю.П. Система $H_3PO_4 - Ca(OH)_2 - H_2O$ при 25°C // Известия АН СССР. 1973. №12. С.43-49.

ПРОЦЕССЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

А. Ф. Куни, А. В. Терентьев

Влияние карбонатных пород на формирование гидротермально-метасоматических месторождений стратиформного типа исключительно велико и обусловлено как их вещественным составом, так и физико-механическими свойствами в период процессов рудообразования. В качестве примера можно привести данные В.П. Степенко [35] о роли вмещающих пород на локализацию стратиформного свинцово-цинкового оруденения в Южном Казахстане (табл. 1).

Таблица 1

Распределение месторождений свинца и цинка
по породам различных составов

Породы	Количество рудных объектов, % от общего количества	
	Всего	В том числе месторождений
Песчаники и алевролиты	17.0	5.0
Сланцы	6.6	30.0
Карбонатные породы (известняки, доломиты)	42.4	60.0
Кислые эффузивы	13.0	5.0
Изверженные породы (главным образом гранодиориты)	21.0	-

Аналогичные соотношения, видимо, характерны и для других рассматриваемых нами рудных формаций. По геологическим данным, необходимым условием для локализации рудных залежей являются фациальная неоднородность строения карбонатных разрезов и особенности тектонического режима.

Стратиформные месторождения обычно группируются по типам вмещающей среды, и по мере расширения круга промышленных месторождений различных руд они стали подразделяться по составу вмещающих осадочных

формаций: карбонатных, терригенных, красноцветных, черносланцевых, флишевых, кремнисто-карбонатно-терригенных [4]. Подобное подразделение рудных месторождений стратиформного типа не позволяет решить основные вопросы происхождения стратиформного оруденения, такие, как взаимосвязь и возрастные соотношения его с вмещающей средой, источники рудного вещества, соотношение ролей глубинных и гипергенных процессов.

Определяющими характеристиками рудоносных осадочных комплексов являются их вещественный состав и структура (ритмичность). Этими причинами объясняются появление и пространственная локализация рудоносных формаций, флюидогенерирующих формаций, литологических и структурных коллекторов, экранирующих горизонтов, геохимических барьеров различного типа. В каждом комплексе имеются одна или несколько типоморфных формаций, определяющих его специфику, в том числе и его металлогеническую специализацию. К таким формациям относятся красноцветные и пестроцветные терригенные и карбонатно-терригенные, углеродсодержащие тождотерригенные и карбонатно-терригенные флишевые и флишеидные, рифовые карбонатные, эвапоритовые и др. Среди многообразия рудоносных осадочных комплексов по преобладающему литологическому составу выделяются три группы: терригенная, терригенно-карбонатная и кремнисто-карбонатно-терригенная.

К перспективным рудовмещающим породам рассматриваемых рудных формаций относятся карбонатные, глинисто-карбонатные и глинисто-кремнисто-карбонатные толщи осадочных пород. Результаты геологических наблюдений показывают, что основная масса промышленно важных концентраций рудных минералов гидротермально-метасоматического генезиса локализуется в горизонтах с преобладанием карбонатной составляющей, а глинистые и другие разности осадочных пород играют роль лишь своеобразных экранов на путях движения рудоносных гидротермальных растворов.

Основные типы рудовмещающих карбонатных пород

Карбонатные породы являются одной из наиболее распространенных и важных групп осадочных образований. В настоящее время общепринятой минералогической классификации карбонатных пород не существует. Наиболее широко используется классификация, основанная на соотношениях в этих породах основных карбонатных минералов – кальцита и доломита [3], либо карбонатной и терригенной составляющих [39].

Карбонатные рудовмещающие породы обычно представлены известняками, доломитами и их переходными разностями, реже породами смешанного состава. Оценивая роль этих пород как рудовмещающей среды, следует отметить, что все они могут быть потенциально рудоносными, но рудная минерализация в большинстве случаев локализуется в их известковых разностях вблизи границ литологически различающихся карбонатных или терригенных горизонтов.

В качестве примера рассмотрим литологические особенности рудовмещающих пород Буреданского флюорит-сульфидного месторождения (Пай-Хой), образцы которых широко использовались нами при проведении экспериментальных исследований. Рудовмещающие карбонатные породы здесь представляют собой плотные мраморизованные перекристаллизованные известняки и доломиты, а также их переходные разности фаций метазенеза регионального метаморфизма. На основе микроскопических и химико-аналитических исследований среди них выделяются шесть основных литотипов: известняки, известняки доломитистые, известняки доломитовые, доломиты известковые, доломиты известковистые и доломиты. Доломитовые разности имеют подчиненное распространение и локализуются преимущественно в нижней части разреза рудовмещающих карбонатных отложений визейско-серпуховского возраста. Из примесей в незначительном количестве присутствуют терригенный материал и глинистые минералы, представленные гидрослюдами. Переходные разности переслаивающихся доломитов и известняков образовались в результате перераспределения доломита и кальцита при гидротермальной переработке этих пород. Перераспределение ряда породообразующих компонентов происходило частично и на дорудной стадии в процессе формирования межпластовых нарушений, на что указывает наличие деформаций в метазернах кальцита и доломита.

Известняки, имеющие гранобластовую структуру, в приконтактной части с рудными залежами зачастую приобретают ориентированно зернистую гранобластовую структуру, причем наблюдается параллельное развитие двух процессов структурных преобразований - перекристаллизация кальцитового минерального агрегата с укрупнением слагающих его зерен и с их уплощением. Известняки характеризуются различной степенью диагенетической перекристаллизации, обусловленной, вероятно, несколько различным их составом. В некоторых известняках обычны органические остатки, представленные главным образом фораминиферами и криноидеями. При динамометаморфизме органические остатки подвергаются перекристаллизации, и можно встретить разности известняков от органогенно-детритовых до неравномерно-зернистых с реликтовой органогенной структурой. При интенсивной перекристаллизации структура известняков обычно гранобластовая без следов органики.

При межпластовых подвижках в известняках (особенно по контактам их разновидностей) развиваются зоны рассланцевания, характеризующиеся интенсивными структурно-текстурными преобразованиями исходных известняков и представляющие собой тектонически ослабленные зоны, благоприятные для локализации оруденения. В известняках формируются директивно-направленные текстуры и структуры от грубополосчатого милонита до гнейсовидной. Дальнейшие структурно-текстурные преобразования в известняках вблизи зон рассланцевания совершаются, по-видимому, при снижении активности межпластовых подвижек, но при сохранении стресса.

Происходит перекристаллизация известняков в условиях одностороннего давления с формированием линзовидно-очковых текстур. Особенно отчетливо проявляются эти текстуры при наличии в породе более крупных частиц — отдельных крупных зерен кальцита, перекристаллизованных обломков фауны и др.

Мелкозернистый карбонатный субстрат как бы обтекает такие крупные выделения, а в тенях давления наблюдается собирательная перекристаллизация кальцита. В известняках с тонкополосчатой милонитовой и гнейсовидной структурами происходит также перекристаллизация с укрупнением зерен. Процесс развивается неравномерно, и перекристаллизованные участки имеют вид отдельных гнезд и вытянутых линз. Процесс укрупнения зерен кальцита сопровождается очищением их от примесей, и в ходе гидротермально-метасоматических преобразований замещению в первую очередь подвергаются именно перекристаллизованные участки. Таким образом, диагенетическая перекристаллизация породы как бы подготавливает ее к последующему метасоматическому замещению, а особенности перекристаллизации обуславливают и характер формирования рудной минерализации.

Доломиты обычно окрашены в светло-серые тона, мелкозернистые, плотные, массивные. В шлифах они сложены мелкими ксеноморфными зернами доломита и в меньшей степени кальцитом (до 2%), зерна которого иногда сгруппированы в отдельные мономинеральные участки, встречаются редкие зерна кварца. Для доломитовых разновидностей вмещающих карбонатных пород формирование ориентированно-зернистых структур нехарактерно; их структурные преобразования выражены преимущественно в перекристаллизации с укрупнением зерен и в некотором очищении их от примесей (выталкивание примесей в интерстиции), что макроскопически проявляется в некотором осветлении породы.

Физико-механические свойства рудовмещающих карбонатных пород, прежде всего их способность к хрупкому разрушению, в результате чего происходит развитие трещин, а также различия в пористости и проницаемости, играют очень важную роль в формировании гидротермально-метасоматического оруденения. Известняки относятся к породам, хрупким в обычных условиях, на больших глубинах они подвергаются пластическим деформациям. Слоистые известняки в сочетании со сланцами обычно претерпевают хрупкие деформации с появлением крупных сколов. В локализации оруденения определенную роль играют разрывы по контактам различных типов карбонатных пород либо по их контактам с терригенными и другими породами.

В ходе гидротермально-метасоматического минералообразования перенос рудообразующих компонентов происходит с помощью растворов, заполняющих поровые пространства вмещающих пород. Поровое пространство горных пород характеризуется исключительной сложностью внутреннего строения. Различают общую (абсолютную), открытую, эффективную и дифференцированную пористости. Общая пористость представляет собой сумму всех открытых и закрытых пор; открытая пористость характеризует только сообщающиеся поры,

а эффективная составляет часть открытой пористости, по которой при заданных условиях происходит циркуляция жидкостей или газов. Дифференцированная пористость дает возможность судить о количестве в породе пор различного размера.

В сечении поры могут иметь форму неправильных многоугольников, щелей, эллипсов и сложных, комбинированных элементов. Морфология пор характеризуется большим разнообразием. Среди них можно выделить системы нитевидных трубчатых каналов, плоские щели, шары, многогранники, призмы, и комбинированные фигуры. Помимо этого наблюдаются очень сложные и часто неоднородные текстурные узоры капиллярных систем, точное определение и характеристику которых не всегда возможно произвести, даже используя самые современные технические средства и методы изучения порового пространства.

По размерам пор различают: ультрапористость ($r < 2 \cdot 10^{-4}$ мм), микропористость ($r = 10^{-4} - 10^{-2}$ мм) и макропористость ($r > 10^{-2}$ мм). Выделяют несколько групп горных пород по степени развития в них пористости: породы с весьма низкой пористостью – менее 1%, к которым относятся плотные глинистые и карбонатные породы; породы с низкой пористостью – от 1 до 3%, включающие сравнительно плотные песчаники и известняки; породы с повышенной пористостью – от 3 до 10%; породы с высокой пористостью – более 10%, к которым относятся кавернозные известняки и доломиты.

Геологической практикой установлено, что существуют оптимальные для развития оруденения значения пористости, которые находятся в интервалах между низкой и повышенной пористостями. Пористость пород существенно изменяется в процессе рудообразования. В связи с гидротермальной проработкой (околорудными изменениями в результате перекристаллизации минеральных агрегатов, растворением тех или иных минералов и т.д.) она заметно повышается. Увеличение пористости вмещающих пород способствует развитию вкрапленного оруденения за счет выполнения поровых пространств в зонах околорудных изменений пород, что ведет к последующему уменьшению пористости на поздних этапах рудообразования.

В карбонатных породах выделяются следующие основные типы пустот: поры, каверны, открытые трещины и полости стилолитовых швов. Основную роль в фильтрации растворов играют сообщения между порами. Г.И.Теодорович [36] в карбонатных породах выделяет следующие виды пустот: макропоры, сообщающиеся между собой тонкими проводящими каналами (поры выщелачивания в доломитах); макропоры, сообщающиеся между собой мелкими или тонкопористыми каналами (доломиты, доломитовые известняки); межзерновую пористость (доломиты, реже доломитовые известняки). Согласно Д.С.Соколову [33] и Л.П.Гмид [6], формирование порового пространства связано с процессами седиментации и постседиментации (эпигенеза). Первичная (седиментационная) пористость в карбонатных породах имеет ограниченное распространение. Вторичная (эпигенетическая) пористость более распространена и связана с процессами метасоматической доломитизации,

дедоломитизации, перекристаллизации, трещинообразования, выщелачивания и т.д. Эти процессы играют важнейшую роль в формировании гидротермально-метасоматической минерализации, так как они во многом влияют на проницаемость рудовмещающих пород и фильтрацию гидротермальных растворов. Проницаемость большинства осадочных пород очень незначительна (10^{-6} - 10^{-5} мД), движение растворов сквозь межзерновое пространство практически не происходит.

Геологическими исследованиями установлено, что важное значение для формирования руд замещения имеют физико-механические свойства и состав пород [34]. Преобладающее влияние на процессы замещения оказывает характер межзерновой пористости. При наличии сверхтонких пор (10 - 30 Å) в результате диффузионного переноса вещества происходит замещение, а при более крупных порах – их выполнение. Наиболее эффективная пористость характерна для перекристаллизованных известняков. Неоднородный состав известняков и других карбонатных пород вызывает их избирательное замещение. Трещинообразование и брекчирование являются главными факторами, обеспечивающими доступ гидротермальных растворов к местам рудоотложения.

Микропористость горных пород складывается из пористости породообразующих минералов и межзерновой пористости. Ультра- и микропористость минеральных зерен составляет от 0,2 до 9,3%, при преобладающих значениях 0,5-1,5 %, наиболее распространенный радиус пор 0,01-0,05 мкм.

Экспериментальное изучение изменений поровой структуры минералов и горных пород в процессе их метасоматоза и метаморфизма свидетельствует о возрастании количества ультра- и микропор в два - четыре раза по сравнению с неизменными породами, особенно в области мелких пор, порядка 10 - $20 \cdot 10^{-7}$ см [40]. Это явление авторы исследований объясняют расклинивающим действием тонких слоев жидкостей в капиллярах исходных пород. Микропористость, видимо, не может обеспечить существенного переноса вещества сквозь породу, но она может играть большую роль при диффузионном переносе в процессе метасоматического замещения исходных минеральных зерен. Основная роль в массопереносе рудного вещества принадлежит проницаемости пород за счет системы межзерновой пористости, которая образует сеть транспортных каналов.

По данным Г.П.Зарайского [12], доля микротрещин ($\leq 0,1$ мкм) в межзерновом пространстве мраморов составляет 75%, трещин размерами 0,1-0,5 мкм – 11% и от 0,5 до 2,0 мкм – 14%. После нагревания до 500°C средняя ширина микротрещин в мраморах достигает 0,5-0,8 мкм, а средняя их длина возрастает от 20 до 180 мкм. Микротрещины межзерновых границ не разбросаны хаотично, а образуют единую систему каналов. Проницаемость, или проницаемая эффективная пористость, представляет собой совокупность пор и капилляров, способствующих прохождению жидкости и газов в заданном направлении. Она зависит не столько от общего объема пор, сколько от размеров пор и наличия связей между ними, т.е. от возможностей сообщения между ними. Проницаемость играет важную роль в процессах гидротермально-

метасоматического рудообразования, когда поступление растворов обусловлено не только наличием разрывных нарушений, но и продвижением растворов широким фронтом сквозь твердые породы. Различная проницаемость пород способствует формированию рудных залежей под экранами малопроницаемых пород в пределах рудных полей месторождений.

Фильтрация растворов подчиняется закону Дарси и для пористой среды определяется по выражению

$$J_{\phi} = Q/S = -K/\eta (dP/dx - \rho F),$$

где J_{ϕ} - фильтрационный поток, протекающий в единицу времени; Q - объем жидкости, протекающей в единицу времени; S - поперечное сечение породы; K - константа проницаемости; η - вязкость раствора (флюида); dP/dx - градиент давления; ρ - плотность раствора (флюида); F - внешние силы, приложенные к единице массы (сила тяжести, градиент электрического поля и т.д.). Проницаемость 1Д (один дарси) соответствует потоку жидкости 1 см³/с через 1 см² сечения при градиенте давления 1 атм/см и вязкости 1 сПз. Для низкопроницаемых горных пород удобнее пользоваться единицей, в тысячу раз меньшей - 1мД.

Закон Дарси линейно связывает фильтрационный поток с константой проницаемости и градиентом давления. Он становится неприменимым относительно субмикроскопических пор, где велика роль поверхностных сил. Считается, что для эндогенных гидротермальных систем закон Дарси выполняется. Градиент давления (движущая сила восходящих гидротермальных растворов) в условиях повышенных температур и давлений может колебаться в пределах от 1,5 до 2,0 г/см³.

Кроме градиента давления движущей силой гидротермальных растворов может служить гравитационная (тепловая) конвекция, которая может происходить как в свободном объеме, так и в пористой среде. Причиной конвекции в природных условиях может служить глубинный разогрев рудовмещающих пород. При этом создаются условия неустойчивости гидротермальной системы вследствие более низкой плотности растворов в нижних ее частях, чем в верхних (или вблизи тектонических нарушений, по которым движутся растворы, и на участках пород в отдалении от этих нарушений), т.е. тепловая конвекция определяется разностью плотностей растворов, более и менее нагретых.

Проницаемость большинства изверженных, метаморфических и плотных осадочных пород составляет 10⁻⁴ - 10⁻⁶ мД, и они малопроницаемы для гидротермальных флюидов. В то же время необходимым условием метасоматических процессов является доступность растворов по всему объему замещаемой исходной рудовмещающей породы, т.е. растворы должны равномерно перемещаться по межзерновым пространствам пород (микропорам, микротрещинам и т.д.).

В качестве возможного механизма увеличения проницаемости горных пород Г.П.Зарайским и В.Н.Балашовым [1, 13-16] предложен принцип разуплотнения пород при нагревании, который выражается в образовании межзерновых

промежутков за счет анизотропии теплового расширения слагающих породы минералов. При этом происходит формирование дополнительного порового пространства вследствие раскрытия микротрещин по границам зерен.

Одна из ранних попыток выяснения связей процессов разуплотнения с проницаемостью была предпринята Дж. Максвеллом и П. Вераллом [42]. Они дали характеристику остаточного расширения карбонатных пород (мраморов, известняков, травертинов) после нагревания и последующего охлаждения, однако не объяснили сам механизм этого явления.

Г.П.Зарайский и В.Н.Балашов детально исследовали процессы разуплотнения горных пород экспериментальными и расчетными методами в температурном диапазоне от 20 до 700°C. Они установили, что разуплотнение горных пород, как и тепловое расширение, проявляется всегда при изменении температуры. Оно происходит при нагревании пород как в атмосферных условиях, так и под давлением воды и углекислого газа ($P_{\text{пл}} = P_{\text{тв}} = 1,0$ кбар). Интенсивность разуплотнения закономерно возрастает с температурой. Основным геологическим следствием терморазуплотнения является резкое (на несколько порядков) возрастание проницаемости плотных, практически непроницаемых горных пород, достаточное для продвижения гидротермальных флюидов в объеме замещаемой исходной породы.

Экспериментальное расширение пород, по сравнению с расчетными по справочным данным теплового расширения слагающих их минералов, значительно выше, т.е. дает дополнительный прирост порового пространства за счет разуплотнения («избыточного» расширения). Возникновение межзерновых промежутков происходит в результате неодинакового теплового расширения минеральных зерен, отличающихся составом или кристаллографической ориентировкой. Избыточное расширение, вызванное разуплотнением породы, наиболее сильно выражено у пород, содержащих кварц, и у мрамора - от 0,6 до 0,9% при 600°C, что в пересчете на объем составляет 1,8-2,7% порового пространства. Сильное разуплотнение мрамора объясняется высокой анизотропной термической деформацией кальцита, которая в направлениях $\perp$ и $\parallel$ оси С имеет даже различный знак (расширение и сжатие).

У пород среднего, основного и ультраосновного составов разуплотнение выражено слабее, всего на 0,2% (0,6% пористости) при 600-700°C, при остывании разуплотненные породы сохраняют остаточное расширение, т.е. изменение порового пространства является необратимым. Начальная температура проявления остаточного разуплотнения наиболее низкая у мрамора (около 100°C). В присутствии воды ($P_{\text{н.о}} = 1000$ бар) степень разуплотнения возрастает. Это объясняется адсорбционным понижением прочности межзерновых контактов в воде. В ней остаточное разуплотнение всех пород начинается при более низких температурах и оказывается в несколько раз выше, чем при обычном нагреве. После гидротермальной обработки пород в интервале температур 20-700°C пористость увеличивается в пределах одного порядка, а проницаемость возрастает на несколько порядков. После нагрева до 500°C, когда величина

остаточного разуплотнения наиболее близко соответствует разуплотнению нагретой породы, проницаемость темно-серого мрамора (с примесью углистого вещества до 5%) возрастает от 10^{-6} до 10^{-1} мД, а белого (практически мономинерального кальцитового) мрамора – от 10^{-3} до 10^{-1} - 10^0 мД.

С увеличением интенсивности разуплотнения уменьшаются объемный вес, прочность и возрастает пористость. Важнейшим следствием теплового разуплотнения горных пород для гидротермально-метасоматического минералообразования является значительное увеличение проницаемости исходных рудовмещающих пород, обусловленное раскрытием системы микротрещин по границам зерен. Интенсивная циркуляция растворов с преобладанием конвективного (инфильтрационного) массопереноса над диффузионным возможна только при величинах проницаемости выше 10^{-3} мД. Следовательно, тепловое разуплотнение способно обеспечить условия для инфильтрационного переноса рудообразующего вещества не только по системе трещин тектонических нарушений, но и сплошным фронтом сквозь толщу рудовмещающих пород [14].

В природных условиях вокруг жильных и метасоматических рудных тел практически повсеместно развиты зоны преобразования вмещающих карбонатных пород, которое выражается прежде всего в перекристаллизации их карбонатных минеральных агрегатов. Механизмы таких преобразований пока не выяснены. Экспериментальными исследованиями по моделированию процессов рудообразования эти вопросы практически не решались. Ранее не затрагивались также вопросы перекристаллизации минеральных агрегатов исходных пород в ходе их гидротермально-метасоматических преобразований. Минералоги и петрографы традиционно анализируют процесс перекристаллизации как некоторую совокупность разнородных физических явлений. Вместе с тем необходимо различать признаки каждого из этих явлений в отдельности.

Наиболее полный обзор существующих к настоящему времени материалов, касающихся основных характерных признаков метасоматического минералообразования, приведен в работе Н.И. Красновой и Т.Г. Петрова [19]. Изучением различных сторон процессов перекристаллизации занимались многие исследователи: Д.П. Григорьев [7-9], А.Г. Жабин [10-11], Н.И. Краснова [18], А.Ф. Кунц [24], Г.Н. Низамудинов [25-27], В.А. Топов [28], Ю.О. Пунин [29-30], В.И. Силаев [31-32] и др. Но до сих пор отсутствует стройная, хорошо разработанная теория перекристаллизации. Немногочисленны и экспериментальные работы в этой области, особенно эксперименты при повышенных температурах и давлениях, т.е. в условиях, приближенных к природным.

Зная общие закономерности и законы, по которым происходит перекристаллизация минеральных агрегатов, и изучая рудные тела и изменения вмещающих пород какого-либо месторождения, можно реконструировать ход процессов рудообразования и последующих изменений, избежать ошибок, возникающих вследствие конвергентности признаков (т.е. сходные по первому

впечатлению структурно-текстурные взаимоотношения зерен минерального агрегата могут иметь совершенно различное происхождение).

Околорудные изменения вмещающих пород какого-либо месторождения могут использоваться в качестве поисковых критериев. В околорудном изменении вмещающих пород, особенно гидротермальных месторождений, принимают участие не только процессы перекристаллизации, но и процессы метасоматоза, регенерации, полиморфных превращений минералов, распада твердых растворов и т.д. Они зачастую многократно перекрывают друг друга. Все эти процессы совершаются по различным законам, и очень важно их различать.

Термин «перекристаллизация» формально означает повторную кристаллизацию, т.е. приспособление объекта (минерального индивида или агрегата) к изменившимся условиям среды. Понятно, что при таком толковании он объединяет весьма различные процессы и, значит, является термином широкого пользования. Термином «перекристаллизация» объединяют и процессы структурно-текстурных преобразований в минеральных агрегатах при тектонических деформациях, раскристаллизацию стекол, регенерацию, переотложение, метасоматоз.

В геологии перекристаллизацией называют в основном процессы, происходящие в минеральных агрегатах, хотя иногда сюда же относят и процессы изменений отдельных индивидов [7-9].

Наиболее конкретной формулировкой понятия «перекристаллизация», следует, по-видимому, считать определение Д.П. Григорьева [7], согласно которому непременными условиями этого процесса выступают сохранение минерального вида и отсутствие значительного привноса и выноса вещества. Но все же допускается участие растворов, частичное переотложение и регенерация. У Д.П. Григорьева «перекристаллизация» – родовой термин, включающий множество видовых (рекристаллизация, перекристаллизация по принципу Рикке, по принципу Кюри, с укрупнением зерна и т.д.). Именно в такой интерпретации понятие «перекристаллизация» долгое время использовалось в геологической литературе, но в последнее время оно вновь получило более широкое толкование. Перекристаллизацией называют сейчас и преобразование осадка при диагенезе, и изменения околорудных пород при гидротермальной проработке, и переотложение вещества в автоклавах.

Классификационным аспектом в изучении процессов перекристаллизации минеральных агрегатов является выделение типов перекристаллизации, упорядочение их и приведение в стройную систему. Наиболее значительными и детальными исследованиями в этой области остаются работы Д.П. Григорьева [7-8].

Различаются следующие основные виды перекристаллизации: перекристаллизация по принципу Кюри, перекристаллизация с укрупнением зерен, перекристаллизация с уменьшением зерен (рекристаллизация) и собирательная перекристаллизация. Эти различные явления перекристаллизации в природе нередко сочетаются как друг с другом, так и с иными явлениями

генезиса минералов. Перекристаллизация в общем ее виде есть процесс приспособления кристаллов и кристаллических агрегатов, выросших в одних условиях, к новым, изменившимся условиям путем перераспределения слагающего их вещества с сохранением тех же самых минеральных видов. Необходимо различать явление перекристаллизации, с одной стороны, отдельных индивидов минералов, а с другой – агрегатов индивидов минералов, ибо явления эти имеют свои специфические особенности.

Для полноты описания сути проблемы перекристаллизации дадим определение термину «минеральный агрегат» – исходному понятию в минералогии. На уровне организации вещества агрегат минеральный – это скопление индивидов, не обладающее при идеальном развитии четкими признаками симметричных фигур. Под перекристаллизацией агрегатов понимаются явления роста одних составляющих агрегат индивидов данного минерального вида за счет вещества других индивидов того же вида, входящих в тот же агрегат, без привноса вещества со стороны. Перекристаллизация агрегатов различна по своей природе, и прежде всего можно выделить такие виды ее, которые сводятся, в сущности, к перекристаллизации составляющих агрегат индивидов. К ним относятся перекристаллизация по принципам Кюри и Рикке и перекристаллизация с разделением индивидов на части. Проявляясь у индивидов, такие явления одновременно представляют и перекристаллизацию агрегатов, изменяющую структуру агрегатов и величину их составных частей. Собственно перекристаллизацией агрегатов являются процесс их изменения с укрупнением составляющих их кристаллов (зерен) и процесс собирательной перекристаллизации. При рассмотрении этих процессов явление перекристаллизации индивидов может выступать лишь как сопутствующее.

В качестве иного рода изменения агрегатов выделяется рекристаллизация минералов. В свое время она рассматривалась как явление перекристаллизации индивидов, но этот процесс может протекать одновременно и в виде рекристаллизации агрегатов, именно тогда, когда хотя бы некоторые кристаллы новообразований, зародившиеся на поверхности зерен исходного агрегата или близко к ней, растут за счет не только одного индивида, но и за счет его соседей.

Усложнение явлений перекристаллизации

Различные явления перекристаллизации в природе нередко тесно сочетаются как друг с другом, так и с другими явлениями генезиса минералов, которые либо предшествуют перекристаллизации, либо происходят одновременно с ней, либо развиваются после нее.

Рекристаллизация минералов нередко переходит в их перекристаллизацию с укрупнением зерен, а оба эти явления зачастую связаны с собирательной перекристаллизацией. Поскольку для начала некоторых видов перекристаллизации необходим приток растворов, пути для которых обычно

открываются тектоническими движениями, или ориентированное давление, устанавливается важный принцип сочетания перекристаллизации с деформацией.

Таким образом, перекристаллизации минералов во многих случаях предшествует их деформация. Например, в металлургии известен тот факт, что иногда процессы перекристаллизации не могут идти без предварительной деформации в металлах, т.е. деформация является необходимым условием протекания процессов перекристаллизации [41-43].

Взаимоотношения перекристаллизации с разного рода химическими явлениями различны. Если к числу последних относить и растворение, то надо отметить, что нередко растворение предшествует перекристаллизации, так как растворы, поступающие к минеральным агрегатам, оказываются ненасыщенными и разъедают стенки трещин или образуют неправильные полости растворения, на стенках которых затем вырастают друзы перекристаллизации; позднее такие полости могут заполняться другими минералами.

Однако собственно перекристаллизация нормально протекает без выноса и привноса вещества, как это уже отмечалось, и при этом процессе химизм перекристаллизующихся минералов сохраняется хотя бы в основных чертах.

Наиболее заметным, ярко выраженным видом перекристаллизации является перекристаллизация с укрупнением зерен. Большинство исследователей объясняют механизм такой перекристаллизации с позиций теории Оствальда, а именно различием упругости насыщенных паров над кристаллами разных размеров. Считается, что упругость паров над мелкими кристаллами больше, чем над крупными кристаллами, так как у первых больше поверхностная энергия. Однако эта теория вызывает немало возражений и не объясняет перекристаллизацию минеральных агрегатов в твердом состоянии.

Проводилось довольно много экспериментальных исследований по деформации горных пород, т.е. моделировался динамометаморфизм. Перекристаллизация, часто сопутствующая деформации, не могла выпасть из поля зрения исследователей и во многих работах оба явления исследовались совместно [41-43].

Перекристаллизация карбонатных минеральных агрегатов в процессе термальных воздействий

Большую помощь при интерпретации природных процессов перекристаллизации могут оказать экспериментальные данные. Низкотемпературное моделирование процессов перекристаллизации в условиях всестороннего окружения минеральных зерен раствором [29-30] не вполне соответствует условиям протекания природных процессов и поэтому может служить лишь весьма приближенной моделью для понимания механизма процессов перекристаллизации. Во многих работах по экспериментальному

изучению процессов перекристаллизации игнорируется тот факт, что в минеральном агрегате зерна находятся в тесном соприкосновении друг с другом и его следует рассматривать как единое целое, а не как собрание отдельных индивидов.

Экспериментальные исследования процессов перекристаллизации проводятся в основном для выяснения движущей силы процесса, а также для установления закономерностей протекания перекристаллизации в различных Т-Р - условиях. Условно эксперименты можно разделить на две большие группы:

1) эксперименты, проводимые с участием растворов, т.е. по существу рассматривается эволюция дисперсной системы и результаты затем переносятся на природный минеральный агрегат;

2) твердофазная перекристаллизация: а) моделирование статической посттектонической перекристаллизации, совершаемое обычно по схеме: упругая деформация – отжиг; б) моделирование динамической или синтетектонической деформации, т.е. вызванной одновременным воздействием давления (равномерного и неравномерного) и температуры. В качестве исходного образца берутся обычно спрессованные порошки, монокристаллы или природные минеральные агрегаты – полиминеральные или мономинеральные.

В экспериментах первой группы обычно изучается перекристаллизация с укрупнением зерен. Большинство исследователей базируется на теории В.Оствальда [46], обосновывающей зависимость растворимости зерен от их размера. Модельные эксперименты твердофазной перекристаллизации более точно соответствуют процессам, происходящим в природе. И дело заключается не только в том, что в природных минеральных агрегатах зерна (индивиды) не окружены со всех сторон раствором. Абсолютно «сухих» систем в природе нет, и поровые растворы или пленочная вода присутствует практически всегда. В связи с этим все экспериментальные данные могут иметь важное значение для интерпретации природных процессов.

Для моделирования динамической перекристаллизации необходимо одновременное воздействие температуры и давления. При отсутствии аппаратуры, обеспечивающей равномерное или неравномерное напряжение образца, возможно осуществление гидротермальных экспериментов в автоклавах. Проведимые таким образом эксперименты представляют собой являться моделирование динамической перекристаллизации с участием растворов.

Нами было поставлено две серии экспериментов: сухой отжиг и гидротермальная обработка в автоклавах [37-38]. Материалом для исследования процессов перекристаллизации минеральных агрегатов послужили образцы мрамора и доломита. Первая серия экспериментов осуществлялась путем отжига кубиков мрамора и доломита в электропечах в сухих условиях при атмосферном давлении. Гидротермальная обработка проводилась в автоклавах под воздействием температуры и давления. Для этого кубики мрамора и доломита

погружались в автоклавы, заполненные водой. Интервал температур был выбран от 100 до 400°C для сухого отжига с шагом 50°C и от 150 до 500°C для гидротермального эксперимента. Температура в печах во время опытов поддерживалась с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$.

Ранее нами рассматривались вопросы влияния продолжительности нагревания на степень перекристаллизации минеральных агрегатов карбонатных пород. Основные структурные преобразования кальцитового агрегата происходят уже в течение первых суток. При дальнейшем отжиге средний размер зерен кальцита увеличивается, но скорость укрупнения снижается. Результаты гранулометрического анализа свидетельствуют о довольно монотонном увеличении среднего размера зерен кальцитового агрегата с возрастанием продолжительности температурного воздействия. Большинство перекристаллизованных зерен кальцита оказались сдвойникованными, причем в отдельных зернах появились изогнутые двойники давления, отсутствовавшие в исходных образцах. Это служит подтверждением существенного влияния термоупругих напряжений, возникающих в кальцитовом агрегате при нагревании, выразившегося в укрупнении зерен.

Прежде чем приступить к рассмотрению роли и места процессов перекристаллизации в гидротермальном минералообразовании, необходимо выяснить механизм протекания процесса в породе в твердом состоянии. Экспериментальное моделирование процессов перекристаллизации в образце в твердом состоянии включает обычно его пластическую деформацию и последующий отжиг. Вместе с тем предварительная деформация образца не является необходимым условием развития процесса перекристаллизации. Структурные преобразования минерального агрегата могут совершаться под действием термоупругих напряжений, возникающих в нем при нагревании и вызванных различиями в тепловом расширении отдельных его зерен. В полиминеральном агрегате эти различия обусловлены разными коэффициентами линейного расширения зерен входящих в него минералов – анизотропией их кристаллических решеток.

В первой серии опытов изучалась зависимость степени укрупнения зерен кальцита и доломита от температуры отжига. После завершения экспериментов из кубиков мрамора и доломита изготавливались петрографические шлифы, по которым проводилось изучение структурных преобразований. В каждом шлифе делалось в среднем по 100 замеров по наибольшим диаметрам зерен кальцита (вдоль направления спайности) и доломита.

Естественно, интерпретация результатов осложняется тем, что в шлифах мы наблюдаем не действительное строение породы, а только структуру, получающуюся при пересечении ее с плоскостью петрографического шлифа и замерить истинный размер зерен не так просто. Реально мы измеряем «разрезы» зерен породы, полученные случайным образом. Однако сравнение распределений таких сечений по размерам для различных условий эксперимента привело к следующим результатам.

Гранулометрический анализ показал, что количество зерен кальцита размером до 0,096 мм в процессе отжига снижается от 28 (в исходном образце) до 4% (при 350°C). Напротив, содержание зерен размером от 0,384 мм возрастает с 2 (в исходном) до 20% (при 400°C). По отношению к доломиту картина меняется. Количество зерен размером до 0,032 мм варьирует от 12% (в исходном) до нуля (при 250°C) в сторону уменьшения и от 12 до 20% (при 350°C) в сторону увеличения. Наиболее крупные зерна размером от 0,128 до 0,16 мм, отсутствующие в исходном образце, появляются только при 150, 250 и 300°C. Ниже приведены фотографии шлифов исходных образцов кальцита и доломита, а также образцов, отожженных при различных температурах (рис. 1, 2).

Экспериментальное моделирование процессов динамической твердофазной перекристаллизации проводилось по специальной методике [24, 26, 27], позволяющей моделировать квазиравномерное напряжение и усиливать внутренние термоупругие напряжения, играющие значительную роль в структурных преобразованиях минеральных агрегатов. Максимальное укрупнение зерен наблюдается при квазиравномерном напряжении, а с возрастанием динамической нагрузки степень укрупнения зерен кальцита снижается. Снижение степени перекристаллизации минеральных агрегатов с повышением температуры и давления объясняется тем, что при деформационных нагрузках заметную роль начинает играть процесс рекристаллизации, когда часть зерен вместо укрупнения распадается на ряд более мелких. Развитие процесса рекристаллизации в неравномерно напряженном минеральном агрегате имеет важные геологические следствия.

Рекристаллизация зерен минерального агрегата обычно трактуется как индикатор значительных деформационных нагрузок, причем нагрузок тектонических. Однако значительные неоднородные деформации могут быть обусловлены и термоупругими напряжениями, вызванными неоднородным тепловым расширением отдельных участков земной коры или даже отдельных пластов. Подобные нагрузки могут возникнуть, например, при контактовом прогреве пачки переслаивающихся пород, отличающихся своим составом, пористостью и т.д.

При термообработке мрамора без давления при всех температурах развивается процесс перекристаллизации, причем с повышением температуры процесс интенсифицируется. С увеличением температуры до 300°C идет укрупнение минеральных агрегатов, а при температурах 400 и 500°C в результате интенсивного развития процесса перекристаллизации минеральный агрегат становится все более равномерно-зернистым. При наложении небольшого осевого давления протекание процессов перекристаллизации происходит почти аналогично, как и в случае термообработки мраморов без давления. С увеличением неоднородности напряженного состояния при всех температурах развивается процесс рекристаллизации, усиливающий гранулометрическую неоднородность минерального агрегата.

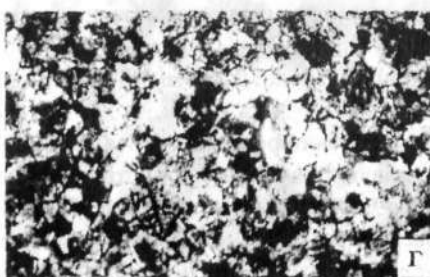
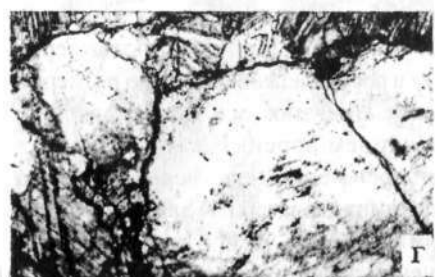
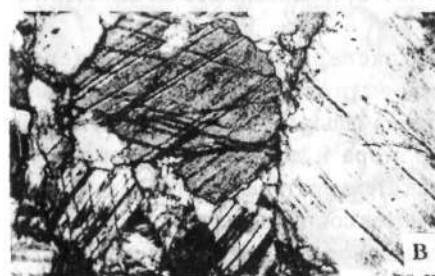
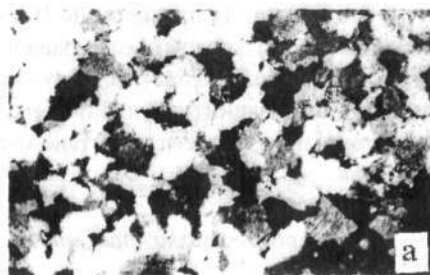


Рис. 1. Перекристаллизация кальцитового мономинерального агрегата (а) при различных температурах отжига: 150°C (б), 250°C (в), 350°C (г). Шлиф, николи скрещены, увел. 9×0.20.

Рис. 2. Перекристаллизация доломитового мономинерального агрегата (а) при различных температурах отжига: 150°C (б), 250°C (в), 350°C (г). Шлиф, николи скрещены, увел. 9×0.20.

В соответствии с правилом Ле-Шателье при воздействии на систему какого-либо фактора, выводящего ее из равновесия, система изменяется таким образом, чтобы устранить влияние этого фактора. Следовательно, для развития процесса перекристаллизации (укрупнения зерен или рекристаллизации) необходимым и достаточным является воздействие хотя бы одного фактора – температуры или давления.

Перекристаллизация минеральных агрегатов в гидротермальных условиях

Во второй серии опытов изучался характер гидротермального воздействия на минеральные агрегаты кальцита и доломита (рис. 3, 4). В образцах как мрамора, так и доломита структурные преобразования проявляются уже при 150°C. Количество зерен кальцита размером до 0,096 мм снижается, как и при сухом отжиге, с 28 (в исходном) до 4% (при 350°C). Число зерен размером более 0,384 мм возрастает с 2 до 20% (при 350°C). Содержание зерен доломита размером до 0,032 мм с повышением температуры резко снижается, вплоть до полного их исчезновения. С другой стороны, отсутствовавшие в исходном образце зерна размером более 0,128 мм появляются при 150°C, и наибольшее их количество фиксируется при 250°C.

В последующем было проведено экспериментальное изучение преобразований мрамора и доломита в зависимости от термобарических условий и изменений кислотности-щелочности гидротермальных растворов на установке высокого давления УВД-3: образцы мрамора и доломита подвергались гидротермальному воздействию в интервалах температур 20 - 400°C и давления 1 - 1000 атм. Продолжительность экспериментов составила двое суток.

В данном случае нами проводилось площадное измерение сечений зерен в шлифах. На рис. 5 видно, что содержание зерен кальцита площадью сечения менее 0,033 мм² в процессе гидротермальной обработки снижается и, напротив, содержание зерен площадью 0,033 - 0,726 мм² возрастает, появляются зерна площадью более 0,726 мм². Такое изменение в распределении зерен по размерам позволяет судить о том, что в минеральных агрегатах кальцита произошли процессы перекристаллизации с укрупнением зерен. На гистограммах проявляются закономерности растворения зерен меньших размеров и роста за счет этого зерен более крупных. Подобная картина характерна и для доломита. В экспериментах с растворами со значениями pH 2.5 и 10 при различных Р-Т условиях изменения в распределении сечений зерен в шлифах по размерам, позволяющие выявить процессы перекристаллизации, не зафиксированы.

Нами также было проведено изучение изменений наиболее важных для понимания процессов гидротермально-метасоматического рудообразования характеристик – открытой пористости и водопоглощения.

Определение открытой пористости и водопоглощения. Сущность метода определения этих характеристик заключается в том, что высушенный образец

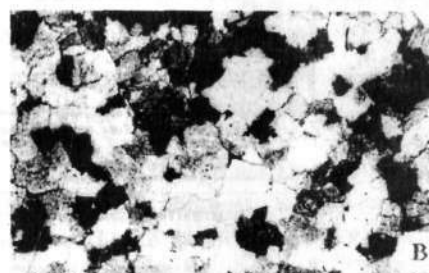
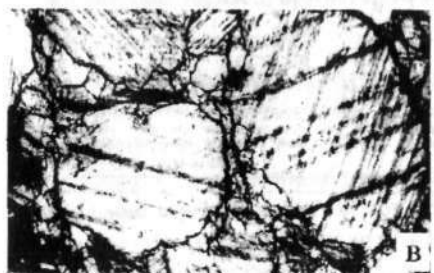
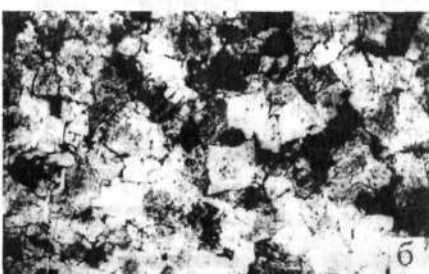
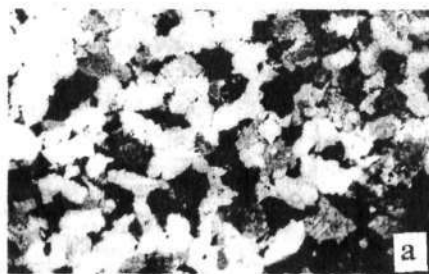
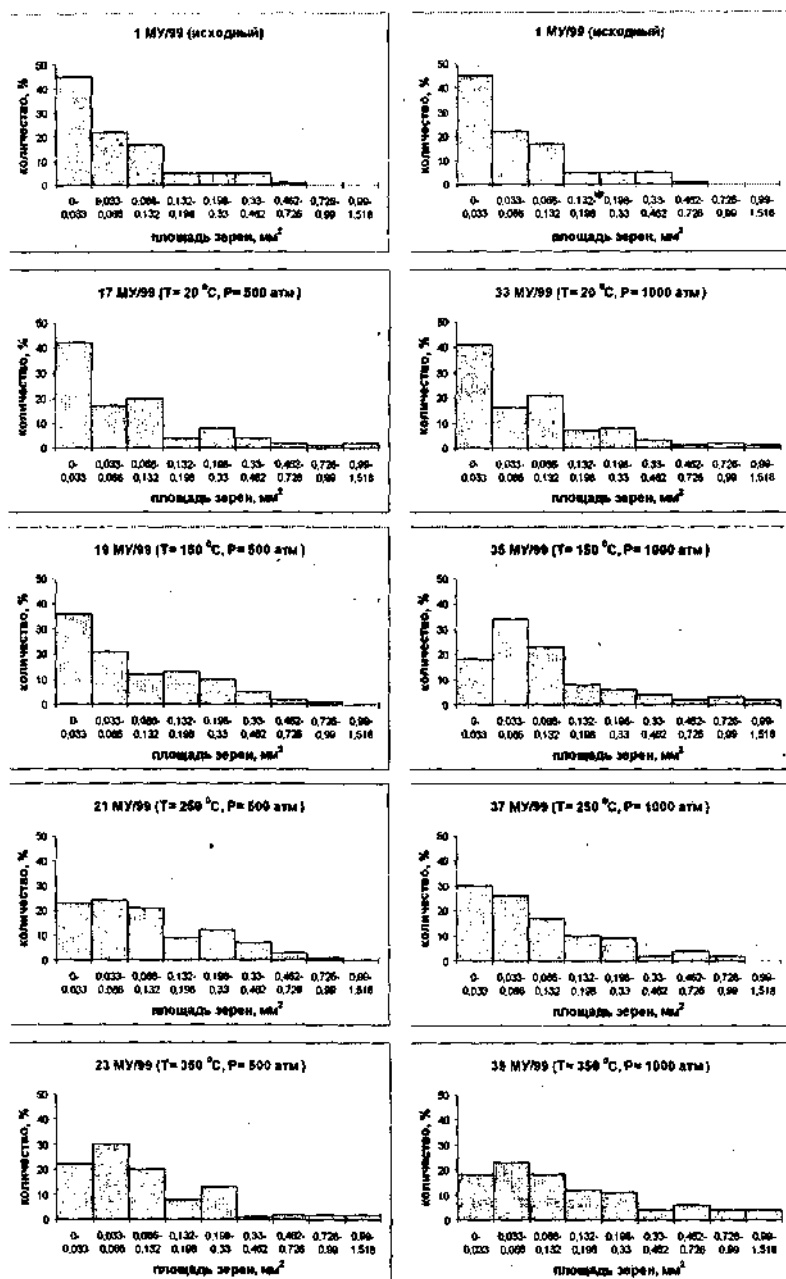


Рис. 3. Перекристаллизация кальцитового мономинерального агрегата (а) при различных температурах гидротермального воздействия: 150°C (б), 250°C (в), 350°C (г). Шлиф, николи скрещены, увеличение 9×0.20.

Рис. 4. Перекристаллизация доломитового мономинерального агрегата (а) при различных температурах гидротермального воздействия: 150°C (б), 250°C (в), 350°C (г). Шлиф, николи скрещены, увеличение 9×0.20.



а

б

Рис. 5. Изменение размера зерен кальцитового минерального агрегата в зависимости от P-T условий (а - 500, б - 1000 атм).

взвешивают, вакуумируют, насыщают жидкостью, смачивающей образец, но не взаимодействующей с ним. После этого испытуемый образец взвешивают в насыщающей жидкости и на воздухе. В качестве насыщающей жидкости мы использовали дистиллированную воду, взвешивание производили на весах марки «ВЛР-200».

При изготовлении образцов допускается применение охлаждающей жидкости, не взаимодействующей с материалом образца. Поверхность образца должна быть гладкой, необходимо, чтобы с образцов была тщательно удалена пыль, объем образцов во время проведения испытания должен оставаться стабильным.

На основании проведенных взвешиваний по ниже следующим формулам вычисляют открытую пористость ($\Pi_{отк}, \%$) и водопоглощение ($W_{вод}, \%$):

$$\Pi_{отк} = \frac{m_{нас.ж} - m_{сух}}{m_{нас.ж} - m} \cdot 100,$$

$$W_{вод} = \frac{m_{нас.ж} - m_{сух}}{m_{сух}} \cdot \frac{\rho_{H_2O}^{20}}{\rho_{ж}} \cdot 100,$$

где $m_{сух}$ - масса сухого образца, г; m - масса гирь, уравновешивающих насыщенный жидкостью образец, при взвешивании его в жидкости, г; $m_{нас.ж}$ - масса образца, насыщенного жидкостью, г; $\rho_{H_2O}^{20}$ - плотность воды при температуре 20°C, г/см³; $\rho_{ж}$ - плотность насыщающей жидкости при температуре испытаний, г/см³. Значения водопоглощения и открытой пористости округляют до первого десятичного знака.

Полученные таким образом данные, показывающие изменения значений водопоглощения, открытой пористости мрамора и доломита в зависимости от изменения термобарических условий, состава и кислотности-щелочности воздействующих гидротермальных растворов, приведены в табл. 2-7. Нетрудно заметить, что при всех значениях pH с повышением температуры, происходит увеличение значений водопоглощения и открытой пористости. Давление также оказывает заметное влияние. С повышением его до 500 - 1000 атм водопоглощение возрастает в 1,5-3 раза при одних и тех же температурах.

Полученные данные позволяют судить о том, что под влиянием температуры и давления активно проявляется эффект теплового разуплотнения мрамора. Известно, что с возрастанием интенсивности разуплотнения помимо увеличения пористости происходит повышение электропроводности и проницаемости горных пород, уменьшаются объемный вес, прочность, снижается скорость прохождения упругих волн [1]. Применительно к проблемам метасоматизма важнейшим следствием теплового разуплотнения горных пород является значительное увеличение проницаемости, обусловленное раскрытием связанной системы микротрещин по границам зерен [12].

Характер и степень вышеперечисленных свойств во многом определяются размером зерен, из которых состоит порода. С этой позиции перекристаллизацию

Таблица 2

Водопоглощение ($W_{\text{пог}}$) и открытая пористость ($\Pi_{\text{отк}}$) мрамора в зависимости от Р-Т условий

T, °C	1 атм		250 атм		500 атм		750 атм		1000 атм	
	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$
20	0,1	0,3	0,1	0,4	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5
100	0,1	0,4	-	-	0,2	0,4	0,2	0,5	0,2	0,5
150	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	0,6	0,2	0,5	0,2	0,5
200	0,2	0,5	-	-	0,1	0,4	0,1	0,7	0,3	0,7
250	0,2	0,5	0,2	0,6	0,4	1	0,4	0,8	0,3	0,9
300	0,2	0,7	-	-	0,7	1,7	0,7	1,9	0,6	1,6
350	0,4	1,1	0,6	1,6	0,9	2,3	0,9	1,6	0,4	1
400	0,3	0,9	-	-	0,8	2	0,8	2,1	0,9	2,3

Таблица 3

Водопоглощение ($W_{\text{пог}}$) и открытая пористость ($\Pi_{\text{отк}}$) доломита в зависимости от Р-Т условий

T, °C	1 атм		250 атм		500 атм		750 атм		1000 атм	
	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$
20	0,6	1,8	0,8	2,1	0,6	1,6	0,8	2,4	0,7	2,1
100	0,6	1,6	-	-	0,5	1,3	0,6	1,7	0,7	1,8
150	0,6	1,5	0,5	1,4	0,6	1,7	0,7	1,8	0,7	1,7
200	0,7	1,9	-	-	0,6	1,6	0,6	1,5	0,6	1,8
250	0,6	1,5	0,7	1,8	0,8	2,2	1	2,7	0,7	2
300	1	2,6	-	-	0,8	2,1	0,7	1,9	0,6	1,7
350	0,6	1,6	0,9	2,3	0,9	2,5	0,9	2,6	0,7	1,8
400	1	2,7	-	-	1	2,9	0,9	2,3	0,8	2,2

Таблица 4

Водопоглощение ($W_{\text{пог}}$) и открытая пористость ($\Pi_{\text{отк}}$) мрамора в зависимости от Р-Т условий и кислотности-щелочности воздействующих гидротермальных растворов (HCl, pH=3)

T, °C	1 атм		500 атм		1000 атм	
	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$
20	0,1	0,3	0,2	0,5	0,2	0,5
100	0,1	0,3	0,1	0,4	0,2	0,5
200	0,2	0,5	0,2	0,4	0,2	0,4
300	0,8	2,1	0,4	1,2	0,3	0,8
400	1	2,6	0,8	2,0	0,7	1,6

Таблица 5

Водопоглощение ($W_{\text{пог}}$) и открытая пористость ($\Pi_{\text{отк}}$) мрамора в зависимости от Р-Т условий и кислотности-щелочности воздействующих гидротермальных растворов (NaOH, pH=10)

T, °C	1 атм		500 атм		1000 атм	
	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$
20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,1	0,3
100	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	0,5
200	0,2	0,5	0,1	0,4	0,2	0,5
300	0,5	1,3	0,2	0,5	0,2	0,5
400	0,7	1,9	0,6	2,7	0,4	1,0

Таблица 6

Водопоглощение ($W_{\text{пог}}$) и открытая пористость ($\Pi_{\text{отк}}$) доломита в зависимости от Р-Т условий и кислотности-щелочности воздействующих гидротермальных растворов (HCl, pH=3)

T, °C	1 атм		500 атм		1000 атм	
	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$
20	0,6	1,6	0,7	1,8	0,7	1,9
100	0,7	1,8	0,6	1,8	0,9	2,5
200	0,7	2,1	0,7	1,8	0,7	1,8
300	1,0	2,8	1,0	2,7	0,9	2,4
400	1,0	2,8	1,5	4,2	1	2,9

Таблица 7

Водопоглощение ($W_{\text{пог}}$), открытая пористость ($\Pi_{\text{отк}}$) доломита в зависимости от Р-Т условий и кислотности-щелочности воздействующих гидротермальных растворов (NaOH, pH=10)

T, °C	P=1 атм		P=500 атм		P=1000 атм	
	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$
20	0,6	1,6	0,6	1,7	0,6	1,7
100	0,7	1,9	0,7	1,8	0,6	1,6
200	0,5	1,5	0,7	1,8	0,7	1,9
300	0,8	2,1	1,2	3,2	0,7	2
400	1,1	2,9	1,1	2,2	1,0	2,6

с укрупнением зерен можно рассматривать как процесс, способствующий более интенсивному разуплотнению. Однако механизм перекристаллизации остается еще не раскрытым, слабоизученным. Нельзя исключать предположение о том, что структурные преобразования минерального агрегата могут совершаться под действием термоупругих напряжений, возникающих в нем под действием температуры и давления и вызванных различиями в тепловом расширении отдельных зерен. Тогда явление перекристаллизации может выступать как следствие разуплотнения.

Ранее уже отмечалось, что к настоящему времени нет единой теории относительно процесса перекристаллизации. Теория Оствальда [46] не выдерживает строгой критики в применении к процессам эволюции минеральных систем, поскольку данная теория была создана для рассмотрения эволюции дисперсных систем при условии всестороннего окружения частиц раствором и при отсутствии полей напряжений. Все это никак не соответствует структурным преобразованиям в природных минеральных агрегатах. Свободные поверхности частиц дисперсной фазы и межзерновые границы минерального агрегата – совсем не одно и то же, поровые растворы не всесторонне окружают минеральные зерна, и в природных условиях структурные преобразования минерального агрегата практически всегда происходят в поле напряжений.

Важное место в процессах изменения минеральных агрегатов занимают границы зерен. Границы зерен в статическом или динамическом состояниях являются источником важнейшей генетической информации: в статическом состоянии они фиксируют структурно-текстурный рисунок агрегата, а в динамическом – показывают свою способность мигрировать, двигаться в пространстве, менять форму, что приводит к изменению или полному уничтожению раннего структурно-текстурного рисунка и к замене его новым. Изменяется конфигурация границ, не остаются в стабильном состоянии и свойства – механическая прочность, упругие свойства, пластичность, проницаемость для растворов. Способность границ мигрировать в пространстве объясняет перекристаллизацию минеральных агрегатов. Факторы, влияющие на миграционную способность границ зерен, могут благоприятствовать движению границ или, напротив, оказывать тормозящее действие. Основными факторами, влияющими на миграционную способность границ зерен, являются поверхностная энергия границ и состояния напряжения под действием внутренних и внешних причин.

Существует гипотеза, касающаяся строения границ зерен и базирующаяся на дислокационной модели этих границ. Границы зерен с небольшими углами относительной разориентировки их решеток, а также разориентировки решеток отдельных блоков кристалла наиболее подходят для приложения этой модели, поскольку в этом случае можно строго выбрать подходящую дислокационную модель. Вместе с тем межзерновая граница является препятствием для дислокаций, которые, скапливаясь у границы, увеличивают напряжения и искажения решетки зерна в приграничной области. Они могут вызвать пластический поворот отдельных или даже серий блоков на границе зерна. Малоугловая граница между блоком и «старым» зерном превращается в большеугловую, а большеугловая между блоком и новым зерном – в малоугловую. Блок (или серия блоков) «переходит» во владение нового зерна, а межзерновая граница перемещается в сторону «старого» зерна.

Подтверждением возможности такого механизма служат скачкообразный характер миграции межзерновых границ, зачастую наблюдаемый в металлах [2, 5], а также принципиальная возможность микроблочного роста кристаллов [44].

Вероятно, именно по такому механизму происходит как бы слияние зерен и отдельных блоков при нагревании минеральных агрегатов мрамора и доломита, и процессы перекристаллизации с укрупнением зерен подчиняются главным образом этому принципу. С повышением температуры от 100 до 400°C количество зерен наименьших размеров (наиболее напряженных) уменьшается, а количество наиболее крупных (наименее напряженных) увеличивается.

При слишком больших деформационных нагрузках может возникнуть и разориентация блоков в исходном зерне: границы между блоками могут превратиться в межзерновые, и зерно распадется на ряд более мелких. Будет развиваться процесс перекристаллизации с уменьшением зерен.

В гидротермальных экспериментах одновременное действие температур и давлений усиливает внешние напряжения и, по-видимому, придает направленный характер процессам перекристаллизации. Наблюдается заметный монотонный рост более крупных зерен.

В гидротермально-метасоматическом минералообразовании именно термальные воздействия флюида вызывают перекристаллизацию исходных пород с формированием зон перекристаллизации на фронте метасоматоза. По теории Д.С.Коржинского [17], число зон в метасоматической колонке на единицу превышает число минералов. Следовательно, в простейшем случае, т.е. при воздействии флюида, не несущего в своем составе компонентов новых минералов, на мономинеральный агрегат будут формироваться как минимум две зоны: зона частичного растворения и зона перекристаллизации. Во второй зоне не будут происходить растворение и переотложение вещества, поскольку флюид достигнет насыщения в первой зоне. Перекристаллизация минерального агрегата совершается именно вследствие термального воздействия флюида. Зоны перекристаллизации на фронте метасоматоза практически всегда наблюдаются как на природных объектах, так и в метасоматических колонках при экспериментальном моделировании процессов формирования гидротермально-метасоматической минерализации в карбонатных породах [20-24].

Поскольку при перекристаллизации происходит очищение минеральных зерен от примесей, возникновение и расширение межзерновых промежутков, перекристаллизация как бы подготавливает минеральный агрегат (и породу в целом) к последующим метасоматическим преобразованиям. Именно в этом заключается основная роль процессов перекристаллизации минеральных агрегатов в гидротермальном минералообразовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балашов В.Н., Зарайский Г.П. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании // Очерки физико-химической петрологии. М: Наука, 1982. Вып. 10. С. 69-109.
2. Бодяко М.Н., Астапчик С.А., Ярошевич Г.Б. Термокинетика рекристаллизации. Минск: Наука и техника, 1968. 252 с.
3. Вишняков В.С. Карбонатные породы и полевое исследование их пригодности для известкования почв // Карбонатные породы Ленинградской области и Карельской АССР. Новосибирск, 1933. Вып. 1. С. 17-21.
4. Геологическое строение СССР и закономерности размещения полезных ископаемых. Т. 10, кн. 2. Л.: Недра, 1989. 619 с.
5. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большебугорные границы зерен. М.: Мир, 1975. 374 с.
6. Гмид Л.П. Комплексные исследования трещиноватости коллекторов и опыт подсчета в них запасов нефти // Тр. Всесоюз. Научн.-исслед. геол.развед. ин-та, 1963. Вып. 214. С. 96-120.

7. Григорьев Д.П. Перекристаллизация минералов // Записки ВМО, 1956. Ч. 85. № 2. С. 147-170.
8. Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов: Изд-во ЛГУ, 1961.
9. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов (индивиды). М.: Наука, 1975. 339 с.
10. Жабин. Онтогенез минералов. Агрегаты. - М.: Наука, 1979. 275 с.
11. Жабин А.Г., Харченко А.Г. Равновесная структура мономинерального агрегата // Кристаллография и минералогия. Л.: Изд-во ЛПИ, 1972. С. 61-71.
12. Зарайский Г.П. Зональность и условия образования метасоматических пород. М.: Наука, 1989. 344 с.
13. Зарайский Г.П., Балашов В.Н. О разуплотнении горных пород при нагревании. // ДАН СССР, 1978. Т. 240. № . С. 926-929.
14. Зарайский Г.П., Балашов В.Н. Тепловое разуплотнение горных пород как фактор формирования гидротермальных месторождений // Геология рудных месторождений, 1981. № 6. С. 19-35.
15. Зарайский Г.П., Балашов В.Н. Горные породы как среда транспорта гидротермальных растворов // Геол. журн., 1983. № 2. С. 29-38.
16. Зарайский Г.П., Балашов В.Н. Тепловое разуплотнение горных пород и его роль в формировании гидротермальных рудных систем // Условия образования рудных месторождений: Тр. VI симпозиума МАГРМ. Т. 2. Тбилиси. М.: Наука, 1986. С. 694-700.
17. Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М., 1969. 111 с.
18. Краснова Н.И., Петров Т.Г., Золотарева Н.Ю. Экспериментальное изучение процесса собирательной перекристаллизации // Минер. журн., 1985. Т. 7. № 4. С. 66-73.
19. Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб, 1997. 228 с.
20. Кунц А.Ф. Экспериментальное моделирование процессов формирования флюоритовых месторождений. Сыктывкар, 1976. 52 с. (Научные доклады / Коми фил. АН СССР; Вып. 30).
21. Кунц А.Ф. Экспериментальное изучение процессов взаимодействия известняков с фторсодержащими гидротермальными растворами (модель формирования метасоматического флюоритового месторождения в карбонатных породах) // Эксперимент в минералогии и моделирование минералообразующих процессов. Сыктывкар, 1977. С. 32-52. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР; Вып. 23).
22. Кунц А.Ф. Экспериментальные модели гидротермального минералообразования в карбонатных породах // Экспериментальные модели минералообразования и рост кристаллов. Сыктывкар, 1985. С. 3-23. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР; Вып. 51).
23. Кунц А.Ф. Гидротермально-метасоматическое минералообразование в карбонатных породах (экспериментальные модели). Л.: Наука, 1987. 161 с.

24. Кунц А.Ф. Экспериментальные модели минералообразования в карбонатных породах. Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 1998. 56 с.

25. Низамутдинов Г.Н. Твердофазная перекристаллизация мономинеральных агрегатов // ДАН СССР, 1987. Т.292. № 1. С. 191-193.

26. Низамутдинов Г.Н. Перекристаллизация минеральных агрегатов в гидротермальном минералообразовании // Теория минералогии. - М.: Наука, 1988. С. 97-105.

27. Низамутдинов Г.Н. Динамическая твердофазная перекристаллизация мономинеральных агрегатов // Минералы и минералогенезис. Сыктывкар, 1988. С. 128-129. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР; Вып. 66).

28. Попов В.А. Морфологические законы перекристаллизации минеральных агрегатов // Новые идеи в генетической минералогии. Л.: Наука, 1983. С. 31-38.

29. Пунин Ю.О. Перекристаллизация с укрупнением зерна в водном растворе // ЗВМО, 1964. Ч.93. № 3. С.364-367.

30. Пунин Ю.О. К вопросу механизма перекристаллизации // Записки ВМО, 1965. Ч.94. №4. С. 459-462.

31. Силаев В.И. Минералогия и литогенез ордовикских отложений Центрального Пай-Хоя. Л.: Наука, 1978. - 87 с.

32. Силаев В.И., Петровский В.А. Об энтропии процесса перекристаллизации // Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Сыктывкар, 1976. Вып. 20. С. 38-40.

33. Соколов Д.С. Формирование пористости и кавернозности растворимых пород // Изв. вузов. Геол. и развед., 1958. № 1. С. 34-54.

34. Соловьев А.Т. О роли трещиноватости и физических свойств пород в образовании флюоритовых залежей Южной Якутии // Тр. ВСЕГЕИ. Нов. серия, 1964. Т. 108. С. 184-188.

35. Стеценко В.П. Свинцово-цинковые месторождения Южного Казахстана. М., 1979. 167 с.

36. Теодорович Г.И. Учение об осадочных породах. М., 1958. С. 171-541.

37. Терентьев А.В., Кунц А.Ф. Твердофазная перекристаллизация минеральных агрегатов (экспериментальные модели) // Кристаллография -98: Материалы ко Второму Уральскому кристаллографическому совещанию. Сыктывкар, 1998. С. 111-112.

38. Терентьев А.В. Преобразования мрамора при гидротермальном воздействии // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 9-й науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С.140-143.

39. Хворова И.В. Атлас карбонатных пород среднего и верхнего карбона Русской платформы. М., 1958. 170 с.

40. Шур А.С., Елькина Н.Т. Некоторые особенности формирования ультра- и микропор в горных породах и минералах при гидротермальном метасоматозе // Геология и геофизика, 1967 № 7. С. 15-24.

41. Ферберн. Х.В. Структурная петрология деформированных горных пород. М, 1949.
42. Цимболенко М. Н. Опыты по перекристаллизации альбита и мусковита // ДАН СССР. 1952. Т. 84, № 1. С. 121-122.
43. Червяковский Г.Ф. Опыты по перекристаллизации некоторых сульфидных минералов // ДАН СССР. 1952. Т. 83. № 5. С. 1737-738.
44. Юшкин Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, 1971. 52 с. (Научные доклады / Коми фил. АН СССР; Вып. 1).
45. Maxwell J.C., Verrall P. Expansion and increase in permeability of carbonate rocks on heating // Trans. Amer. Geophys. Union. 1953. Vol. 34. N 1. P. 101-106.
46. Ostwald W. Über die Vermeintliche Isometrie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung festen Körper // Z. Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaft, 1900. N 34. S. 495-503.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
<i>Асхабов А.М.</i> Десять вершин в научном творчестве академика Н.П.Юшкина (к 65-летию со дня рождения и 30-летию его минералогической школы)	4
<i>Асхабов А.М.</i> Основы кватеронной теории кристаллообразования	14
<i>Игнатьев В.Д.</i> Генетический подход к решению проблемы ионных радиусов	39
<i>Петровский В.А., Самойлович М.И., Филиппов В.Н., Шилов Ю.А.</i> Пограничный слой в системе алмаз–графит и его роль в процессе алмазообразования ..	50
<i>Макеев А.Б.</i> Пленки самородных металлов на алмазах и их генетическое значение	66
<i>Силаев В.И., Янулова Л.А.</i> Высокомарганцевые аксиниты: химический состав, изоморфизм, номенклатура	93
<i>Котова Е.Н., Лютов В.П., Глухов Ю.В.</i> Cr^{3+} в спектрах ЭПР продуктов отжига доломитов – возможный признак вхождения хрома в структуру двойного карбоната	105
<i>Лысюк Г.Н.</i> Фазовые трансформации тонкодисперсных оксидов марганца в океанических железо-марганцевых конкрециях	117
<i>Пыстина Ю.И.</i> Цирконы в метаморфических породах гнейсо-мigmatитовых комплексов Урала	129
<i>Козырева И.В., Швецова И.В., Юдович Я.Э.</i> Минералогия конкреционных диапоритов в метаморфических сланцах Приполярного Урала	142
<i>Юшкин Н.П., Калинин Е.П.</i> Особенности формирования и разрушения вольфрамовых месторождений на Приполярном Урале как основа их геохимических поисков	150
<i>Ракин В.И., Коданев И.В.</i> Интерференционные исследования химических процессов формирования аморфного фосфата кальция в силикатном геле	158
<i>Куц А.Ф., Терентьев А.В.</i> Процессы преобразования карбонатных пород при термических и гидротермальных воздействиях	166

УДК 548.5

Асхабов А.М. Основы кватаронной теории кристаллообразования // Сыктывкарский минералогический сборник №30. Сыктывкар, 2001. С.14-38. (Тр. Института геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.107). Рис. 9, табл. 1. Библиогр. назв. 54.

Термодинамически обосновывается гетерогенность кристаллообразующих сред (растворов, расплавов, паровой и гелевой фаз и т.д.) на наноуровне, связанная с образованием так называемых кластеров «скрытой» фазы (кватаронов), принципиально отличающихся от зародышей, рассматриваемых в классической теории зарождения новой фазы.

Описывается новый механизм роста кристаллов через особую кластерную (кватаронную) фазу, согласно которому атомы сначала объединяются в некристаллические кластеры «скрытой» фазы, а собственно фазовый переход с формированием решетки кристалла происходит на растущей грани (подложке). Предлагается уравнение для определения скорости роста кристаллов в рамках кватаронной модели, которое удовлетворительно описывает зависимость скорости роста кристаллов от пересыщения раствора. На основе сопоставления модели и экспериментальных данных определен размер строительных частиц.

Обсуждаются особенности формирования ультрадисперсных кристаллических и некристаллических материалов. Показано, что на основе представлений о предкристаллизационной кластерной самоорганизации вещества удастся по-новому интерпретировать закономерности формирования широкого круга таких материалов.

УДК 548.0

Игнатьев В.Д. Генетический подход к решению проблемы ионных радиусов // Сыктывкарский минералогический сборник №30. Сыктывкар, 2001. С.39-49. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.107). Рис.2, табл.3. Библиогр. назв. 22.

Предложен новый подход к определению ионных радиусов. Обосновывается существование реальных радиусов ионов, которые представлены в виде упругих деформируемых шаров. Метод определения радиусов одновалентных ионов основан на сравнении межатомных расстояний в двухатомных молекулах и в кристаллах со структурой типа галита, а также на анализе энергий диссоциации и параметров эмпирического потенциала взаимодействия ионов в молекулах. Сделан вывод о том, что значение параметра ρ в потенциале Борна-Майера незначительно отличается от величины деформации ионов в двухатомных молекулах. Показано, что существующее различие межатомных расстояний в молекулах и кристаллах обусловлено раздвиганием ионов в процессе образования зародышей кристалла.

Петровский В.А., Самойлович М.И., Филиппов В.Н., Шилов Ю.А.

Пограничный слой в системе алмаз-графит и его роль в процессе алмазообразования // Сыктывкарский минералогический сборник №30. - Сыктывкар, 2001. С.50-65. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.107). Рис.6. Библиогр. назв. 14.

Обсуждаются результаты кристаллогенетического моделирования процессов образования металлических пленок на растущих кристаллах алмаза. Рассматриваются структура и степень упорядочения расплава в области пленки, примыкающей к растущему кристаллу. Установлена взаимосвязь размера кристаллов и толщины металлической пленки. Выявлено, что основная роль в формировании металлического слоя принадлежит силам поверхностного натяжения. Отмечается зональное строение спека, заполняющего реакционный объем камеры, и металлической пленки.

Максеев А.Б. Пленки самородных металлов на алмазах и их генетическое значение // Сыктывкарский минералогический сборник № 30. Сыктывкар, 2001. С.66-92. (Тр. Ин-та геологии Коми науч.центра УрО РАН; Вып.107). Рис.10. Библиогр. назв. 34.

Обсуждаются результаты исследования представительной коллекции кривогранных алмазов Тимана с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link, Isis-300. Для сравнения изучены коллекции алмазов Пермской, Архангельской областей и Республики Саха-Якутия, а также коллекция бразильских карбонадо из штатов Байя и Минас Жерайс. Отмечается, что 40-100% из них покрыты очень тонкими (0.1-1.0 мкм) разнообразными по составу металлическими пленками тридцати двух видов, которые сохранились только в отрицательных формах гранного рельефа на кристаллах алмаза (на отпечатках, двойниковых швах, в ямках, между вихорьями роста). В ядре одного образца карбонадо на свежем сколе обнаружен кристалл алмаза, покрытый захороненной пленкой оксида титана. Сделано несколько очень важных генетических выводов. Представляется, что наличие пленок самородных металлов на алмазах раскрывает механизм природного алмазообразования - рост из раствора в расплаве металлов, и что кривогранный габитус кристаллов алмаза уральско-бразильского типа является формой роста, а не только растворения. Составы металлических пленок на природных алмазах могут быть использованы в целях создания новых рецептур шихты для синтеза искусственных алмазов.

УДК 549.642.51

Силаев В.И., Янулова Л.А. Высокомарганцевые аксиниты: химический состав, изоморфизм, номенклатура // Сыктывкарский минералогический сборник №30. Сыктывкар, 2001. С.93-104. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.107). Рис.2, табл.3. Библиогр. назв. 36.

Рассматриваются высокомарганцевые аксиниты, входящие в состав двух непрерывных и непересекающихся между собой серий твердых растворов – ферро-манганаксинитов и манганаксинит-тинценита, в разной степени реализующих две схемы изоморфизма: $Mn \rightarrow Fe$ (первая серия) и $Mn \rightarrow Ca$ (вторая серия). Состав конечного члена второй серии (предельного тинценита) определен на основе эмпирической оценки возможностей изоморфного замещения кальция марганцем как $(Ca_{1-x}Mn_x)MnAl_2[BSi_4O_{13}]OH$.

УДК 549.5

Котова Е.Н., Лютоев В.П., Глухов Ю.В. Cr^{3+} в спектрах ЭПР продуктов отжига доломитов – возможный признак вхождения хрома в структуру двойного карбоната // Сыктывкарский минералогический сборник №30. Сыктывкар, 2001. С.105-116. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.107). Рис.5, табл.2. Библиогр. назв. 17.

Рассматриваются результаты изучения посредством метода ЭПР природных и термически обработанных известняков и доломитов (породообразующих кальцитов и доломитов) из двух гидротермальных объектов на Пай-Хое – Амдерминского флюоритового и Буреданского Pb-Zn-флюоритового месторождений. Отмечается, что в продуктах отжига всех без исключения доломитов Буредан-Ю обнаружен спектр Cr^{3+} , являющейся структурной примесью в MgO. Между валовыми околослабковыми содержанием хрома (данные инструментального нейтронно-активационного анализа) в исходном доломите и содержанием парамагнитных дефектов Cr^{3+} в MgO установлена сильная положительная корреляционная зависимость. Во всех других случаях при том же низком содержании хрома (единицы граммов на тонну в среднем) спектры Cr^{3+} не регистрировались. Предполагается, что хром изначально находился в структуре доломитов, а затем при термообработке стал структурной примесью в MgO, так же как в продуктах разложения карбонатов наследуются примесные ионы других переходных металлов – марганца и железа.

УДК 549.5

Лысюк Г.Н. Фазовые трансформации тонкодисперсных оксидов марганца в океанических железо-марганцевых конкрециях // Сыктывкарский минералогический сборник №30. Сыктывкар, 2001. С.117-128. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.107). Библиогр. назв. 17.

Приведен обзор развития представлений о минеральном составе океанических железо-марганцевых конкреций. Рассмотрены изменения

минералов марганца со слоистыми структурами, входящих в состав конкреций. Показаны механизмы структурных переходов основных структурных групп. Установлены основные тенденции эволюции фазового состава железомарганцевых конкреций, что позволяет осуществить синтез новых кристаллических фаз из исходного вещества этих конкреций.

УДК 549.1+552.4(234.851)

Пыстина Ю.И. Цирконы в метаморфических породах гнейсо-мigmatитовых комплексов Урала // Сыктывкарский минералогический сборник №30. Сыктывкар, 2001. С. 129-141. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.107). Рис. 2, табл.1. Библиогр. назв. 15.

Обсуждаются результаты исследований цирконов в метаморфических породах гнейсо-мigmatитовых комплексов Урала. Выделено и изучено пять морфологических типов этого минерала. Полученные новые возрастные датировки пород гнейсо-мigmatитовых комплексов являются основанием для корректировки существующих стратиграфических схем уральского докембрия.

УДК [549.521.42:552.124.4]:553.54(234.851)

Козырева И.В., Швецова И.В., Юдович Я.Э. Минералогия конкреционных диаспоритов в метаморфических сланцах Приполярного Урала // Сыктывкарский минералогический сборник №30. Сыктывкар, 2001. С. 142-149. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.107). Рис. 3, табл. 2. Библиогр. назв. 10.

Рассмотрена минералогия конкреционных диаспоритов из гематит-диаспор-пирофиллитовых сланцев в зоне межформационного контакта байкальского комплекса доуралид и каледоно-герцинского комплекса уралид на Приполярном Урале. Установлено, что породообразующие минералы диаспоровых конкреций представлены диаспором, гематитом, пирофиллитом с незначительной примесью парагонита, хлоритоида и титансодержащих минералов. Акцессорные минералы изучены на двух уровнях: микро- и наноминеральном. Из микроминералов выявлены монацит, ксенотим, циркон, сфен, эпидот, лейкоксен, эвклаз, ильменит, турмалин, торит и золото. Наноминеральные фазы обнаружены как в породообразующих, так и в микроминералах и представлены окончательно не идентифицированными редкоземельными фазами. Установлено, что носителями редких и редкоземельных элементов в диаспоритах являются акцессорные минералы. Сделано предположение об аутигенном генезисе конкреционных диаспоритов.

УДК 553.463 (234.851)

Юшкин Н.П., Калинин Е.П. Особенности формирования и разрушения вольфрамовых месторождений на Приполярном Урале как основа их геохимических поисков // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2001. №30. С.150-157. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.107). Табл. 2. Библиогр. назв. 10.

На примере вольфрамовых рудопроявлений Торговского месторождения (Приполярный Урал) рассмотрены вопросы их формирования в процессе гидротермально-метасоматической переработки гранитов и последующего их разрушения (дезинтеграции) в условиях полярного климата. Предложен метод геохимических поисков вольфрама в комплексе с минералогическими и общегеологическими методами.

УДК 548.5:541.123.31:546.18

Ракин В.И., Коданев И.В. Интерференционные исследования химических процессов формирования аморфного фосфата кальция в силикатном геле // Сыктывкарский минералогический сборник №30. Сыктывкар, 2001. С. 158-165. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.107). Рис.5. Библиогр. назв.4.

Показаны возможности интерференционных исследований химических реакций в распределенной химической системе на примере синтеза аморфного фосфата кальция в силикагеле. Сочетание экспериментальных интерференционных исследований процессов в физическом эксперименте с численным моделированием эквивалентного эксперимента на компьютере позволило установить закономерности осаждения и дальнейшей трансформации аморфного фосфата кальция. Параллельно были получены сведения о свойствах среды кристаллизации, оптических и динамических характеристиках веществ, участвующих в реакциях.

УДК 549.742:111.624:785.374

Куни А.Ф., Терентьев А.В. Процессы преобразования карбонатных пород при термических и гидротермальных воздействиях //Сыктывкарский минералогический сборник №30. Сыктывкар, 2001. С.166-192. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.107). Рис.5, табл.7. Библиогр. назв.46.

Дается подробная характеристика изменений карбонатных пород при различных внешних воздействиях по геологическим данным. Рассмотрены основные механизмы преобразования этих пород. Приводится обширный материал по экспериментальному моделированию процессов перекристаллизации карбонатных пород в широком диапазоне температур и давлений, по изменению ряда физических характеристик (пористости, водопоглощения) преобразованных пород.

**СЫКТЫВКАРСКИЙ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СБОРНИК
№ 30**

Рекомендовано к печати ученым советом
Института геологии Коми научного центра УрО РАН

Редактор
Н.А.Боринцева

Компьютерная верстка
А.Е.Сухарев, А.Ю.Лысюк

Лицензия № 0047 от 10.01.1999
Компьютерный набор. Подписано в печать 14.06.2001. Формат 60х90/1/16.
Бумага типографская №1. Печать офсетная. Усл.печ.л. 12,5.
Уч.-изд.л. 12. Тираж 200. Заказ № 64.

Издательство Коми научного центра УрО Российской АН
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48