

АКАДЕМИЯ НАУК СССР



Н.Р. ХИСИНА

СУБСОЛИДУСНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ ИНСТИТУТ
ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО

Н.Р. ХИСИНА

4900

СУБСОЛИДУСНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ растворов породообразующих МИНЕРАЛОВ

Ответственный редактор
доктор химических наук В.С. УРУСОВ



МОСКВА
"НАУКА"
1987



Хисина Н.Р. Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов. М.: Наука, 1987.

На примере клино- и ортопироксенов, К-На полевых шпатов, титаномагнетитов, оливинов рассмотрены термодинамика, кинетика и механизмы фазовых превращений, особенности субсолидусной области диаграммы твердых растворов, характер ориентационных соотношений структур распада твердых растворов и роль упругой энергии при когерентном сопряжении фаз распада. Показана возможность использования данных по равновесиям и кинетике для оценки времени (скорости) субсолидусного остывания изучаемых объектов на примерах реконструкции термической истории земных и лунных пород, а также метеоритов.

Для геохимиков, геологов, минералогов, петрографов, кристаллохимиков.

Табл. 35. Ил. 66. Библиогр. 310 назв.

Рецензенты:

Н.И. Органова, Э.Э. Сендеров, А.М. Бычков

ОТ РЕДАКТОРА

Породообразующие минералы групп оливинов, пироксенов, полевых шпатов (а также амфиболы, слюды, гранаты, шпинели) относятся к твердым растворам. Это важнейшие источники генетической информации, которая содержится в тонких кристаллохимических особенностях фазового и структурного состояния изоморфных смесей. Огромный накопленный и продолжающий нарастать поток данных по породообразующим минералам невозможно обозреть в рамках одной книги. Монографии, посвященные минералогии полевых шпатов, пироксенов, оливинов были изданы в серии "Reviews in mineralogy" в 1975–1983 гг. В предлагаемой книге рассмотрены превращения (распад, полиморфные переходы, явления порядок–беспорядок), совершающиеся в породообразующих минералах после их кристаллизации. Применение современного комплекса методов — прецизионного рентгеноструктурного анализа, мёссбауэровской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, локального рентгено-спектрального микроанализа — обеспечивает достаточно полную информацию о фазовом и структурном состоянии минеральных твердых растворов, что необходимо для реконструкции их посткристаллизационной термической истории, а следовательно, для восстановления записанной в минералах "биографии" горной породы. Изложение теории фазовых и структурных превращений, а также кинетики приводится в монографии в общем виде, поскольку эти вопросы детальнейшим образом рассмотрены Патнисом и Мак-Коннелом в книге "Основные черты поведения минералов", переведенной на русский язык в 1983 г. Следует подчеркнуть, что, хотя проблемы и явления, рассмотренные в книге Патниса и Мак-Коннела и в данной монографии, очень близки, по содержанию эти книги дополняют друг друга и различаются как по характеру изложения, так и по ряду акцентов. Ценность настоящей книги — в четком установлении связей: феноменологическое наблюдение явлений твердофазовых превращений в минералах — экспериментальное моделирование процессов превращения — теоретический анализ термодинамики, кристаллохимии и кинетики твердофазовых превращений — практическое использование всего комплекса данных для реконструкции физико-химических условий образования минерала. Каждая глава заканчивается своего рода петрологическими выводами, в которых особого внимания заслуживают те разделы, где речь идет о реконструкции происхождения и преобразования космического вещества — лунного реголита и каменных метеоритов. Результаты, полученные для этих экзотических, недавно доставленных на Землю

объектов, выявили гетерогенность источников материала лунного реголита, позволили предложить модель многостадийной термической истории вещества эвкритов (одной из групп каменных метеоритов), дали основание судить об относительно высоких концентрациях восстановленных форм Ti и Cr в пироксенах внеземного происхождения. Не менее интересны разделы, посвященные новому аспекту в явлении упорядочения Fe-Mg оливинов — проблеме нестехиометрии, которая открывает перспективу использования оливинов в качестве индикаторов окислительно-восстановительных условий образования. Практическое значение имеет выявленная связь термомагнитных свойств и характеристик структур распада твердого раствора в титаномагнетитах, используемая при интерпретации палеомагнитных данных. Многие вопросы из числа рассматриваемых в книге пока недостаточно изучены. К ним относятся: количественный расчет деформаций кристалла в процессах распада твердого раствора, учет в теории изоморфизма анизотропии кристаллической структуры, а также анизотропии свойств сжимаемости и термического расширения, теоретический анализ влияния давления на пределы изоморфной смешимости, изучение реакций гомогенного окисления-восстановления в оливинах. Предлагаемая монография призвана привлечь внимание исследователей — минералогов, петрологов, геохимиков, кристаллохимиков — к многообразию явлений и процессов в природных твердых растворах и к той генетической информации, которая заключена в характеристиках их фазового и структурного состояния.

В.С. Урусов

*"Посвящаю памяти моей сестры
Тамары Хисиной и ее мужа
Георгия Терзиева"*

ВВЕДЕНИЕ

Рождение учения об изоморфизме — о твердых растворах — связано именами В.М. Гольдшмидта и А.Е. Ферсмана. Большое внимание проблеме изоморфизма в геохимии уделял акад. А.П. Виноградов. Существенный вклад в развитие учения внесли советские ученые — В.С. Соболев, Д.П. Григорьев, Е.С. Макаров, В.С. Урусов. Фундаментальные труды последнего по теории изоморфизма выявляют роль законов изоморфизма в геохимических процессах — при распределении изоморфных атомов между кристаллом и расплавом, кристаллом и жидкой фазой, между двумя или более твердыми фазами. Обширный экспериментальный материал по упорядочению изоморфных атомов в структурах минералов и термодинамический анализ этого явления обобщен в монографиях Л.П. Никитиной, И.Л. Лапидеса, в статьях Э.Э. Сендерова, В.А. Курепина, В.С. Урусова, Б.Л. Литвина и ряда других исследователей.

Различные аспекты поведения твердых растворов в природе интенсивно исследовались зарубежными минералогами и кристаллохимиками, среди которых нужно назвать имена Гоуса, Папайка, Саксены, Брауна, Хазена, Фингера, Риббе, Карпентера, Мак-Коннелла и многих других. Результаты исследований составили богатый фактический материал о формах нахождения изоморфных атомов в кристаллическом минеральном веществе и сформировали современные представления о природе изоморфизма. В исследованиях закономерностей изоморфизма используется опыт и методы других наук о веществе — физики и химии твердого тела, квантовой химии, металловедения. В минералогии оформилось новое теоретическое направление — термодинамика твердых растворов, объясняющая и прогнозирующая поведение изоморфных смесей в условиях равновесия. Расширяются экспериментальные исследования в области моделирования процессов превращений в твердых растворах, направленные на изучение механизмов и кинетики процессов распада, упорядочения и полиморфных переходов в минеральных твердых растворах. Эти эксперименты играют важную роль в объяснении законов метастабильного поведения минералов в природе. За последнее время создана аппаратура и усовершенствованы физические методы исследования вещества, такие, как просвечивающая электронная микроскопия, прецизионный рентгеноструктурный анализ, различные методы спектроскопии твердого тела. Появилась возможность устанавливать с высокой точностью распределение изоморфных атомов по неэквивалентным позициям структуры, визуализировать субмикронные структуры распада твердого рас-

вора, получать прямое изображение атомных рядов в структуре с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, проводить *in situ* высокотемпературные и высокобарные определения кристаллических структур минералов.

Современное состояние теории изоморфизма позволяет перейти на новый уровень анализа и обобщения данных при изучении твердых растворов минералов, увидеть за статическими характеристиками фазового и структурного состояния данного минерала динамику его посткристаллизационного преобразования в зависимости от физико-химических условий минералообразующей среды и скоростей субсолидусного остывания. Исследование зафиксированных в минерале параметров фазового и структурного состояния разрешает проникнуть в проблемы генетической минералогии и петрологии, позволяя расшифровать термическую историю минерала и вмещающих пород. Твердые растворы оказались богатыми индикаторами условий минералообразующих процессов и во многих случаях могут использоваться как природные геотермометры, геобарометры и геоспидометры.

Учение о твердых растворах давно уже перестало быть только описательным, поэтому исследователь, наблюдающий различные проявления изоморфизма в природных объектах, способен не только поставить вопросы "как" и "почему", но и ответить на них.

Автор пользуется случаем поблагодарить Л.В. Петушкову, А.Я. Волкову, Т.П. Кузнецову, С.С. Мешалкина, Ю.И. Сигаловскую, Ф.И. Бочкаева за помощь в техническом оформлении книги. В монографии использованы материалы исследований, полученные автором совместно с В.Т. Дубинчуком, Б.Н. Мельниковым, В.С. Урусовым, Е.С. Макаровым, О.Г. Сметанниковой, Е.Л. Белоконовой, И.Е. Каменцевым, М.А. Симоновым, А.Я. Скрипник, Е.В. Забалуевой, Л.В. Петушковой, С.С. Мешалкиным, Майклом Карпентером и Лоуренсом Тейлором.

Глава I

СУБСОЛИДУСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

ТИПЫ ТВЕРДОФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Многие из породообразующих минералов (такие, как пироксены, амфиболы, полевые шпаты, шпинели, гранаты и др.) являются твердыми растворами, которые представляют собой системы с полной или ограниченной смесимостью при температурах кристаллизации. В области субсолидусных температур, на посткристаллизационной стадии, они испытывают твердофазовые превращения, к которым относятся инверсионные переходы, процессы упорядочения и распада твердого раствора.

Термодинамической движущей силой процессов превращений в твердых растворах является, как известно, результирующее уменьшение свободной энергии системы. В процессах упорядочения — это энергия упорядочения твердого раствора; явления распада твердого раствора приводят к уменьшению свободной энергии системы на величину избыточной энергии смешения. Подробный анализ термодинамики фазовых и структурных превращений твердых растворов применительно к минералогическим объектам содержится в монографиях В.С. Урусова [42], Саксены [33], Патни-са и Макконела [28].

Инверсионный переход

Инверсионный переход заключается в изменении геометрии структуры под действием таких факторов, как T , P и состав твердого раствора. Инверсионные переходы — один из видов обратимых полиморфных превращений, протекающие без радикальной перестройки структуры. Изменение симметрии структуры при таком переходе осуществляется без изменения структурного мотива и координационных чисел. Различаются два механизма инверсии — диффузионный и сдвиговый. Первый тип перехода осуществляется путем диффузии атомов в структуре твердого раствора, например переходы высокий альбит $\rightleftharpoons$ низкий альбит и санидин $\rightleftharpoons$ микроклин в щелочных полевых шпатах. Второй тип перехода не связан с миграцией атомов, а происходит в результате незначительных смещений атомов из положений, занимаемых ими в структуре, что приводит к некоторым изменениям углов и длин межатомных связей в кристалле, например переходы мональбит $\rightleftharpoons$ высокий альбит в щелочных полевых шпатах, высокий пижонит $\rightleftharpoons$ низкий пижонит в клинопироксенах. Диффузионный механизм превращения характеризуется измеримой скоростью превращения и может закаливаться; сдвиговый механизм является скачкообразным и не закаливается.

Упорядочение твердого раствора

Упорядочение твердого раствора¹ обусловлено наличием в структуре двух или более кристаллохимически неэквивалентных позиций, по которым распределяются атомы изоморфных элементов. Неодинаковая степень предпочтения данных катионов по отношению к данным позициям структуры приводит к нестатистическому их распределению между данными структурными позициями. Это явление называется упорядочением твердого раствора и проявляется в том, что разные позиции в структуре, занимаемые атомами двух или более изоморфных элементов, имеют разный состав, т.е. различаются по концентрации изоморфного элемента. Тенденция к упорядочению возрастает с понижением температуры и осуществляется путем диффузии атомов, перераспределяющихся между кристаллохимически неэквивалентными позициями структуры. Кинетика упорядочения, как процесса диффузионного, подчиняется общим кинетическим законам, характеризующим термически активируемые процессы. Явления упорядочения широко распространены в минералах, в том числе в группе полевых шпатов (упорядочение Al и Si в тетраэдрических позициях структуры), в пироксенах и оливинах (упорядочение двухвалентных катионов в октаэдрической подрешетке структуры), в амфиболах, слюдах и др.

Распад твердого раствора

Если процесс упорядочения можно представить как процесс разделения изоморфных атомов между различными структурными позициями (подрешетками) в структуре гомогенного твердого раствора, то распад твердого раствора может быть описан как процесс пространственного разделения изоморфных атомов между отдельными участками в объеме первоначально гомогенного твердого раствора. Это приводит к преобразованию последнего в двухфазную смесь из фазы, обогащенной данным изоморфным компонентом, и фазы, им обедненной. Явление распада твердых растворов наблюдается в целом ряде природных объектов, в том числе в таких породообразующих минералах, как полевые шпаты, пироксены, амфиболы, титаномагнетиты. Распад твердого раствора относится к процессам, контролируемым диффузией. Механизмы и кинетика процесса распада описаны в следующих разделах.

Кристаллохимия твердофазовых превращений

В трактовке явлений фазовых и структурных превращений твердых растворов обычно используется термодинамический подход [33]. Термодинамическое поведение минерала (твердого раствора) при изменении внешних условий (T, P, P_{O_2} , состав) определяется его возможностью адаптироваться к новым условиям, чтобы уменьшить свободную внутреннюю энергию и увеличить энтропию своего состояния. Сущность этих термодинамических законов проявляется в кристаллохимической природе фазовых и структурных превращений твердых растворов. Представление об этом можно полу-

¹ Здесь и далее под упорядочением подразумевается процесс возникновения дальнего порядка в структуре.

чить при рассмотрении кристаллохимической, или структурной, топологии соединений, образующих твердые растворы.

Принцип такого анализа сводится к учету деформаций кристаллической структуры, которыми обязательно сопровождаются взаимные замещения атомов различного размера или электронной конфигурации в геометрически эквивалентных позициях. Состояние с неискаженной симметрией кислородного окружения вокруг катиона в данной структурной позиции может не достигаться из-за размерных соотношений катиона и занимаемой им позиции и действующих сил электростатического притяжения и отталкивания атомов в структуре. Это приводит к деформации (дисторсии) координационного полиэдра, образованного ближайшими атомами кислорода вокруг данного катиона в данной структурной позиции. Дисторсию полиэдра относительно геометрии правильного октаэдра или тетраэдра можно характеризовать отклонением углов связей кислород—катион—кислород в полиэдре от 90° (угловая дисторсия), отклонением длин связей кислород—катион от соответствующего среднего межатомного расстояния в данном полиэдре (линейная дисторсия), смещением катиона из центра полиэдра. Дисторсия позиции в данной структуре зависит от таких кристаллохимических свойств занимающего ее катиона, как его размер, валентность и электроотрицательность. Вероятно, пределы устойчивости структуры при изоморфных замещениях можно характеризовать не только предельным изменением состава, но и предельной дисторсией координационного полиэдра, в котором происходит замещение. Вопрос этот в настоящее время изучен мало главным образом из-за недостаточности структурных данных по изменению дисторсии полиэдров в рядах твердых растворов в зависимости от состава, температуры и давления. Тем не менее можно наметить общие кристаллохимические закономерности фазовых и структурных превращений твердых растворов: тенденцию к уменьшению дисторсии координационных полиэдров в структуре твердого раствора в результате фазовых превращений, к которым относятся инверсионные переходы, распад твердого раствора и упорядочение изоморфных атомов по кристаллохимически неэквивалентным позициям структуры.

Инверсионный переход. Наиболее полная кристаллохимическая информация имеется в отношении роли "мелких" катионов в процессах инверсионных структурных превращений (типа сдвиговых) в таких твердых растворах, как K-Na полевые шпаты и клинопироксены $(Ca, Fe, Mg)Si_2O_6$. Вхождение "мелкого" катиона в позицию, которую занимал более "крупный" катион, приводит к искажению симметрии кислородного окружения и к увеличению дисторсии полиэдра. Это связано с изменением баланса сил электростатического отталкивания и притяжения между катионом и анионами (O^{2-}) в ближайшей координационной сфере при уменьшении размера катиона в данной позиции. Проявляется такая ситуация в сжатии (коллапсе) кремнекислородного тетраэдрического каркаса структуры вокруг позиции, занимаемой "мелким" катионом, в уменьшении одних межатомных расстояний в полиэдре (октаэдре) при увеличении других. При этом понижается симметрия кислородного окружения катиона и общая симметрия кристаллической структуры; осуществляется сдвиговой инверсионный переход. Этот переход сопровождается уменьшением свободной энергии системы, так как для поддержания вокруг "мелкого" катиона того относи-

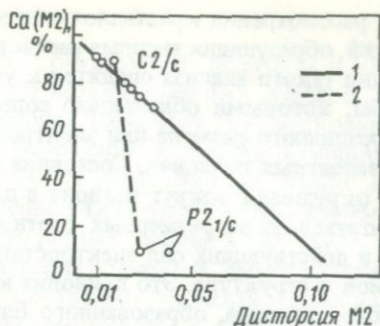
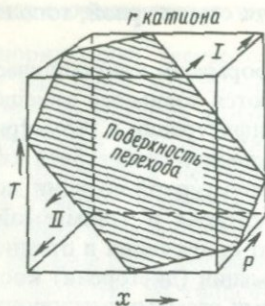


Рис. 1. Поверхность фазового перехода в координатах T - P - x для сдвигового инверсионного превращения [148]

I — высокосимметричная форма; II — низкосимметричная форма

Рис. 2. Изменение дисторсии полиэдра $M2$ в структуре клинопироксенов с изменением концентрации Ca . Дисторсия длин связей рассчитана по формуле $\sigma_R^2 = \frac{i=1}{i=6} \times$

$\times [(M2-O)_i - (M2-O)_0]^2 / 0$, исходные данные взяты из работ [4, 26, 54, 108]

1 — линейная экстраполяция на основе данных для гомогенных авгитов $C2/c$; 2 — дисторсия в сосуществующей паре авгита и пижонита, образовавшейся при распаде твердого раствора

тельно малого искажения симметрии кислородного окружения, которое существовало вокруг "крупного" катиона, требуется затрата определенной работы. Эта работа на преодоление электростатических сил притяжения может быть проделана за счет сил термического расширения решетки при высоких температурах [49]. Поэтому стабильной высокотемпературной формой структуры, образованной "мелким" катионом, является относительно высокосимметричная модификация структуры, образуемая "крупным" катионом. Действие внешнего давления, наоборот, равносильно эффекту вхождения в позицию "мелкого" катиона, так как в этом случае производится работа на преодоление сил электростатического отталкивания. Поэтому в условиях высоких давлений стабильной модификацией структуры, т.е. модификацией с наименьшей свободной энергией, является структурная форма "мелкого" катиона [148, 149]. Схематически это представлено на рис. 1. Такая картина характерна для инверсионных переходов $C2/c \rightleftharpoons P2_1/c$ в низкокальциевых клинопироксенах (высокий пижонит $\rightleftharpoons$ низкий пижонит) и в K - Na полевых шпатах (мональбит $\rightleftharpoons$ высокий альбит).

Распад твердого раствора. На примере клинопироксенов видно (рис. 2), что увеличение концентрации волластонитового ($CaSiO_3$) компонента в структуре твердого раствора приводит к возрастанию дисторсии полиэдра $M2$, в котором происходит замещение $Ca \rightleftharpoons Mg, Fe$. Как уже говорилось, это является причиной инверсионного перехода $C2/c \rightarrow P2_1/c$ в структуре низкокальциевых клинопироксенов. Той же причиной может быть обусловлен разрыв смешимости в ряду твердых растворов ряда авгит-пижонит [97, 228], поскольку дисторсия полиэдра $M2$ в структуре промежуточных членов ряда гомогенных твердых растворов оказывается большей по величине аддитивной суммы дисторсии полиэдров $M2$ крайних членов: авгита и пижонита (см. рис. 2).

Упорядочение твердого раствора. Анализ данных по дисторсии полиэдров М1 и М2 в структурах оливина и ортопироксена (см. гл. 2) показывает, что явление упорядочения изоморфных атомов сопровождается, за небольшим исключением, уменьшением дисторсии занимаемых ими полиэдров. Этот вопрос рассмотрен в гл. 2.

МЕХАНИЗМЫ РАСПАДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Общая свободная энергия твердого раствора, испытывающего процесс распада, может быть представлена суммой нескольких энергетических вкладов:

$$G = G_V + G_\sigma + G_\epsilon, \quad (1)$$

где G_V — химическая свободная энергия на единицу объема, характеризующая вещество в условиях отсутствия упругих напряжений; G_σ — поверхностная свободная энергия, связанная с образованием границы раздела фаз; G_ϵ — упругая свободная энергия, определяемая упругой работой, которая необходима для когерентного сопряжения сосуществующих фаз. Хотя основной вклад в движущую силу процесса распада дает уменьшение химической свободной энергии G_V , тем не менее распад сопровождается и изменением G_σ и G_ϵ , что определяет возможность существования различных механизмов распада, а также приводит к явлениям уменьшения межфазовой поверхности и предпочтительной ориентации плоскости сопряжения фаз распада [28].

Представление о двухфазной области фазовой диаграммы твердого раствора можно получить из рассмотрения зависимости его свободной энергии от состава и от температуры (рис. 3). На рис. 3 схематически показано изменение свободной энергии от состава при данной температуре ($T = T_1$): при отсутствии упругих напряжений (некогерентное сопряжение фаз) $g(x)$; при наличии упругих напряжений (когерентное сопряжение фаз) $\Phi(x)$. Общие касательные aa' и bb' , проведенные соответственно к $g(x)$ или к $\Phi(x)$, дают минимумы свободной энергии системы соответственно при отсутствии или при наличии в системе упругих напряжений¹. Точки общих касательных aa' и bb' определяют составы сосуществующих фаз на свободном от напряжений сольвусе (x_1, x_2) и на когерентном сольвусе (x_3, x_4) при данной температуре (см. рис. 3). Точки перегиба (s) на кривой $g(x)$ определяют положение химической спинодали на фазовой диаграмме, а точки перегиба (s') на кривой $\Phi(x)$ — положение когерентной спинодали (см. рис. 3). Химическая спинодаль не имеет физического смысла в реальных кристаллических системах, поскольку спинодальный распад невозможен без возникновения упругих напряжений. На фазовой диаграмме реальной системы выделяются три области (см. рис. 3), ограниченные когерентной спинодалью, когерентным сольвусом и свободным от напряжений сольвусом (называемым также химическим сольвусом, равновесным сольвусом или бинодалью). Каждой из этих областей отвечает определенный механизм распада твердого раствора.

¹ Изагаемый здесь подход до последнего времени был общепринят, хотя и является упрощенным. Как показывают теоретические исследования Кана и Лархе [95], метод общих касательных неприменим к анализу когерентных равновесий.

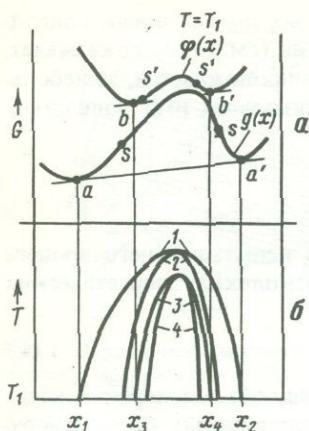


Рис. 3. Изменение свободной энергии от состава твердого раствора (а) и соответствующая субсолидусная фазовая диаграмма (б)

1 — бинадаль; 2 — химическая спинодаль; 3 — когерентный сольвус; 4 — когерентная спинодаль

Спинодальный распад. Внутри области составов, ограниченных на фазовой диаграмме когерентной спинодалью, любые бесконечно малые флуктуации состава сопровождаются уменьшением свободной энергии системы и твердый раствор испытывает спонтанное расслоение по спинодальному типу [94]. Спинодальный распад характеризуется развитием во времени синусоидальных волн флуктуаций состава. Эти волны охватывают весь объ-

ем кристалла, распространяясь вдоль определенных кристаллографических направлений, характеризующихся минимальной энергией упругих напряжений. Спинодальный распад приводит к образованию модулированных структур, представляющих собой синусоидальное изменение концентраций компонента вдоль определенных кристаллографических направлений в кристалле без образования межфазовых границ. При этом механизме распада не существует барьера зародышеобразования и процесс целиком контролируется диффузией. Спинодальный распад осуществляется под действием "восходящей" диффузии, когда поток диффундирующих атомов направлен в сторону увеличения градиента концентрации (рис. 4).

Зарождение и рост. В области составов между когерентной спинодалью и когерентным сольвусом распад может развиваться по механизму гомогенного зарождения и роста, который характеризуется образованием во всем объеме кристалла закономерно распределенных зародышей выделяющейся фазы, когерентно связанных с матрицей. В отличие от модулированных структур процесс гомогенного зарождения и роста сопровождается образованием межфазовых границ. Эти границы являются когерентными (рис. 5). Составы фаз распада определяются положением когерентного сольвуса на фазовой диаграмме. При меньших пересыщениях (область между когерентным сольвусом и бинадалью) распад сопровождается образованием беспорядочно распределенных в объеме кристалла зародышей выделяющейся фазы с некогерентной межфазовой границей (см. рис. 5). Этот процесс развивается по механизму гетерогенного зарождения и роста, и составы образующихся фаз определяются положением бинадали на фазовой диаграмме. Процессы зарождения и роста протекают под действием "нисходящей" диффузии, когда диффузионный поток направлен в сторону уменьшения градиента концентрации из области, обогащенной данным компонентом, в область, обедненную им (см. рис. 4). В отличие от спинодального механизма зарождение и рост (как гетерогенный, так и гомогенный) характеризуется энергетическим барьером зародышеобразования. Это означает, что при данной температуре и данной степени пересыщения существует критический радиус зародыша r_c^* (рис. 6). Если флуктуация состава достигает по масштабу величины r_c^* , тогда зародыш может увеличиваться в размере

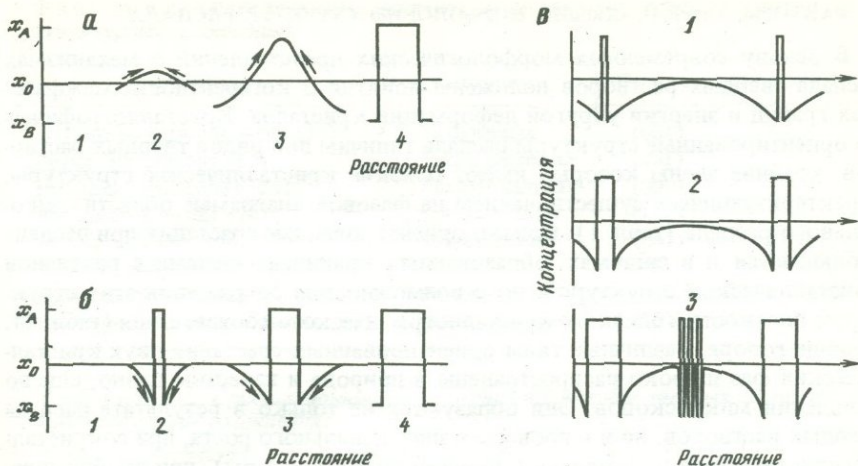


Рис. 4. Развитие во времени диффузионного профиля при распаде твердого раствора
1-4 — последовательные стадии процесса
а — по спиновальному механизму; б — по механизму зарождения и роста новой фазы [94]; в — "замороженный" профиль диффузии [28]

Рис. 5. Типы границ срастания двух фаз (1 и 2) в процессах распада твердых растворов

а — когерентная; б — полуккогерентная; в — некогерентная

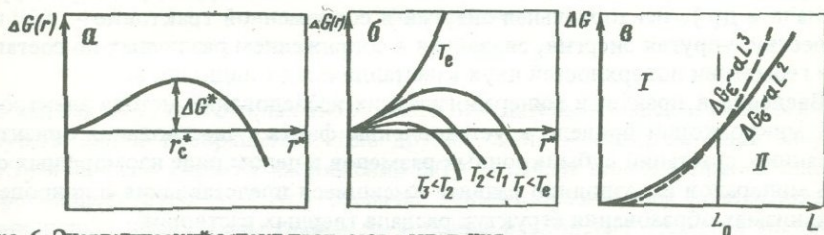
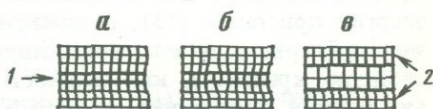


Рис. 6. Энергетический аспект процессов выделения

а — зависимость свободной энергии образования зародыша от его радиуса r^* (ΔG^* — свободная энергия активации процесса зародышеобразования [28]); б — свободная энергия образования зародыша радиуса r^* при различных температурах (при больших степенях переохлаждения уменьшается как r_c^* , так и $\Delta G(r)$ [28]); в — зависимость ΔG_e и ΔG_σ от толщины пластины L выделяющейся фазы в случаях когерентного (I) и некогерентного (II) характера межфазовой границы [28]

с понижением свободной энергии (за счет уменьшения G_σ). Величина ΔG^* , характеризующая зародыш критического радиуса (см. рис. 6), определяет энергетический барьер зародышеобразования. Как r_c^* , так и свободная энергия зародышеобразования $\Delta G(r)$ являются функциями температуры и уменьшаются с ее понижением (по мере увеличения пересыщения твердого раствора).

В основу современных морфологических представлений о механизмах распада твердых растворов положены понятия о когерентности межфазовых границ и энергии упругой деформации кристалла. Кристаллографически ориентированные структуры распада типичны для рядов твердых растворов, крайние члены которых имеют близкие кристаллические структуры, характеризующиеся существованием на фазовой диаграмме области спинодального распада (табл. 1). Однако ориентированные срастания при распаде наблюдаются и в системах, образованных крайними членами с различной кристаллической структурой, но с возможностью сопряжения этих структур по плоскостям близкого кристаллографического соответствия (табл. 2). Вообще говоря, различные типы ориентированных срастаний двух кристаллических фаз широко распространены в природе и известны давно, еще до появления микроскопов. Они образуются не только в результате распада твердых растворов, но и в процессах эпитаксиального роста, при сокристаллизации двух фаз из расплава (эвтектоидные структуры), при двойниковании и сферолитообразовании. Примеры проявлений ориентированных срастаний настолько многочисленны, что это заставило искать общность кристаллографических законов, управляющих ориентировкой фаз в различных процессах срастания. В 1895 г. В.И. Вернадский в "Этюдах по физической кристаллографии" для объяснения этих явлений обращается к понятию энергии кристалла [43], различая наряду с внутренней (потенциальной) энергией кристалла и поверхностную энергию, с которой связывает такое свойство кристалла, как спайность. Позже Вернадский выделяет третий вид энергии, подчеркнув, по существу, анизотропию свойств кристалла — векториальную энергию, с помощью которой объясняет образование ориентированных срастаний (эпитаксия, эвтектические структуры, структуры распада и др.). Векториальная энергия в современной трактовке — это, по существу, упругая энергия, связанная с сопряжением различных по составу или геометрии поверхностей двух кристаллических индивидов.

Введение в практику минералогических исследований метода электронной микроскопии привело к установлению факта существования ориентированных срастаний субмикронных размеров в целом ряде изоморфных серий минералов и позволило развить имевшиеся представления о природе и механизмах образования структур распада твердых растворов.

Характер сопряжения фаз в зависимости от степени согласованности их решеток на межфазовой границе классифицируется как когерентный, полукogerentный и неkoгерентный (см. рис. 5).

Когерентные межфазовые границы образуются, когда атомные ряды и плоскости структуры не испытывают разрыва на границе раздела зародыша — матрица. В случае полукogerentного сопряжения фаз на межфазовой границе имеются когерентные участки, которые прерываются дислокациями несоответствия. Некoгерентная граница образуется в случае несоответствия атомных сеток в плоскости сопряжения зародыша и матрицы.

Термодинамической движущей силой процесса распада твердого раствора является результирующее понижение свободной энергии системы. Как уже говорилось, общее изменение свободной энергии ΔG при образовании зародыша новой фазы будет определяться несколькими энергетическими

Т а б л и ц а 1. Ориентационные соотношения при распаде твердых растворов (изо-структурные соединения)

Система	Сингония	Плоскость сопряжения
Магнетит–ульвошпинель [50]	Кубическая	(001)
Рутил–касситерит [63]	Тетрагональная	(001)
Нефелин–кальсилит [241]	Гексагональная	(0001)
Кальцит–доломит [231]	Тригональная	(10 $\bar{1}$ 4)
Авгит–пизонит [58; 63]	Моноклиная	(001); (100)
Альбит–санидин [58, 63]	”	(601)
Антофиллит–жедрит [63]	Ромбическая	{120}; (010); (100)
Грюнерит–роговая обманка [63]	Моноклиная	($\bar{1}$ 01); (100)

Т а б л и ц а 2. Ориентационные соотношения при распаде твердых растворов (не-изоструктурные соединения)

Система	Сингония	Плоскость сопряжения
Авгит–шпинель [120, 160] (Aug–Sp)	Моноклиная Кубическая	(111) $_{Sp}$ (100) $_{Aug}$ ($\bar{1}\bar{1}3$) $_{Sp}$ (001) $_{Aug}$ (11 $\bar{2}$) $_{Sp}$ (001) $_{Aug}$ (100) $_{Aug}$ (0001) $_{Ilm}$
Авгит–ильменит [109] (Aug–Ilm)	Моноклиная Тригональная	(111) $_{Dobr}$ (0001) $_{Tr}$
Троилит–добреелит [31] (Tr–Dobr)	Гексагональная кубическая	(111) $_{Mgt}$ (0001) $_{Ilm}$
Магнетит–ильменит [31] (Mgt–Ilm)	Кубическая Тригональная	(100) $_{Hyp}$ (100) $_{Aug}$
Гиперстен–авгит [63, 109] (Hyp–Aug)	Ромбическая Моноклиная	

вкладами (I), из которых ΔG_Y имеет отрицательный знак и является движущей силой превращения. Два других члена — поверхностная энергия ΔG_σ и энергия упругих напряжений ΔG_ϵ — имеют положительные знаки и противодействуют процессу распада. Таким образом, при возникновении зародышей новой фазы одним из условий равновесия является минимум поверхностной и упругой энергии. Эти два энергетических вклада связаны с образованием межфазовой поверхности в результате распада твердого раствора, и величины их в значительной мере определяются типом межфазовой границы. Рассмотрим подробнее природу упругой и поверхностной энергий в процессах распада твердых растворов.

У п р у г а я э н е р г и я связана с образованием когерентных или полукogerентных межфазовых границ. При этом происходит упругая деформация кристаллических решеток обеих сосуществующих фаз, периоды идентичности которых в плоскости сопряжения вынужденно принимают одинаковые величины. Очевидно, что для обеспечения когерентности необходимо затратить определенную энергию упругих напряжений [94], величина которой пропорциональна степени кристаллографического несоответствия решеток сосуществующих фаз в плоскости их сопряжения (η) и модулю Юнга

структуры (E):

$$\Delta G_e = 2\eta^2 E / (1 - \mu) \quad (2)$$

(μ — коэффициент Пуассона). Таким образом, минимум упругой энергии при когерентном сопряжении обеспечивается в случае такого пространственного расположения зародышей новой фазы, когда кристаллографическая ориентировка межфазовой границы соответствует плоскости наилучшего размерного соответствия решеток матрицы и выделения при одновременном выполнении условия наибольшей сжимаемости (наименьшего модуля объемной упругости K ; $K = 1/\beta = E/3$ ($1 - \mu$)) структуры в направлении векторов, лежащих в плоскости срастания. Иными словами, геометрия элементарных ячеек и упругая анизотропия сосуществующих фаз диктуют кристаллографию пространственного расположения, а также пластинчатую форму выделений в процессах распада с когерентным типом межфазовых границ, которые возникают на стадии укрупнения спинодальных структур и при распаде по механизму гомогенного зарождения и роста [60].

Рост (утолщение) выделений сопровождается в этих процессах увеличением упругой энергии (см. рис. 6), что приводит к срыву когерентности на границах, снятию упругих деформаций в сосуществующих фазах и образованию некогерентных границ раздела; при этом упругая энергия обращается в нуль.

Переход от когерентных структур к некогерентным с увеличением толщины выделения представлен с позиций энергии кристалла на рис. 6, в. В точке $L = L_0$ $\Delta G_e = \Delta G_\sigma$ и происходит срыв когерентности. При $L < L_0$ энергетически выгодна когерентная граница, при $L > L_0$ энергетически выгодна некогерентная граница.

Поясним физический смысл поверхностной энергии. Для образования новой поверхности внутри кристалла необходимо затратить работу на разрыв межатомных связей (периодических цепочек связей), пересекающих поверхность раздела [39]. Эта работа обратно пропорциональна расстоянию между атомами в данной цепочке связей и прямо пропорциональна произведению валентностей участвующих в связи атомов. Поэтому наименьшая энергия затрачивается на разрыв цепочек связей, расположенных вдоль наиболее рыхлых направлений кристаллической структуры, т.е. наименьшая поверхностная энергия будет у кристаллической плоскости, характеризующей наибольшим межплоскостным расстоянием в структуре и имеющей большую ретикулярную плотность. Эти условия во многих случаях определяют ориентировку плоскостей спайности и наиболее быстро растущих граней в кристалле. При образовании межфазовой границы в процессах распада твердого раствора поверхностная энергия границы раздела зародыш—матрица определяется количеством разорванных межатомных связей (периодических цепочек связей), пересекающих поверхность раздела. Часть этих связей может сохраниться неразорванной в случае совпадения соответствующих узлов решеток матрицы и зародыша в плоскости их сопряжения. Поэтому для минимизации межфазовой поверхностной энергии в процессах распада имеет значение не плотность расположения узлов в сопрягающихся атомных сетках зародыш—матрица, а относительная геометрия их расположения, т.е. степень соответствия обеих решеток в плоскости сопряжения [60, 87]. Последнее условие обеспечивает наиболее полную

Т а б л и ц а 3. Параметры элементарной ячейки авгита и пижонита при температурах выше и ниже инверсионного перехода пижонита $C2/c \rightarrow P2_1/c$ (по данным [237])

Параметр, Å	1000° С	600° С	Параметр, Å	1000° С	600° С
a_{Aug}	9,815	9,780	c_{Pig}	5,34	5,243
c_{Aug}	5,28	5,270	$\eta(001)$	0,0081	0,0056
a_{Pig}	9,895	9,725	$\eta(100)$	0,0113	0,0051

Примечание. $\eta(001) = 2|a_{Aug} - a_{Pig}| / (a_{Aug} + a_{Pig})$; $\eta(100) = 2|c_{Aug} - c_{Pig}| / (c_{Aug} + c_{Pig})$.

компенсацию поверхностных связей зародыша и матрицы на границе их раздела.

Принцип геометрического соответствия кристаллических решеток зародыша и матрицы является общим как в процессах когерентного распада (минимизация упругой энергии), так и в процессах некогерентного распада (минимизация поверхностной энергии) [60]. Именно поэтому в минерале наблюдается одинаковая или близкая ориентировка спинальной структуры и структуры распада с некогерентными границами, например криптопертиты и пертиты в полевых шпатах [57, 63], спинальные структуры и микро-структуры распада в клинопироксенах [58, 109, 160] (рис. 7, а, б). Именно поэтому микро-структуры распада ориентируются вдоль плоскостей, отличных от плоскостей спайности: в первом случае выполняется условие минимума межфазовой поверхностной энергии, а во втором — минимума поверхностной энергии собственно кристалла. По этой же причине высоко- и низкотемпературный распад в клинопироксенах имеет разную ориентировку — термическое расширение сосуществующих фаз в данных кристаллографических направлениях различно. При высоких температурах наибольшее соответствие имеют параметры a и b элементарных ячеек авгита и пижонита, при низких — в лучшем соответствии оказываются параметры c и b сосуществующих фаз [237] (табл. 3).

Принцип соответствия решеток сосуществующих фаз можно трактовать с позиции упругой анизотропии кристалла. Вхождение атомов сорта B в структуру твердого раствора на основе атомов сорта A приводит к изменению параметров элементарной ячейки. Рассмотрим случай $r_B > r_A$; соответственно параметры элементарной ячейки компонента B больше параметров элементарной ячейки компонента A . Это создает несоответствие решеток A и B . Однако вхождение одного и того же количества атомов B в структуру (A, B) неодинаково влияет на изменение всех параметров элементарной ячейки, поэтому создаются энергетически неравноценные условия сопряжения фаз по разным кристаллографическим направлениям. Очевидно, что наименьшее относительное изменение в линейном размере ячейки будет наблюдаться в наиболее "рыхлом" направлении структуры, характеризующемся наибольшими межатомными расстояниями R :

$$\eta = \Delta R / R = (R_B - R_A) / R. \quad (3)$$

В то же время внедрение более крупного атома в цепочку, внутри которой

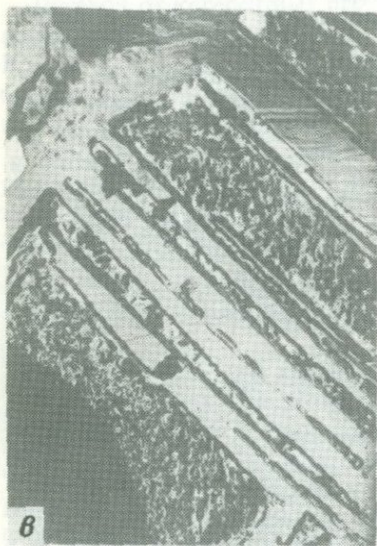
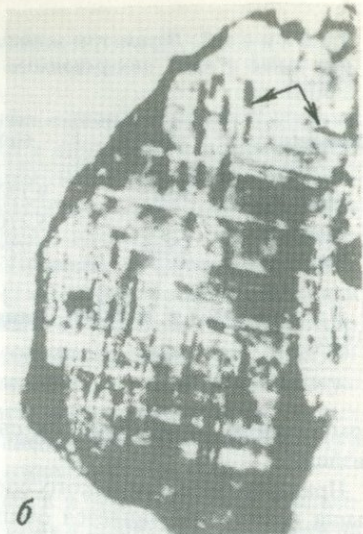
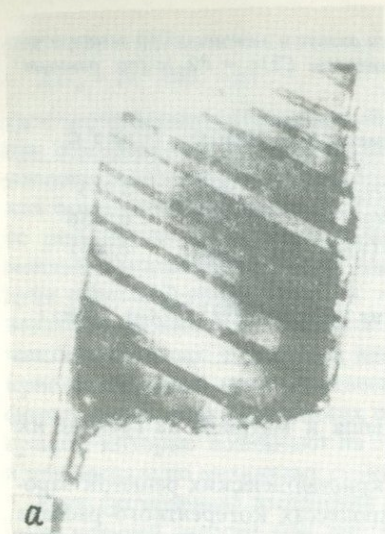


Рис. 7. Микроструктуры распада твердого раствора в минералах

а, б – распад твердого раствора в клинопироксенах (*а* – когерентная структура распада в лунном клинопироксене ("Аполлон-11"), ориентированная параллельно плоскостям (001) матрицы. Увел. 45 000; *б* – некогерентные структуры распада, параллельные (001). Стрелками указаны пластинчатые выделения шпинели, параллельные плоскостям (001) и (100) решетки клинопироксеновой матрицы (кристаллы авгита из реголита "Луны-24" [160]. Увел. 200); *в* – выделение ильменита в магнетитовой матрице при распаде твердого раствора. Увел. 4500; *г* – выделение троилита в добреелитовой матрице (синтетический образец). Увел. 730

действуют более короткие связи, вызовет большую деформацию и приведет к более существенному удлинению структуры в данном направлении. Поэтому плоскостями наилучшего соответствия решеток продуктов распада твердого раствора должны быть плоскости в кристалле, которые образованы по направлениям большей сжимаемости. Этим плоскостям соответствует минимум энергии упругих напряжений, которая пропорциональна квадрату размерного параметра η^2 . Таким образом, именно ΔG_e диктует кристаллографическую ориентировку структур распада твердого раствора в случае как когерентных, так и некогерентных сростаний. В теории изоморфизма, построенной на изотропных приближениях [42], избыточная внутренняя энергия смещения (параметр взаимодействия твердого раствора Q) также пропорциональна η^2 . Определение Q с учетом анизотропии кристалла даст возможность в дальнейшем проводить более полное и единообразное количественное описание термодинамики и механизмов распада твердого раствора.

Системы со спинодальным распадом. К таким системам относятся твердые растворы, крайние члены которых изоструктурны (см. табл. 1). Для них характерно как развитие спинодальных (модулированных) и когерентных структур, так и образование некогерентных структур распада. Реализация в природе спинодальных структур требует условий быстрого субсолидусного остывания и кристаллизации составов в области средних концентраций обоих компонентов.

Системы с некогерентным распадом. Эти системы образованы компонентами с разной кристаллической структурой (см. табл. 2). Примеров таких систем очень много, особенно в классах сульфидов и окислов [31]. Остановимся на некоторых из них для иллюстрации принципа геометрического соответствия решеток сосуществующих фаз в плоскости их сопряжения. Весьма распространенными являются случаи сопряжения кубической и гексагональной структур при распаде твердых растворов магнетит-ильменит (см. рис. 7, а), добреелит-троилит (см. рис. 7, з) и др. В этих ситуациях сопряжение происходит по плоскости (111) кубической фазы и (0001) гексагональной, что обеспечивает наилучшее соответствие решеток в плоскости сопряжения. Известны ориентированные выделения шпинели в клинопироксеновой матрице $[160, 120]$ параллельно (001) и (100) решетки клинопироксена. Как следует из данных, приведенных в табл. 4, наилучшее соответствие обеспечивается при сопряжении (111) шпинели и (100) клинопироксена; $(11\bar{2})$ шпинели и (001) клинопироксена; $(\bar{1}\bar{1}3)$ шпинели и (001) клинопироксена. Именно такие ориентационные соотношения были установлены рентгеновскими методами для сростаний этих минералов различного состава [120]. Возможны различные варианты взаимных ориентировок одних и тех же кристаллографических плоскостей сопряжения шпинели и клинопироксена, что создает разную степень несоответствия их решеток в плоскости сростания. Так, плоскости (111) шпинели и (100) клинопироксена могут быть взаимно ориентированы двумя способами: $[1\bar{1}0]_{sp} \parallel [010]_{cpx}$ и $[\bar{1}32]_{sp} \parallel [001]_{cpx}$; $[\bar{1}10]_{sp} \parallel [001]_{cpx}$ и $[\bar{1}\bar{1}2]_{sp} \parallel [010]_{cpx}$ (см. табл. 4).

Каждый вариант сопряжения можно охарактеризовать плотностью (n) совпадающих узлов решеток шпинели и клинопироксена, определяемой числом совпадающих узлов в плоскости сопряжения, приходящихся на

Т а б л и ц а 4. Параметры размерного несоответствия элементарных ячеек для различных ориентировок срастания клинопироксена и шпинели [60]

Характеристика геометрического соответствия	$(1\bar{1}2)_{Sp} \parallel (001)_{Cpx}$	$(\bar{1}\bar{1}3)_{Sp} \parallel (001)_{Cpx}$	$(111)_{Sp} \parallel (100)_{Cpx}$	$(111)_{Sp} \parallel (100)_{Cpx}$
Взаимная ориентация решеток	$[\bar{1}10]_{Sp} \parallel [\bar{0}10]_{Cpx}$ $[111]_{Sp} \parallel [100]_{Cpx}$	$[1\bar{1}0]_{Sp} \parallel [010]_{Cpx}$ $[121]_{Sp} \parallel [100]_{Cpx}$	$[1\bar{1}0]_{Sp} \parallel [010]_{Cpx}$ $[\bar{1}3\bar{2}]_{Sp} \parallel [001]_{Cpx}$	$[\bar{1}10]_{Sp} \parallel [001]_{Cpx}$ $[\bar{1}\bar{1}2]_{Sp} \parallel [010]_{Cpx}$
Размерное соотношение в плоскости сопряжения, Å	$2d_{111} Sp = 28,8$ $3d_{100} Cpx = 29,4$ $3d_{\bar{1}10} Sp = 35,25$ $4d_{010} Cpx = 35,6$	$3d_{1\bar{1}0} Sp = 35,25$ $4d_{010} Cpx = 35,6$ $d_{121} Sp = 20,33$ $2d_{100} Cpx = 19,6$	$3d_{1\bar{1}0} Sp = 35,25$ $4d_{010} Cpx = 35,6$ $d_{\bar{1}3\bar{2}} Sp = 31,05$ $6d_{001} Cpx = 31,2$	$d_{\bar{1}10} Sp = 11,75$ $2d_{001} Cpx = 10,4$ $d_{\bar{1}\bar{1}2} Sp = 20,33$ $2d_{010} Cpx = 17,8$
η^2	0,00020	0,00036	0,000047	0,01485
n	1/6	1/2	1/12	1

Примечание. $\eta^2 = \frac{4(d_{hkl} Sp - d_{hkl} Cpx)(d_{h'k'l'} Sp - d_{h'k'l'} Cpx)}{(d_{hkl} Sp + d_{hkl} Cpx)(d_{h'k'l'} Sp + d_{h'k'l'} Cpx)}$, где $[hkl]_{Sp} \parallel [hkl]_{Cpx}$, $[h'k'l']_{Sp} \parallel [h'k'l']_{Cpx}$;

за исходные взяты параметры элементарных ячеек (в Å) авгита и шпинели: $a_{Cpx} = 9,8$; $b_{Cpx} = 8,9$; $c_{Cpx} = 5,2$; $\beta_{Cpx} = 105^\circ$; $a_{Sp} = 8,3$.

сечение одной элементарной ячейки клинопироксена. В первом варианте плотность налагающихся узлов обеих решеток ($n = 1/12$) меньше, чем во втором варианте ($n = 1$), однако наложение осуществляется с лучшим размерным соответствием (см. табл. 4). Именно такая взаимная ориентировка структур реализуется в природе [120]. В целом наблюдается некоторая закономерность геометрического соответствия структур шпинели и клинопироксена: прямая корреляция величин n и η^2 (см. табл. 4) и реализация тех ориентационных соотношений, которые характеризуются минимальной величиной η^2 при соответственно меньшей величине n .

УПРУГАЯ ЭНЕРГИЯ И КОГЕРЕНТНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим некоторые следствия, вытекающие из роли упругой энергии в образовании когерентных структур распада твердых растворов. Работы [182, 184] по экспериментальному изучению влияния давления на пределы растворимости в системе клинопироксенов показали, что пределы изоморфизма под давлением расширяются. Это полностью противоречит теории [42], согласно которой давление, наоборот, должно понижать пределы растворимости. Экспериментальные исследования, проведенные в последнее время, выявили также отчетливую тенденцию расширения пределов изоморфизма под действием давления в системе $\text{SnO}_2\text{--TiO}_2$ [44]. Теория, казалось, не может объяснить наблюдаемые факты. Однако если принять во внимание, что и клинопироксены, и $\text{SnO}_2\text{--TiO}_2$ — это системы с возможностью реализации когерентных структур распада, а длительность опытов в лабораторных условиях обеспечивает кинетику образования именно когерентных структур, то неизбежно придется обратиться к рассмотрению влияния давления на упругую энергию в процессе когерентного распада. Сжимаемость кристаллической структуры ($\beta = 1/K$) под давлением уменьшается, следовательно, величина упругой энергии возрастает (2), и распад становится энергетически невыгодным. Становится ясным, почему давление "подавляет" когерентный распад и "расширяет" пределы изоморфизма.

Известны примеры структурного контроля матрицы над инверсионными превращениями и процессами катионного упорядочения в структуре выделения при когерентном распаде [28, 60]. Так, в криптопертите щелочного полевого шпата наблюдалась метастабильная консервация калийсодержащей фазы в триклинном неупорядоченном состоянии [57]. Есть данные, указывающие на то, что в клинопироксенах на стадии когерентного распада сосуществующие фазы характеризуются одинаковой степенью упорядоченности в распределении Fe и Mg по структурным позициям [54]. Эти факты также наводят объяснение с позиции рассмотрения результирующего изменения упругой и поверхностной энергии. В случае даже незначительных структурных различий выделения и матрицы увеличивается упругая энергия когерентной границы. Это означает, что при когерентном распаде энергетически выгодно существование матрицы и выделения в одинаковом структурном состоянии, т.е. с сохранением одной и той же симметрии структур и одинакового межпозиционного распределения изоморфных атомов.

Анализ факторов, влияющих на величину упругой энергии при когерент-

ном сопряжении, приводит к важному и неожиданному выводу — когерентные равновесия не подчиняются правилу фаз. Теоретический анализ когерентных равновесий в минеральных объектах до последнего времени проводился с игнорированием фактора объемного отношения сосуществующих фаз [235, 279, 280]. Предположение о том, что когерентные равновесия зависят от валового состава твердого раствора, было высказано на основе аномалий (отклонений от правила рычага), выявленных при анализе экспериментальных данных по составам и объемным соотношениям сосуществующих фаз в криптопертитах щелочных полевых шпатов [162]. Позднее эти факты получили теоретическое обоснование [95]. Причиной необычного поведения твердых растворов в условиях когерентных равновесий является то обстоятельство, что когерентные равновесия определяются не только условием химического равновесия, но и условием механического равновесия двух упруго деформированных фаз. Химическое равновесие означает равенство химических потенциалов компонента в каждой из фаз:

$$\mu_A = \mu_B. \quad (4)$$

Поскольку $\mu = \partial G / \partial x$, то

$$\partial G^A / \partial x = \partial G^B / \partial x, \quad (5)$$

и минимум химической свободной энергии системы G_V при данной температуре определяется положением общей касательной к кривой зависимости G_V от состава (см. рис. 3). Условие (5) определяет положение химического (некогерентного) сольвуса. Механическое равновесие требует того, чтобы силы деформации, приложенные вдоль когерентной границы раздела фаз, были равны по величине и противоположны по знаку:

$$F_A = -F_B. \quad (6)$$

В этом случае обеспечивается отсутствие сдвиговых компонент деформации. Поскольку напряжение σ определяется величиной отношения действующей силы к площади поперечного сечения

$$\sigma = F/S, \quad (7)$$

то $\sigma_A = \sigma_B$ только в случае, если $L_A = L_B$ (L — толщина ламелей). Во всех случаях, когда $L_A \neq L_B$, для выполнения условия (6) необходимо, чтобы

$$L_A \sigma_A = L_B \sigma_B, \quad (8)$$

т.е.

$$\sigma_A / \sigma_B = L_B / L_A. \quad (8a)$$

Отношение L_B / L_A эквивалентно объемным отношениям фаз B и A , определяемым правилом рычага:

$$L_A / L_B = (x_B - x_0) / (x_0 - x_A) = V_A / V_B. \quad (9)$$

Соответственно напряжения внутри каждой из фаз зависят не только от x_A , x_B , но и от x_0 . Упругая энергия напряжений данной фазы определяется через компоненты напряжений и деформаций [235] и также зависит от

объемной доли последней в двухфазной системе:

$$E_e^A = k(x_0 - x_A)^2, \quad (10)$$

где k — коэффициент, определяемый через упругие модули. Аналогичным образом

$$E_e^B = k(x_B - x_0)^2. \quad (10a)$$

Это означает, что химические потенциалы в двухфазной области когерентной фазовой диаграммы уже являются величинами, зависящими от валового состава твердого раствора (от объемных отношений сосуществующих фаз с данными составами). В условиях когерентного равновесия двухфазная система приобретает дополнительную степень свободы, определяемую валовым составом твердого раствора. Соответствующая модель когерентного двухфазного равновесия рассмотрена в теоретической статье Кана и Лархе [95], в которой доказывается, что составы сосуществующих фаз при когерентном равновесии не подчиняются правилу общей касательной к кривой свободной энергии как функции состава твердого раствора. Составы сосуществующих когерентных фаз при данных T и P зависят от валового состава твердого раствора. При изменении объемной доли фазы составы сосуществующих фаз на когерентной фазовой диаграмме могут смещаться вдоль координаты состава относительно положения когерентного сольвуса, определенного методами классической теории при игнорировании фактора объемного соотношения фаз. Следует отметить, что "смещение" когерентных равновесий тем сильнее выражено, чем больше отклонение валового состава твердого раствора от критического состава сольвуса. Конкретная величина смещения определяется балансом между химической и упругой энергиями. Как указывают Кан и Лархе [95], влияние валового состава на когерентные равновесия может быть источником многих расхождений в определении фазовых диаграмм. Их новая теоретическая модель показывает необходимость получения дополнительной информации для количественной характеристики когерентных равновесий. Хотя теория этого вопроса далеко не полностью разработана, тем не менее как анализ экспериментальных данных, так и теоретические исследования говорят о том, что когерентные равновесия в данной системе не могут описываться единственным сольвусом, поскольку они зависят от такой характеристики, как валовый состав твердого раствора.

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЙ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ И T - T - T -ДИАГРАММЫ

Скорость твердофазового превращения (J) определяется соотношением термодинамического и диффузионного факторов превращения [28]

$$J = \text{const} \exp(-\Delta G_A^*/RT) \exp(-G_A/RT). \quad (11)$$

Термодинамический член $\exp(-\Delta G_A^*/RT)$ в кинетическом уравнении (11) связан с существованием энергетического барьера процесса превращения, т.е. с необходимостью прохождения системы через активированное состояние, характеризующееся свободной энергией активации ΔG_A^* (рис. 8):

$$\Delta G_A^* = \Delta H_A^* - T \Delta S_A^*. \quad (12)$$

Энтальпия активации ΔH_A^* — разность энтальпий активированного и начального состояний; энтропия активации ΔS_A^* — разность энтропий активированного и первоначального состояний. ΔS_A^* определяется числом возможных путей превращения системы из исходного в конечное состояние: чем больше таких путей, тем больше величина ΔS_A^* и тем выше скорость реакции превращения.

Диффузионный член $\exp(-G_A/RT)$ (11) показывает, что процесс превращения осуществляется путем диффузии атомов в кристалле и скорость



Рис. 8. Изменение свободной энергии твердого раствора при переходе из исходного состояния (I) со свободной энергией G_1 в конечное состояние (II) со свободной энергией G_2 (ΔG — движущая сила превращения; ΔG_A^* — свободная энергия активации [28])

превращения зависит от скорости диффузии. Температурная зависимость скорости диффузии дается уравнением Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-G_A/RT) = D_0 \exp(S_A/R) \exp(-H_A/RT), \quad (13)$$

где G_A — энергия активации диффузии, а $D_0 \exp(S_A/R)$ — константа, независимая от температуры, называемая частотным фактором и определяемая частотой, с которой данный атом входит в активированное состояние. $\exp(-\Delta G_A^*/RT) = 0$ при температуре превращения и увеличивается с понижением T , тогда как величина $\exp(-G_A/RT)$ возрастает с ростом температуры. Это связано с тем, что энергия (или энтальпия) активации данного механизма диффузии не зависит от температуры, в то время как свободная энергия активации данного типа превращения уменьшается с увеличением степени пересыщения твердого раствора, т.е. с понижением температуры. Поскольку скорость процесса превращения определяется произведением термодинамического и диффузионного членов, температурная зависимость скорости превращения имеет криволинейную форму, достигая максимума не при температуре, для которой данное состояние является равновесным (T_e), а при некотором переохлаждении относительно этой температуры (рис. 9, а, б). Таким образом, вблизи T_e скорость превращения контролируется термодинамикой, а не кинетикой диффузии и имеет малую величину вследствие больших значений ΔG_A^* . Уменьшение скорости превращения в области низких температур обусловлено замораживанием процесса из-за небольших скоростей диффузии.

Температурная зависимость скорости (времени) фазового превращения изображается графически с помощью диаграмм время—температура—превращение (T — T — T -диаграммы). Эти диаграммы, основанные на экспериментальных или расчетных данных, показывают, за какое время при данной температуре будет достигнута данная степень фазового превраще-

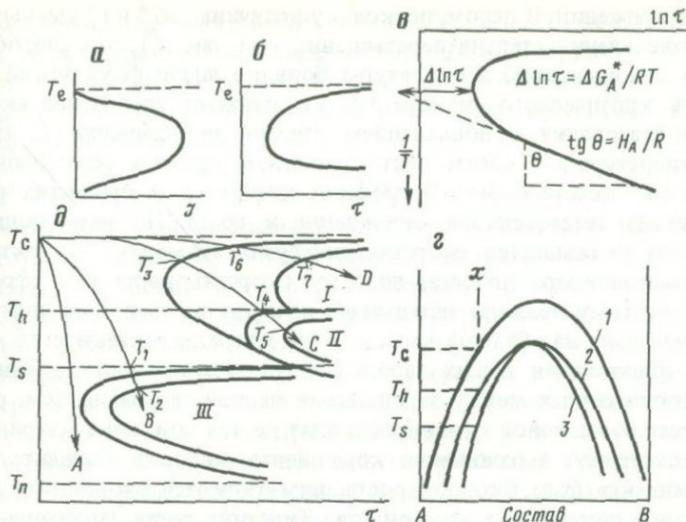


Рис. 9. Кинетика процессов превращения (по [28])

а — скорость превращения; б — время превращения в зависимости от переохлаждения ниже равновесной температуры T_e ; в — метод нахождения энтальпии (энергии) активации диффузии H_A и свободной энергии активации процесса превращения ΔG_A^* по T - T - T -диаграмме; з — гипотетическая фазовая диаграмма; T_c , T_h и T_s — температуры, при которых твердый раствор состава x пересекает в ходе остывания кривые равновесного сольвуса (1), когерентного сольвуса (2) и спинодали (3); д — соответствующая T - T - T -диаграмма, показывающая положение кривых начала и конца гетерогенного (I), гомогенного (II) зарождения и роста, спинодального распада (III) для твердого раствора состава x на рис. з; T_n — пороговая температура превращения; A, B, C, D — кривые остывания

ния. Процессы распада твердого раствора на T - T - T -диаграммах описываются кривыми начала и конца превращения (рис. 9, в, з). T - T - T -диаграммы процессов упорядочения (или разупорядочения) твердого раствора характеризуются семейством кривых превращения, каждая из которых выражает температурную зависимость времени, в течение которого достигается степень превращения с данной величиной коэффициента межпозиционного распределения.

Форма кривой превращения на T - T - T -диаграмме определяется величинами энергий активации данного процесса превращения и процесса диффузии (рис. 9, д). Это позволяет использовать T - T - T -диаграммы в качестве метода графического определения величин ΔG_A^* и H_A [28].

Динамика изотермических процессов распада. Процессы зарождения и роста происходят в три стадии: 1) образование зародыша новой фазы; 2) рост зародыша, сопровождаемый понижением концентрации данного компонента в матрице до тех пор, пока двухфазное равновесие не будет достигнуто полностью; 3) укрупнение новой фазы. Скорости образования зародышей новой фазы (инкубационный период) определяются величиной энергетического барьера зародышеобразования, который в случае гетерогенного зарождения и роста может быть понижен за счет образования зародышей на структурных дефектах (дислокациях, межзеренных границах), и тогда для аккомодации зародыша не требуется затраты энергии

упругих напряжений. В целом, поскольку величины ΔG^* и r_c^* уменьшаются по мере увеличения степени пересыщения (см. рис. 6), это способствует тому, что с понижением температуры большее число флуктуаций может достигнуть критического размера r_c^* , т.е. означает увеличение скорости зародышеобразования с повышением степени пересыщения (с понижением температуры). С этим обстоятельством связано образование так называемого "замороженного" профиля диффузии в процессах распада по механизму гетерогенного зарождения и роста. По мере понижения температуры уменьшается скорость диффузии атомов и "эффективная" длина диффузионного пробега, поэтому скорость роста уже сформировавшихся к этому времени зародышей, которая определяется плотностью потока диффузии из областей пересыщения матрицы, оказывается меньше скорости образования новых зародышей в областях пересыщения матрицы, расположенных между зародышами первой генерации (см. рис. 4).

Процессы роста новой фазы происходят до тех пор, пока матрица остается пересыщенной в отношении компонента, который концентрируется в выделяющейся фазе. Скорости роста лимитируются скоростями диффузии наименее подвижного компонента. Кинетика роста зародыша описывается зависимостью

$$L = \alpha(T) \tau^{1/2}, \quad (14)$$

где L — 1/2 ширины пластины выделяющейся фазы; $\alpha(T)$ — константа скорости; τ — время. Следует иметь в виду, что скорость переноса атомов через границу раздела фаз может быть меньше скорости объемной диффузии. В этом случае скорость роста контролируется не только диффузией, но и характером межфазовой границы. Кинетика миграции некогерентной межфазовой границы целиком диктуется объемной диффузией, тогда как скорости движения когерентной или полуккогерентной границ могут быть совсем иными. Движение когерентной или полуккогерентной границы является энергетически более трудным процессом, поскольку при миграции атомов через эти границы раздела требуется их внедрение в интерстиции решетки. Этот энергетический барьер роста преодолевается посредством образования "выступов" на перемещающейся когерентной или полуккогерентной границе [28]. Процесс достижения равновесия завершается стадией роста зародышей, в результате которого не только выделение, но и матрица приобретают составы, соответствующие условиям равновесия. Последующий этап укрупнения структуры распада возможен только за счет уменьшения поверхностной свободной энергии ΔG_σ и протекает путем "слияния" одних пластин за счет "растворения" других. Механизм этого процесса сродни механизму процесса перекристаллизации.

Скорости спинодального распада на собственно спинодальной стадии (внутри области составов, ограниченной когерентной спинодалью) контролируются только диффузией и, согласно Кану [94], описываются кинетической зависимостью

$$\lambda = \sqrt{2D\tau}, \quad (15)$$

где λ — длина волны флуктуаций состава, D — коэффициент взаимодиффузии в данной системе. После завершения спинодальной стадии (при достижении флуктуациями состава амплитуды, соответствующей фазо-

вому расслоению на когерентной спинодали) дальнейшие превращения в системе носят характер укрупнения спинодальной структуры. Этот процесс аналогичен процессу укрупнения структур распада, образованных по механизмам зарождения и роста, и кинетика процессов укрупнения описывается зависимостью

$$\lambda = \lambda_0 + k \tau^{1/3}, \quad (16)$$

где λ — результирующий масштаб структур распада, λ_0 — начальный масштаб структур распада, k — кинетическая константа, τ — время.

Наглядное представление об относительных скоростях разных механизмов распада твердых растворов для изотермических процессов можно получить с помощью T – T – T -диаграмм (см. рис. 9). Каждый из механизмов распада занимает свою область на диаграмме, ограниченную S -образными кривыми начала и конца превращения. Кривая начала превращения определяет время появления признаков распада в зависимости от температуры отжига; кривая конца превращения указывает время, необходимое для достижения равновесия по данному механизму распада в зависимости от температуры отжига. S -образная форма кривых в случае механизмов зарождения и роста обусловлена тем, что с понижением температуры увеличивается скорость зародышеобразования, но уменьшается скорость диффузии, поэтому существует оптимальная степень переохлаждения относительно сольвуса, при которой скорости превращения максимальны. При распаде по спинодальному механизму S -образная форма кривых начала и конца превращения определяется уменьшением характеристической длины волны модуляций состава λ_m по мере понижения температуры. Это приводит к уменьшению расстояния диффузионного пробега и соответственно увеличивает скорость превращения. Однако, поскольку с понижением температуры уменьшаются скорости диффузии, одновременное действие этих двух конкурирующих факторов приводит к тому, что максимальные скорости спинодального превращения достигаются при некотором переохлаждении относительно спинодали.

Самые высокие скорости начала превращения (наименьший инкубационный период) характеризуют спинодальный механизм, так как в этом случае не требуется образования зародышей. В процессах зарождения и роста скорость образования зародышей выше при гетерогенном зарождении, поэтому этот механизм характеризуется более высокими скоростями начала превращения (меньшим инкубационным периодом) по сравнению с гомогенным зарождением и ростом. Однако скорости следующей стадии процесса — роста зародышей — оказываются более высокими в случае гомогенного зарождения и роста, поскольку критический размер зародыша и межламелярное расстояние при гомогенном зарождении и росте меньше, чем при гетерогенной нуклеации и росте, и это сокращает время процесса согласно формуле (14). Поэтому равновесие достигается быстрее при распаде по механизму гомогенного зарождения и роста, что находит отражение на T – T – T -диаграмме в относительных положениях кривых начала и конца превращения для гомогенного и гетерогенного зарождения и роста. Максимальные скорости превращения присущи спинодальному механизму, поскольку он характеризуется отсутствием межфазовых границ и минимальными расстояниями диффузионного пробега.

Специфика реализации процессов твердофазовых превращений в природных твердых растворах определяется главным образом тем, что процесс носит не изотермический характер, а протекает в условиях непрерывного посткристаллизационного остывания минерала, и решающим фактором становится соотношение скоростей процессов твердофазового превращения и остывания. Это позволяет перейти к рассмотрению характеристик фазового и структурного состояния твердого раствора как возможных показателей скоростей его субсолидусного остывания.

Если скорость остывания в каком-либо температурном интервале от T_q до T_n оказывается выше скоростей данного фазового превращения, то осуществляется закалка по отношению к процессу данного превращения. В этом случае конечное состояние минерала соответствует равновесию не при пороговой температуре "замораживания" диффузионного процесса T_n , а при некоторой промежуточной, более высокой температуре T_q и может рассматриваться как метастабильное состояние. Ключ к пониманию термической истории минерала, дают T - T - T -диаграммы (см. рис. 9), которые, как отмечено Патнисом и Мак-Коннелом [28], являются кинетическими, или неравновесными, фазовыми диаграммами и несут информацию о путях и степени реализации различных типов превращения в зависимости от скоростей охлаждения. Рассмотренные выше T - T - T -диаграммы (см. рис. 9) характеризуют кинетику изотермических процессов. Их построение основано на результатах изотермических отжигов твердого раствора, полученных для разных температур и при разной длительности опытов. Такие T - T - T -диаграммы распада твердых растворов построены для кальциевых клинопироксенов [181, 204], щелочных полевых шпатов [307, 309], плагиоклаза [188]. Подобные диаграммы можно получить и для условий непрерывного остывания, задавая в эксперименте различные скорости охлаждения. T - T - T -диаграммы, характеризующие кинетику превращений в условиях непрерывного стывания, должны отличаться от изотермических T - T - T -диаграмм в общем случае некоторым смещением кривых превращения в область более низких температур и более длительных времен [28]. На практике для интерпретации термической истории минерала используют изотермические T - T - T -диаграммы, на которые наносятся кривые охлаждения. Схематически это поясняется на рис. 9. Кривая остывания A соответствует высокой скорости охлаждения, в условиях которой осуществляется закалка гомогенного твердого раствора состава во всем температурном интервале. При остывании с более медленной скоростью (кривая B) при T_1 начинается спинодальный распад, заканчивающийся при T_2 . Процессы зарождения и роста в условиях остывания с этой скоростью не реализуются. Медленное остывание (кривая C) сопровождается появлением гетерогенных зародышей при T_3 ; в интервале T_3 - T_4 происходит процесс роста гетерогенных зародышей, который, однако, не завершается равновесием при T_4 , а в сохранившей некоторую степень пересыщения матрице начинается процесс образования гомогенных зародышей, рост которых завершается равновесием при T_5 . Наконец, при остывании со скоростью, которой соответствует кривая D , процесс в интервале T_6 - T_7 реализуется полностью по механизму гетерогенного зарождения и роста.

При отсутствии данных о T – T – T -диаграмме системы для определения скоростей остывания твердого раствора можно воспользоваться упрощенным методом оценки [52, 53], основанном на весьма простых соображениях.

1. По характеристикам фазового или структурного состояния данного минерала с помощью равновесных фазовых диаграмм (в том числе и равновесных диаграмм, характеризующих температурную зависимость коэффициента катионного упорядочения) определяется температура, для которой данное состояние является равновесным. При анализе структур распада используются данные о составах сосуществующих фаз. При исследовании упорядочивающихся твердых растворов в качестве соответствующей характеристики дается величина коэффициента межпозиционного катионного распределения K_D . Установленная таким образом по равновесной фазовой диаграмме температура T_e определяет T_f окончания процесса превращения, ниже которой изменения в фазовом или структурном состоянии твердого раствора не происходили, и T_e рассматривается как температура закалки по отношению к данному процессу превращения ($T_e = T_f = T_q$).

2. На основе известных кинетических зависимостей (14–16) оценивается время τ , за которое в условиях изотермического процесса при данной T_e процесс превращения завершается состоянием равновесия.

3. Полученная величина τ принимается за время остывания от температуры начала процесса превращения T_0 до T_e , и делается допущение, что остывание в интервале T_0 – T_e осуществлялось с постоянной скоростью $V_{ост}$. Скорость остывания оценивается соответственно как

$$V_{ост} = (T_0 - T_e) / \tau. \quad (17)$$

Этот метод является весьма приближенным, поскольку он основан на следующих допущениях.

1. Скорость остывания постулируется постоянной величиной в интервале температур процесса превращения.

2. Оценка времени превращения дается для изотермического процесса, тогда как в условиях непрерывного остывания до $T = T_e$ данное состояние превращения может быть достигнуто за более короткое время, если при $T > T_e$ скорости превращения выше.

3. Выбор той или иной временной зависимости (14–16) может оказаться достаточно условным в первую очередь из-за отсутствия четких критериев отличия испытанных укрупнение спиновальных структур от структур, образованных путем гомогенного зарождения и роста.

Стоит отметить, что, согласно модели М.Г. Абрамовича [1], разработанной на основе теории изотермического укрупнения выделений Лифшица–Слезова, масштаб структур распада на стадии укрупнения в условиях непрерывного остывания формируется в основном при температурах, соответствующих началу процесса (при небольших переохлаждениях относительно температуры сольвуса), и результирующий масштаб микроструктуры зависит от скорости остывания, но не от температуры окончания процесса укрупнения фаз. Это является отличием стадий укрупнения микроструктуры от стадий зарождения и роста фаз, которые характеризуют механизм достижения равновесия в процессах распада твердого раствора.

4. Данные по фазовым диаграммам в большинстве случаев являются достаточно противоречивыми как в отношении когерентных, так и некогерентных равновесий. Это вносит неопределенность в оценку температуры закалки T_q ($T_q = T_t = T_e$).

5. Недостаточность необходимых при расчете данных по скоростям фазовых и структурных превращений, а также большой разброс приводимых в литературе значений коэффициентов диффузии для одной и той же системы, заставляет относиться к результатам расчета скоростей остывания как к условным оценкам, позволяющим судить об относительных скоростях остывания данного минерального объекта в генетически различных условиях.

Тем не менее метод геоспидометрии, основанный на характеристиках фазового и структурного состояния минералов — твердых растворов — является полезным инструментом в интерпретации термической истории горных пород различного генезиса и успешно применяется в решении таких задач, как реконструкция режимов остывания интрузивных и эффузивных пород; оценка температур излияния лавовых потоков; выявление источников материала лунного реголита; определение параметров закалочных процессов и пр. Эти вопросы рассмотрены конкретно в последующих главах применительно к таким порообразующим минералам, как пироксены, оливины, полевые шпаты, титаномagnetиты.

Глава 2

КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ОЛИВИНАХ И ОРТОПИРОКСЕНАХ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

Катионное упорядочение в структурах порообразующих железомagneзиальных силикатов (пироксены, оливины, амфиболы) интенсивно изучается на протяжении последних 20 лет, и интерес к нему во многом определяется заманчивой возможностью использования явлений порядок—беспорядок в этих минералах в качестве петрологических индикаторов [55, 56, 129, 136, 252]. Прогресс в этой области позволил перейти от накопления фактического материала к анализу факторов, влияющих на явления структурного порядка—беспорядка, т.е. на уровень теоретических предсказаний и экспериментального моделирования этих процессов. Современные исследования этой проблемы ведутся в трех направлениях: термодинамическом, кинетическом и кристаллохимическом.

Термодинамика процессов порядка—беспорядка обосновывает возможность использования минералов в качестве геотермометров минералообразующих процессов. Не менее важную роль в этом отношении играют кинетические исследования [197, 285], результаты которых свидетельствуют о том, что первоначальное равновесие, отвечающее условиям кристаллизации данного минерала, существенно сдвигается в ходе последующего посткристаллизационного остывания. Поэтому результирующее состояние порядка—

беспорядка в большинстве случаев должно рассматриваться не в качестве геотермометра, а в качестве геоспидометра природных процессов [55, 252].

Термодинамический анализ явлений порядка—беспорядка в железомagneзиальных силикатах, результаты их экспериментального изучения различными методами, а также некоторые петрологические следствия таких исследований изложены в целом ряде работ: монографии Саксены [33], Т.В. Малышевой [16], Л.П. Никитиной [24], сборники [15, 30, 32, 64]. По кристаллохимии соединений со структурным типом оливина и ортопироксена опубликован ряд обзорных статей [64, 96, 129, 217]. Роль кристаллохимических факторов упорядочения на примере бинарных смесей обсуждается в работах В.С. Урусова [42, 45, 47, 59], Гангули [129], Гоуса [135], Лагера [167], Райамани и др [229].

Свойства октаэдрических позиций и занимающих их катионов в структурных типах оливина и ортопироксена

Характер размещения атомов двух сортов по двум неэквивалентным позициям определяется как различиями в свойствах размещающихся атомов, так и различиями в свойствах октаэдрических позиций, по которым они распределяются. Чтобы подойти к рассмотрению вопроса о катионном упорядочении в структурах оливинов и пироксенов, проанализируем геометрические и энергетические различия позиций M1 и M2 в структурах интересующих нас минералов. Различие в свойствах самих позиций может быть выявлено только при заполнении обеих позиций атомами одного и того же сорта, поэтому сначала рассмотрим структуры и свойства чистых соединений из группы этих минералов.

К структурному типу оливина относится класс соединений с общей формулой A_2XY_4 и островным типом структуры, к ортопироксенам — класс соединений с общей формулой $A_2X_2Y_6$ и структурой цепочечного типа. Роль атомов A в оливинах и пироксенах могут выполнять двухвалентные Fe, Mg, Ca, Zn, Mn, Ni, Co, одновалентные Li, Na, трехвалентный Sc; четырехвалентный Ti (в ортопироксенах). В роли X могут выступать атомы Si, P, Be, Ge, B, в роли Y — O, а также F, S (в оливинах). Ограничимся рассмотрением кристаллохимии силикатной группы соединений со структурой оливинов и ортопироксенов, в которых роль атомов A выполняют двухвалентные катионы Mg, Ni, Fe, Co, Zn, Mn.

Как в структуре оливина, так и в структуре ортопироксена содержатся две структурно-неэквивалентные октаэдрические позиции, M1 и M2, по которым распределяются катионы. В структуре оливина (пространственная группа $Pbnm$) октаэдры M1 и M2 образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси c (рис. 10). Октаэдр M1 имеет симметрию центра инверсии $\bar{1}$, M2-симметрию зеркальной плоскости отражения m . M1 и M2 различаются по характеру сочленения с соседними полиэдрами: M1 имеет четыре общих ребра с соседними октаэдрами (два общих ребра с M1 и два — с M2); M2 имеет два общих ребра с соседними октаэдрами M1. В структуре ортопироксена (пространственная группа $Pbca$) все атомы кислорода, образующие полиэдры M1, являются концевыми (находятся в свободных вершинах тетраэдров), тогда как катионы в позиции M2 окружены частично мостиковыми кислородами (общими для тетраэдров, образующих це-

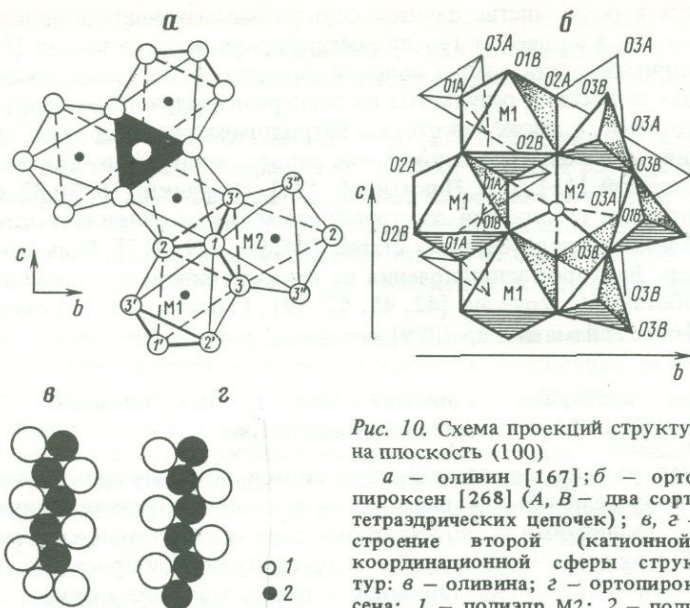


Рис. 10. Схема проекций структур на плоскость (100)

a — оливин [167]; *б* — ортопироксен [268] (*A, B* — два сорта тетраэдрических цепочек); *в, з* — строение второй (катионной) координационной сферы структур: *в* — оливина; *з* — ортопироксена; 1 — полиэдр M2; 2 — полиэдр M1 [24]

почки). При вхождении в структуру ортопироксена более крупных, чем Mg, катионов, координационное число позиции M2 возрастает до семи и даже до восьми. M1-октаэдр имеет пять общих ребер с соседними октаэдрами, из них два — с соседними M1 октаэдрами и три — с октаэдрами M2 (см. рис. 10). Длина ребер общих меньше, чем длина необщих ребер. Октаэдры M2, как и в структуре оливина, не имеют общих ребер. Каждый октаэдр M2 в структуре ортопироксена сочленяется с тремя октаэдрами M1.

Т а б л и ц а 5. Свойства M1 и M2 в соединениях со структурной оливинового и ортопироксенового типа

Соединение	$\langle M1-O \rangle, \text{Å}$	$\langle M2-O \rangle, \text{Å}$	Литературный источник	$\sigma^2_{\theta} M1$	$\sigma^2_{\theta} M2$	Литературный источник*
Ni ₂ SiO ₄	2,078(2)	2,100(2)	[167]	90	74	[167]
Mg ₂ SiO ₄	2,101(2)	2,126(2)	[167]	99	90	[146]
Co ₂ SiO ₄	2,119(2)	2,140(3)	[137]	103	93	[134]
Fe ₂ SiO ₄	2,157(2)	2,179(2)	[262]	135	129	[262]
Mn ₂ SiO ₄	2,205	2,227	[126]	127	124	[124]
Mg ₂ Si ₂ O ₆	2,070(2)	2,158(2)	[194]	29	219	[194]
Fe ₂ Si ₂ O ₆	2,135(3)	2,228(3)	[268]	28	182	[268]
Co ₂ Si ₂ O ₆	2,103(8)	2,182(8)	[245]	27	161	[245]
Zn ₂ Si ₂ O ₆	2,128(6)	2,265(6)	[195]	48	230	[195]

* По исходным данным.

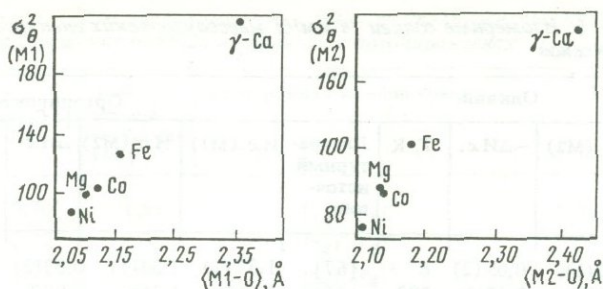


Рис. 11. Изменение дисторсии σ_{θ}^2 и межатомного расстояния в октаэдрах M1 и M2 в оливинах в зависимости от сорта занимающих позиции катионов [236]

К свойствам позиций, различия в которых могут являться факторами катионного распределения в структурах оливинов и ортопироксенов, относятся: 1) размер позиции (полиэдра); 2) дисторсия полиэдра; 3) электростатический потенциал позиции; 4) степень ионности (ковалентности) связи в позиции.

Данные, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что в этих минералах более крупной позицией является позиция M2. При этом позиции M1 и M2 в разной степени являются искаженными октаэдрами, величину дисторсии σ_{θ}^2 которых можно оценить по критерию Робинсона [236] из величин θ_i углов O—M—O в октаэдре:

$$\sigma_{\theta}^2 = \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90^\circ)^2 / 11. \quad (18)$$

В оливинах систематически более искаженной позицией является меньшая по размеру позиция M1, тогда как в пироксенах значительно большая по величине дисторсия характеризует больший по размеру октаэдр M2 (см. табл. 5). Варьируя сорт атома при заполнении данной позиции, можно отметить корреляцию между наблюдаемой величиной σ_{θ}^2 и ионным ра-

*и, эл. ед.		Литературный источник	Эффективный заряд катиона		Литературный источник
M1	M2		M1	M2	
—	—	—	1,76(3)	1,74(3)	[244]
-0,07785	-0,08365	[230]	1,60(11)	1,54(7)	[245]
—	—	—	0,85(8)	1,54(7)	[244]
-0,07538	-0,08209	[230]	1,21(6)	1,44(6)	[244]
—	—	—	1,84(4)	1,79(4)	[245]
—	—	—	1,14(12)	1,10(13)	[245]
-0,08531	-0,07818	[230]	1,29(11)	0,61(12)	[245]
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Таблица 6. Изомерные сдвиги (в мм/с) мёссбауэровских спектров Fe^{2+} оливинов и ортопироксенов

Оливин					Ортопироксен				
И.с. (М1)	И.с. (М2)	— Δ И.с.	T, К	Литературный источник	И.с. (М1)	И.с. (М2)	Δ И.с.	T, К	Литературный источник
1,35 (1)	1,40 (1)	0,05 (2)	6	[67]	1,37 (1)	1,34 (1)	0,03 (2)	77	[88]
1,21 (2)	1,23 (2)	0,02 (4)	298	[254]	1,355	1,350	0,005	77	[24]
1,24 (2)	1,26 (2)	0,02 (4)	298	[254]	1,350	1,350	0,00	77	[24]
0,99 (1)	1,06 (1)	0,07 (2)	540	[67]	1,392	1,378	0,014	77	[24]
1,03 (2)	1,10 (2)	0,07 (4)	583	[254]	1,44	1,44	0,00	77	[24]
1,03 (2)	1,08 (2)	0,05 (4)	583	[254]	1,27	1,23	0,04	298	[70]
0,98 (2)	1,03 (2)	0,05 (4)	643	[254]	1,24	1,22	0,02	298	[70]
0,91 (1)	0,97 (1)	0,06 (2)	673	[67]	1,26	1,24 (4)	0,02 (8)	298	[70]
0,91 (1)	0,99 (1)	0,08 (2)	673	[67]	1,28 (2)	1,26 (2)	0,02 (4)	298	[115]
0,90 (1)	0,97 (1)	0,07 (2)	680	[67]	1,25*	1,21 —	0,03 —	298	[88]
						1,24*	0,01*		

Примечание: Величины изомерных сдвигов (И.с.) приведены в мм/с по отношению к Fe в нержавеющей стали; T, К — температура, при которой проводилось измерение. В тех случаях, когда авторы не указывают ошибку в определении величины изомерного сдвига, следует иметь в виду, что реальная точность в определении И.с. в ортопироксенах не превышает $\pm 0,01$ мм/с, соответственно оценка Δ И.с. не может быть сделана с точностью выше $\pm 0,02$ мм/с.

диусом r_k в оливинах. Из рис. 11 видно, что $\sigma_\theta^2(M1)$ и $\sigma_\theta^2(M2)$ в оливинах возрастают с увеличением радиуса занимающего позиции катиона, причем эту зависимость можно считать близкой к линейной. Линейность этой корреляции указывает на то, что изменение абсолютной величины дисторсии данной позиции σ_θ^2 при последовательном вхождении в нее катионов с разными электроотрицательностями определяется не характером связи, а только размером катиона. В оливинах разница в дисторсии полиэдров M1 и M2 $\Delta\sigma_\theta^2 = \sigma_\theta^2(M1) - \sigma_\theta^2(M2)$ остается почти постоянной при изменении радиуса входящего в позиции M1 и M2 катиона. Это говорит о том, что $\Delta\sigma_\theta^2$ является характеристикой различия самих позиций независимо к свойствам занимающих эти позиции катионов.

Электростатические потенциалы позиций для Mg_2SiO_4 , Fe_2O_4 и $Fe_2Si_2O_6$ рассчитаны Раймондом [230] и приведены табл. 5. Более ковалентная позиция должна характеризоваться меньшим по величине электростатическим потенциалом и меньшим по величине эффективным зарядом данного атома. Мерой последнего является, например, величина химического сдвига в мёссбауэровских спектрах Fe^{2+} [24, 67, 70, 88, 115, 254] (табл. 6). В последнее время Сасаки с соавторами [244, 245] получил оценки эффективных зарядов катионов для некоторых оливиновых и ортопироксеновых структур из экспериментальных карт распределения электронной плотности (см. табл. 5). В оливине более ковалентной является позиция M1, а в пироксене — M2; это коррелирует с большей величиной дисторсии $\sigma_\theta^2(M1)$ в случае оливина и большей величиной $\sigma_\theta^2(M2)$ в случае ортопироксена (см. табл. 5, 6).

Т а б л и ц а 7. Кристаллохимические свойства двухвалентных катионов, занимающих октаэдрические позиции в оливинах и ортопироксенах

Катион	r_k , Å [254]	Электро- отрица- тельность [66]	Электронная конфигурация	ЭСКП [89]
Ni	0,70	1,91	$(t_2g)^6(e_g)^2$	6/5 Δ
Mg	0,72	1,31	$(t_2g)^0(e_g)^0$	0
Co	0,735	1,88	$(t_2g)^5(e_g)^2$	4/5 $\Delta + 1/3 \sigma^*$
Zn	1,745	1,65	$(t_2g)^6(e_g)^4$	0
Fe	0,78	1,83	$(t_2g)^4(e_g)^2$	2/5 $\Delta + 1/3 \sigma$
Mn	0,83	1,55	$(t_2g)^3(e_g)^2$	0

* σ — параметр расщепления d -орбиталей в результате искажения октаэдрической координации и понижения симметрии кристаллического поля (в структуре оливина симметрия понижается до квазитетрагональной (M1) или квазитетрагональной (M2)).

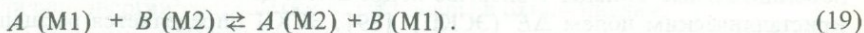
Таким образом, сравнение свойств позиций M1 и M2 в оливинах и пироксенах (см. табл. 5,6) приводит к заключению, что только действие размерного фактора распределение катионов по позициям должно иметь одинаковый знак в оливинах и ортопироксенах, тогда как остальные свойства позиций (дисторсия, электростатический потенциал, степень ковалентности связи в позиции) в качестве факторов упорядочения будут действовать в противоположные стороны при распределении одних и тех же атомов в оливинах и ортопироксенах. Подробнее это заключение будет рассмотрено ниже.

При анализе различий в свойствах катионов, образующих соединения со структурой оливина и ортопироксена, нужно принять во внимание следующие кристаллохимические характеристики: 1) размер катиона; 2) электроотрицательность; 3) строение внешней электронной оболочки.

Значения электроотрицательностей и ионных радиусов катионов, характеристика внешней электронной оболочки и относительные величины энергий стабилизации кристаллическим полем атомов переходных металлов в октаэдрической координации приведены в табл. 7.

Энергетический аспект упорядочения

Процесс упорядочения (разупорядочения) атомов двух сортов, A и B , по неэквивалентным позициям M1 и M2 в структуре твердого раствора $A_xB_{2-x}SiO_4$ ($A_xB_{2-x}Si_2O_6$) можно представить в форме обменной реакции



Если твердый раствор идеальный и если пренебречь малой разностью энтропий предпочтения, то эффект упорядочения определяется свободной энергией этой реакции ΔG^0 , которая может быть представлена как разность энергий предпочтения атомов A и B к позициям M1 и M2 в структуре

твердого раствора $A_xB_{2-x}\text{SiO}_4$ ($A_xB_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_6$):

$$\Delta G^\circ = \Delta E_A - \Delta E_B. \quad (20)$$

Здесь ΔE_A — энергия позиционного предпочтения атома сорта A в структуре $A_2\text{SiO}_4$ ($A_2\text{Si}_2\text{O}_6$):

$$\Delta E_A = E_A^{M1} - E_A^{M2}; \quad (21)$$

ΔE_B — энергия позиционного предпочтения атома сорта B в структуре $B_2\text{SiO}_4$ ($B_2\text{Si}_2\text{O}_6$):

$$\Delta E_B = E_B^{M1} - E_B^{M2}; \quad (21a)$$

E_A^{M1} и E_A^{M2} — энергия подрешеток $M1$ и $M2$ соответственно в структуре $A_2\text{SiO}_4$ ($A_2\text{Si}_2\text{O}_6$); E_B^{M1} и E_B^{M2} — энергия подрешеток $M1$ и $M2$ в структуре $B_2\text{SiO}_4$ ($B_2\text{Si}_2\text{O}_6$). При распределении атомов одного и того же сорта по энергетически неэквивалентным позициям $M1$ и $M2$ для атома более выгодным является вхождение в позицию с меньшей величиной энергии подрешетки E . Эта энергия имеет следующие вклады: 1) $E(R)$ — электростатическое притяжение со стороны всех ионов структуры; 2) $E(r)$ — энергия отталкивания (размерный вклад); 3) $E(\Delta)$ — энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) атомов переходных металлов в октаэдрическом окружении; 4) $E(o)$ — вклад за счет ЭСКП атомов переходных металлов при искажении октаэдрической (кубической) симметрии окружения.

Электростатический (маделунговский) вклад в энергию позиции определяется общей геометрией структуры и степенью ионности (ковалентности) ϵ данного атома в данной позиции и может быть выражен [42] в виде

$$E(R) = - \frac{\alpha_R (z\epsilon)^2}{R}, \quad (22)$$

где α_R — парциальная константа Маделунга, $z\epsilon$ — эффективный заряд атома, R — кратчайшее межатомное расстояние (Si-O). Для некоторых оливинов и ортопироксенов имеются расчеты энергий Маделунга ($\epsilon = 1$) в позициях $M1$ и $M2$ (табл. 8) [42, 77, 208, 230, 278].

В целом более ионному типу позиции отвечает позиция с большей абсолютной величиной энергии Маделунга, и при распределении атомов разного сорта по позициям с разной величиной $E(R)$ атом, стремящийся к образованию более ионных связей (менее электроотрицательный), будет предпочтительно занимать позицию с большей величиной $E(R)$. Энергия отталкивания $E(r)$ минимальна в случае наибольшего соответствия размеров катиона и занимаемой им позиции. Для атомов переходных металлов дополнительные вклады в энергию подрешетки дает энергия стабилизации кристаллическим полем ΔE (ЭСКП) [89]. ЭСКП определяется расщеплением уровней внешних d -орбиталей электронной оболочки ионов переходных металлов и складывается из двух эффектов: эффекта стабилизации кристаллическим полем ионов переходных металлов в октаэдрическом окружении $E(\Delta)$ и эффекта стабилизации за счет искажения октаэдрической координации и отклонения симметрии поля от кубической $E(o)$. Раз-

Таблица 8. Данные энергии Маделунга (в ккал/моль) для оливинов и ортопироксенов

Соединение	$E(R)_{M1}$	$E(R)_{M2}$	$\Delta E(R)$	$\Delta G^{\circ}(R)$	$\Delta G^{\circ}_{\text{экср}}$
Mg_2SiO_4	-1077	-1156,6	79,6 [230]	-13,4	0,5 [134]
Fe_2SiO_4	-1042,4	-1135,4	93 [230]		
$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	-1032,1	-941,7	-90,4 [208]	-12,1	-3,6 [285]
$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	-987,9	-909,6	-78,3 [208]		
$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	-982,7	-902,7	-80,0 [278]	-7,6	-3,6 [285]
$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	-896,0	-823,6	-72,4 [278]		
$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	-1180	-1126	-54 [230]	-	
Mg_2SiO_4	-1076,3	-1154,7	78,4 [19]	-	
$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	-	-	-	6,5 ÷ 9 [42]	0,5 [134]
$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	-	-	-	-6 ÷ 7,5 [42]	-3,6 [285]
$(\text{Mg}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$	-	-	-	[42] 2 [77]	6,9 [229]

ность энергий уровней орбиталей при расщеплении в поле кубической симметрии Δ связана обратной зависимостью с расстоянием между лигандом и металлом (межатомным расстоянием) $\Delta \approx R^{-5}$, поэтому ЭСКП данного атома будет больше, если он входит в меньшую по размеру позицию. Отклонение от кубической (строго октаэдрической) симметрии окружения в результате дисторсии приводит к дополнительному расщеплению дважды вырожденных по энергии в кубическом поле орбиталей t_{2g} (рис. 12), энергия расщепления обозначается δ . Доля вкладов $E(\Delta)$ и $E(\delta)$ в суммарную энергию стабилизации Ni, Co и Fe различна и для оливинов в общем виде приведена в табл. 7. Более подробная картина стабилизации кристаллическим полем Fe^{2+} в оливинах дана Уолшем и др. [289] с учетом различного характера искажений позиций M1 и M2 (симметрия M1 — квазитетрагональная, M2 — квазитригональная) и роли динамических эффектов Яна—Теллера, которые возникают в поле квазитригональной симметрии. Под действием динамических эффектов Яна—Теллера в позиции M2 создается дополнительная стабилизация за счет расщепления более высоких e_g -орбиталей и понижения t_{2g} -уровней (см. рис. 12).

Конкурирующее действие четырех перечисленных выше энергетических факторов приводит к следующим правилам катионного распределения.

1. Из двух атомов разного сорта больший по размеру атом будет стремиться занять большую по размеру позицию, чтобы получить выигрыш в величине энергии подрешетки за счет энергии отталкивания.

2. Из двух атомов разного сорта более электроположительный атом стремится занять более ионную позицию, чтобы получить выигрыш в величине энергии подрешетки за счет электростатического вклада.

3. Атомы переходных металлов стремятся занять более мелкую позицию по сравнению с атомами непереходных металлов, чтобы получить выигрыш за счет ЭСКП.

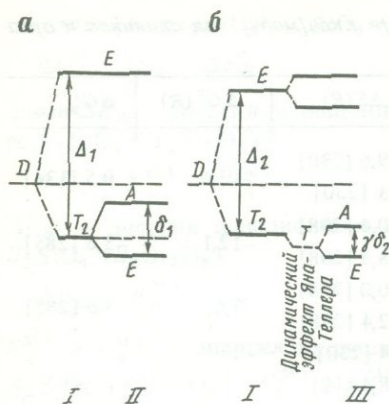


Рис. 12. Энергия стабилизации кристаллическим полем атомов переходных металлов, находящихся в позициях M1 (а) и M2 (б) структуры оливина [289]

D — энергия пятикратно вырожденного состояния свободного иона; E и T_2 — верхний и нижний уровни расщепления вырожденного D -состояния в кубическом поле (I); Δ_1 и Δ_2 — расщепление D -состояния иона под действием поля кубической симметрии в позициях M1 и M2 соответственно; A , E — верхний и нижний уровни расщепления T_2 -состояния иона в поле тетрагональной (M1) и тригональной (M2) симметрии; δ_1 и $\gamma\delta_2$ — расщепления T_2 -состояния иона в поле тетрагональной (M1) и тригональной (M2) симметрии (II и III соответственно)

4. Co^{2+} и Fe^{2+} стремятся войти в более искаженную позицию, чтобы получить выигрыш в энергии подрешетки за счет дополнительной стабилизации в кристаллическом поле низкой симметрии.

Попытки количественной оценки отдельных вкладов в энергию предпочтения предпринимались различными авторами. Остановимся на некоторых результатах такого анализа; величины энергий упорядочения и отдельных вкладов в энергию упорядочения приводятся со знаком ($-$), если Mg входит преимущественно в позицию M1, и со знаком ($+$), если Mg преимущественно входит в позицию M2.

Бернс [89] из оптических спектров поглощения оценил вклад ЭСКП в энергию предпочтения Fe^{2+} для оливинов и ортопироксенов (табл. 9). Его оценки дали: $-0,2$ ккал/моль для Mg-оливинов и Mg-ортопироксенов; $-0,8$ ккал/моль для фаялита; $-0,3$ ккал/моль для ортоферросилита. Вклад в энергию предпочтения за счет эффектов стабилизации для Ni в оливинах рассчитан Вудом [298]: ΔE (ЭСКП) = $-1,6$ ккал/моль, а также Уолшем и др. [289]: ΔE (ЭСКП) = $1,9$ ккал/моль. ΔE (ЭСКП) для Co в оливине составляет, по данным [290], $0,97$ ккал/моль. Для оливина состава $(\text{Mg}_{0,895}\text{Fe}_{0,089}\text{Ni}_{0,016})_{\text{M1}}(\text{Mg}_{0,891}\text{Fe}_{0,109})_{\text{M2}}$ разница стабилизации для Fe в подрешетках M1 и M2 составляет, по данным Уолша и др. [289], $0,8$ ккал/моль без учета динамических эффектов Яна–Теллера и $-0,3$ ккал/моль с учетом динамических эффектов. Приведенные величины вкладов в энергию предпочтения за счет факторов стабилизации слишком малы, чтобы объяснить эффекты упорядочения, наблюдаемые в твердых растворах Ni–Mg оливинов и Fe–Mg ортопироксенов. Для сравнения в табл. 9 приведены экспериментально определенные величины энергий упорядочения. Для Fe–Mg оливинов оценки ΔE (ЭСКП) близки по порядку величины к значениям ΔG^0 (ЭСКП), но имеют в большинстве случаев другой знак. Следовательно, ответственными за явления упорядочения должны быть размерный $E(r)$ и электростатический $E(R)$ вклады.

Результаты расчета энергий Маделунга для отдельных подрешеток в Fe–Mg оливинах и ортопироксенах приводятся в работах нескольких авторов (см. табл. 8). Расчеты $\Delta G^0(R)$ для ортопироксенов Охашаи и Бернхама [208] и Тосселя [278] основаны на чисто ионной модели ($\epsilon =$

Т а б л и ц а 9. Значения вкладов в энергию предпочтения и энергию упорядочения за счет эффектов стабилизации кристаллическим полем (в ккал/моль)

Катион	Соединение	E^{M1} (ЭСКП)	E^{M2} (ЭСКП)	$\Delta E(\text{ЭСКП}) = \Delta G^0$ (ЭСКП)	Литературный источник	$\Delta G^0_{\text{эксп}}$	Литературный источник
Fe	$\text{Fe}_{1,72}\text{Mg}_{0,28}\text{Si}_2\text{O}_6$	11,0	11,3	-0,3	[89]	-3,6	[285]
Fe	$\text{Fe}_{0,28}\text{Mg}_{1,72}\text{Si}_2\text{O}_6$	11,5	11,7	-0,2	[89]	-3,6	[285]
Fe	$\text{Fe}_{1,92}\text{Mg}_{0,08}\text{SiO}_4$	12,0	12,8	-0,8	[89]	0,5	[134]
Fe	$\text{Fe}_{0,24}\text{Mg}_{1,76}\text{SiO}_4$	12,9	13,1	-0,2	[89]	0,5	[134]
Fe	FeMgSiO_4	10,7	9,9	0,8	[289]	0,5	[134]
Fe	FeMgSiO_4	10,7	11,0*	-0,3*	[289]	0,5	[134]
Ni	NiMgSiO_4	—	—	1,9	[289]	6,9	[229]
Ni	Ni_2SiO_4	27,3	25,7	1,6	[298]	6,9	[229]
Co	CoMgSiO_4	—	—	0,97	[290]	4,06	[134]

* Расчет с учетом динамических эффектов Яна—Теллера.

= 1), проведены с учетом энергии отталкивания ионов и построены на допущении, что $\Delta G^0(R)$ равна разности между энергиями предпочтения Fe в $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и Mg в $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$:

$$\Delta G^0(R) \simeq \Delta H^0(R) = \Delta E(R)_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6} - \Delta E(R)_{\text{Mg}}^{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}. \quad (23)$$

Расчеты Раймонда [230] и Р.М. Минеевой [19] сделаны без учета сил отталкивания. Биш [77] сделал электростатический расчет модели упорядоченных и антиупорядоченных структур для NiMgSiO_4 , FeMgSiO_4 и CoMgSiO_4 и получил величину ~ 2 ккал/моль для энергии упорядочения Ni—Mg оливинов (Ni имеет предпочтение к M1). Попытка учета различного характера химической связи (отклонение от чисто ионной модели) в разных позициях для оливинов и ортопироксенов предпринята В.С. Урусовым [42] на основе данных мёссбауэровской спектроскопии о разнице в величине изомерных сдвигов Fe^{2+} в позициях M1 и M2.

Как видно из данных табл. 8, количественные оценки $\Delta G^0(R)$ плохо согласуются со значениями $\Delta G^0_{\text{эксп}}$. Причем если для Ni—Mg оливинов разница в значениях $\Delta G^0(R)$ и $\Delta G^0_{\text{эксп}}$ может быть в принципе скомпенсирована путем учета энергии отталкивания [поскольку $\Delta G^0(r)$ в этом случае противоположна по знаку $\Delta G^0(R)$], то для Fe—Mg оливинов учет энергии отталкивания может привести только к еще большему расхождению теоретической величины $\Delta G^0(R)$ и экспериментальной величины $\Delta G^0_{\text{эксп}}$, поскольку $\Delta G^0(r)$ одинакова по знаку с $\Delta G^0(R)$, а теоретическое значение $\Delta G^0(R)$ не только существенно превосходит по величине $\Delta G^0_{\text{эксп}}$, но и имеет противоположный с ней знак. Что касается ортопироксенов, то сделанные для них с учетом сил отталкивания оценки $\Delta G^0(R)$ значительно превышают значения $\Delta G^0_{\text{эксп}}$.

В основе расхождения теоретических и экспериментальных величин могут лежать как неадекватность ионной модели, так и невозможность

получения достаточно точных величин эффективных зарядов ионов в отдельных позициях или разности эффективных зарядов ионов в разных позициях. Так, из сводки значений изомерных сдвигов для Fe^{2+} (см. табл. 6) можно видеть, что существует большой разброс в экспериментальных данных разных авторов. Точность в измерении величины изомерных сдвигов недостаточно высока, а кроме того, величина разности изомерных сдвигов $\Delta \text{И.с.} = \text{И.с.}(M1) - \text{И.с.}(M2)$ Fe^{2+} в разных позициях меняется в зависимости от температуры измерения. Соответственно точность в величине разности эффективных зарядов IFe^{2+} в позициях $M1$ и $M2$, определяемая из разности значений изомерных сдвигов, не может быть удовлетворительной. Получение более объективных оценок эффективных зарядов как будто бы обеспечивает метод анализа электронной плотности (см. табл. 5). Однако критерии достоверности получаемых значений в этом методе еще не до конца разработаны. Кроме того, эффективные заряды атома в чистом соединении и в твердом растворе не обязательно одинаковы.

Невозможность получения достаточно точных значений разности эффективных зарядов атомов в позициях не позволяет провести оценку реальных значений энергии предпочтения за счет различия химической связи. Более точные теоретические оценки энергий предпочтения (соответственно и энергий упорядочения) могут быть получены после проведения большой работы по изучению характера химической связи в этих минералах с привлечением различных методов физики твердого тела и аппарата современной энергетической кристаллохимии.

Сейчас допустим лишь анализ тех изменений в существующих оценках энергий упорядочения, которые могут быть результатом перехода к более реальной модели химической связи в оливинах и пироксенах. Так, если предположить в соответствии с последними экспериментальными данными, что эффективные заряды двухвалентных катионов ближе к единице, чем к формальному ионному заряду 2, то все величины энергий ионов в подрешетках, приведенные в табл. 8, должны быть уменьшены в 4 раза. Очевидно, изменения того же направления и порядка величины должны быть сделаны и для энергии упорядочения. Таким образом, можно ожидать, что для Mg-Fe оливинов $\Delta G^0(R)$ будет составлять около $-1,5$ ккал/моль, а для Mg-Fe ортопироксенов $-2 \div 3$ ккал/моль. Эти значения существенно ближе к экспериментальным, что свидетельствует о правильности в целом хода подобных рассуждений.

Кристаллохимические свойства твердых растворов со структурой оливина и ортопироксена

Рассмотрим изменение некоторых кристаллохимических свойств твердых растворов оливинов и ортопироксенов, образованных на основе магниевого компонента (роль атома B выполняет Mg). В табл. 10 собраны данные о межатомных расстояниях и дисторсии позиций $M1$ и $M2$, а также данные о заселенности этих позиций катионами двух сортов — A и B .

Межатомные расстояния. Зависимость межатомных расстояний $\langle M1-O \rangle$ и $\langle M2-O \rangle$ от состава позиций $M1$ и $M2$ для некоторых оливинов и ортопироксенов представлены по данным табл. 10, на рис. 13. Для Fe-Mg ,

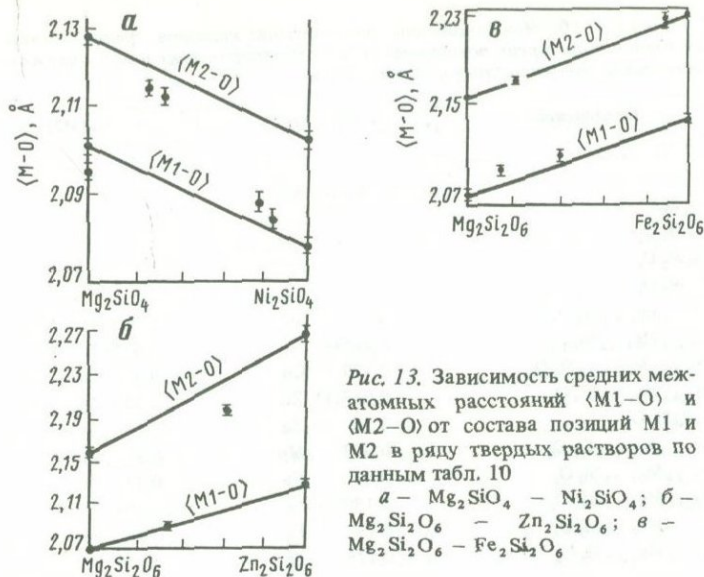


Рис. 13. Зависимость средних меж-
атомных расстояний $\langle M1-O \rangle$ и
 $\langle M2-O \rangle$ от состава позиций M1 и
M2 в ряду твердых растворов по
данным табл. 10

а — Mg_2SiO_4 — Ni_2SiO_4 ; б —
 $Mg_2Si_2O_6$ — $Zn_2Si_2O_6$; в —
 $Mg_2Si_2O_6$ — $Fe_2Si_2O_6$

Mn—Mg и Co—Mg оливинов величины $\langle M1-O \rangle$ и $\langle M2-O \rangle$ линейно зависят от содержания А. Для Ni—Mg оливинов, а также Fe—Mg, Zn—Mg ортопироксенов эти зависимости отклоняются от линейной (см. рис. 13). Отмеченные отклонения выходят за пределы ошибок измерения и могут рассматриваться как положительные и отрицательные отклонения от правила Вегарда для межатомных расстояний позиций M1 и M2.

Дисторсия. Неполнота данных для большинства из рассматриваемых систем не позволяет получить отчетливую картину зависимости σ_θ^2 (M1) и σ_θ^2 (M2) от состава позиций, однако можно сделать некоторые заключения.

Из рис. 14 видно, что дисторсия позиций M1 и M2 в рядах твердых растворов Fe—Mg, Ni—Mg, Co—Mg и Mn—Mg оливинов, а также Fe—Mg и Zn—Mg ортопироксенов отклоняется от правила аддитивности.

При вхождении катиона А в данную позицию σ_θ^2 имеет отрицательное отклонение от аддитивности (уменьшение дисторсии) в области концентраций катиона А $\leq 50\%$ (σ_θ^2 (M2) для Co—Mg, Ni—Mg оливинов; σ_θ^2 (M1) — для Fe—Mg, Mn—Mg оливинов, σ_θ^2 (M1) — для Fe—Mg ортопироксенов).

При вхождении Mg в данную позицию в количестве $\leq 50\%$ дисторсия позиции в одних случаях имеет отрицательное отклонение от аддитивности (σ_θ^2 (M2) в Mn—Mg оливинах и Zn—Mg ортопироксенах; σ_θ^2 (M1) в Ni—Mg оливинах), а в других — положительное (увеличение дисторсии) (σ_θ^2 (M1) в Co—Mg оливинах и σ_θ^2 (M2) в Fe—Mg ортопироксенах).

Отмеченные отклонения σ_θ^2 от аддитивности характеризуют те области составов, которые отвечают внедрению в данную подрешетку низких концентраций менее предпочтительного для нее катиона согласно данным о заселенности позиций (см. табл. 10). Некоторым исключением из этого правила является ряд Fe—Mg оливинов.

Т а б л и ц а 10. Межпозиционное распределение катионов, средние межатомные расстояния и дисторсия позиций M1 и M2 в ортопироксенах и оливинах в твердых растворах на основе магниевого компонента

Соединение	$X_A(M1)$	$X_A(M2)$
Ортопироксен		
$Mg_2 Si_2 O_6$		
$Fe_2 Si_2 O_6$		
$Zn_2 Si_2 O_6$		
$Co_2 Si_2 O_6$		
$Ni_{0,38} Mg_{1,62} Si_2 O_6$	0,211(2) Ni	0,169 Ni
$Co_{0,74} Mg_{1,26} Si_2 O_6$	0,265(4) Co	0,475 Co
$Co_{0,448} Mg_{1,552} Si_2 O_6$	0,129 Co	0,319 Co
$Zn_{0,45} Mg_{1,55} Si_2 O_6$	0,067(1) Zn	0,383 Zn
$ZnMgSi_2 O_6$	0,36 Zn	0,64 Zn
$Mn_{0,15} Mg_{1,85} Si_2 O_6$	0,023 Mn	0,127 Mn
$Fe_{0,24} Mg_{1,76} Si_2 O_6$	0,02 Fe	0,122 Fe
$Fe_{0,79} Mg_{1,21} Si_2 O_6$	0,190(1) Fe	0,604 Fe
$Fe_{1,07} Mg_{0,93} Si_2 O_6$	0,15 Fe	0,90 Fe
$Fe_{1,33} Mg_{0,67} Si_2 O_6$	0,425 Fe	0,906 Fe
Оливин		
$Mg_2 SiO_4$		
$Mg_2 SiO_4$		
$Fe_2 SiO_4$		
$Ni_2 SiO_4$		
$Co_2 SiO_4$		
$Mn_2 SiO_4$		
$Co_{1,10} Mg_{0,90} SiO_4$	0,730(6) Co	0,370 Co
$Zn_{0,44} Mg_{1,56} SiO_4$	0,273(3) Zn	0,162 Zn
$Ni_{1,66} Mg_{0,34} SiO_4$	1,00 Ni	0,66 Ni
$Ni_{1,03} Mg_{0,97} SiO_4$	0,767(2) Ni	0,263 Ni
$Ni_{1,16} Mg_{0,84} SiO_4$	0,830(3) Ni	0,330 Ni
$Mn_{1,82} Mg_{0,18} SiO_4$	0,830 Mn	1,0 Mn
$Mn_{0,94} Mg_{1,06} SiO_4$	0,276(4) Mn	0,661 Mn
$Mn_{0,98} Mg_{1,02} SiO_4$	0,080 Mn	0,890 Mn
$Mn_{0,15} Mg_{1,85} SiO_4^*$	0,078 Fe	0,071(2) Fe
$Fe_{0,17} Mg_{1,83} SiO_4$	0,083 Fe	0,089 Fe
$Fe_{0,19} Mg_{1,81} SiO_4^*$	0,089(2) Fe	0,096(2) Fe
$Fe_{0,20} Mg_{1,80} SiO_4^*$	0,096(2) Fe	0,103(2) Fe
$Fe_{0,22} Mg_{1,78} SiO_4$	0,1124(7) Fe	0,1036 Fe
$Fe_{0,24} Mg_{1,76} SiO_4$	0,122 Fe	0,114 Fe
$Fe_{0,27} Mg_{1,73} SiO_4$	0,1394(5) Fe	0,1336 Fe
$Fe_{0,29} Mg_{1,71} SiO_4$	0,149(2) Fe	0,137(2) Fe
$Fe_{0,33} Mg_{1,67} SiO_4$	0,186(2) Fe	0,164(2) Fe
$Fe_{0,53} Mg_{1,47} SiO_4$	0,271(5) Fe	0,258(5) Fe
$Fe_{0,58} Mg_{1,42} SiO_4$	0,292(3) Fe	0,288(3) Fe
$Fe_{0,61} Mg_{1,39} SiO_4$	0,325(3) Fe	0,285(3) Fe
$Fe_{1,01} Mg_{0,99} SiO_4$	0,523(4) Fe	0,490(4) Fe
$Fe_{1,25} Mg_{0,75} SiO_4$	0,639(7) Fe	0,611(2) Fe

* Состав приведен в пересчете на сумму катионов (A + Mg) = 2 без учета примесных атомов.

K_D	$\langle M1-0 \rangle, \text{\AA}$	$\langle M2-0 \rangle, \text{\AA}$	$\sigma_B^2 (M1)$	$\sigma_B^2 (M2)$	Литературный источник
Ортопироксен					
	2,070	2,158	29,2	211,8	[194]
	2,135	2,228	27,98	182,33	[268]
	2,128	2,265	48,1	230,43	[195]
	2,103	2,182	26,88	160,82	[245]
1,314					[134]
0,398					[134]
0,316	2,080(3)	2,158(3)	27,14	166,03	[144]
0,115					[134]
0,316	2,091	2,195	33,22	163,91	[195]
0,162	2,079	2,169	32,77	177,04	[144]
0,072	2,08	2,17	25,03	168,40	[55]
0,153					[134]
0,0196	2,092	2,220	21,90	185,98	[131]
0,049'	2,104	2,222	26,22	187,46	[264]
Оливин					
	2,095	2,133	98	91	[264]
	2,101	2,126	98	90	[146]
	2,157	2,179	135	129	[262]
	2,078	2,100	90	74	[167]
	2,119	2,140	103	93	[244]
	2,205	2,227	—	—	[126]
4,20	2,114	2,135	106	81	[134]
1,94	—	—	—	—	[134]
	2,086(2)	2,114(2)	88	80	[78]
9,2(2)	2,008	2,114	89	81	[229]
9,9(4)	2,084	2,112	89	79	[78]
	2,185	2,227	127	124	[124]
0,196	—	—	—	—	[134]
0,011	2,116	2,185	100	115	[124]
1,12(5)	2,139				[56]
0,92(4)	2,107	2,141	103	97	[302]
0,92(4)	2,108	2,141			[56]
0,93(4)	2,107	2,133			[56]
1,09(1)	2,105(1)	2,133(2)	98	94	[292]
1,09(5)	2,111	2,142	104	101	[302]
1,06(1)	2,107(2)	2,139(2)	99	95	[292]
1,10(4)	2,100(3)	2,138(3)	102	98	[263]
1,15(3)	2,110(1)	2,143(1)	100	97	[81]
1,06(5)	2,112	2,144	103	102	[119]
1,02(4)	2,115(1)	2,144(2)	105	100	[81]
1,19(3)	2,118(1)	2,148(2)	105	101	[81]
1,13(4)	2,134	2,158	116	110	[119]
1,13(2)	2,135	2,167	119	113	[264]

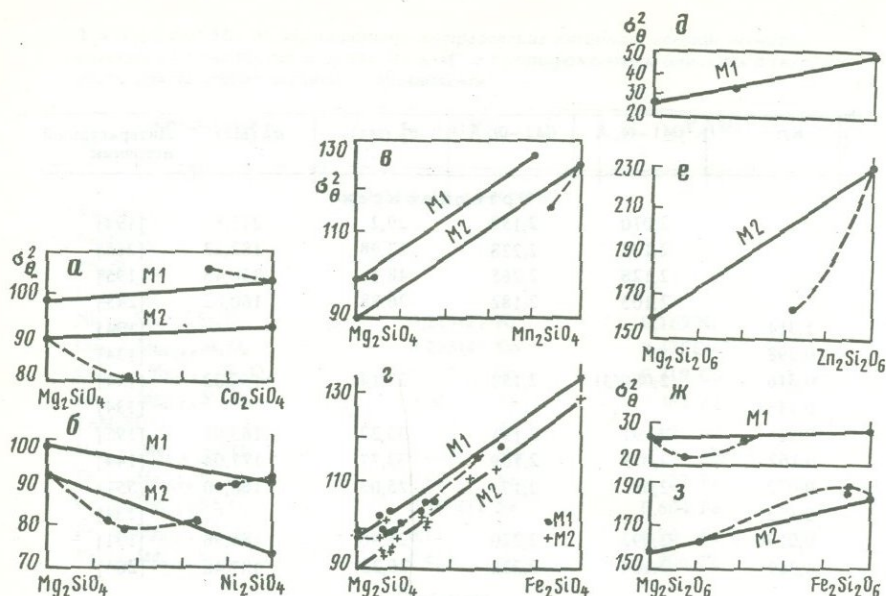


Рис. 14. Зависимость величины дисторсии полиэдров σ_{θ}^2 (M1) и σ_{θ}^2 (M2) от состава позиций M1 и M2 в рядах твердых растворов оливинов и ортопироксенов по данным табл. 10

а — Mg_2SiO_4 — Co_2SiO_4 ; б — Mg_2SiO_4 — Ni_2SiO_4 ; в — Mg_2SiO_4 — Mn_2SiO_4 ; г — Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 ; д, е — $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — $\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_6$; ж, з — $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$

Положительные отклонения σ_{θ}^2 от аддитивности в Co—Mg оливинах и Fe—Mg ортопироксенах не должны рассматриваться как исключения из этого правила, а могут объясняться тем, что дополнительное искажение октаэдрической (кубической) симметрии кислородного окружения (за счет стабилизации кристаллическим полем) дает свой вклад $\Delta E(\sigma)$ в энергию предпочтения при вхождении в структуру атомов переходных металлов (Co в позицию M1 оливина и Fe в позицию M2 ортопироксена).

Уменьшение степени искажения октаэдрического окружения катионов в данной подрешетке со смешанным составом, наблюдаемое в случае упорядоченного межпозиционного распределения катионов, указывает на то, что упорядоченность является энергетически выгодным состоянием для кристаллической структуры. Благодаря уменьшению дисторсии полиэдра понижается величина энергии данной подрешетки, так как уменьшается вклад энергии упругих напряжений, связанных с искажением симметрии окружения катиона. Отклонения σ_{θ}^2 (M1) и σ_{θ}^2 (M2) от аддитивности в рядах твердых растворов свидетельствует о том, что дисторсия полиэдров определяется не только свойствами входящих в них катионов, но существенно зависит от характера и однородности катионного окружения. При смешанном составе позиций однородность во второй (катионной) координационной сфере нарушается и величина дисторсии подрешеток может не определяться аддитивной суммой дисторсии подрешеток чистых компонентов. Помимо обычных кристаллохимических факторов, дисторсия полиэдров в структуре твердого раствора определяется составом подрешетки (дальним поряд-

ком) и составом ближайшего катионного окружения (ближний порядок). Следует напомнить, что в оливинах и ортопироксенах во втором координационном окружении вокруг M1 участвуют как катионы в позициях M1, так и катионы в позициях M2, тогда как для M2 вторая координационная сфера образована только катионами в позициях M1 (см. рис. 10).

Заселенность позиций

Данные по заселенности позиций M1 и M2 катионами A и B ($B = \text{Mg}$) для твердых растворов оливинов и ортопироксенов приведены в табл. 10. Наиболее полно в этом отношении изучены системы Fe—Mg оливинов и Fe—Mg ортопироксенов из-за их широкого распространения в природе и петрологической значимости. Распределение атомов A и B по позициям M1 и M2 структуры можно представить, как известно [33], в виде ионнообменной реакции (19), константа равновесия которой

$$K_p = \frac{A(M2) B(M1)}{A(M1) B(M2)} \frac{\gamma_A(M2) \gamma_B(M1)}{\gamma_A(M1) \gamma_B(M2)} = \exp [-(\Delta G^0/RT)_p], \quad (24)$$

где $\gamma_A(M_i)$ и $\gamma_B(M_i)$ — активность данного катиона в данной позиции. Для идеальных твердых растворов активности компонентов равны 1, и выражение (24) преобразуется:

$$K_p = \frac{A(M2) B(M1)}{A(M1) B(M2)} = \exp \left[-\left(\frac{\Delta G^0}{RT} \right)_p \right]. \quad (24a)$$

Поскольку коэффициент распределения $K_D = \frac{A(M2) B(M1)}{A(M1) B(M2)}$ определяется экспериментально из данных по заселенности позиций, то в случае идеальных твердых растворов

$$K_D = \exp \left[-\left(\frac{\Delta G^0}{RT} \right)_p \right] \quad (25)$$

или

$$RT \ln K_D = -\Delta G^0. \quad (25a)$$

Кристаллохимический смысл ΔG^0 обсуждался ранее [47]. Выражение (25a) дает возможность связать через величину коэффициента распределения кристаллохимические и термодинамические факторы упорядочения. Подобный анализ возможен только для систем с незначительными отклонениями от идеальности (с небольшими вариациями K_D в зависимости от состава при фиксированных значениях T). Твердые растворы обнаруживают некоторые отклонения от идеальности в рядах Fe—Mg ортопироксенов [33] и Mn—Mg оливинов [46] при почти полной идеальности в ряду Fe—Mg оливинов [33].

Свободная энергия упорядочения оливиновых и пироксеновых твердых растворов

Сначала Гоус [133], а затем Райамани [229] обратили внимание на закономерное изменение величины свободной энергии упорядочения от ионного радиуса катиона A в оливиновых и пироксеновых твердых растворах, образованных на основе магниевого компонента. Наблюдаемая корреляция с использованием более полных данных представлена графически на рис. 15 в координатах $RT \ln K_D - r_k$ ($RT \ln K_D = \Delta G^0$). Температуры равновесия, если они известны, указаны в табл. 11; когда не было данных об этом параметре, значения T принимались равными 1100°C (для синтетических образцов). Чтобы исключить из рассмотрения флуктуации ΔG^0 , связанные с отклонением от идеальности, корреляции строились на основе данных о твердых растворах, составы которых близки к эквимоларным; в случаях их отсутствия использовались значения для неэквимоларных составов. Однако последние являются менее надежными для построения корреляций; к ним относятся данные по твердым растворам Mn-Mg ортопироксенов и Zn-Mg оливинов.

При анализе зависимости $\Delta G^0 = f(r_k)$ (см. рис. 15) обращают на себя внимание следующие особенности: линейный характер этой зависимости как для оливиновых, так и для ортопироксеновых структур и параллельный ход зависимостей $\Delta G^0 = f r_k$ для оливинов и ортопироксенов.

Попытаемся найти объяснение наблюдаемой корреляции с позиций энергетической кристаллохимии. Если пренебречь отклонениями от идеальности, т.е. энергией смещения в отдельных позициях, для каждого рассматриваемого твердого раствора свободная энергия упорядочения ΔG^0 может быть выражена через разность энергии предпочтения A в решетке чистого компонента на основе A и энергии предпочтения Mg ($B = \text{Mg}$) в решетке чисто магниевого компонента:

$$\Delta G_{A,B}^0 = \Delta E_A - \Delta E_B = E_A^{M1} - E_A^{M2} - E_B^{M1} + E_B^{M2}. \quad (26)$$

Соответственно разность ΔG^0 любых двух твердых растворов типа (A, Mg) (например, FeMgSiO_4 и NiMgSiO_4) даст разницу энергий предпочтения атомов сорта A (в данном случае разницу между энергией предпочтения Fe в Fe_2SiO_4 и Ni в Ni_2SiO_4):

$$\Delta G_{\text{Ni,Mg}}^0 = \Delta E_{\text{Ni}} - \Delta E_{\text{Mg}}, \quad (27)$$

$$\Delta G_{\text{Fe,Mg}}^0 = \Delta E_{\text{Fe}} - \Delta E_{\text{Mg}}, \quad (27a)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Ni,Mg}}^0 - \Delta G_{\text{Fe,Mg}}^0 &= \Delta E_{\text{Ni}} - \Delta E_{\text{Mg}} - \Delta E_{\text{Fe}} + \Delta E_{\text{Mg}} = \\ &= \Delta E_{\text{Ni}} - \Delta E_{\text{Fe}}. \end{aligned} \quad (27b)$$

В свою очередь, разница (27b) определяет величину энергии упорядочения Ni-Fe твердого раствора, т.е.

$$\Delta G_{\text{Ni,Mg}}^0 - \Delta G_{\text{Mg,Fe}}^0 = \Delta E_{\text{Ni}} - \Delta E_{\text{Fe}} = \Delta G_{\text{Ni,Fe}}^0. \quad (27b)$$

Это означает, что на основе корреляций рис. 15 можно предсказывать величины свободных энергий упорядочения для любых твердых растворов и ортопироксенов, в которых в качестве компонентов выступают катионы

Рис. 15. Свободная энергия упорядочения твердых растворов на основе магниевого компонента, представленная по отношению к величине ионного радиуса второго катиона по данным табл. 10, 11

1 — оливин; 2 — ортопироксен

Ni, Mg, Co, Fe, Zn, Mn. Действительно, имеющиеся данные по Ni-Fe [67] и Mn-Fe [212] оливином полностью подтверждают справедливость такого вывода. Согласно Аннерстену и др. [67], $\Delta G_{\text{эксп}}^0$ твердого раствора $\text{Ni}_{0,96}\text{Fe}_{1,04}\text{SiO}_4$ при 1000°C составляет 6,4 ккал/моль; вычисленное из графика рис. 15 значение $\Delta G_{\text{Ni, Fe}}^0$ (выч.) =

= $\Delta G_{\text{Ni, Mg}}^0 - \Delta G_{\text{Fe, Mg}}^0$ для Ni-Fe оливина, также составляет 6,4 ккал/моль. Данные Брауна по катионному распределению в Mn-Fe оливине [212] позволяют оценить $\Delta G_{\text{Mn, Fe}}^0$ (эксп.) (температура равновесия при нашей оценке принята 1100°C), и эта величина составляет 4,5 ккал/моль; рассчитанное из данных табл. 11 и рис. 15 значение $\Delta G_{\text{Mn, Fe}}^0$ (выч.) = 4,5 ккал/моль.

Физический смысл рассматриваемой корреляции заключается в том, что величины энергий предпочтения катионов A (Ni, Co, Zn, Fe, Mn) в структурах оливинов A_2SiO_4 и ортопироксенов $\text{A}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ линейно зависят от ионного радиуса катиона A. Иначе говоря, разность энергий предпочтения этих катионов в ряду соединений со структурой оливина или ортопироксена линейно зависит от разницы в их размере. Линейный характер этой зависимости заставляет предполагать, что разность энергий предпочтения катионов Ni, Co, Zn, Fe, Mn определяется величиной разности только размерного энергетического вклада $\Delta E(r)$ как для ряда чистых соединений со структурой оливина, так и ортопироксена. Кроме того, поскольку наклон прямых $\Delta G^0 = f(r_k)$ практически одинаков для рядов этих минералов, то для них должно быть одинаковым и изменение в зависимости от r_k величины размерного вклада в ΔG^0 . Следует подчеркнуть, что любая информация, извлеченная из графика рис. 15 в отношении энергий предпочтения, касается только величин их разностей.

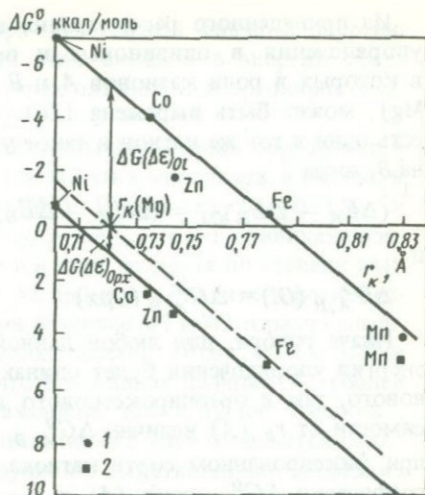


Таблица 11. Энергии упорядочения оливиновых твердых растворов на основе магниевого компонента

Состав	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta G_{\text{эксп}}^0$, ккал/моль	Состав	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta G_{\text{эксп}}^0$, ккал/моль
$\text{Ni}_{1,03}\text{Mg}_{0,97}\text{SiO}_4$	1280	-6,9 [229]	$\text{Fe}_{0,62}\text{Mg}_{1,38}\text{SiO}_4$		-0,509 [133]
$\text{Co}_{1,10}\text{Mg}_{0,90}\text{SiO}_4$	1150	-4,058 [133]	$\text{Mn}_{0,94}\text{Mg}_{1,06}\text{SiO}_4$	1000	+4,07 [133]
$\text{Zn}_{0,44}\text{Mg}_{1,56}\text{SiO}_4$		-2 [133]			

Из приведенного рассмотрения вытекает еще одно следствие. Энергия упорядочения в оливиновых и ортопироксеновых твердых растворах, в которых в роли катионов A и B выступают Co, Ni, Zn, Fe и Mn (но не Mg), может быть выражена (26). Если A в оливинах и ортопироксенах есть один и тот же катион и такое условие справедливо для второго катиона B , тогда

$$(\Delta E_A - \Delta E_B)_{Ol} = (\Delta E_A - \Delta E_B)_{Opx} \quad (28)$$

и

$$\Delta G_{A,B}^0(Ol) = \Delta G_{A,B}^0(Opx). \quad (28a)$$

Иначе говоря, для любой данной пары перечисленных выше катионов энергия упорядочения будет одинаковой в случае образования как оливинового, так и ортопироксенового твердого раствора. Изменение в зависимости от $r_k(A)$ величин $\Delta G_{A,B}^0(Ol)$ и $\Delta G_{A,B}^0(Opx)$ в этих минералах при фиксированном сорте катиона B будет одинаковым. Следовательно, графически $\Delta G_{A,B}^0 = f r_k(A)$ будет изображаться одной и той же прямой для оливиновых и ортопироксеновых твердых растворов, которая будет пересекать ось абсцисс в точке $r_k = r_k(B)$.

Рассмотрим теперь роль Mg в образовании оливиновых и ортопироксеновых твердых растворов. Участие Mg в качестве компонента A или B сразу нарушает установленное выше правило. Зависимость $\Delta G_{A,Mg}^0 = f(r_k)$ для оливинов смещается вверх, а для ортопироксенов — вниз относительно их общего положения, определяемого разностью размерных вкладов в энергию предпочтения. Понятно, что общее положение прямых задается пересечением $\Delta G_{A,Mg}^0 = f(r_k)$ с осью абсцисс в точке $r_k = r_k(Mg)$ (пунктирная линия на рис. 15). Величина этого смещения — $\Delta G(\Delta\epsilon)$ равна $\Delta G_{A,Mg}^0 = f(r_k)$ (при $r_k = r_k(Mg)$).

Оливины и ортопироксены имеют разную по величине и по знаку $\Delta G(\Delta\epsilon)$. Смещение означает, что величина энергии предпочтения Mg выпадает из линейной зависимости $\Delta E = f(r_k(A))$, т.е. разность энергий предпочтения Mg и остальных рассматриваемых катионов $\Delta E_{Mg}^{Mg} - \Delta E_A^A$, определяется не только разностью размерных вкладов $\Delta E(r)_{Mg}$ и $\Delta E(r)_A$. Дополнительно для твердых растворов на основе магниевого компонента действует фактор, который вносит добавку $\Delta G(\Delta\epsilon)$ в энергию упорядочения:

$$\Delta G(\Delta\epsilon) = \Delta E(\epsilon)_{Mg}^{Mg} - \Delta E(\epsilon)_{A'}^{A'}, \quad (29)$$

где $\Delta E(\epsilon)_{A'}^{A'}$ — энергия предпочтения гипотетического катиона с ионным радиусом $r_{A'} = r_{Mg}$, для которого $\Delta E_{A'} = f(r_k(A))$; $\Delta G(\Delta\epsilon)_{Ol} = \text{const}$, $\Delta G(\Delta\epsilon)_{Opx} = \text{const}$.

Разные знаки $\Delta G(\Delta\epsilon)_{Ol}$ и $\Delta G(\Delta\epsilon)_{Opx}$ (см. рис. 15) указывают на то, что под действием $\Delta G(\Delta\epsilon)$ Mg в оливинах стремится войти в позицию M2, а в ортопироксенах — в позицию M1. Из рассмотренных выше энергетических факторов упорядочения [47] следует, что по знаку именно таким образом действует фактор химической связи в оливинах и пироксенах, "разводя" по разным позициям более ионный Mg и более ковалентные Ni, Co, Zn, Fe, Mn. На этом основании можно предположить, что смещение

$\Delta G(\Delta\epsilon)$ характеризует вклад характера химической связи в энергию упорядочения и определяется разностью этих вкладов в энергию предпочтения для Mg и для атома A в структурах оливина или ортопироксена. Это записано выше в форме выражения (29).

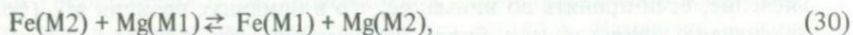
Разная величина $\Delta G(\Delta\epsilon)$ для оливинов и ортопироксенов определяется различием в свойствах самих позиций M1 и M2 этих минералов, а именно в степени их ионности: $\Delta\epsilon = \epsilon(M1) - \epsilon(M2)$. Поскольку $\Delta G(\Delta\epsilon)_{Ol} > \Delta G(\Delta\epsilon)_{Opx}$, можно заключить, что $\Delta\epsilon_{Ol} > \Delta\epsilon_{Opx}$, т.е. в оливинах позиции M1 и M2 в большей степени отличаются друг от друга по степени ионности, чем в ортопироксенах. На первый взгляд в этом видится противоречие, поскольку по размеру и дисторсии различие M1 и M2 гораздо значительнее в ортопироксенах, чем в оливинах. Однако этому можно найти объяснение, если принять во внимание, что в оливинах позиция M2 (более ковалентная) является как более искаженной, так и более "мелкой", а в ортопироксенах более ковалентная позиция M2 хотя и является более искаженной, но при этом она более "крупная". Действительно, исходя из разницы в размерах позиций следует ожидать, что M2 в ортопироксенах будет менее ковалентная, чем M1. С другой стороны, большая величина искажения позиции M2 должна придавать ей более ковалентный характер по сравнению с M1. Два этих фактора ковалентности связи в позиции (размер и дисторсия), действуя в ортопироксенах в противоположные стороны, будут уменьшать суммарный эффект, тогда как в оливинах суммарный эффект будет увеличиваться. Поэтому, хотя $\Delta R_{Opx} > \Delta R_{Ol}$ и $\Delta\sigma_{\theta}^2(Opx) > \Delta\sigma_{\theta}^2(Ol)$, но относительная ковалентность позиции M1 в оливинах и позиции M2 в ортопироксенах определится в одном случае суммой вкладов $\Delta\epsilon_{OL} \approx \Delta R_{Ol} + \Delta\sigma_{\theta}^2(Ol)$, а в другом — их разностью $\Delta\epsilon_{Opx} \approx \Delta R_{Opx} - \Delta\sigma_{\theta}^2(Ol)$.

На правильный ход подобных рассуждений указывают данные [265] по разности изомерных сдвигов Fe^{2+} в оливинах [67, 254] и ортопироксенах [24, 88], а также по величинам эффективных зарядов катионов в этих структурах [244, 245].

Итак, из эмпирических зависимостей, установленных для свободной энергии упорядочения (см. рис. 15), имеем возможность получать величины разностей как полных энергий предпочтения, так и отдельных вкладов в полные энергии предпочтения для катионов в твердых растворах со структурой оливина и ортопироксена. Эмпирические зависимости, связывающие кристаллохимические и термодинамические свойства твердых растворов, позволяют предсказать величину эффектов упорядочения в твердых растворах с неизученным характером катионного распределения. Например, графическое определение свободных энергий упорядочения для некоторых оливинов и ортопироксенов дает следующие значения: $\Delta G_{Co, Fe}^0(Ol) \approx -3,5$ ккал/моль; $\Delta G_{Zn, Fe}^0(Ol) \approx -1,5$ ккал/моль; $\Delta G_{Ni, Fe}^0(Opx) \approx -(6 \div 6,5)$ ккал/моль; $\Delta G_{Co, Fe}^0(Opx) \approx -(2,5 \div 3)$ ккал/моль; $\Delta G_{Mn, Fe}^0(Opx) \approx 5 \div 4$ ккал/моль.

Особенности поведения Fe и Mg

По аналогии с другими железомagneзиальными породообразующими минералами (пироксенами, амфиболами), в структурах которых имеются кристаллохимически неэквивалентные октаэдрические позиции и для которых хорошо изучен характер катионного распределения в зависимости как от валового состава кристалла, так и от температуры, оливины вначале рассматривались также как возможный геотермометр. Процесс упорядочения (или разупорядочения) атомов Fe и Mg по двум кристаллохимически неэквивалентным позициям M1 и M2 можно представить как ионообменную реакцию



и константа равновесия этой реакции в случае идеального смешения может быть выражена в форме коэффициента распределения

$$K_D = \frac{\text{Mg}(\text{M2})\text{Fe}(\text{M1})}{\text{Fe}(\text{M2})\text{Mg}(\text{M1})} \quad (31)$$

Согласно формуле (31) коэффициент распределения K_D может принимать значения от бесконечности (при преимущественном вхождении Fe в позиции M1; это явление названо Брауном [81] "антиупорядочением") до нуля (при преимущественном вхождении Fe в позиции M2). При статистическом распределении Fe и Mg между позициями M1 и M2 $K_D = 1$. Наличие двух кристаллохимически неэквивалентных позиций в структуре оливина, имеющих разные размеры, заставило вначале предположить упорядоченное распределение Fe и Mg по позициям M1 и M2 с преимущественным вхождением более крупного катиона Fe (эффективный радиус Fe^{2+} 0,78; Mg^{2+} — 0,72 Å) в более крупную позицию M2 [130]. В этом случае ожидаемая величина $K_D < 1$. Кроме того, по аналогии с пироксенами и амфиболами ожидалось найти существенную температурную зависимость степени упорядочения; в таком случае оливины могли оказаться перспективными геотермометрами или индикаторами скоростей субсолидусного остывания вмещающих пород. Однако начавшееся в 70-х годах изучение катионного распределения в оливинах различного генезиса и состава, проводившееся как методами мёссбауэровской спектроскопии [16, 286], так и рентгеноструктурного анализа [81, 117, 119, 205, 262, 264, 291, 292, 302], опровергли предсказания в отношении поведения Fe и Mg при распределении их по позициям M1 и M2. Результаты были неожиданными и противоречивыми. Бернс [90] на основании данных по спектрам оптического поглощения заключил, что в отличие от ожидаемого упорядочения в структуре железомagneзиальных оливинов наблюдается почти полное разупорядочение Fe и Mg по M1 и M2 с незначительным обогащением Fe в позиции M2. Экспериментальные работы последующих лет [16, 81, 117, 119, 264, 286, 291] подтвердили существование в оливинах распределения, мало отличающегося от статистического. Однако эти исследования показали некоторое преимущественное вхождение Fe в позицию M1, а не в M2 ($K_D > 1$). Этими работами также было установле-

но отсутствие существенной зависимости K_D от валового состава кристалла и температуры образования. Более того, следует отметить, что для изучения железомagneзиальных природных оливинов разная термическая история отражается, хотя и в слабой степени, в противоположной тенденции — оливины, кристаллизующиеся при высоких температурах в условиях быстрого остывания (эффузивы), характеризующиеся несколько более предпочтительным вхождением Fe в позиции M1 (большей величиной K_D по сравнению с оливинами из метаморфических пород (табл. 12). Этот эффект трудно объяснить, поскольку известно, что высокие температуры кристаллизации и быстрое остывание должны фиксировать разупорядоченное распределение катионов.

Проведенный анализ кристаллохимических факторов [45, 47], ответственных за упорядочение в структуре железомagneзиальных оливинов (см. также [265]) позволяет понять возможные причины наблюдаемого распределения Fe и Mg.

1. Позиция M2 в структуре оливина имеет больший размер, чем позиция M1, а катион Fe^{2+} — больший ионный радиус, чем Mg^{2+} . Таким образом, размерный фактор должен действовать в направлении предпочтительного вхождения Fe в позицию M2.

2. С другой стороны, позиция M1 является более ковалентной, что проявляется в меньшей величине электростатического потенциала позиции M1 по сравнению с M2. Фактор химической связи должен способствовать тому, что более ковалентный по сравнению с Mg катион Fe будет стремиться к вхождению в позицию M1, а не M2.

3. Поскольку M1-октаэдр меньше по размеру и имеет большую дисторсию, чем M2, фактор стабилизации кристаллическим полем должен способствовать вхождению Fe в позицию M1 [289].

Таким образом, следует [45], что факторы химической связи и стабилизации кристаллическим полем действуют в направлении вхождения Fe в позицию M1, тогда как размерный фактор действует в противоположном направлении, способствуя вхождению Fe в позицию M2. Конкурирующее действие трех факторов приводит к тому, что они практически нейтрализуют друг друга и результирующее распределение Fe по позициям M1 и M2 мало отличается от статистического. Эта картина в корне отличается от того, что наблюдаем в Fe—Mg ортопироксенах, в которых распределение Fe и Mg по позициям M1 и M2 осуществляется с заметным эффектом упорядочения. Причина столь разного поведения Fe и Mg в оливинах и ортопироксенах становится ясной из рассмотрения различий в свойствах позиций M1 и M2 в этих минералах (см. табл. 5). Эти различия сводятся к тому, что в оливинах позиция M1 является меньшей по размеру и более ковалентной, а в ортопироксенах она — меньшей по размеру, но более ионной. Вследствие этого в ортопироксенах размерный фактор и фактор химической связи в отличие от оливинов действует в одном направлении, способствуя вхождению Fe в позицию M2; в том же направлении действует и фактор стабилизации кристаллическим полем [89].

Таким образом, оливины в отличие от пироксенов и амфиболов оказались неожиданно малочувствительными индикаторами температур образования и скоростей субсолидусного остывания. Однако в ряде работ [205, 291, 292, 302] были получены данные о некотором предпочтительном

Таблица 12. Межпозиционное распределение Fe и Mg в природных оливинах

Номер образца	Fa, %	M1		M2		K_D	R_{hkl}	Генезис	Литературный источник
		Mg	Fe	Mg	Fe				
103-481	1,5	0,988	0,012 (3)	0,982	0,018 (4)	0,66 (30)	3,2	Метаморфические породы	[291]
Sci-59	10,65	0,8948	0,1052(6)	0,8918	0,1082(6)	0,969(10)	2,6	То же	[291]
OG2B	29	0,708(3)	0,292(3)	0,712(3)	0,288(3)	1,02(3)	2,9	„	[81]
Hort	62,5	0,361	0,639(2)	0,389	0,611	1,13(1)	3,1	Скарновая зона	[265]
FE-10	10,8	0,8876	0,1124(7)	0,8964	0,1036	1,09(2)	2,2	Эффузивные породы	[292, 205]
FE-12	13,65	0,8606	0,1394(5)	0,8670	0,1336	1,06(1)	22	То же	[292, 205]
B1	17	0,807(4)	0,192(4)	0,846(4)	0,147(4)	1,37 (15)	3,8	Корка закалывания	[119]
12018	17,5	0,814(2)	0,186(2)	0,826(2)	0,164(2)	1,15(3)	2,3	Лунный базальт	[81]
10020	26,45	0,729(5)	0,271(5)	0,734(5)	0,258(5)	1,06(4)	5,9	Лунное габбро	[117]
12052	30	0,675(3)	0,325(3)	0,705(3)	0,285(3)	1,19(3)	25	Лунный базальт	[81]
12070	32,3	0,6656	0,3344(6)	0,6784	0,3116(4)	1,096(4)	2,9	То же	[291]
10085	35,8	0,6258	0,3742(7)	0,6482	0,3418(7)	1,134(5)	3,2	„	[291]
C15-64	50,15	0,477(4)	0,523(4)	0,503(4)	0,490(4)	1,13(2)	2,6	Вулканические породы	[117]
76536	14,3	0,851(2)	0,149(2)	0,862(2)	0,137(2)	1,10(3)	4,2	Лунный троктолит	[263]
74371	17,2	0,834	0,166(2)	0,822	0,178(2)	0,92(2)	28	Метеорит Yamato-74371	[302]
74354	23,6	0,756	0,244(3)	0,772	0,228(4)	1,09(1)	4,1	Метеорит Yamato-74354	[302]
M-1	7,3	0,9216	0,0784(15)	0,0292	0,0708(19)	1,12(5)	2,1	Меймечит	[56]
ГБ-1	10,4	0,9036	0,0964 (15)	0,8967	0,1033 (18)	0,93 (3)	1,7	Петматонидная жила	[56]
Ol-Rs	9,7	0,9112	0,0888 (18)	0,9039	0,0961 (22)	0,92(4)	2,3	Гидротермальная порода	[56]
2	33	0,676	0,324 (3)	0,664	0,336	0,95 (3)	4,7	Метагаббро	[65]

вхождении Fe в позицию M2 ($K_D < 1$). Это позволило предположить, что оливины, кристаллизующиеся при низких температурах (500–700 °С, метаморфические, постмагматические процессы) должны характеризоваться преимущественным вхождением Fe в позиции M2. Подтверждением такой гипотезы могут служить данные Смита и Хазена [264] о распределении Fe и Mg в структуре гортонолита при разных температурах отжига. Эти исследования показали, что с повышением температуры увеличивается доля Fe в позиции M1. На основании этого сделан вывод о том, что кристаллизующиеся при высоких температурах оливины (магматического происхождения) должны иметь большее содержание Fe в позиции M1, чем оливины низкотемпературного генезиса. Данные, представленные в табл. 12, будто бы подтверждают такую тенденцию: оливины из метаморфических пород характеризуются несколько меньшей величиной K_D по сравнению с оливинами из высокотемпературных и быстро остывавших эффузивов как лунного, так и земного происхождения. Однако причины этого явления на самом деле сложнее.

Нестехиометрия

Прежде чем перейти к рассмотрению возможных петрологических факторов, влияющих на характер внутрикристаллического Fe–Mg-распределения в оливинах, проанализируем роль образования дефектов и нестехиометрии в изменении отношения Fe(M1)/Fe(M2) оливинов. До сих пор при анализе факторов катионного упорядочения в оливинах и ортопироксенах не принималась во внимание роль упорядочения дефектов (вакансий) решетки. Однако если в ортопироксенах эффект упорядочения Fe и Mg несоизмеримо велик по сравнению с концентрациями дефектов решетки, то в оливинах максимальное отклонение от статистического распределения Fe между позициями M1 и M2 не превышает $\pm 0,2$ ат.%, что может быть соизмеримо по величине с концентрацией нестехиометричных дефектов решетки. Согласно данным Накамуры и Шмальвирида [199], концентрация нестехиометричных катионных вакансий в фаялите (на 1 моль Fe_2SiO_4) при 1130 °С меняется в пределах 10^{-2} – 10^{-5} .

Нестехиометрия железосодержащего оливина, как и любого минерала, в состав которого входят атомы металлов с переменной валентностью, обусловлена процессами гомогенного окисления $\rightleftharpoons$ восстановления Fe^{2+} , происходящими при изменении P_{O_2} и T в поле стабильности оливина. Эта область при высоких значениях P_{O_2} (окисление) ограничена на P_{O_2} – T -диаграмме (рис. 16) линией реакции



что отвечает условиям буфера *QFM* (кварц–фаялит–магнетит). При низких P_{O_2} (восстановление) границей области стабильности оливина является реакция разложения с восстановлением Fe^{2+} :



соответствующая буферу *QFI* (кварц–фаялит–металлическое железо). Границы области стабильности оливина на P_{O_2} – T -диаграмме смещаются при изменении валового содержания железа в оливине (см. рис. 16) и для

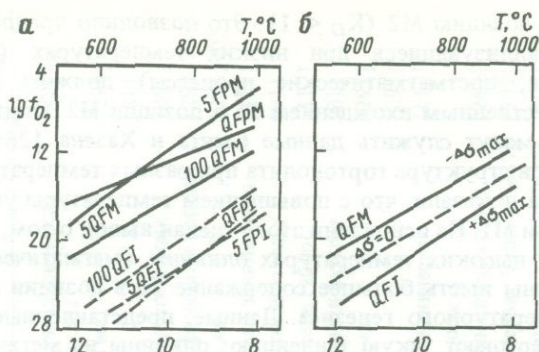


Рис. 16. Область стабильности оливина в координатах T - f_{O_2}

a — границы области стабильности при гомогенном окислении (*QFM*) и гомогенном восстановлении (*QFI*) оливинов состава Fa_{100} и Fa_2 (по [201]) (*QFM* — реакция окисления фаялит → кварц + магнетит; *QFI* — реакция восстановления фаялит → кварц + железо; *FPM* — реакция окисления фаялит → пироксен + магнетит; *FPI* — реакция восстановления фаялит → пироксен + железо; *QFPM* — реакция кварц + фаялит → пироксен + магнетит; *QFPI* — реакция кварц + фаялит → пироксен + + железо); *б* — диаграмма, схематически трактуемая для оливина состава Fa_{100} процессы гомогенного окисления и восстановления с позиций отклонения от стехиометрии ($\Delta\sigma = 0$ — стехиометричный оливин; $-\Delta\sigma_{max}$ — предельное отклонение от стехиометрии в результате окисления; $+\Delta\sigma_{max}$ — предельное отклонение от стехиометрии в результате восстановления)

каждого конкретного состава могут быть определены интерполяцией данных рис. 16. Стехиометричный оливин содержит железо только в форме Fe^{2+} , и отношение $Fe:O$ в этом случае отвечает стехиометричному. Гомогенное окисление приводит к образованию Fe^{3+} и уменьшению отношения $Fe:O$ относительно стехиометричного. Предельная концентрация Fe^{3+} в решетке оливина при гомогенном окислении достигается в условиях буфера *QFM*. В противоположность этому гомогенное восстановление приводит к образованию Fe^0 и к увеличению в оливине отношения $Fe:O$ относительно стехиометричного. Предельно восстановленный оливин образуется при условиях буфера *QFI*. Отклонение от стехиометрии $\Delta\sigma$ в результате окисления или восстановления Fe^{2+} можно охарактеризовать как разность наблюдаемой и стехиометричной величины $Fe:O$; процесс окисления приводит к отрицательным значениям $\Delta\sigma$, процесс восстановления — к положительным. Границы устойчивости оливина на P_{O_2} - T -диаграмме можно охарактеризовать степенью отклонения от стехиометрии $\Delta\sigma$; условная линия стехиометричного оливина ($\Delta\sigma = 0$) будет находиться между линиями $+\Delta\sigma_{max}$ (буфер *QFI*) и $-\Delta\sigma_{max}$ (буфер *QFM*) (см. рис. 16).

Чтобы разобраться, может ли влиять отклонение от стехиометрии в оливине на величину отношения $Fe(M1)/Fe(M2)$, необходимо иметь представление о типах дефектов и о механизмах реакций гомогенного окисления и восстановления в оливине.

Как любое кристаллическое вещество, оливин, в том числе и стехиометричный по составу, всегда имеет определенную концентрацию равновесных дефектов решетки, к которым относятся вакансии и интерстициальные ионы. Их можно рассматривать как собственные дефекты минерала

(тепловые или стехиометричные), поскольку они не меняют стехиометрию соединения, и равновесная концентрация их является функцией температуры. Если ион под действием тепловых колебаний покидает свою позицию в решетке кристалла, на его месте образуется вакансия с эффективным зарядом, равным по величине и противоположным по знаку заряду иона-хозяина. Для сохранения электростатической нейтральности кристалла необходима компенсация образовавшегося заряда в вакансии, которая может быть осуществлена либо одновременным образованием в кристалле вакансии с зарядом другого знака, либо вхождением данного иона, образовавшего вакансию, в интерстицию решетки. Дефекты с компенсацией заряда первого типа называются дефектами Шотки; дефекты второго типа — дефектами Френкеля. Реакцию образования дефектов типа Шотки или Френкеля в оливине в общем виде можно представить следующим образом:

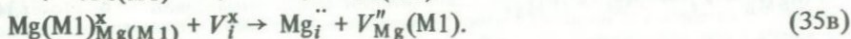
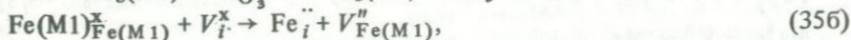
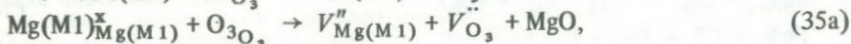
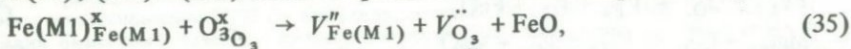


где $\text{Me}_{\text{Me}}^{\text{x}}$ — катион Me, занимающий свою позицию Me в решетке (в данном случае Me — Mg, Fe, O); V_{Me}'' — вакансия, образующаяся на месте иона Me в позиции Me, имеющая заряд 2—; $V_{\text{Me}}^{\cdot\cdot}$ — вакансия на месте иона Me в позиции Me, имеющая заряд 2+; $\text{Me}_i^{\cdot\cdot}$ — ион Me^{2+} в интерстиции i ; V_i^{x} — незанятая интерстиция i . Уравнения (34), (34а) относятся к реакции образования ионами Fe и Mg в оливине дефектов типа Шотки; уравнения (34б), (34в) описывают реакцию образования дефектов типа Френкеля. Образование дефектов типа Шотки сопровождается выходом из решетки катионов $\text{Fe}^{2+}(\text{Mg}^{2+})$ и O^{2-} , которые стекаются к поверхности кристалла с образованием $\text{FeO}(\text{MgO})$. При образовании дефектов типа Френкеля в роли интерстиций выступают октаэдрические позиции M3 и M4, которые в бездефектном кристалле не заняты катионами. При образовании дефектов как типа Шотки, так и Френкеля стехиометричность отношения Fe:O не нарушается.

Уравнения реакций (34), (34а)—(34в) даны без учета кристаллохимической неэквивалентности позиций, занимаемых атомами металла и кислорода. Между тем неэквивалентность катионных и анионных позиций должна означать, что как в катионной, так и в анионной подрешетке вакансии будут образовываться предпочтительно в позициях какого-то одного сорта. Расчет энергии образования дефектов Ω в различных позициях структуры форстерита с учетом энергий Маделунга, электростатического отталкивания и поляризации сделан Ласагой [169]. Далее приведены результаты этого расчета, которые согласуются с данными [192] и свидетельствуют о том, что катионные вакансии должны образовываться преимущественно (или исключительно) в позициях M1, а кислородные — в позициях O3:

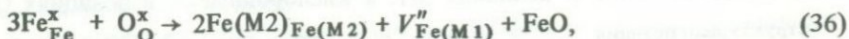
Структурная позиция	Ω , эВ		
Mg (M1)	7,7074	O1	2,8234
Mg (M2)	12,8088	O2	2,9098
		O3	1,1838

Таким образом, неэквивалентность позиций M1 и M2 должна приводить к тому, что образование катионных вакансий в оливине осуществляется с большим эффектом упорядочения преимущественно на месте катионов Fe(M1) или Mg(M1). Теоретические расчеты подтверждаются экспериментальными данными, выявляющими анизотропию диффузии металлов в оливине, согласно которым преимущественная диффузия наблюдается вдоль кристаллографического направления c [86]. В структуре оливина вдоль данного направления расположены несмешанные ряды октаэдров M1 и M2 (см. рис. 10). Поскольку скорость диффузии максимальна именно в направлении c , это означает, что в диффузии участвуют катионы одного типа (M1 или M2), т.е. не происходит обмена вакансиями $V_{M1}'' \rightleftharpoons V_{M2}''$, а это может выполняться только в случае преимущественной (или полной) концентрации вакансий в одной из подрешеток структуры. Поэтому, опираясь на теоретические и экспериментальные данные, уравнения (34), (34а) — (34в) можно переписать в более конкретном виде:



Возникает вопрос, не может ли упорядоченное распределение вакансий в оливине привести к кажущемуся эффекту упорядочения в межпозиционном распределении Fe и Mg. Такой эффект может возникнуть, если M1-вакансии образуются преимущественно на месте атомов одного из сортов (Fe или Mg) и соответственно в M1 концентрация атомов данного сорта уменьшается, тогда как концентрация атомов другого сорта в позиции остается прежней. Иначе говоря, это означает возможное уменьшение отношения $\text{Fe}(\text{M1})/\text{Fe}(\text{M2})$ при $\text{Mg}(\text{M1})/\text{Mg}(\text{M2}) = \text{const}$ или уменьшение $\text{Mg}(\text{M1})/\text{Mg}(\text{M2})$ при $\text{Fe}(\text{M1})/\text{Fe}(\text{M2}) = \text{const}$, что вызовет кажущееся изменение K_D , поскольку при его вычислении принимается $(\text{Fe} + \text{Mg})_{\text{M1}} = 100\%$. Видимо, нельзя утверждать, что образование $V_{\text{Fe}(\text{M1})}''$ и $V_{\text{Mg}(\text{M1})}''$ происходит статистически. Однако данные по определению коэффициентов диффузии Fe (примесь) в Mg_2SiO_4 и Mg (примесь) в Fe_2SiO_4 , полученные в одних и тех же условиях P_{O_2} и T [212] свидетельствуют, что величины как D_0 , так и G_A в случае Mg и Fe практически одинаковы. Это может указывать на отсутствие предпочтения в образовании вакансий на месте Mg(M1) или Fe(M1) и позволяет считать, что собственные дефекты в оливине не влияют на отношение концентраций $\text{Fe}(\text{M1})/\text{Mg}(\text{M1})$, а следовательно, и на кажущийся коэффициент межпозиционного распределения Fe и Mg.

Рассмотрим поведение вакансий при образовании нестехиометричных дефектов в оливине, которые сопутствуют процессам гомогенного окисления и восстановления. Изменение стехиометрии в результате окисления Fe^{2+} происходит согласно реакции

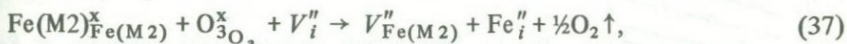


где $\text{Fe}(\text{M2})_{\text{Fe}(\text{M2})} = \text{Fe}^{3+}$, находящийся в позиции M2. Эта реакция записана на основании того, что вакансии на месте двухвалентного катиона образу-

ются преимущественно в позиции M1. Fe^{3+} в структуре оливина, как установлено методами ЭПР [127] и рентгеноструктурного анализа [163], занимает позиции M2 и Si, но полностью отсутствует в M1.

Исходя из (36) следует, что окисление Fe^{2+} происходит в позициях M2, но компенсация заряда осуществляется путем образования вакансий на месте Fe(M1). Следовательно, нарушение стехиометрии (уменьшение концентрации железа в оливине за счет выхода Fe^{2+} из решетки и соединения его с кислородом воздуха при неизменной концентрации кислорода в анионной подрешетке структуры) проявляется в уменьшении концентрации Fe(M1) и должно привести к кажущемуся уменьшению K_D .

Реакция гомогенного восстановления оливина может быть записана следующим образом:



где Fe_i'' — металлическое железо в интерстиции структуры. При написании реакции в этом виде приняты во внимание следующие соображения. Если окисление Fe^{2+} происходит преимущественно в позициях M2, то и восстановление Fe^{2+} также должно легче происходить в этих позициях. Анионные вакансии образуются на месте O_3 , при этом в первой координационной сфере M1 содержатся два атома O_3 , тогда как вокруг M2 находятся четыре атома O_3 . В качественном рассмотрении можно принять, что вероятность восстановления Fe^{2+} (за счет потери O_3) и образования вакансии на его месте (на месте восстановленного железа Fe^0) больше при нахождении железа в позиции M2. К сожалению, в данной интерпретации можно руководствоваться только качественными рассуждениями о том, что энергия образования дефекта на месте Fe^0 будет иной, чем на месте Fe^{2+} ; что при образовании вакансии на месте Fe^0 Ω будет меньше, если в окружении Fe^0 есть вакансия O_3 ; вероятность образования в ближайшей координационной сфере вакансии O_3 больше для позиции M2, чем для M1, и т.д. Не существует расчетных или экспериментальных данных, подтверждающих или опровергающих правильность подобного представления о механизме гомогенного восстановления оливина. Многочисленные экспериментальные данные по электропроводности, диффузии, термогравиметрии в оливинах в зависимости от T , P_{O_2} и x_{Fe} относятся к области реакции гомогенного окисления. Фактически природные оливины (за исключением лунных или метеоритных) образуются в условиях P_{O_2} и T , отвечающих области нестехиометрии по типу окисления (36), поэтому реакция гомогенного восстановления оливинов в геологических условиях Земли, скорее всего, не реализуется и наблюдаемая нестехиометрия природных оливинов отражает только процессы окисления.

Нестехиометрия по типу восстановления согласно реакции (37) определяется уменьшением концентрации железа в M2, что должно привести к тем большему увеличению кажущегося коэффициента межпозиционного распределения Fe и Mg, чем в более восстановленных условиях протекает реакция (чем меньше P_{O_2}).

Концентрация вакансий, образующихся по типу окисления, возрастает с увеличением P_{O_2} при $T = \text{const}$. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные по измерению коэффициентов диффузии в зависимости от P_{O_2} [86] (рис. 17). Это означает, что с увеличением фугитивности кис-

лорода при $T = \text{const}$ нестехиометрия оливина по типу окисления возрастает, что должно приводить к уменьшению кажущегося коэффициента K_D .

В принципе коэффициент внутрикристаллического распределения Fe и Mg для стехиометричного оливина неизвестен, как неизвестны и параметры P_{O_2} и T линии стехиометричного оливина на диаграмме (см. рис. 16,б). Однако рассмотрение возможных механизмов гомогенного окисления и восстановления позволяет заключить, что при фиксированной температуре изменение окислительного состояния оливина в области его устойчивости с увеличением P_{O_2} от QFI до QFM ($T = \text{const}$) будет сопровождаться уменьшением кажущейся величины K_D . Это согласуется с результатами

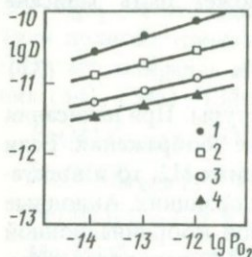


Рис. 17. Зависимость коэффициента диффузии от P_{O_2} при 1100°C в Fe-Mg-оливинах разного состава
1 - Fa_{40} ; 2 - Fa_{30} ; 3 - Fa_{20} ; 4 - Fa_{10} . Диффузия измерена вдоль кристаллографической оси c [86]

эксперимента Вилла и Новера [292] по определению величины K_D оливинов состава $Fa_{10,8}$ и $Fa_{13,65}$, отожженных при 750°C в условиях буфера QFM ($P_{O_2} = 10^{-16}$ бар) и QFI ($P_{O_2} = 10^{-24}$ бар). В исходных кристаллах величина K_D составляла 1,06–1,09, отжиг в условиях QFI привел к увеличению K_D до 1,20, а в условиях QFM — к уменьшению K_D до 0,80 (рис. 18).

Вероятно, что при заданном буфере концентрация нестехиометричных вакансий в оливине данного состава не должна изменяться, если изменения соответствуют условиям P_{O_2} и T данного буфера. В этом случае и величина K_D должна сохраняться постоянной, если мы движемся вдоль линии буфера.

В связи с этим необходимо внести ясность в достаточно противоречивую интерпретацию данных о температурной зависимости K_D . Вопрос этот много лет остается дискуссионным. Действительно, если исходить из аналогии с другими железомagneзными силикатами, содержащими неэквивалентные катионные позиции в структуре, отсутствие явно выраженной зависимости K_D от температуры в оливинах кажется необъяснимым. Опыты Смита и Хазена [264] как будто выявили некоторое изменение K_D при высоких температурах. Однако эти эксперименты проводились в условиях неконтролируемой фугитивности кислорода, а обнаруженное изменение величины K_D с температурой слишком незначительно, чтобы служить подтверждением существования температурной зависимости K_D .

Представления об обязательном существовании этой зависимости при отсутствии подтверждающих фактов как в условиях эксперимента, так и в природных условиях заставило исследователей искать объяснение этому в кинетических факторах. Вирго и Хафнер [286] пришли к заключению, что катионный обмен в оливинах очень медленный, поэтому в условиях эксперимента не удастся достигнуть явно выраженного изменения в катионном распределении. Японские исследователи, напротив, счи-

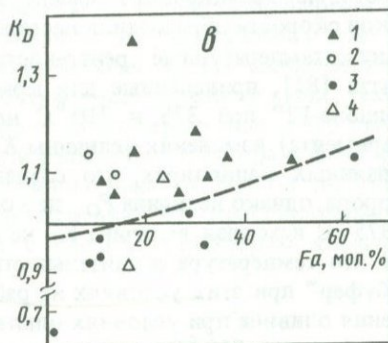
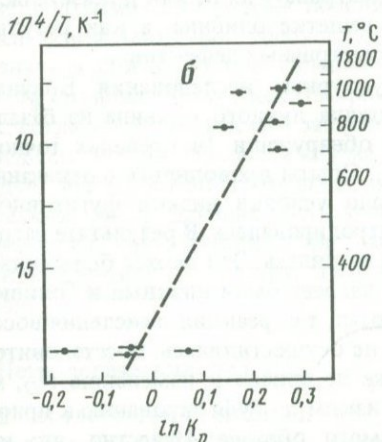
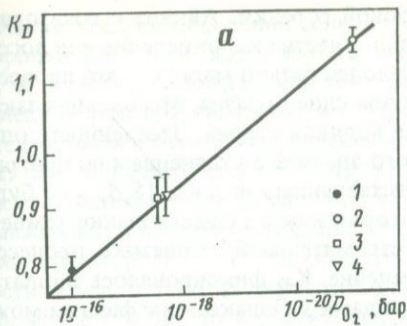


Рис. 18. Коэффициент K_D внутрикристаллического распределения Fe и Mg в оливинах
 а — зависимость K_D от P_{O_2} для образцов (1 — Fe 10 PU и Fe 12 P2/3 [292]; 2 — GE 12 PU [292]; 3, 4 — значения K_D природных оливинов ol-RS (3) и ГБ-1 (4) [56]);
 б — изменение K_D природных оливинов из метагаббро Nabari; (Fa₃₂₋₃₃) [65] после термической обработки; штриховая линия — прямая, которой условно можно аппроксимировать зависимость K_D от температуры отжига в данном эксперименте;
 в — K_D оливинов разного генезиса по данным рентгеноструктурного анализа (табл. 12) (1 — из эффузивных пород [81, 117, 119, 205, 292]; 2 — из интрузивных пород [56, 263]; 3 — немагматического происхождения [56, 81, 264, 292]; 4 — из метеоритов Yamato [302]); штриховая линия — условная граница, разделяющая на графике области существования оливинов магматического и немагматического происхождения

тают, что скорость катионного обмена в оливинах слишком высока, поэтому процесс этот не закаливается не только в природных условиях, но и в условиях эксперимента. Камазава сделал теоретический расчет кинетики "разупорядочения" в оливинах, и результаты расчета показали, что при 1000 °C достаточно 1 с (!), чтобы достигнуть равновесия [65]. Это означает, что обычные условия закалки не способны зафиксировать высокотемпературное распределение в оливинах, и японские исследователи [65] пошли по пути экспериментального доказательства данной концепции на основе реализации технических условий опыта с кратковременными (от нескольких секунд до нескольких сотен секунд) отжигами и с моментальной закалкой образца. Опыты проводились на установке, в которой образец вместе с угольным порошком помещался в держатель с термопарой,

а нагрев производился в пламени газовой горелки. Айкава с соавторами считает, что если при этом и происходило частичное окисление или восстановление оливина, то время отжига было настолько мало, что эти процессы могли протекать только в поверхностном слое образца. Мгновенная закалка производилась "тушением" образца водяной струей. Заселенность определялась методом рентгеноструктурного анализа с уточнением по программе Фингера [1, 18]. Результаты, представленные на рис. 18,б, как будто подтверждают исходную гипотезу авторов как о существовании температурной зависимости K_D , так и о "стремительной" кинетике процессов катионного обмена в оливинах. (Изменение K_D фиксировалось в опытах, длительность которых измерялась секундами.) Однако этим фактам может быть дана иная интерпретация, если рассматривать их не как доказательство быстрого межпозиционного обмена в решетке оливина, а как результат высокой скорости образования нестехиометричных дефектов.

Высокотемпературные рентгеноструктурные исследования Брауна и Прюитта [81], проведенные для кристалла лунного оливина из базальта "Аполлона-12" при 375 и 710 °C не обнаружили (в пределах точности эксперимента) изменения величины K_D . Опыты проводились в откачанных и запаянных капиллярах, что создавало условия низкой фугитивности кислорода, однако величина P_{O_2} не контролировалась. В результате нагрева при 375 °C исходная величина K_D не изменилась. Это может быть связано с тем, что температура и длительность нагрева были низкими и "оливиновый буфер" при этих условиях не работал, т.е. реакция окисления-восстановления оливина при условиях опыта не осуществлялась. Восстановительный нагрев при 710 °C, который также не привел к изменению K_D , мог случайно соответствовать условиям, близким по буферированию к природным условиям образования исследуемого образца. Известно, что кристаллизация лунных пород происходила в более восстановительной обстановке по сравнению с породами Земли.

Современное состояние проблемы межпозиционного распределения Fe и Mg в оливинах рождает много вопросов, требующих дополнительных экспериментальных и теоретических исследований. Во-первых, необходимо проведение исследования заселенности позиций M1 и M2 в зависимости от температуры в буферированных условиях, чтобы убедиться в отсутствии (или наличии) чисто температурной зависимости K_D и идентифицировать механизмы, приводящие к изменению K_D . По-видимому, только таким путем можно решить альтернативу о типе механизма, ответственного за изменение измеряемой величины K_D в Fe-Mg оливинах, т.е. выяснить, является ли причиной изменения K_D обычный процесс межпозиционного перераспределения катионов или изменение связано с процессами гомогенного окисления $\rightleftharpoons$ восстановления, приводящими к образованию нестехиометрии оливинов. Можно утверждать, что если будут получены прямые доказательства того, что вариация величины K_D Fe-Mg оливинов обусловлена только явлениями отклонения от стехиометрии, это откроет новые, исключительно важные перспективы для использования оливинов в качестве природного индикатора буферных окислительно-восстановительных условий минералообразующих процессов. Оливины являясь одними из главных породообразующих минералов "сквозного" генезиса для пород Земли, Луны и многих типов метеоритов, поэтому прикладное

значение этих исследований для петрологии более чем очевидно. С другой стороны, допуская возможность отсутствия температурной зависимости K_D в Fe—Mg оливинах, мы тем самым приходим к отрицанию ионно-обменной реакции типа (19) и соответственно к парадоксальному выводу о термодинамической эквивалентности позиций M1 и M2 в Fe—Mg оливинах. Это означает, что Fe и Mg в оливинах должны иметь одинаковую как по величине, так и по знаку энергию позиционного предпочтения, а межпозиционное распределение Fe и Mg должно носить чисто статистический характер ($K_D = 1$). Всякое же отклонение от статистики может осуществляться только за счет отклонения от стехиометрии. Конечно, предположение о том, что в структуре оливина для изоморфной пары Fe и Mg кристаллохимически разные позиции M1 и M2 оказываются термодинамически эквивалентными, требует доказательства и кристаллоэнергетического анализа причин такого явления. Однако в столь загадочном поведении Fe—Mg оливина следует искать проявления более общих закономерностей. Так, согласно эмпирическим зависимостям, рассмотренным выше, такое же поведение можно ожидать в случае Mg—Ni ортопироксенов, а его причины следует искать в конкурирующей роли размерного фактора и фактора химической связи, дающих вклады противоположного знака в энергию позиционного предпочтения при распределении по кристаллохимически неэквивалентным позициям атомов с разным характером химической связи.

Петрологические следствия

В соответствии с данными табл. 12 на графике (см. рис. 18) нанесены величины K_D и железистость природных оливинов. Разными условными обозначениями выделены группы оливинов, образование которых происходило в различных условиях как по температурам кристаллизации, так и по скоростям субсолидусного остывания. К "низкотемпературным" оливинам отнесены оливины постмагматического и немагматического происхождения (метаморфические, гидротермальные, пегматитовые). "Высокотемпературные" магматические оливины, испытавшие быстрое субсолидусное остывание, представлены оливинами из лунных базальтов, лунного габбро и земных эффузивов. В отдельную группу выделены "высокотемпературные" магматические оливины субсолидусная история которых характеризовалась относительно медленными скоростями остывания. Как видно из рис. 18, при одном и том же содержании фаялитовой компоненты величина K_D магматических оливинов больше величины K_D оливинов постмагматического и немагматического происхождения. Достаточно четко намечается граница между магматическими оливинами и оливинами второй группы. При увеличении железистости оливина систематически (в пределах 0,92—1,15) возрастает величина K_D оливинов постмагматического и немагматического происхождения.

Рассмотрим петрологические факторы, которые могут влиять на характер внутрикристаллического Fe—Mg-распределения в оливинах.

Температура кристаллизации. Как уже упоминалось, экспериментальные данные Смита и Хазена [264], а также Айкавы и др. [65] указывают на возможную зависимость K_D от температуры (с увеличением T незначитель-

но возрастает величина K_D), поэтому различие в величинах K_D немагматических и постмагматических оливинов от оливинов магматического происхождения может объясняться более высокими температурами кристаллизации последних.

Скорости субсолидусного остывания. При скоростях упорядочения, сопоставимых со скоростями субсолидусного остывания, характер фиксируемого межпозиционного Fe-Mg-распределения в оливинах должен зависеть от термической истории: быстро остывавшие оливины должны характеризоваться более "высокотемпературным" распределением Fe и Mg по позициям M1 и M2 структуры. Влияние скорости остывания на величину K_D магматических оливинов отметить как будто трудно (см. табл. 12, рис. 18), однако это может объясняться недостаточной представительностью данных по оливинам с медленными скоростями субсолидусного остывания (два образца: M-1 и 76535). Между тем аномально высокая величина K_D (1,37) характеризует как раз оливин с максимальной высокими скоростями остывания (корка закалывания), и это не позволяет категорически утверждать, что эффект закалки не влияет на величину K_D . С другой стороны, согласно трактовке, которую дают авторы работы [65], для закалывания межпозиционного катионного обмена в оливинах требуются столь высокие скорости закалки, которые не реализуются в природных условиях.

Парциальное давление кислорода. Как показано работами Вилла и Новера [292], уменьшение P_{O_2} должно способствовать увеличению K_D , и это может быть одной из причин более высокой величины K_D магматических оливинов по сравнению с оливинами немагматического и постмагматического происхождения.

В работах [5, 56] была предпринята попытка проверить, существует ли для оливинов корреляция величин K_D и T кристаллизации. С этой целью проводилось рентгеноструктурное исследование трех образцов, близких по валовому составу и по условиям субсолидусного остывания (ни один из трех исследованных образцов не испытал закалки в ходе посткристаллизационной истории). Тем самым исключалось влияние факторов валового химического состава и кинетики на результирующую картину катионного распределения в данных оливинах. С другой стороны, по условиям кристаллизации объекты исследования отчетливо делились на "низкотемпературные" (ГБ-1 и ol-RS) и "высокотемпературный" (M-1). Соответственно возможные различия в характере межпозиционного распределения Fe и Mg в этих оливинах, которые могли бы выявиться в результате их исследования, должны определяться разными температурами кристаллизации изучаемых объектов.

"Высокотемпературный" оливин M-1 (образец А.В. Соболева) относится по происхождению к дайковому меймечиту Гулинской интрузии (Сибирь). Температура кристаллизации M-1, по данным гомогенизации расплавов включений, выше 1400°C [38]. "Низкотемпературный" оливин ГБ-1 взят из пегматоидной жилы массива Кугда (Сибирь). По реакции равновесия оливин $\rightleftharpoons$ серпентин температура образования оценивается не выше 500°C . Второй "низкотемпературный" образец оливина, ol-RS (образец Клюктяди), из месторождения Забаргада имеет гидротермальное происхождение (внедрение горячих перидотитов в морские осадки происходило при одно-

временном воздействии морских вод). По анализу включений в перидотите температура кристаллизации оценивается 750–900 °C [106]. Все три образца близки по содержанию фаялитовой молекулы (Fe_{7-10}).

Наборы отражений I_{hkl} для структурной расшифровки были получены на автоматическом дифрактометре P1 "Синтекс" методом $2\theta-\theta$, $\lambda = Mo_{K\alpha}$ с переменной скоростью сканирования 1–12 °/мин для образцов ГБ-1 и *Ol-RS* и со скоростью 6–24 °/мин для образца М-1. При уточнении структуры оливинов использовалась программа Фингера и Принса RFINE-4 [118], позволяющая определять заселенность позиций (точность до 0,1% содержания в ней катиона). Данные, полученные по заселенности позиций M1 и M2 в оливинах М-1, ГБ-1 и *Ol-RS* (см. табл. 12) показывают, что в образце М-1 $Fe(M1) > Fe(M2)$, тогда как в ГБ-1 и *Ol-RS* наблюдается противоположная тенденция в межпозиционном распределении Fe и Mg: $Fe(M1) < Fe(M2)$. Соответственно для М-1 $K_D > 1$, а для ГБ-1 и *Ol-RS* $K_D < 1$ (см. табл. 12). Таким образом, полученные данные выявляют различия катионного распределения Fe и Mg в структуре "низкотемпературных" и "высокотемпературных" оливинов. Однако эти наблюдения не свидетельствуют о том, что единственным фактором различия оливинов по величине K_D является температура кристаллизации. Магматические оливины по сравнению с оливинами немагматического генезиса кристаллизуются в условиях как более высоких T , так и более низкого P_{O_2} . Поэтому различия K_D могут быть связаны с различиями в концентрации нестехиометричных дефектов, и формирование признаков таких оливинов, скорее всего, происходит под совместным влиянием факторов T и P_{O_2} . Предполагая вслед за Виллом и Новером [292] линейную зависимость K_D от P_{O_2} при данной температуре и данном валовом составе оливина, можно оценить парциальное давление кислорода при кристаллизации оливинов ГБ-1 и *Ol-RS*, как это показано на рис. 18. Для оливинов ГБ-1 и *Ol-RS* величины P_{O_2} составляют $7 \cdot 10^{-18} \pm 0,5$ и $5 \cdot 10^{-18} \pm 0,3$ бар соответственно.

В целом можно заключить, что коэффициент межпозиционного распределения Fe и Mg в природных оливинах возрастает: 1) с увеличением железистости оливина; 2) с увеличением температуры кристаллизации; 3) с уменьшением парциального давления кислорода; 4) возможно, с увеличением скорости субсолидусного остывания. Вариация величины K_D в зависимости от перечисленных факторов невелика (0,9–1,37), однако больше чем на порядок превышает ошибку определения и носит вполне закономерный характер. Это создает возможность использования данных о межпозиционном Fe–Mg-распределении в оливинах для индикации магматических, постмагматических и немагматических стадий минералообразования, а также в целях оценки парциального давления кислорода в процессе кристаллизации оливина.

Интересно отметить, что изученные Ямаджи и Матсумото [302] оливины из метеоритов Yamato-74354 (L 5–6) и Yamato-74371 (H 5) попадают в разные группы (см. рис. 18): Yamato-74371 оказывается в условной области значений K_D "низкотемпературных" оливинов, тогда как оливин Yamato-74354 по величине K_D скорее принадлежит к группе "высокотемпературных" оливинов. Это может свидетельствовать о гетерогенности вещества метеоритов и о протекании в метеоритных телах наложенных низкотемпературных процессов.

Равновесия и кинетика

Изоморфные атомы Fe^{2+} и Mg в структуре ортопироксенов распределяются упорядоченно с преимущественным вхождением в позицию M2 (см. с. 000):

$$K_D = \frac{\text{Fe}(M1) \text{Mg}(M2)}{\text{Fe}(M2) \text{Mg}(M1)} < 1.$$

Зависимость коэффициента упорядочения K_D от температуры и валового состава этого минерала в условиях внутрикристаллического равновесия рассчитана Саксеной [33] по экспериментальным данным с использованием модели простой смеси для позиций, и результаты расчета представлены графически на рис. 19.

Вирго и Хафнер [285] установили, что ниже пороговой температуры $\sim 460^\circ\text{C}$ диффузия в решетке ортопироксена прекращается, и внутрикристаллическое равновесие, отвечающее 460°C , сохраняется для более низких температур, определяя, таким образом, величину максимально возможного упорядочения в решетке ортопироксена данного состава.

Процесс упорядочения или разупорядочения может рассматриваться как ионообменная реакция (30), и в ортопироксене скорость этой реакции на основе модели идеального распределения описывается, согласно Мюллеру [197], Вирго и Хафнеру [285], уравнением

$$-dX_2/d\tau = -K_{12}X_1(1-X_2) + K_{21}X_2(1-X_1), \quad (38)$$

где X_1 и X_2 — содержание Fe^{2+} в позициях M1 и M2 соответственно, K_{12} и K_{21} — константы скоростей соответственно упорядочения и разупорядочения.

Используя соотношения

$$X_1 = 2x - X_2, \quad (39)$$

где x есть отношение валовых концентраций Fe/(Fe + Mg) в кристалле и

$$K_p = K_{21}/K_{12} = X_1(1-X_2)/X_2(1-X_1), \quad (40)$$

где K_p — константа равновесия, тождественная коэффициенту упорядочения K_D , уравнение (38) можно преобразовать в следующую форму:

$$-K_{12}d\tau = -\frac{dX_2}{(1-K_p)X_2^2 + (2xK_p - K_p - 1 - 2x)X_2 - 2x}, \quad (41)$$

и в результате последующего интегрирования получаем выражение для времени упорядочения при данной температуре:

$$-K_{12}\Delta\tau = \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \ln \frac{2aX_2 + b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2aX_2 + b + \sqrt{b^2 - 4ac}} \bigg|_{X_2^T}^{X_2^{1000^\circ\text{C}}} \quad (42)$$

где $a = 1 - K_p$, $b = 2xK_p - 1 - 2x - K_p$, $c = 2x$; $X_2^{1000^\circ\text{C}}$ — верхний предел интегрирования, отвечающий равновесию при 1000°C , а X_2^T — нижний предел интегрирования, отвечающий равновесию при данной температуре.

Значение $X_2^{1000^\circ\text{C}}$ принимается за верхний предел интегрирования, так как отсутствуют конкретные данные, относящиеся к упорядочению при более высоких температурах.

K_{12} в зависимости от T описывается уравнением Аррениуса

$$K_{12} = K_0 \exp(-\Delta G_A^*/RT) \quad (43)$$

где K_0 — постоянный множитель, ΔG_A^* — энергия активации процесса упорядочения, величина которой, по данным Вирго и Хафнера [285], составляет 14 800 ккал/моль. Величину K_0 можно определить из уравнения (43), используя значение K_{12} для 500°C из работы [285]; $K_{12}(500^\circ\text{C}) = 6 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ и соответственно $K_0 = 0,8858$.

Кинетические данные по разупорядочению Fe и Mg в ортопироксенах были получены Вирго и Хафнером [285], Христофоровым и др. [61], Бесанконом [74]. Энергия активации процесса разупорядочения определена на основе экспериментальных данных Вирго и Хафнером [285] как 20 ккал/моль, Бесанконом для двух разных образцов — как 60,7 ккал/моль и 62,2 ккал/моль. Температурная зависимость констант скорости превращения (K_{12} и K_{21}), по данным Вирго и Хафнера [285] и Бесанкона [74], представлена графически на рис. 20. Как следует из этого графика, при $T > 550^\circ\text{C}$ скорость реакции упорядочения меньше скорости реакции разупорядочения.

Кинетические данные Вирго и Хафнера [285] и данные по равновесиям Саксены [33] были положены в основу расчетов [55, 160] времени, необходимого для достижения данной степени упорядоченности в зависимости от температуры и валового состава ортопироксена. Модель идеального распределения, согласно [285] удовлетворительно описывает процесс изотермического упорядочения в интервале температур $1000^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$. При температурах, близких к пороговым ($460-480^\circ\text{C}$), действует более сложный, двухступенчатый механизм упорядочения [197].

Чтобы унифицировать дальнейшее рассмотрение процессов упорядочения и остывания ортопироксенов, вводится характеристика ξ [160], определяющая достигнутую степень равновесия в ходе катионного упорядочения ортопироксена данного состава x_{Fe} , которая может быть выражена как

$$\xi(T_e) = \frac{X_2(T_x) - X_2(T_0)}{X_2(T_e) - X_2(T_0)} \cdot 100\%, \quad (44)$$

где $X_2(T_x)$ — измеренное содержание Fe^{2+} в позиции М2, $X_2(T_e)$ — содержание Fe^{2+} в позиции М2 при некоторой данной температуре T_e в условиях равновесия, $X_2(T_0)$ — исходное содержание Fe^{2+} в позиции М2, отвечающее равновесию при некоторой начальной температуре T_0 . Параметром ξ можно характеризовать изотермический процесс упорядочения и упорядочение в условиях непрерывного остывания.

С помощью номограммы Саксены [33] (см. рис. 19), можно определить величину равновесного содержания Fe в позиции М2 в зависимости от температуры (T) и валового состава ортопироксена (x_{Fe}). Эта зависимость представлена графически на рис. 21,г в координатах $\xi-T$, где

$$\xi = \frac{X_2(T_e) - X_2(1000^\circ\text{C})}{X_2(500^\circ\text{C}) - X_2(1000^\circ\text{C})} \cdot 100\%.$$

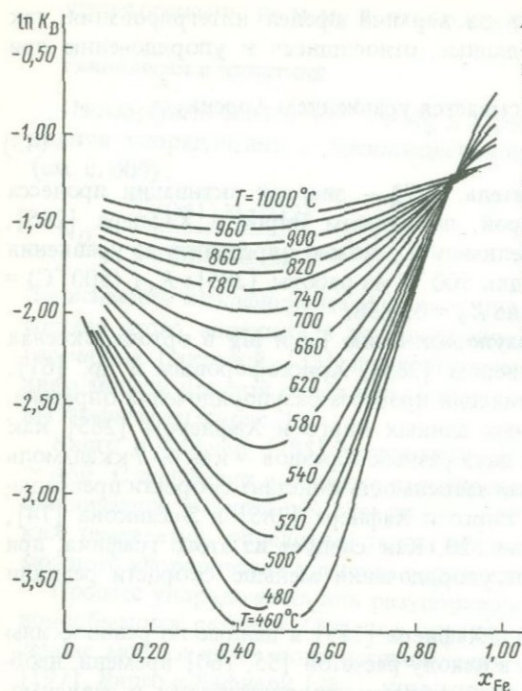
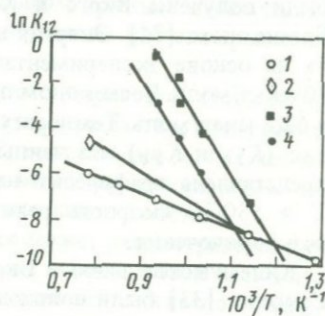


Рис. 19. Номограмма для определения температуры межпозиционного ионообменного равновесия Fe и Mg в ортопироксенах [33]

Рис. 20. Температурная зависимость констант скорости реакций упорядочения (K_{12}) и разупорядочения (K_{21}) в ортопироксенах

1 — K_{21} , $Fs_{5,7}$ [285]; 2 — K_{12} , $Fs_{8,7}$ [285]; 3 — K_{12} , $Fs_{5,1}$ [74]; 4 — K_{12} , $Fs_{1,3}$ [74]



Т а б л и ц а 13. Кинетические параметры упорядочения при 500 °С для ортопироксенов разных валовых составов [162]

X_2 (T, °C)	$x_{Fe} = 0,135$			$x_{Fe} = 0,2$			$x_{Fe} = 0,5$	
	$\xi(500^\circ\text{C}), \%$	$K_{12} \Delta\tau$	τ , сут	$\xi(500^\circ\text{C}), \%$	$K_{12} \Delta\tau$	τ , сут	$\xi(500^\circ\text{C}), \%$	$K_{12} \Delta\tau$
X_2 (900)	12,9	0,15	1,7	16,3	0,21	2,4	8,1	0,16
X_2 (800)	32	0,42	4,9	32,7	0,48	5,5	20,8	0,46
X_2 (700)	51,6	0,77	8,9	52,7	0,92	10,6	37	0,93
X_2 (600)	70,9	1,33	15,4	74,5	1,98	19,4	63,6	2,16
X_2 (500)	99,99	7,01	81,1	99,99	8,78	101,6	99,99	21,3

X_2 (T, °C)	$x_{Fe} = 0,5$	$x_{Fe} = 0,574$			$x_{Fe} = 0,7$		
	τ , сут	$\xi(500^\circ\text{C}), \%$	$K_{12} \Delta\tau$	τ , сут	$\xi(500^\circ\text{C}), \%$	$K_{12} \Delta\tau$	τ , сут
X_2 (900)	1,85	10,4	0,19	2,1	6,9	0,12	1,27
X_2 (800)	5,3	22,2	0,44	5,3	13,1	0,25	2,61
X_2 (700)	10,7	39,2	0,90	10,4	22,4	0,41	4,68
X_2 (600)	25	62,7	1,85	21,4	59,7	1,49	17,2
X_2 (500)	246	99,99	17,4	201	99,99	14,4	166

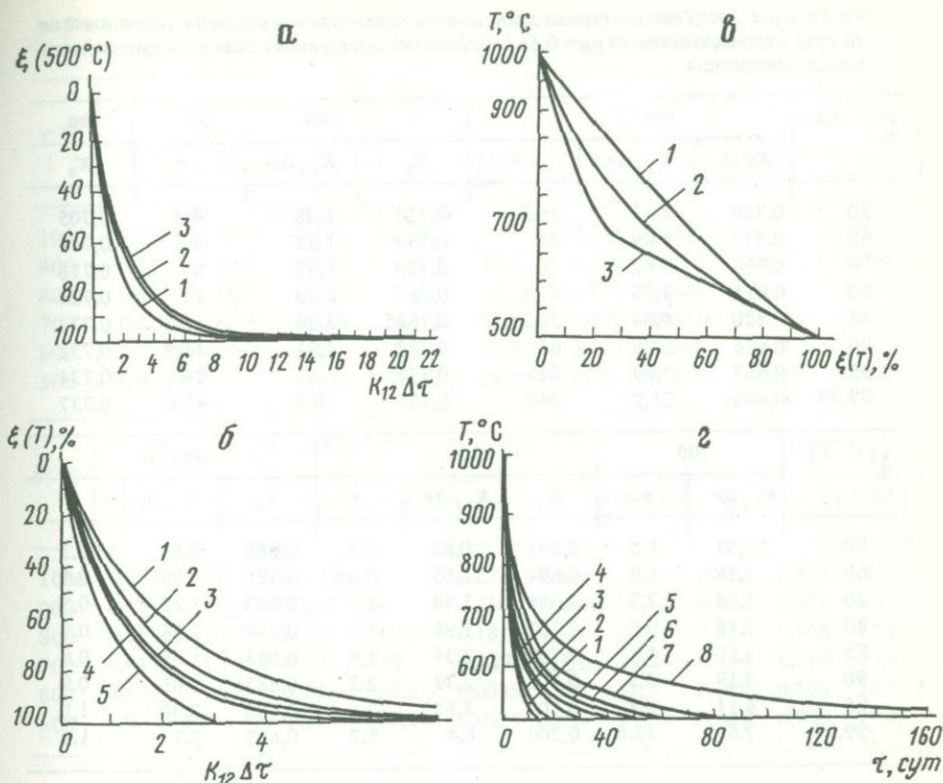


Рис. 21. Кинетика реакции межпозиционного обмена Fe и Mg в ортопироксенах

а, б — кинетические кривые изотермического упорядочения: а — при 500°C для ортопироксенов с валовыми составами Fs_{20} (1), Fs_{50} (2) и Fs_{70} (3); б — для ортопироксена состава Fs_{50} при $T, ^\circ\text{C}$: 500 (1), 600 (2), 700 (3), 800 (4), 900 (5); в — зависимость степени упорядоченности от температуры в условиях равновесия для составов Fs_{20} (1), Fs_{50} (2) и Fs_{70} (3). Значение $\xi(T) = 100\%$ отвечает равновесному распределению при 500°C ; г — зависимость времени достижения данной степени упорядоченности от температуры для ортопироксена состава Fs_{50} . Кривые соответ-

ствуют $\xi = \text{const} = 100\% \frac{X_2 - X_2(1000^\circ\text{C})}{X_3(T) - X_2(1000^\circ\text{C})}$; 1 — 50, 2 — 60, 3 — 70, 4 — 80, 5 — 85,

6 — 90, 7 — 95, 8 — 99,9

Результаты расчета соответствующих величин приведены в табл. 13–15. Кинетические кривые упорядочения при 500°C для ортопироксенов разных составов рассчитаны и представлены графически на рис. 21, б. Из расчетов следует (см. табл. 13), что время, за которое достигается равновесие при изотермическом упорядочении, зависит при общих равных условиях от валового состава ортопироксена, хотя различия в валовом составе не влияют на порядок определяемых величин.

Путем решения уравнения (42) рассчитана [160] зависимость времени достижения данной степени равновесия от температуры изотермического процесса упорядочения для ортопироксена состава $x_{\text{Fe}} = 0,5$. Полученные результаты приведены в табл. 16 и представлены графически в координатах $\xi(T) - K_{12}\Delta\tau$ и $\xi(T) - \tau$ на рис. 21, в, г.

Таблица 14. Температурная зависимость параметров и времени упорядочения (в сут) ортопироксена ($x_{Fe} = 0,5$) [162], характеризующая разную степень достижения равновесия

$\xi(T, ^\circ C),$ %	500 $^\circ C$			600			700	
	X_2	$K_{1,2} \Delta T$	τ	X_2	$K_{1,2} \Delta T$	τ	X_2	
50	0,760	1,43	16,5	0,728	1,08	4,3	0,705	
60	0,777	1,89	22	0,739	1,51	6	0,711	
70	0,794	2,62	30	0,750	1,97	8	0,718	
80	0,811	3,59	41,5	0,761	2,93	11	0,724	
85	0,820	4,34	50,2	0,7665	3,24	13	0,727	
90	0,826	5,28	61	0,772	3,91	15,5	0,731	
95	0,837	7,09	82	0,777	5,01	20	0,734	
99,99	0,846	21,2	246	0,783	10,9	43,6	0,737	

$\xi(T, ^\circ C),$ %	700		800			900 $^\circ C$		
	$K_{1,2} \Delta T$	τ	X_2	$K_{1,2} \Delta T$	τ	X_2	$K_{1,2} \Delta T$	τ
50	0,91	1,5	0,691	0,83	0,7	0,680	0,69	0,3
60	1,18	1,9	0,694	1,05	0,85	0,681	0,85	0,4
70	1,64	2,7	0,698	1,44	1,2	0,683	1,22	0,5
80	2,15	3,6	0,702	1,96	1,6	0,684	1,48	0,7
85	2,50	4,1	0,7036	2,34	1,9	0,685	1,81	0,8
90	3,19	5,3	0,705	2,73	2,2	0,6856	2,05	0,9
95	4,11	6,8	0,707	3,67	3	0,686	2,30	1,0
99,99	7,6	12,6	0,709	6,4	5,2	0,687	3,1	1,4

Результаты проведенных расчетов использованы для построения T – T – T -диаграммы (диаграммы время–температура–превращение), характеризующей кинетику изотермического процесса упорядочения в Fe–Mg ортопироксенах (рис. 22). Эти данные могут быть применены к случаю упорядочения при непрерывном остывании с целью оценки времени (скорости) остывания, в ходе которого перераспределение катионов в структуре ортопироксена приведет к данной степени упорядочения $\xi(T)$. Способ оценки времени (скорости) остывания основывается на решении уравнения (42) при следующих допущениях.

1. За время достижения данной степени упорядочения в ходе непрерывного остывания от T_0 до T_f можно принять время достижения этого состояния в ходе изотермического процесса при $T = T_f$. Правомомерность такого допущения основана на том, что изотермический процесс упорядочения характеризуется максимальным изменением степени порядка в начальные отрезки времени, в целом же время процесса при $T = \text{const}$ определяется временем протекания его заключительного этапа, когда $dX_2/d\tau \rightarrow 0$ и $d\xi(T)/d\tau \rightarrow 0$ (рис. 21,2). Поэтому при достижении данной степени упорядочения в ходе непрерывного остывания от T_0 до T_f по сравнению со скоростью достижения этого состояния в ходе изотермического упорядочения при $T = T_f$ ускорение процесса будет относиться к наиболее крутому участку кривой $\xi(T) = f(T)$ и приведет к сокращению только наиболее коротко-

Т а б л и ц а 15. Зависимость параметров равновесия от температуры при катионном упорядочении в ортопироксенах разных валовых составов [162]

T, °C	K ₁₂	x _{Fe} = 0,135			x _{Fe} = 0,2			x _{Fe} = 0,5
		K _p	X ₂	ξ(500°С), %	K _p	X ₂	ξ(500°С), %	K _p
1000	0,25485 · 10 ⁻²	0,246	0,21	—	0,242	0,304	—	0,235
900	0,15475 · 10 ⁻²	0,216	0,214	12,9	0,210	0,313	16,3	0,206
800	0,85634 · 10 ⁻³	0,184	0,22	32	0,177	0,322	32,7	0,169
700	0,41957 · 10 ⁻³	0,159	0,226	51,6	0,143	0,333	52,7	0,127
600	0,17457 · 10 ⁻³	0,130	0,232	70,9	0,111	0,345	74,5	0,077
500	6,0 · 10 ⁻⁵	0,093	0,241	99,99	0,76	0,359	99,99	0,033

T, °C	K ₁₂	x _{Fe} = 0,5		x _{Fe} = 0,574			x _{Fe} = 0,7		
		X ₂	ξ(500°С), %	K _p	X ₂	ξ(500°С), %	K _p	X ₂	ξ(500°С), %
1000	0,25485 · 10 ⁻²	0,673	—	0,251	0,736	—	0,269	0,831	—
900	0,15475 · 10 ⁻²	0,687	8,1	0,215	0,752	10,4	0,242	0,840	6,9
800	0,85634 · 10 ⁻³	0,709	20,8	0,181	0,770	22,2	0,221	0,848	13,1
700	0,41957 · 10 ⁻³	0,737	37	0,139	0,796	39,2	0,144	0,860	22,4
600	0,17457 · 10 ⁻³	0,783	63,6	0,0935	0,832	62,7	0,0973	0,908	59,7
500	6,0 · 10 ⁻³	0,846	99,99	0,0437	0,889	99,99	0,0327	0,960	99,99

Т а б л и ц а 16. Зависимость времени упорядочения (в сут) от температуры для ортопироксена при x_{Fe} = 0,5

ξ(500°С), %	500°С	600	700	800	900°С	Номер кривой на рис 22
8	1,85	0,83	0,57	0,45	1,4	1
21	5,3	2,5	1,8	5,2		2
37	10,7	5,6	12,6			3
63	25	43,6				4
99,99	246					—

го отрезка общего времени процесса по сравнению с таковым для изотермического варианта при T = T_r.

2. Кинетическая модель идеального распределения [285] "работает", как указывалось выше, в интервале температур 1000–500 °С. Применительно к условиям непрерывного остывания это означает, что закалочный эффект в отношении катионного обмена может осуществляться именно в этом интервале температур, а общее время процесса упорядочения, в результате которого фиксируется данная величина ξ, должно лимитироваться временем достижения данной ξ в ходе изотермического упорядочения при T ≈ 500 °С.

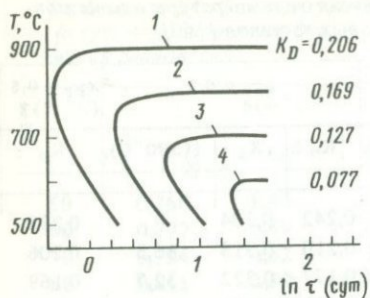


Рис. 22. T - T - T -диаграмма упорядочения Fe и Mg в ортопироксене состава Fs_{50} (по данным табл. 18)

Это можно проиллюстрировать на примере графика рис. 21, г. Если для ортопироксена валового состава $x_{Fe} = 0,5$, измеренное содержание Fe в позиции M2 $X_2 = 0,760$, что соответствует величине ξ (500°C) = 50%, время остывания от 1000 до 500°C будет оп-

ределяться по графику рис. 21, г как время достижения данной величины ξ при 500°C и составит 16,5 сут. Аналогично этому для величины $X_2 = 0,837$, соответствующей ξ (500°C) = 95%, мы получим значение времени остывания 82 сут. Оценочные значения линейных скоростей остывания в диапазоне 1000 – 500°C составят для двух рассмотренных случаев 30 и 6 град/сут. соответственно. Подобные калибровочные графики можно составить для ортопироксена с другими валовыми составами и использовать их для оценки времени и скоростей остывания изучаемых объектов в интервале 1000 – 500°C .

При интерпретации экспериментальных данных по распределению Fe^{2+} и Mg между позициями M1 и M2 в ортопироксене с точки зрения его термического прошлого следует учитывать, что шоковые (ударные) воздействия на кристалл [220], а также концентрации Al, который преимущественно заполняет позиции M1 [228], могут имитировать эффект разупорядочения. Кроме того, требуется известная осторожность при интерпретации экспериментальных данных ввиду не всегда высокой точности определения величины X_2 .

Расчеты, на основе которых построены калибровочные графики рис. 21, 22, базировались на кинетических данных Вирго и Хафнера [285] и на расчетных данных по равновесиям Саксены [33]. Между тем более поздние данные Бесанкона [74] по кинетике разупорядочения обнаруживают расхождение с результатами Вирго и Хафнера (рис. 20), а рассчитанное Гангули [64] изотермическое распределение Fe и Mg для условий равновесия несколько отличается от расчета, сделанного Саксеной. Это свидетельствует о том, что исходные данные, заложенные в представленные расчетные построения, нуждаются в уточнении, что может повлиять на количественные выводы в отношении оценок скоростей субсолидусного остывания ортопироксенов по данным о межпозиционном распределении Fe и Mg в их структурах.

Петрологические следствия

Нестатистический характер распределения Fe и Mg по позициям M1 и M2 в ортопироксенах и его чувствительность в отношении температуры создают предпосылки для использования ортопироксенов в качестве геотермометра. Однако определение по степени Fe–Mg-упорядоченности ортопироксенов температур изотермических природных процессов может привести к правильным результатам только в том случае, если происходила после-

дующая закалка от температур процесса (кристаллизации, метаморфизма) до температуры ниже 460°C . Только жесткие условия закалки могут зафиксировать в ортопироксене распределение, отвечающее температурам процесса; в ходе недостаточно жесткой закалки характер распределения изменится, фиксируя равновесие для более низких температур. Между тем, как показывает эксперимент и расчет [52], даже скорости остывания эффузивов недостаточно высоки для того, чтобы воспрепятствовать посткристаллизационному перераспределению катионов между позициями M1 и M2 ортопироксена. По этой причине ортопироксены, характеризующиеся величиной $\xi(500^{\circ}\text{C}) < 100\%$, следует рассматривать в большинстве случаев как объективный индикатор скоростей субсолидусного остывания в интервале $1000\text{--}460^{\circ}\text{C}$, а не как буквальный геотермометр.

Интерес в этом отношении представляют лунные ортопироксены, субсолидусная термическая история которых имеет специфические черты по сравнению с земными условиями. Эти особенности заключаются в условиях остывания лунных эффузивов, характер которого определяется вакуумом и низкими температурами лунной поверхности, а также возможностью повторных нагревов частиц лунного грунта под действием ударов метеоритов.

Результаты исследований Гоуса и др., Камерон и др., Такеды и Ридли, Н.Р. Хисиной и др., Шермана и Хафнера по изучению Fe—Mg-упорядочения в ортопироксенах, доставленных из различных районов лунной поверхности, обобщены [52, 55] и свидетельствуют о том, что эти данные являются весьма эффективным средством информации о субсолидусной термической истории частиц лунного грунта. Лунные ортопироксены по степени железистости представлены бронзитами и гиперстенами и являются в основном компонентами полнокристаллических пород лунной коры (нориты, анортозиты, габброидные анортозиты), а также встречаются в базальтах (высокоалюминиевые базальты, обр. 14310, 14276). Ортопироксены из высокоалюминиевых базальтов обнаруживают значительную концентрацию Al в октаэдрической позиции M1. В позиции M1 также концентрируются примеси Cr, Ti, Mn, в то время как Ca преимущественно входит в позицию M2. Такеда и Ридли установили коэффициенты Fe—Mg-упорядочения, K_D , для ортопироксенов из обр. 14310 и 12033, которые составляют $0,10\text{--}0,07$, что указывает на относительно быстрое остывание этих пород. Аналогичный результат получен Шерманом и Хафнером методом мёссбауэровской спектроскопии для ортопироксена из той же породы 14310 ($K_D = 0,097$).

В состав реголита "Луны-20", как показано многими исследователями, наряду с частицами из лунных пород, испытывавших медленное субсолидусное остывание, входят также и частицы быстро остывавших пород — привнесенные фрагменты морских базальтов из расположенных в стороне от посадки станции "Луна-20" Моря Изобилия и Моря Кризисов, а также фрагменты материковых брекчий и базальтов (продукты переплавления лунных пород). Так, ортопироксены (обр. К-1 и К-5) из коллекции "Луны-20", отнесены Гоусом и др., по наличию в них авгитовых ламелей распада к медленно остывавшим породам лунной коры, фрагменты которых должны составлять основную массу реголита "Луны-20". Неожиданный в этом отношении результат был получен Гоусом при изучении Fe—Mg-упорядоче-

ния в ортопироксене (обр. К-7) из коллекции "Луны-20". При исследовании методом прецизионного рентгеноструктурного анализа распределения Fe^{2+} по позициям М1 и М2 была получена величина K_D , отвечающая $T_e = 900^\circ\text{C}$. Такая высокая температура должна была бы указывать на чрезвычайно быстрое субсолидусное остывание ортопироксена К-7. Однако против этого свидетельствует наличие в кристалле авгитовых ламелей распада, которые могли образоваться только в ходе медленного посткристаллизационного остывания. Эти два противоречащих друг другу факта авторы объясняют сложной многостадийной термической историей образца, происходившей в три этапа: 1) медленное посткристаллизационное остывание, сопровождающееся выделением авгита; 2) быстрый повторный нагрев под действием метеоритного удара до температур выше 900°C , но ниже 1150°C (при которой осуществляется гомогенизация и плавление); 3) резкая последующая закалка, фиксирующая межпозиционное распределение Fe^{2+} , отвечающее температуре 900°C .

При рентгеноструктурном изучении межпозиционного распределения Fe и Mg в структурах ортопироксенов М-511 и М-533 [55] из реголита "Луны-20" получены данные, свидетельствующие об отсутствии закалки в ходе посткристаллизационного остывания объектов исследования. K_D составляет 0,072 (М-511) и 0,060 (М-533), что отвечает практически пороговым температурам ионообменного равновесия ($\xi(500^\circ\text{C}) = 99,99\%$) и соответствует $V_{\text{ост}} < 10^\circ$ град/сут. Отсутствие закалки свидетельствует о том, что ортопироксены М-511 и М-533 не могли кристаллизоваться в верхних частях лавовых потоков; термическая субсолидусная история, характеризующаяся остыванием $V_{\text{ост}} < 10^\circ$ град/сут может отражать принадлежность данных образцов либо к медленно остывавшим интрузивным породам лунной коры (серия ANT), либо к вторичным породам, кристаллизовавшимся во внутренних частях достаточно мощных ударных расплавов.

Данные о межпозиционном распределении Fe и Mg в ортопироксенах из кимберлитов позволили оценить режимы подъема кимберлитовой магмы и установить мантийное происхождение лерцолитового желвака из кимберлитовой трубки "Обнаженная" [48]. Методом мёссбауэровской спектроскопии авторами было изучено межпозиционного распределение Fe в ортопироксенах, отобранных из однородного лерцолитового желвака диаметром 9,5 см на разных расстояниях от его поверхности (от зоны контакта с кимберлитом). В центре желвака упорядочение соответствовало равновесию при $520\text{--}530^\circ\text{C}$; в 14 мм от поверхности — 675°C ; в 5 мм — 1000°C . Расчеты показали, что такая неоднородность в степени упорядоченности ортопироксена связана не с закалкой горячего желвака, т.е. образовалась не в результате упорядочения, а в процессе разупорядочения холодного (520°C) лерцолитового желвака, который начал прогреваться с поверхности в результате захвата его горячим кимберлитовым расплавом, а затем испытал закалку. Это свидетельствует о том, что исследуемое лерцолитовое включение — ксенолит. Основываясь на кинетических данных по разупорядочению Fe и Mg в ортопироксенах, используя теплофизические свойства и размер ксенолита, можно оценить время нахождения захваченного включения в горячем кимберлитовом расплаве (длительность прогрева). Предполагая, что глубина, с которой

был вынесен ксенолит, составляет 60 км (в лерцолите наблюдается начальная стадия гранатизации шпинели) и зная длительность нахождения лерцолита в кимберлитовой магме, можно оценить скорость его подъема на поверхность. Такие оценки сделаны А.В. Ухановым [48] и в целом соответствуют представлениям о взрывном характере кимберлитового магматизма.

Глава 3

КАЛЬЦИЕВЫЕ КЛИНОПИРОКСЕНЫ

СУБСОЛИДУСНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ – FeSiO_3 – MgSiO_3

Сложные фазовые соотношения в субсолидусной области T – x диаграммы системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид)– $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (геденберgit)– FeSiO_3 (ферросилит)– MgSiO_3 (энстатит) определяются многообразием химических и структурных превращений твердых растворов кальциевых клинопироксенов. К этим превращениям относятся распад твердого раствора, инверсионные превращения низкокальциевых пироксенов (высокий $\rightarrow$ низкий пжонит и клино $\rightarrow$ ортопироксен), упорядочение Fe и Mg между подрешетками M1 и M2 в структуре твердого раствора. Температурные границы областей стабильности твердых растворов и структурных модификаций клинопироксенов на равновесной фазовой диаграмме зависят не только от концентрации Ca в твердом растворе, но и от величины отношения $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$; температуры сольвуса и инверсионных переходов при данном содержании Ca возрастают с уменьшением отношения $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$. Данных по кинетической фазовой диаграмме клинопироксенов немного, однако с их помощью можно объяснить наблюдаемые в природных клинопироксенах разнообразные метастабильные состояния и реконструировать их термическую историю. Подробные сведения о субсолидусных фазовых равновесиях в системе кальциевых клинопироксенов, о механизмах и кинетике превращений можно найти в ряде монографий [109, 228]. В настоящей главе приводится только краткое изложение фактов, необходимых для интерпретации данных о фазовом и структурном состоянии клинопироксеновых твердых растворов с точки зрения термической истории исследуемых объектов.

Распад твердого раствора

С понижением температуры пределы изоморфной смесимости в системе кальциевых клинопироксенов по линии замещения $2\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Fe}_x + \text{Mg}_{2-x}$ уменьшаются, происходит распад твердого раствора. Инверсионные переходы $\text{C2/c} \rightarrow \text{P2}_1/\text{c}$ и клино $\rightarrow$ ортопироксен в низкокальциевых пироксенах сопровождаются дополнительным уменьшением изоморфной емкости структуры в отношении Ca, и это отражается в расширении границ области распада на фазовой диаграмме ниже температур инверсионных переходов.

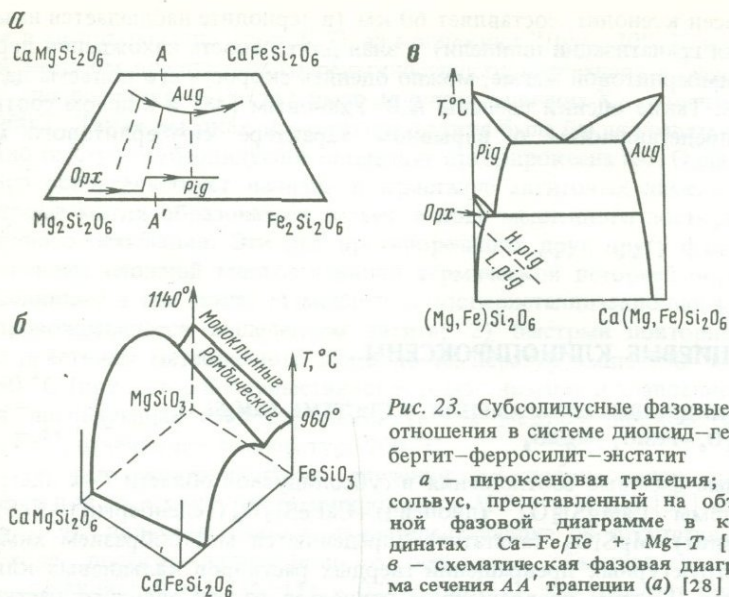


Рис. 23. Субсолидусные фазовые соотношения в системе диопсид—геденбергит—ферросилит—энстатит

а — пироксеновая трапеция; б — сольвус, представленный на объемной фазовой диаграмме в координатах $\text{Ca}-\text{Fe/Fe} + \text{Mg}-T$ [71]; в — схематическая фазовая диаграмма сечения AA' трапеции (а) [28]

Кристаллохимический аспект этого явления затронут в гл. 1. Структурной близостью высококальциевых и низкокальциевых клинопироксенов обусловлена возможность реализации распада в этой системе не только по механизму гетерогенного зарождения и роста, но и посредством механизмов спиноподобного распада и гомогенного зарождения и роста. Сольвус четырехкомпонентной пироксеновой системы представляет собой куполообразную поверхность, температура сводовой части которой уменьшается по направлению к сечению $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6-\text{FeSiO}_3$. Экспериментальные данные относятся к плоским сечениям такой объемной диаграммы, которые проектируются конодами на трапецию составов системы $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6-\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{FeSiO}_3-\text{MgSiO}_3$ (рис. 23). Когерентные сольвусы [239, 228] в плоских сечениях фазовой диаграммы при различных значениях величины $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ изображены на рис. 24. Депрессия когерентной спиноподобной для системы клинопироксенов в зависимости от величины отношения $F_s/(F_s + E_n)$ теоретически рассчитана Флэтчером [123] и при $F_s/(F_s + E_n) = 0$ составляет 105° . Для ряда энстатит—диопсид когерентная спиноподобная определена экспериментально Маккаллистером [185]. Спиноподобный распад и образование в матрице гомогенных зародышей новой фазы, как и процессы последующего роста и укрупнения таких структур, протекают в клинопироксенах с достаточно высокими скоростями. Поэтому кинетику этих превращений можно изучать экспериментально, моделируя их в лабораторных условиях. Кинетика укрупнения структур распада описывается зависимостью (16). Для спиноподобных структур распада температурная зависимость константы скорости изотермического укрупнения определена Маккаллистером [181] для клинопироксена состава $\text{Wo}_{2.7}\text{En}_{7.3}\text{Fs}_0$:

$$\ln K = -17,3 \cdot 1000/T + 17,2.$$

(45)

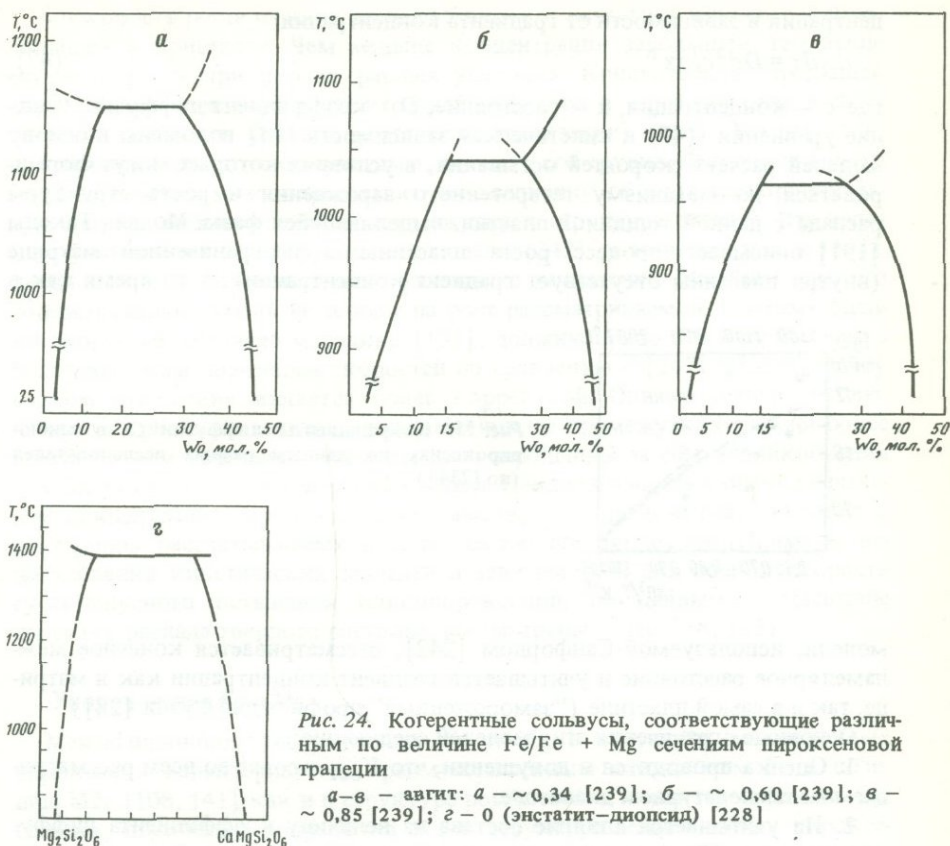


Рис. 24. Когерентные сольвусы, соответствующие различным по величине $\text{Fe}/\text{Fe} + \text{Mg}$ сечениям пироксеновой трапещии

α — β — авгит: α — $\sim 0,34$ [239]; β — $\sim 0,60$ [239]; γ — $\sim 0,85$ [239]; δ — 0 (энстатит—диопсид) [228]

Для клинопироксена состава $\text{Wo}_{25}\text{En}_{31}\text{Fs}_{44}$ Маккалистер и Норд [204] с помощью электронно-микроскопических данных определили границы области спинодального распада на кинетической фазовой диаграмме (T — T — T -диаграмме). Величина K в этом случае приблизительно в 10 раз больше соответствующей величины для состава $\text{Wo}_{27}\text{En}_{73}\text{Fs}_0$. Это свидетельствует о том, что скорость диффузии Ca в клинопироксене увеличивается с возрастанием отношения $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$. Величина динамической константы скорости укрупнения определена экспериментально Гроувом ($K = 107,3 \text{ Å/сут}^{1/3}$) [138] методом моделирования структур распада в неизотермических условиях при непрерывном остывании, в этом случае

$$\lambda = 70 + 107,3 \tau^{1/3}. \quad (46)$$

Процессы роста и укрупнения фаз в структурах распада, образованных по механизму гетерогенного зарождения и роста, протекают настолько медленно, что исследовать их кинетику в лабораторных опытах невозможно. Для количественного описания скорости роста гетерогенных зародышей в процессах распада твердого раствора используется решение второго закона диффузии Фика, которое определяет скорость изменения кон-

центрации в зависимости от градиента концентрации:

$$dc/d\tau = Dd^2c/dx^2, \quad (47)$$

где c — концентрация, x — расстояние, D — коэффициент диффузии. Решение уравнения (47) и кинетическая зависимость (14) положены в основу моделей расчета скоростей остывания, в условиях которых могут формироваться по механизму гетерогенного зарождения и роста структуры расплава с данной толщиной пластин, выделяющейся фазы. Модель Такеды [191] описывает процесс роста пластины в неограниченной матрице (внутри пластины отсутствует градиент концентрации), в то время как в

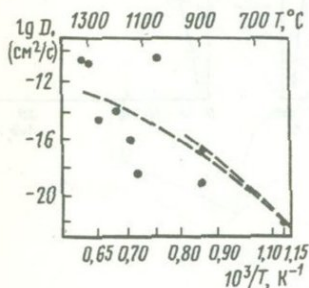


Рис. 25. Коэффициенты диффузии Са в клинопироксенах по данным разных исследователей (по [234])

модели, используемой Санфордом [242], рассматривается конечное межламелярное расстояние и учитывается градиент концентрации как в матрице, так и в самой пластине ("замороженный" профиль диффузии [28]).

Основные ограничения этих моделей следующие:

1. Оценка проводится в допущении, что $V_{ост} = \text{const}$ во всем рассматриваемом температурном диапазоне.
2. Не учитывается влияние состава на величину коэффициента диффузии кальция (D_{Ca}) в пироксене. В действительности же D_{Ca} возрастает с увеличением железистости пироксена [234, 228], поэтому сопоставление пироксенов по скоростям субсолидусного остывания следует проводить только между пироксенами с близкими валовыми составами.

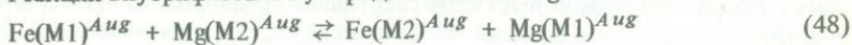
3. Экспериментальные данные о D_{Ca} в пироксенах, полученные разными авторами (рис. 25), имеют разброс в восемь порядков [234]. Это объясняется тем, что диффузия Са определялась разными методами, на пироксенах разного состава. Кроме того, скорость диффузии в конкретном кристалле зависит от степени его несовершенства, от концентрации дефектов, т.е. от реальной структуры самого кристалла, которая вполне индивидуальна для каждого зерна. Корректное определение и использование величины коэффициента диффузии является весьма сложной задачей. Сопоставление серии объектов по характеру термической истории остывания, в основе которого лежит использование величины D_{Ca} , должно проводиться по единой шкале (с использованием одной и той же системы коэффициентов диффузии и одной и той же диффузионной модели). Это означает, что нельзя претендовать на получение абсолютных величин скоростей остывания, но можно проводить сравнение между генетически разными объектами путем расчета для них относительной шкалы скоростей субсолидусного остывания.

4. Скорость роста пластин распада зависит от начальной концентрации зародышей в кристалле. Чем меньше концентрация зародышей, тем выше скорость роста при прочих равных условиях. Концентрация зародышей определяется начальной концентрацией дефектов в зерне, которая в свою очередь, зависит от условий роста (кристаллизации) зерна. Это ограничение является достаточно серьезным, и учесть его трудно. Фактически плотность зародышей можно представить как величину, обратно пропорциональную ширине междоламелярного промежутка в структуре распада. Эта величина учитывается в диффузионной модели [242], в то время как в [191] предполагается междоламелярное расстояние достаточно большим, так что соседствующая ламель не влияет на рост рассматриваемой. Поэтому оценки скоростей, согласно методике [191], должны приводить к существенно более высоким значениям скоростей по сравнению с [242]. Модель [242] в этом отношении является более корректной. Однако реально наблюдаемая в кристалле величина междоламелярного промежутка отражает более высокую, чем начальная, концентрацию зародышей за счет возникновения в зерне более поздних генераций распада. Неоднозначность в оценке начальной концентрации зародышей (междоламелярного промежутка) приводит к искажению рассчитываемых величин скоростей остывания. Примеры использования кинетических моделей и зависимостей для оценки скорости субсолидусного остывания клинопироксенов, по данным о масштабе структур распада твердого раствора, рассмотрены далее (88, 103).

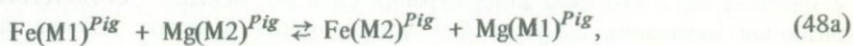
Упорядочение Fe и Mg

Межпозиционное распределение Fe и Mg в структуре моноклинных пироксенов характеризуется преимущественным вхождением Fe в позицию M2, [108, 141] как и в структуре ромбических пироксенов (см. гл. 2). Однако, поскольку подрешетка M2 в структуре моноклинных пироксенов содержит не только Fe и Mg, но и Ca, термодинамические и кинетические характеристики Fe-Mg-упорядочения в клинопироксенах должны отличаться от таковых в ортопироксенах. Влияние Ca на скорость реакции межпозиционного обмена Fe и Mg в клинопироксенах в настоящее время не изучено. Данные мессбауэровских исследований [142] и результаты рентгеноструктурного анализа [183] свидетельствуют о том, что в условиях равновесия концентрация Ca в позиции M2 влияет на величину K_D (а следовательно, ΔG^0) реакции упорядочения; при фиксированной температуре равновесная величина K_D линейно уменьшается как функция содержания CaSiO_3 в клинопироксене [64, 141, 248]. Это означает, что в условиях равновесия двухпироксеновая ассоциация в породе должна характеризоваться большей степенью упорядоченности высококальциевой разности по сравнению с низкокальциевой разностью.

Реакции внутрифазового упорядочения Fe и Mg в авгитах

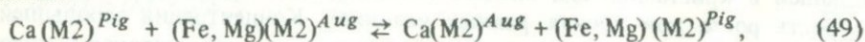


и пизонитах



которые сосуществуют в одном кристалле в качестве продуктов распада

твердого раствора, протекают кооперативно с реакциями межфазового обмена:



и



Реакция (49) характеризует процесс распада твердого раствора и константа равновесия равна

$$K_D^{\text{ex}} = \frac{\text{Ca}^{\text{Pig}} (1 - \text{Ca})^{\text{Aug}}}{\text{Ca}^{\text{Aug}} (1 - \text{Ca})^{\text{Pig}}} = f(T^\circ). \quad (51)$$

K_D^{ex} определяет положение равновесного сольвуса в координатах T - x (W_o , мол.%). Реакция (50) описывает процесс межфазового распределения Fe и Mg с константой равновесия

$$K_D^{\text{Pig-Aug}} = \frac{\text{Fe}^{\text{Pig}} \text{Mg}^{\text{Aug}}}{\text{Fe}^{\text{Aug}} \text{Mg}^{\text{Pig}}} \quad (52)$$

и определяет на диаграмме в координатах составов FeSiO_3 - MgSiO_3 - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ наклон конод, соединяющих точки составов сосуществующих фаз распада твердого раствора.

Согласно Кретцу [164], для составов $x_{\text{Fe}}^{\text{Pig}} \approx 0,3$ $K_D^{\text{Pig-Aug}} = (1130/T^\circ\text{C}) - 0,505$.

Полное равновесие выполняется, если оно достигнуто во всех четырех реакциях обмена. Однако скорости превращения (J) и пороговые температуры (T_n), ниже которых катионный обмен замораживается, для этих реакций разные:

$$J(48)(48a) > J(49) > J(50), \quad T_n(50) > T_n(49) > T_n(48)(48a).$$

Поэтому в условиях непрерывного остывания данного кристалла в зависимости от скорости остывания каждая из реакций катионного обмена будет достигать своей степени равновесия и закаливаться при своей температуре T_q ; $T_q(50) > T_q(49) > T_q(48)$, (48a). Эти вопросы рассмотрены Кретцем [164], Саксеной [247].

Результаты рентгеноструктурного определения заселенности позиций M1 и M2 в структурах сосуществующих когерентно сопряженных фаз авгита и пижонита из лунных базальтов оказались неожиданными: пижонит по сравнению с авгитом имеет или одинаковую с ним, или более высокую степень упорядоченности (табл. 17). Аргументированное объяснение наблюдаемому факту в настоящее время дать трудно. Однако исходя из общих соображений можно высказать следующие предположения. Поскольку в авгите большая доля позиций M2 заполнена Ca, это уменьшает число возможных путей превращения в реакции упорядочения авгита по сравнению с пижонитом, в котором концентрация Ca в M2 меньше. Соответственно энтропия активации ΔS_A^* реакции упорядочения в авгите должна быть меньше ΔS_A^* пижонита и скорость реакции упорядочения в авгите ниже

Таблица 17. Упорядочение Fe и Mg в сосуществующих фазах двухфазных кристаллов клинопироксенов

Параметр упорядочения и распада	$\sim Wo_{1,4}En_{6,0}Fs_{2,6}$ (кр. 2438) [4, 54])		$\sim Wo_{1,5}En_{6,6}Fs_{1,9}$ (кр. 24.1.4.1 [26])		$\sim Wo_{1,4}En_{3,8}Fs_{4,8}$ (кр. 14310 [27])	
	Pig	Aug	Pig	Aug	Pig	Aug
Экспериментальные данные						
Fe(M1)	0,10	0,22	0,10	0,17	0,38	0,39(1)
Mg(M1)	0,90(2)	0,78(2)	0,90(2)	0,83(2)	0,62(1)	0,61
Fe(M2)	0,50	0,10	0,39	0,01	0,69	0,13
Mg(M2)	0,40	0,10	0,51	0,07	0,20	0,04
Ca(M2)	0,10	0,80	0,10	0,92	0,11	0,83(2)
c*	I	II	III	IV	V	VI
T_e (распад)	1050 $\pm$ 50		$\sim$ 950		$\sim$ 970	
K_D	0,09 (3)	0,28 (20)	0,145 (45)	1,43 (1,14)	0,177 (20)	0,196 (70)
Теоретические данные						
Fe(M1)	0,24	0,24	0,15	0,15	0,39	0,39
Mg(M1)	0,76	0,76	0,85	0,85	0,61	0,61
Fe(M2)	0,36	0,08	0,34	0,03	0,68	0,13
Mg(M2)	0,54	0,12	0,56	0,05	0,21	0,04
Ca(M2)	0,10	0,80	0,10	0,92	0,11	0,83
K_D	0,47	0,47	0,29	0,29	0,197	0,196

* Состав сосуществующих фаз: I — $Wo_5En_{6,5}Fs_{3,0}$; II — $Wo_{4,0}En_{4,4}Fs_{1,6}$; III — $Wo_5En_{7,4,5}Fs_{2,4,5}$; IV — $Wo_{4,6}En_{4,5}Fs_{9,9}$; V — $Wo_{5,5}En_{4,1}Fs_{3,3,5}$; VI — $Wo_{4,1,5}En_{2,6}Fs_{3,2,5}$

скорости этой реакции в пижоните. В этом случае при высоких скоростях остывания, соответствующих условиям остывания лунных базальтов, $T_q(48) > T_q(48a)$, и зафиксированная в результате закалки величина K_D авгита может оказаться больше соответствующей величины K_D пижонита. Интересно рассмотреть возможность подавления реакций (48), (48a), (50) в процессах когерентного распада клинопироксенов. Изменение упорядоченности и отношения Fe/Mg в фазах распада в результате этих реакций должно привести к увеличению геометрического несоответствия их решеток в плоскости сопряжения, в то время как выигрыш в величине энергии упругих напряжений достигается при наименьших различиях решеток сосуществующих фаз в плоскости их сопряжения. Исходя из допущения, что в процессе когерентного распада твердого раствора обменные реакции (48), (48a) и (50) не протекали, можно рассчитывать теоретические составы позиций M1 и M2 для фаз распада с данными валовыми составами (см. табл. 17). Катионный обмен осуществлялся в подрешетках M2 согласно реакции (49), а упорядоченность на протяжении процесса распада сохранялась единой для обеих фаз. Соответственно $Fe(M1)^{Aug} = Fe(M1)^{Pig}$ и $Mg(M1)^{Aug} = Mg(M1)^{Pig}$, $[Fe(M2)/Mg(M2)]^{Aug} = [Fe(M2)/Mg(M2)]^{Pig}$. Рассчитанные таким образом составы позиций M1 и M2 авгита и пижонита приведены в табл. 17. Во всех случаях теоретическое значение K_D находится в пределах экспериментальной ошибки, измеренной величины K_D авгита. Таким образом, экспериментальные данные не противоречат модельным представлениям о воз-

возможности "замораживания" обменных реакций (48), (48а) и (50) в процессах когерентного распада клинопироксена. Упорядочение в пижонитовой фазе кристаллов 2438 и 24.1.4.1 из реголита "Луны-24" (см. табл. 17) осуществлялось, вероятно, при $T < T_q$ (48а). В авгитовой фазе аналогичный процесс не протекал по кинетическим причинам.

Инверсионные переходы

Стабильной структурной формой низкокальциевого пироксена при высоких температурах является структура диопсида ($C2/c$), а при низких — структура ромбического пироксена ($Pbca$). Температура этого перехода уменьшается с увеличением содержания Са в пироксене, и поле устойчивости структуры диопсида в бескальциевой области составов при высоких температурах выклинивается, тогда как высококальциевые клинопироксены со структурой диопсида сохраняют устойчивость во всем интервале от температур плавления до комнатной температуры. Переход клино→ортопироксен требует перестройки кремнекислородных цепочек и характеризуется относительно высокой энергией активации. С другой стороны, благодаря близости структур клино- и ортопироксена различие в свободной энергии этих фаз (движущая сила превращения) невелико. Таким образом, кинетика этого превращения, если оно осуществляется по механизму образования и роста зародышей ортопироксена в клинопироксеновой матрице, характеризуется медленными скоростями. Поэтому в природных условиях, связанных с высокими скоростями остывания, превращение клино→ортопироксен не реализуется, пироксен при этом проявляет метастабильное поведение, сохраняя моноклинную структуру. Метастабильная консервация структуры пироксена в моноклинной модификации может иметь и другую причину. Так, если низкокальциевый клинопироксен является фазой выделения из авгита при распаде твердого раствора, структура авгитовой матрицы стабилизирует фазу выделения в моноклинной форме. Другой способ превращения моноклинного пироксена в ромбический возможен путем двойникования клинопироксена в плоскости (100). Это сдвиговый механизм инверсии, имеющий меньшую энергию активации, который может осуществляться под воздействием внешнего стресса. В низкокальциевых пироксенах, метастабильно сохраняющих моноклинную структуру, при понижении температуры в ходе остывания осуществляется инверсионный переход высокий клинопироксен ($C2/c$) — низкий клинопироксен ($P2_1/c$). Кристаллохимическая природа этого перехода кратко рассмотрена в гл. 1. Этот механизм сопровождается образованием антифазных доменов в пижоните, размер и форма которых зависят от режима остывания. Температура инверсионного перехода $C2/c \rightarrow P2_1/c$ понижается с увеличением содержания Са и Fe в пироксене.

ОРИЕНТИРОВКА СТРУКТУР РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Зависимость параметров элементарной ячейки кальциевых клинопироксенов от состава исследована на синтетических образцах Терноком и др. [281]. С изменением состава в большей степени меняются параметры b и β элементарных ячеек: параметр b является функцией отношения

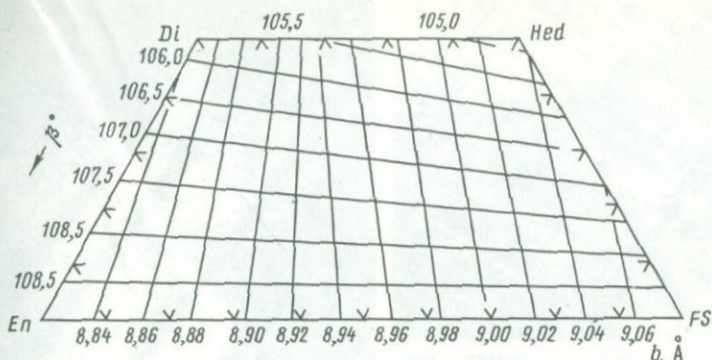


Рис. 26. Зависимость параметров b и β элементарной ячейки от состава в системе клинопироксенов (номограмма Папайка [215])

$\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$, тогда как угол β меняется в зависимости от содержания Са. Параметры a и c с изменением состава меняются незначительно, увеличиваясь вдоль диагонали пироксеновой трапеции в направлении энстатит $\rightarrow$ геденбергит. Номограмма для оценки составов когерентно сопряженных фаз распада в клинопироксенах по измеренным величинам b и β предложена Папайком и др. [215] (рис. 26), и ей пользуются для установления состава фаз распада, если размер их выделений находится за пределами разрешения метода рентгеноспектрального микроанализа. Фактическая точность определения состава с помощью номограммы Папайка не может быть проконтролирована; для этого необходимо оценить величины упругих деформаций элементарных ячеек когерентно сопряженных фаз распада в зависимости от таких факторов, как валовый состав, температура, объемная доля выделений данной фазы (см. с. 117). Некоторая попытка такого анализа сделана в работе [280].

Поскольку наименьшие различия в размерах элементарных ячеек авгита и пижонита наблюдаются для параметров a и c , плоскостями наилучшего геометрического соответствия кристаллических структур авгита и пижонита являются плоскости (001) и (100). Из этих двух ориентаций ламелей более предпочтительной является (001), так как величина энергии упругих деформаций при сопряжении ламелей по (001) меньше, чем при их сопряжении по (100) [28]. Согласно расчетам Моримото и Токонами [196], $E_e(001) = 0,02$ ккал/моль, а $E_e(100) = 0,04$ ккал/моль. Энергетические различия ориентаций (001) и (100) в целом незначительны, поэтому при высоких температурах, когда скорость диффузии Са велика, а термодинамическая движущая сила превращения относительно мала, на ранних стадиях распада наряду с флуктуациями состава по (001) метастабильно могут закрепляться и флуктуации по (100). Результатом этого являются "твидовые" структуры распада, возникающие в условиях высоких скоростей остывания и представляющие собой модулированные структуры, которые образованы путем одновременного развития флуктуаций состава в направлениях {001} и {100} (рис. 27). В условиях, приближающихся к равновесию, в области высоких температур энергетически менее выгодные флуктуации состава {100} рассасываются и начинает доминировать ориентация (001) (рис. 27).

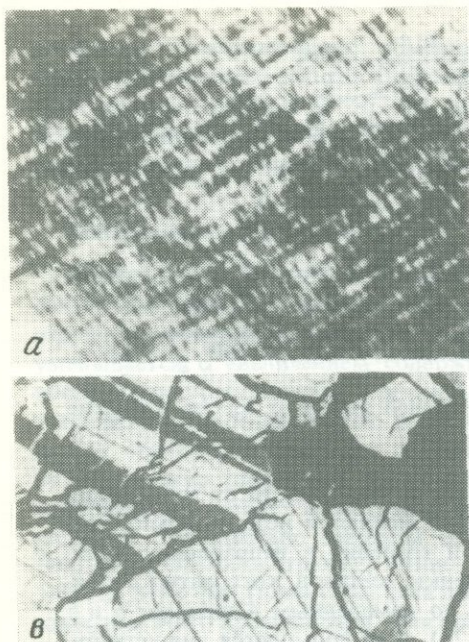


Рис. 27. Микроструктуры распада твердого раствора в клинопироксенах

а — "твдиовая" структура в лунном клинопироксене с модуляциями состава вдоль $\{001\}$ и $\{100\}$. Увел. 200 000; *б* — когерентный распад в лунном клинопироксене ("Луна-24") с ориентацией ламелей параллельно (001); ионоутоненный препарат, темнопольное изображение, $g = 12\bar{1}$; светлые полосы — пижонитовая матрица, внутри которой по дифракционному контрасту выявляются антифазные домены. Увел. 23 400; *в* — многогенерационные структуры распада твердого раствора (клинопироксен из метеорита Ветлуга) с формированием ламелей авгита по (001) и (100). Увел. 270

Расчеты энергии упругих деформаций [196] выполнены без учета анизотропии термического расширения решетки клинопироксенов. Между тем коэффициенты термического расширения высокого и низкого пижонита различны [261, 98] (рис. 28), и если при температурах выше инверсионного $C2/c \rightarrow P2_1/c$ -перехода наилучшее соответствие решеток авгита и пижонита выполняется по (001), то ниже температуры инверсии в наилучшем соответствии оказываются плоскости (100) [200] (рис. 29). Поэтому в условиях медленного остывания при температурах ниже инверсионного перехода $C2/c \rightarrow P2_1/c$ низкокальциевая матрица "сбрасывает" избыток Са в виде генераций распада, ориентированных по плоскостям (100) (см. рис. 27).

Для когерентных структур распада полностью выполняется кристаллографическое соответствие как во взаимной ориентации осей элементарных ячеек фаз распада, так и в ориентации плоскости межфазовой границы; $b_{Aug} \parallel b_{Pig}$, $a_{Aug} \parallel a_{Pig}$, $c_{Aug} \nparallel c_{Pig}$, плоскость межфазовой границы (001); $b_{Aug} \parallel b_{Pig}$, $c_{Aug} \parallel c_{Pig}$, $a_{Aug} \nparallel a_{Pig}$, плоскость межфазовой границы (100).

При некогерентном сопряжении выделений и матрицы возникают ориентационные отклонения от строгих кристаллографических соотношений

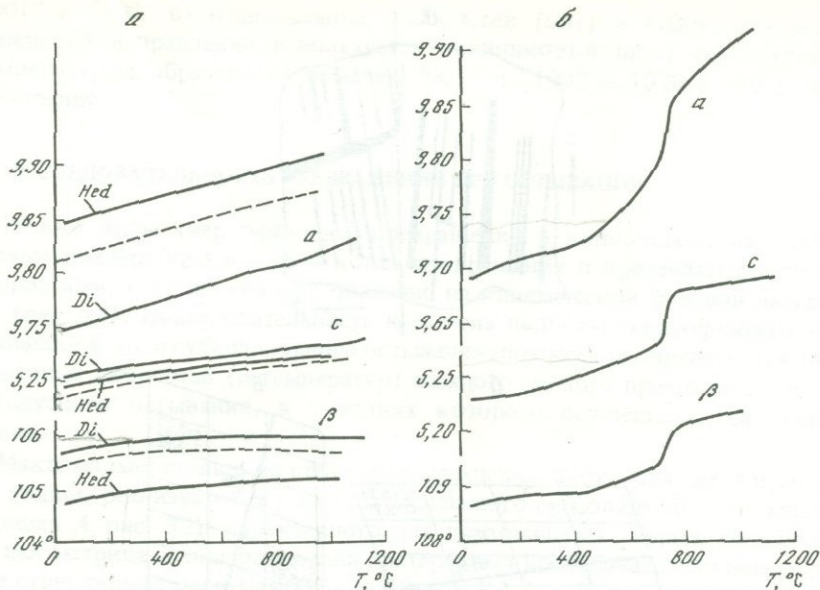


Рис. 28. Изменение параметров элементарной ячейки (a , c , β) клинопироксенов в зависимости от температуры

a — диопсид [98], геденбергит [98], авгит (интерполяция данных из работ [98, 261]; b — пижонит $Wo_{1,5}En_{3,1}Fs_{6,7,5}$ [261]

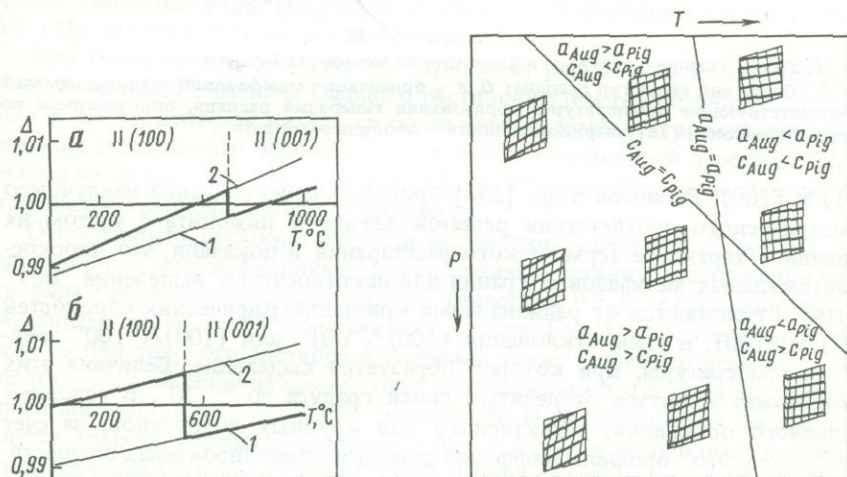


Рис. 29. Зависимость несоответствия Δ параметров элементарной ячейки высоко- и низкокальциевых клинопироксенов от температуры [200]

a — $Wo_5En_{9,5}Fs_0 - Wo_{5,0}En_{5,0}Fs_0$; b — $Wo_9En_{3,9}Fs_{5,2} - Wo_{5,0}En_{2,3}Fs_{2,7}$; 1 — $\Delta = a_{pig}/a_{Aug}$; 2 — $\Delta = c_{pig}/c_{Aug}$

Рис. 30. Схематическая диаграмма в координатах P - T для гипотетической пары сосуществующих фаз авгита и пижонита, образующихся при распаде твердого раствора. Показано возможное влияние P и T на относительные величины параметров a и c элементарных ячеек и отклонение вследствие этого межфазовой границы от плоскостей (001) и (100) кристалла "хозяина" [237]

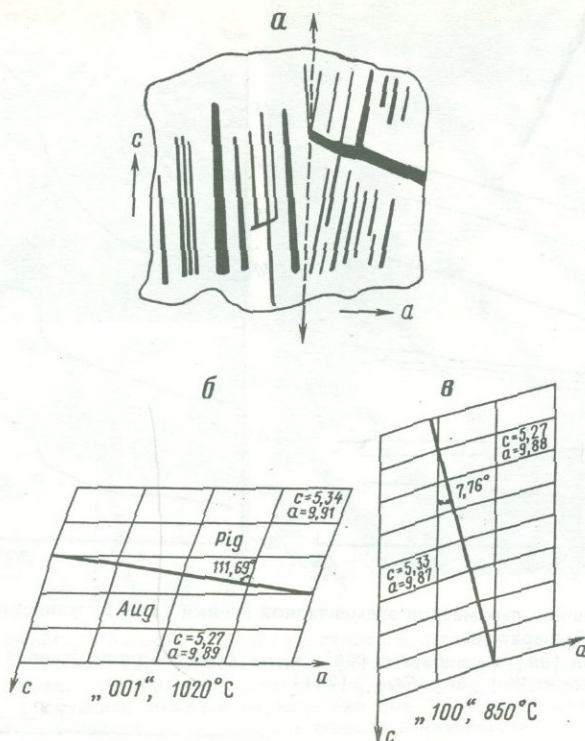


Рис. 31. Распад твердого раствора в пижоните из метеорита Ветлуга

a — общий вид структур распада; б, в — ориентация межфазовой границы ламелей и соответствующие температуры образования генераций распада, определенные по методу Робинсона [238]; штриховая линия — двойниковый шов

(001) и (100). Робинсон и др. [238] провели анализ ситуаций наилучшего геометрического соответствия решеток авгита и пижонита с учетом их различий в характере термического расширения и показали, что плоскости оптимальных межфазовых границ для некогерентных выделений "001" и "100" отклоняются от рациональных кристаллографических плоскостей (001) и (100), и углы отклонения (100) $\wedge$ "001" или (100) $\wedge$ "100" зависят от температуры, при которой образуется выделение. Величина этих углов может меняться от десятых долей градуса до $\sim 20^\circ$. В условиях медленного остывания, характерного для крупных интрузивов, за счет "замороженного" профиля диффузии распад в клинопироксенах осуществляется в несколько стадий, приводя к образованию многогенерационных структур распада. Каждая из генераций характеризуется своей температурой зарождения ламелей, и они различаются не только толщиной ламелей, но и углом разворота плоскости межфазовой границы относительно кристаллографических плоскостей (001) или (100) (рис. 30) [237]. Оценка температур появления ламелей в ориентации "001" и "100" при распаде твердого раствора клинопироксена сделана по методу Робинсона [238] для пироксена из метеорита Ветлуга (рис. 31). На рис. 31, a нанесены только ранние генерации распада "001" и "100", измеренные углы отклонения

"001" и "100" от рациональных плоскостей (001) и (100) (в качестве реперного направления используется двойниковый шов) соответствуют температурам образования ламелей "001" и "100" — 1020 и 850°С соответственно.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ОСТЫВАНИИ

Разные виды твердофазовых превращений в клинопироксенах имеют разные температуры начала и конца превращения и протекают с разными скоростями, как это условно показано на кинетической фазовой диаграмме (рис. 32). Последовательность и степень полноты твердофазовых превращений в ходе субсолидусного остывания пироксенов определяется соотношением скоростей (и температур) каждого данного превращения и субсолидусного остывания, в условиях которого осуществляются превращения.

Максимально полное по степени превращение, происходящее в несколько стадий, реализуется в условиях медленного субсолидусного остывания (кривая А, рис. 32), характерного для плутонических пород. Низкокальциевая матрица в ходе остывания претерпевает последовательно инверсионные структурные переходы $C2/c \rightarrow P2_1/c$ и $P2_1/c \rightarrow Pbca$, на разных этапах термической истории выделяя по механизму гетерогенного зарождения и роста в виде продукта распада твердого раствора серию генераций авгита в ориентациях (001) и (100). В процессе остывания в сосуществующих фазах (низкокальциевой матрице в авгите) осуществляется упорядочение Fe и Mg по структурно-неэквивалентным позициям.

При более быстром остывании (кривая Б, рис. 32) процессы превращения начинаются с распада твердого раствора путем гетерогенного зарождения и роста, который в области более низких температур сменяется механизмом гомогенного зарождения и роста; инверсионный переход $P2_1/c \rightarrow Pbca$ не осуществляется, так как скорости остывания превышают скорости данного твердофазового превращения.

Относительно высокие скорости остывания (кривые В, Г, см. рис. 32), характерные для эффузивных пород, создают закалку в отношении целого ряда твердофазовых превращений (инверсии $P2_1/c \rightarrow Pbca$, распада по механизму гетерогенного зарождения и роста, Fe—Mg-упорядочения в авгите). Распад твердого раствора в условиях таких скоростей остывания осуществляется по спинодальному типу с возможным последующим укрупнением микроструктуры по (001) (кривая В). Низкокальциевая фаза в этом случае проходит стадию инверсии $C2/c \rightarrow P2_1/c$ и испытывает частичное упорядочение Fe и Mg (см. рис. 27, б). Кривая Г характеризует более быстрое остывание, в ходе которого распад осуществляется по спинодальному механизму, но данное превращение не завершается полностью: образуется модулированная структура ("твидовая") в двух пересекающихся направлениях, (001) и (100) (см. рис. 27, а), процессы упорядочения и инверсии полностью подавлены.

Развитие многостадийных генераций распада, характерное для процессов распада по механизму гетерогенного зарождения и роста, в условиях низких скоростей субсолидусного остывания объясняется формированием

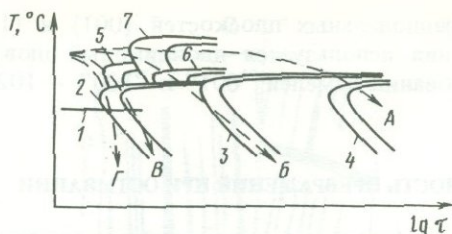


Рис. 32. Схематическая T - T - T -диаграмма, иллюстрирующая соотношение температур и скоростей различных твердофазовых превращений клинопироксенов

1 — инверсия $C2/c \rightarrow P2_1/c$; 2 — спинодальный распад; 3 — гомогенная нуклеация; 4 — инверсия клино → ортопироксен; 5 — упорядочение Fe и Mg в пижоните; 6 — упорядочение Fe и Mg в авгите; 7 — гетерогенная нуклеация; A, B, B, Γ — кривые остывания

за счет медленной кинетики данного типа превращения так называемого "замороженного" профиля диффузии [28] (см. рис. 4, в). Многогенерационные структуры распада твердого раствора могут образовываться и в результате вторичных нагревов, которые характеризуют термическую историю клинопироксенов из пород Луны и метеоритов, подвергшихся процессам импактной (ударной) переработки. Ударные воздействия находят свое отражение в особенностях структурного и фазового состояния клинопироксенов, последовательность и степень полноты твердофазовых превращений которых определяются в этом случае соотношением таких факторов, как температура пироксена (породы) в момент ударного акта, температура повторного разогрева и скорость последующего остывания. Черты наложенной ударной истории прослеживаются в пироксенах из медленно остывших пород Луны и некоторых ахондритов.

КЛИНОПИРОКСЕНОВАЯ ГЕОСПИДОМЕТРИЯ В ПРИЛОЖЕНИИ К ОБЪЕКТАМ ЛУНЫ И МЕТЕОРИТОВ

Твердые растворы моноклинных пироксенов серии авгит—пижонит широко распространены в различных типах лунных пород и метеоритов и могут служить своеобразными индикаторами термической истории породообразующих процессов, протекавших на Луне и в метеоритных телах. Такая информация приобретает особую ценность в тех случаях, когда отсутствует возможность ее получения традиционными методами петрологии и геохимии. Именно поэтому интенсивное исследование явлений распада твердых растворов в клинопироксенах было в свое время стимулировано задачами изучения изолированных мономинеральных зерен лунного реголита, в результате чего был достигнут определенный прогресс как в понимании механизмов и кинетики процессов распада твердых растворов, так и в получении определенной петрологической информации об источниках вещества лунного реголита.

Из общего рассмотрения кинетики фазовых превращений (см. гл. 1) следует, что при непрерывном остывании, протекающем с разными линейными скоростями, более медленное остывание приводит к образованию структур распада как с большим масштабом (λ), так и с большей степенью фазового расслоения по составу (ΔWo). По этим признакам мож-

но различать клинопироксены из разных по мощности лавовых потоков или из разных по глубине уровней одного и того же потока.

Если на каком-то этапе субсолидусной истории (T_q) происходит за-
калка (например, при излиянии лавы на поверхность), то структуры рас-
пада фиксируют условия закалки, и при одинаковой T_q , но разных пред-
шествовавших скоростях остывания ($V_1 > V_2$) результирующая картина
характеризуется $\Delta W_{O_1} = \Delta W_{O_2}$, $\lambda_1 < \lambda_2$.

Эти рассуждения позволяют понять, чем определяется возможность
использования данных о структурах распада в целях геоспидометрии.
В настоящее время существуют экспериментальные данные по кинетике
укрупнения спинодальных структур в пироксенах как в условиях изо-
термических процессов [181], так и в условиях непрерывного остыва-
ния [142]. Изучена субсолидусная область фазовой диаграммы системы
авгит-пизонит [239], получены результаты по кинетике образования
структур распада в клинопироксенах в опытах по модельной кристалли-
зации лунных базальтов [138]. Получены значения коэффициентов диф-
фузии Са в клинопироксенах [234, 243]. Все это создает практическую
основу для пироксеновой геоспидометрии. Кроме того, расчетные [272]
и экспериментальные [112, 142, 282] данные по скоростям остывания
лунных базальтов являются критериями для оценки достоверности ана-
логичных величин, получаемых на основе данных о распаде твердых раст-
воров в клинопироксенах. Скорости остывания лавовых потоков раз-
ной мощности рассчитаны Такедой и др. [272] по упрощенной модели
Джеггера и составляют порядка 10^0 – 10^2 град/сут, в зависимости от мощ-
ности потока и глубины залегания в нем данного слоя. Опыты по модель-
ной кристаллизации лунных базальтов [112, 138, 282, 283] дают величины
 $V_{ост}$ порядка 10^1 – 10^2 град/сут. Оценка скоростей остывания некото-
рых лунных базальтов, проведенная на основе данных о Fe–Mg-зональ-
ности в оливинах [275] дала значения порядка 10^0 – 10^1 град/сут. По
данным о распределении Zr между ильменитом и ульвошпинелью ско-
рости остывания лунных базальтов составляют 10^0 – 10^2 град/сут [274].
Остывание пород в указанных интервалах скоростей создает для клино-
пироксенов условия частичной закалки в отношении процессов распада.
Поэтому клинопироксены из лунных базальтов и габбро проходят
в своей субсолидусной истории этап спинодального распада с возмож-
ным последующим укрупнением фаз, а механизм гетерогенного заро-
ждения и роста в данном случае играет только подчиненную роль [138].
При этом в клинопироксенах фиксируется метастабильное равновесие,
отвечающее некоторой T_q , которую можно рассматривать как темпера-
туру природной закалки, ниже которой скорости остывания оказываются
больше скоростей диффузионных процессов. Экспериментальные дан-
ные Маккаллистера по изотермическому укрупнению спинодальных
структур распада в магнезиальных клинопироксенах [181] позволяют
оценить время, необходимое для достижения данного масштаба укруп-
нения при различных температурах процесса. Такой расчёт показывает,
что в интервале скоростей остывания, характерных для базальтов, при
 $T \leq 900^\circ\text{C}$ процесс укрупнения спинодальных структур практически не
должен реализоваться. Согласно T – T – T -диаграмме, построенной Маккал-
листером [204] на основе экспериментальных данных для пироксенов

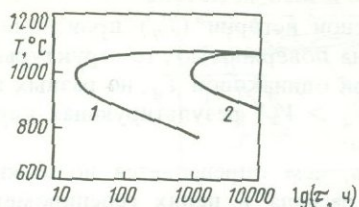


Рис. 33. Кинетическая фазовая диаграмма (T - T - T -диаграмма) процесса распада твердого раствора в клинопироксене $Wo_{2.5}En_{3.1}Fs_{4.4}$ [204]

1 — спиновальный распад; 2 — укрупнение спиновальной структуры

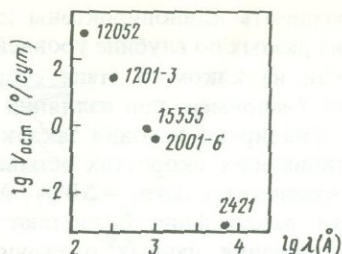


Рис. 34. Скорости остывания клинопироксенов из лунных базальтов и реголита, оцененные в соответствии с зависимостью Гроува [138] на основе величин λ распада; $T_q = 1100^\circ\text{C}$

состава $Wo_{2.5}En_{3.1}Fs_{4.4}$, процессы укрупнения в ходе остывания могут осуществляться при $V_{\text{ост}} \leq 3$ град/сут. (рис. 33) и реализуются в интервале $T = 1050 \div 900^\circ\text{C}$ при $V_{\text{ост}} = 3 \div 1$ град/сут. Из этой же диаграммы видно, что при $V_{\text{ост}} > \text{град/сут}$ равновесие при образовании структур распада не может быть достигнуто в области $T < 950^\circ\text{C}$. Это означает, что по температуре закалки T_q можно различать клинопироксены из базальтов от медленно остывавших пироксенов глубинного происхождения. Действительно, реально фиксируемые температуры равновесия (закалки) существенно магнезиальных клинопироксенов ($Fe/(Fe + Mg) < 0,5$) из лунных базальтов отвечают интервалу $1150\text{--}950^\circ\text{C}$. Масштаб структур распада λ в клинопироксенах вулканического происхождения составляет в зависимости от скорости остывания $100\text{--}10000 \text{ \AA}$. Оценка скоростей остывания на основе данных о масштабе структур распада проводится согласно зависимостям (45)–(47) и рис. 34 является иллюстрацией подобных оценок, проведенных с использованием зависимости (46) для клинопироксенов из лунных эффузивов.

Метод клинопироксеновой геоспидометрии базируется на определенных допущениях: скорость остывания принимается постоянной во всем интервале температур процесса распада и не учитывается зависимость константы скорости укрупнения от валового состава клинопироксена (от величины $Fe/(Fe + Mg)$). На самом же деле кинетика распада в железистых и магнезиальных клинопироксенах различна. Маккаллистер [204] показал, что процессы распада в железистых пироксенах протекают быстрее. Данные Росса [239] свидетельствуют о том, что температурный интервал процессов распада в железистых клинопироксенах смещен в более низкотемпературную область по сравнению с магнезиальными клинопироксенами. Поэтому сопоставление пироксенов по характеристикам распада и скоростям остывания следует проводить, только сравнивая между собой пироксены с близкими величинами $Fe/(Fe + Mg)$.

Сформулируем основные принципы, на которых следует основываться при интерпретации данных о распаде твердых растворов в клинопироксенах с точки зрения скоростей субсолидусного остывания и генезиса исследуемых объектов.

1. Клинопироксены (при $Fe/(Fe + Mg) < 0,5$), в которых степень фазового расслоения по составу ΔWo отвечает равновесию при $T \geq 950^\circ C$, могут быть отнесены к лунным эффузивам. Клинопироксены, в которых фиксируется равновесие при $T \leq 950^\circ C$ (обычно отсутствие закалки), не могут образовываться в условиях остывания лавовых потоков и, скорее всего, относятся по происхождению к медленно остывшим породам эндогенного происхождения.

2. В условиях быстрого остывания (вулканические породы) распад в клинопироксенах реализуется по спинодальному механизму с возможным последующим укрупнением структур распада. Время (скорость) укрупнения спинодальных структур распада рассчитывается на основе зависимости (16), и скорости остывания эффузивных пород могут быть определены на основе экспериментальных кинетических данных Маккаллистера [181] и Гроува [138].

3. Медленное остывание (интрузивные породы) сопровождается распадом твердых растворов в клинопироксенах по механизму гетерогенного зарождения и роста. Время (скорости) достижения равновесия в этих процессах оценивается на основе зависимости (14), и скорости остывания интрузивных пород могут быть рассчитаны по модели Такеды [191] или по программе Санфорда [242].

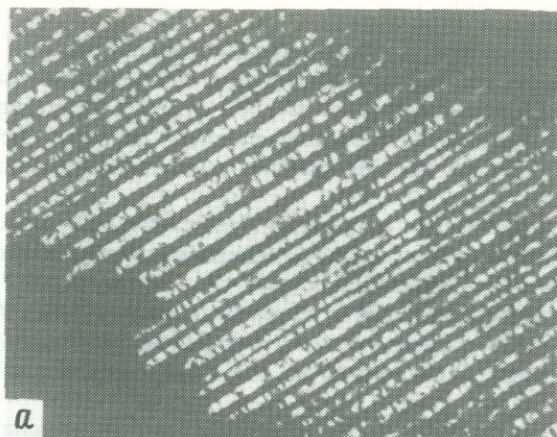
4. Чем выше скорость остывания, тем больше величина T_q и меньше величина λ клинопироксена. Это позволяет сопоставлять по скоростям остывания клинопироксены из разных по мощности лавовых потоков или из разных по глубине уровней одного и того же потока. Однако такая трактовка применима только к распаду в условиях монотонного остывания, если закон остывания в ходе распада не менялся (процесс распада целиком осуществлялся в условиях остывания лавового потока, на пост-эруптивной стадии). В этом случае $T_{er} \geq T_c$ (T_{er} — температура излияния лавы, T_c — температура сольвуса для клинопироксена данного валового состава).

5. Если распад начался на доэруптивной стадии и был прерван в результате излияния (или продолжался в условиях новых, более высоких скоростей остывания), это отражается на относительно высокой температуре равновесия (закалки) T_q при относительно крупном масштабе структур распада. Образование структур распада с таким же масштабом в условиях монотонного остывания возможно только при одновременном достижении более низких температур равновесия. При реализации распада на доэруптивной стадии $T_c > T_{er} \geq T_q$.

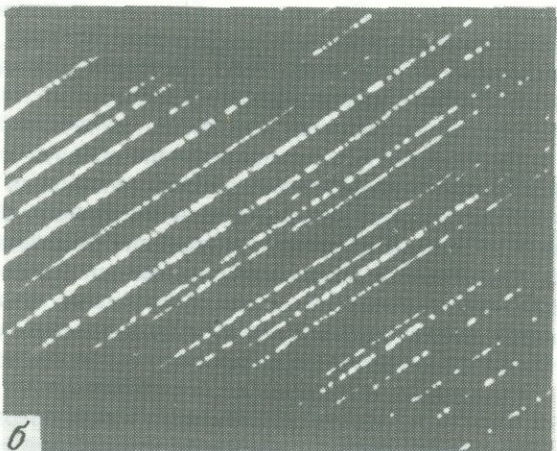
Рассмотрим возможные применения метода клинопироксеновой геоспидометрии.

Гетерогенность источников вещества реголита "Луны-20" и "Луны-24"

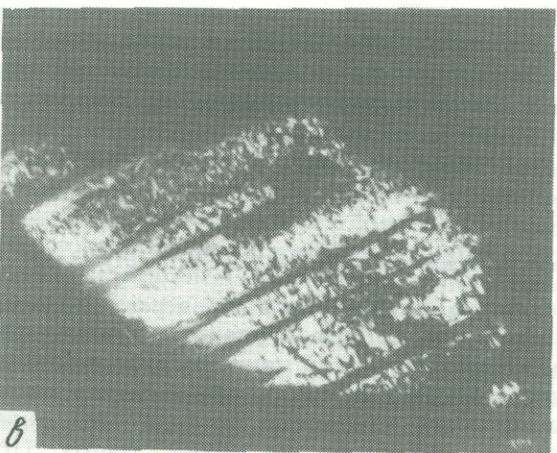
Данные по изучению мономинеральных зерен клинопироксенов из фракций реголита "Луны-16, -20 и -24" приведены в табл. 18 и на рис. 35. На рис. 36, представляющем собой номограмму для определения температур равновесия (закалки) $T_e = T_q$ в зависимости от валового состава клинопироксена, нанесены измеренные значения ΔWo лунных клинопироксенов. Изотермы построены на основе данных [109, 239] по



a



b



b

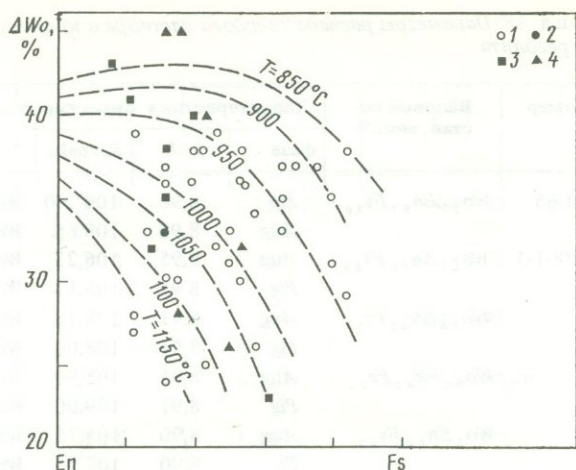


Рис. 36. Значение ΔWo двухфазных клинопироксенов из лунных пород и реголита по данным табл. 20, 21

1 — лунные базальты и габбро; 2 — реголит "Луны-16"; 3 — реголит "Луны-24"; 4 — реголит "Луны-20"

фазовым равновесиям для трех сечений сольвуса в системе энстатит $Mg_2Si_2O_6$ —ферросилит $Fe_2Si_2O_6$ —диопсид $CaMgSi_2O_6$ —геденбергит $CaFeSi_2O_6$. Поскольку кинетика распада в существенно железистых клинопироксенах характеризуется более высокими скоростями по сравнению с магниевыми составами, а количественные кинетические данные известны только для магниевых клинопироксенов, мы условно разделили номограмму (см. рис. 36) на две области составов: $Fs < 50\%$ и $Fs > 50\%$. Все последующие оценки и рассуждения в отношении температур закалки, термической истории и генезиса клинопироксенов из лунного реголита проводятся для составов $Fs < 50\%$. На рис. 36 также нанесены значения ΔWo для клинопироксенов из реголита "Луны-16", "Луны-20" и "Луны-24", а также для клинопироксенов из базальтов "Аполлона-12", -15" по данным работ [132, 21, 216] (табл. 19).

"Луна-20". По критерию ΔWo клинопироксены 2001-3, 2001-6, 22002,2,56 и 22002,2,2с попадают в область существования эффузивных пород, тогда как обр. 559 и К-4 оказываются в области существования медленно остывших пород интрузивного происхождения (см. рис. 36).

Рис. 35. Микроструктуры распада твердого раствора в клинопироксене 2403 из лунного реголита (электронные темнопольные микрофотографии, плоскость изображения (102)* [58])

На всех изображениях внутри пижонитовых ламелей (светлое) наблюдаются тонкие антифазные домены. Ламели авгита параллельны (001). Разное количественное соотношение авгита и пижонита (по толщинам ламелей) свидетельствует о его зональности (вариации валового состава по Ca).

а — центральная часть основного блока кристалла, $g = 0\bar{0}1$. Увел. 32 000; б — периферийная часть основного блока кристалла, $g = 211$. Увел. 32 000; в — участок меньшего по объему блока кристалла, $g = 2\bar{1}1$. Увел. 32 000

Таблица 18. *Параметры распада твердого раствора в клинопироксенах из лунного реголита*

Станция, номер кристалла	Валовой состав, мол. %	Характеристика структур распада			
		фаза	<i>b</i> , Å	β , град.	состав
"Луна-16", М-65	$Wo_{1,7}En_{5,7}Fs_{2,6}$	Pig	8,90	106°,00	$Wo_9En_{6,1}Fs_{3,0}$
		Aug	8,90	108,65	$Wo_{4,2}En_{4,3}Fs_{1,5}$
"Луна-20", 2001-3	$Wo_{2,6}En_{4,0}Fs_{3,4}$	Aug	8,95	106,23	$Wo_{3,9}En_{3,4}Fs_{2,7}$
		Pig	8,95	108,13	$Wo_{1,3}En_{4,5}Fs_{4,2}$
2001-6	$Wo_{2,8}En_{4,8}Fs_{2,4}$	Aug	8,91	106,13	$Wo_{4,2}En_{4,0}Fs_{1,8}$
		Pig	8,91	108,00	$Wo_{1,4}En_{5,6}Fs_{3,0}$
559	$\sim Wo_{3,5}En_{4,3}Fs_{2,2}$	Aug	8,91	105,90	$Wo_{4,5}En_{3,8}Fs_{1,7}$
		Pig	8,91	109,00	$Wo_0En_{6,5}Fs_{3,5}$
К-4	$\sim Wo_7En_{6,0}Fs_{3,3}$	Aug	8,90	105,75	$Wo_{4,7,7}En_{3,5,3}Fs_{1,7}$
		Pig	8,90	108,75	$Wo_{2,4}En_{6,3}Fs_{3,1,3}$
22002,2,56	$\sim Wo_{1,0}En_{5,2}Fs_{3,8}$	Aug	8,93	106,00	$Wo_{4,3}En_{3,6}Fs_{2,1}$
		Pig	8,93	108,8	$Wo_3En_{5,6}Fs_{4,1}$
22002,2,2с	$\sim Wo_{2,2}En_{3,7}Fs_{4,1}$	Aug	8,96	106,3	$Wo_{3,7}En_{3,1}Fs_{3,2}$
		Pig	8,96	108,6	$Wo_5En_{4,4}Fs_{5,1}$
"Луна-24", 2401	$\sim Wo_{3,6}En_{4,7}Fs_{1,7}$	Aug	8,90	106,0	$Wo_{4,3}En_{4,2}Fs_{1,5}$
		Pig	8,90	108,5	$Wo_5En_{6,5}Fs_{3,0}$
2404	$\sim Wo_{3,2}En_{2,5}Fs_{4,3}$	Aug	8,98	106,5	$Wo_{3,5}En_{2,4}Fs_{4,1}$
		Pig	8,98	108,0	$Wo_{1,2}En_{3,3}Fs_{5,5}$
2415	$\sim Wo_{2,1}En_{6,7}Fs_{1,1}$	Aug	8,86	106,0	$Wo_{4,6}En_{4,5}Fs_9$
		Pig	8,86	108,8	$Wo_3En_{8,3}Fs_{1,4}$
2421	$\sim Wo_{1,8}En_{6,1}Fs_{2,1}$	Aug	8,89	106,1	$Wo_{4,3}En_{4,5}Fs_{1,2}$
		Pig	8,89	108,3	$Wo_{1,1}En_{6,6}Fs_{2,3}$
2443	$\sim Wo_{3,1}En_{4,0}Fs_{2,3}$	Aug	8,92	105,9	$Wo_{4,5}En_{3,7}Fs_{1,8}$
		Pig	8,92	108,7	$Wo_5En_{5,8}Fs_{3,7}$
2438	$\sim Wo_{1,4}En_{6,0}Fs_{2,6}$	Aug	8,93	108,61	$Wo_5En_{6,5}Fs_{3,0}$
		Pig	8,93	106,44	$Wo_{4,0}En_{4,4}Fs_{1,6}$
24.1.4.1	$\sim Wo_{1,5}En_{6,6}Fs_{1,9}$	Aug	8,87	105,96	$Wo_{4,6}En_{4,5}Fs_9$
		Pig	8,87	108,59	$Wo_5En_{1,4,5}Fs_{2,4,5}$

*Валовой состав определялся по рентгенографическим данным, за исключением К-4, 22002,2,56, 22002,2,2с.

Скорости остывания клинопироксенов первой группы оценены на основе кинетических данных Гроува [138] и находятся в интервале 10^3 – 10^{-3} град/сут при условии, что укрупнение структур распада осуществлялось в интервале 1100–800 °С. Для клинопироксенов К-4 и 559 $V_{ост} = 10^{-2} \div 10^{-6}$ град/год. Таким образом, в пробе реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-20", присутствуют как компоненты лунных эффузивных пород, так и глубинных интрузивных пород. Поскольку вулканические породы нетипичны в целом для этого района, быстро остывшие клинопироксены следует считать привнесенными фрагментами либо из расположенных в стороне от места посад-

ΔW_o , мол. %	<i>Aug: Pig</i>	λ , Å	T_q , °C	Литера- турный источник
33	1 : 3	$7,25 \cdot 10^2$	1065 ± 25	[160]
26	1 : 1	$3 \cdot 10^2$	1100 ± 25	[160]
28	1 : 1	$1 \cdot 10^3$	1095 ± 45	[160]
45	3 : 1	$6 \cdot 10^5$	Без закалки	[160]
45,3	1 : 8	$1 \cdot 10^5$	"	[52, 55]
40	1 : 5	—	900	[96]
32	1 : 1	—	1050 ± 30	[96]
38	5 : 1	$15 \cdot 10^2$ — $5 \cdot 10^3$	1000	[58]
23	8 : 1	—	1000 ± 25	[58]
43	4 : 5	—	Без закалки	[58]
32	1 : 4	$7 \cdot 10^3$	1100 ± 50	[58]
40	4 : 1	$7 \cdot 10^4$	<950	[58]
35	1 : 3	—	1050 ± 50	[58]
41	1 : 3,1	—	~950	[26]

ки "Луны-20" Моря Кризисов и Моря Изобилия, либо из областей проявления микровулканизма. Аналогичные находки клинопироксенов морского происхождения в реголите "Луны-20" описаны в работах [96]. Медленно остывшие клинопироксены относятся к кристаллическим породам лунной коры (анортозит-норит-троктолитовая серия), которые характерны для материковой области места посадки станции "Луна-20" [227].

"Луна-24". Почти все изученные кристаллы клинопироксенов из реголита "Луна-24" являются фрагментами эффузивных пород (см. табл. 18). Единственным указанием на гетерогенность источников мо-

Т а б л и ц а 19. Степень фазового расслоения по составу клинопироксенов из лунных базальтов по рентгендифракционным данным

Номер образца базальта	Номер кристалла	Фаза	$d, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$	ΔWo	Литературный источник
1	2	3	4	5	6	7
12021	1	Pig	8,88	108,8	41	[132]
		Aug	8,88	106,1		
	2	Pig	8,90	108,7	37	[215]
		Aug	8,90	106,1		
	3	Pig	8,98	106,0	32	[215]
		Aug	8,98	108,4		
	4	Pig	9,02	105,6	37	[215]
		Aug	9,02	108,5		
	5	Pig	8,93	106,2	38	[215]
		Aug	8,93	108,8		
	6	Pig	9,04	105,7	38	[215]
		Aug	9,04	108,6		
	7	Pig	8,90	108,5	36	[215]
		Aug	8,90	106,1		
	8	Pig	8,90	106,1	37	[215]
		Aug	8,90	108,7		
	9	Pig	9,00	105,9	37	[215]
		Aug	9,00	108,7		
12052	10	Pig	8,90	108,4	24	[215]
		Aug	8,90	106,8		
	11	Pig	8,90	108,5	27	[215]
		Aug	8,90	106,8		
	12	Pig	8,91	108,4	32	[215]
		Aug	8,91	106,9		
12037	13	Pig	8,92	108,8	38	[215]
		Aug	8,92	106,2		
	14	Pig	8,92	108,8	40	[215]
		Aug	8,92	106,1		
	15	Pig	8,95	108,8	33	[215]
		Aug	8,95	106,3		
12053	16	Pig	8,88	106,7	28	[132]
		Aug	8,88	108,2		
12038	17	Pig	8,90	106,6	36	[132]
		Aug	8,90	108,8		
12040	18	Pig	8,88	108,5	27	[132]
		Aug	8,88	106,2		
	19	Pig	8,89	105,4	36	[132]
		Aug	8,89	108,8		
14310	20	Pig	8,90	108,7	36	[132]
		Aug	8,90	106,2		
	21	Pig	8,96	—	36	[271]
		Aug	8,96	—		
14053	22	Pig	8,99	106,0	33	[132]
		Aug	8,99	108,4		
	23	Pig	8,96	106,1	38	[132]
		Aug	8,96	108,9		

Таблица 19 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
15065	24	<i>Pig</i>	8,94	108,8	39	[132]
		<i>Aug</i>	8,94	106,0		
	25	<i>Pig</i>	8,97	—	26	[301]
		<i>Aug</i>	8,97	—		
	26	<i>Pig</i>	8,93		25	[301]
		<i>Aug</i>	8,93			
15058	27	<i>Pig</i>	8,89		32	[301]
		<i>Aug</i>	8,89			
	28	<i>Pig</i>	8,89		33	[301]
		<i>Aug</i>	8,89			
	29	<i>Pig</i>	9,03	108,6	31	[216]
		<i>Aug</i>	9,03	106,0		
	30	<i>Pig</i>	8,99	108,8	37	[216]
		<i>Aug</i>	8,99	106,0		
	31	<i>Pig</i>	8,99	108,7	35	[216]
		<i>Aug</i>	8,99	106,0		
	32	<i>Pig</i>	9,03	108,6	35	[216]
		<i>Aug</i>	9,03	105,7		
15555	33	<i>Pig</i>	9,04	108,3	29	[216]
		<i>Aug</i>	9,04	105,8		
	34	<i>Pig</i>	8,96	108,7	36	[216]
		<i>Aug</i>	8,96	106,0		
	35	<i>Pig</i>	8,90	108,6	31	[216]
		<i>Aug</i>	8,90	106,5		
	36	<i>Pig</i>	8,95	108,6	31	[216]
		<i>Aug</i>	8,95	106,8		
	37	<i>Pig</i>	8,96	108,6	30	[216]
		<i>Aug</i>	8,96	106,5		
	38	<i>Pig</i>	8,97	108,8	34	[216]
		<i>Aug</i>	8,97	106,3		
	39	<i>Pig</i>	8,94	108,9	32	[216]
		<i>Aug</i>	8,94	106,7		
	40	<i>Pig</i>	8,90	108,3	26	[161]
		<i>Aug</i>	8,90	106,5		

номинеральных зерен реголита места посадки "Луны-24" является клинопироксен 2415, который по критерию ΔW_0 попадает в область существования интрузивных, медленно остывавших пород (см. рис. 36). Быстро остывавшие клинопироксены указывают на существование в районе посадки базальтовых покровов, которые по составу, вероятно, соответствуют VLT-ферробазальтам, если учесть преобладание материала этого типа пород в реголите [107]. Переработка поверхности ферробазальтовых потоков метеоритными ударами сравнительно небольшого масштаба была тем фактором, который ответствен за формирование главной компоненты грунта "Луны-24". Привнос более глубинного материала, очевидно, связан с вскрытием его при образовании относительно крупного ударного кратера.

Выявленная гетерогенность источников материала реголита в местах посадок станций "Луна-20, -24" свидетельствует об интенсивной ударной переработке лунных пород, о процессах дробления, перемешивания и перемещения реголита. Данные по мономинеральным зернам, полученные методом клинопироксеновой геоспидометрии, полностью подтверждаются результатами петрологических исследований поликристаллических фрагментов из реголита "Луны-20, -24" [2, 139].

Оценка температур излияния лунных базальтов

Как уже говорилось выше, динамическая константа скорости укрупнения выведена Гроувом в допущении, что этот процесс реализуется в интервале температур 1100–800 °С. Такое же допущение условно принято нами при расчете скоростей остывания клинопироксенов из реголита "Луны-16, -20, -24" (см. рис. 34). Однако температуры равновесия, фиксируемые при распаде в клинопироксенах из лунных эффузивов, как правило, выше 800 °С. Это означает, что процесс укрупнения структур распада на самом деле реализуется в более узком интервале температур, а следовательно, должен был осуществляться в условиях более высоких по сравнению с оценками Гроува скоростей остывания. Однако обращает на себя внимание тот факт, что высокая температура закалки часто сопровождается относительно крупным масштабом структур распада, который, напротив, должен был бы реализоваться при более медленных скоростях остывания. Это противоречие является следствием двухстадийной термической истории эффузивных клинопироксенов, кристаллизация которых началась на доэруптивной стадии. В качестве примера рассмотрим термическую историю клинопироксенов из трех образцов лунных базальтов: 12021, 12052 и 15555. В табл. 20 приведены характеристики распада твердого раствора в клинопироксенах из этих образцов, а также оценки температур межфазовых и внутрикристаллических равновесий для базальтов 12052 и 12021 по данным о распределении Ti между троилитом и ильменитом; Zr — между ильменитом и ульвошпинелью; Fe и Mg — между позициями M1 и M2 в структуре клинопироксенов.

12021 и 12052. Валовые составы этих базальтов сходны, что указывает на их возможную принадлежность к одному и тому же лавовому потоку. Результаты исследований межфазовых и внутрикристаллических равновесий (см. табл. 20) свидетельствуют о том, что 12052 остывал быстрее, чем 12021. Клинопироксены из этих пород характеризуются различными

Т а б л и ц а 20. Температура различных межфазовых и внутрифазовых равновесий в лунных базальтах

Номер образца	λ , Å	T_e , °C			
		распад Cpx	Zr_{Ilm}/Zr_{Ulv}	(Ti_{Tr}/Ti_{Ilm})	$K_D^{Fe-MgPig}$
15555	800 [161, 203]	1100	—	—	—
12052	150 [100]	1110	1150 [274]	800 [214]	700 [270]
12021	1400 [102]	980	975 [274]	700 [274]	670 [82]

Таблица 21. Этапы термической истории лунных базальтов

Стадия процесса	Номер образца базальта		
	15555	12052	12021
Кристаллизация базальта, $T, ^\circ\text{C}$	1260 [75]	1150 [76]	1150 [76]
Появление клинопироксена, $T, ^\circ\text{C}$	1240 [75]	1140 [76]	1140 [76]
Излияние на поверхность, $T, ^\circ\text{C}$	1170 1100* [155]	1100*	1100*
Дозеруптивная стадия $V_{\text{ост}}$, град/сут	0,16	121	121
Постэруптивная стадия $V_{\text{ост}}$, град/сут	Закалка	Закалка	0,09

*На основе данных о параметрах распада твердого раствора в клинопироксенах.

температурами закалки и масштабом распада. Следовательно, если данные образцы происходят из одного и того же лавового потока, они являются представителями разных по глубине уровней этого потока: 12052 находился ближе к поверхности, чем 12021.

15555 и 12052. Температура закалки клинопироксенов из этих базальтов одинаковая, но по масштабу структур распада они существенно различны (см. табл. 20). Большая величина λ в клинопироксене из 15555 должна отражать более медленную скорость его остывания по сравнению с 12052. Об этом же свидетельствуют различия в текстуре и размере минеральных зерен пород 15555 и 12052. Таким образом, одинаковая температура T_q в данном случае является следствием не одинаковых скоростей остывания, а близких по величине температур излияния базальтов 15555 и 12052. Рассчитанные по формуле (46) скорости остывания базальтов 15555, 12021 и 12052 на доэруптивной стадии (интервал принят 1150–1100 $^\circ\text{C}$) и на постэруптивной для 12021 (1100–980 $^\circ\text{C}$) приведены в табл. 21 наряду с петрологическими оценками температур отдельных этапов формирования этих базальтов.

Фазовая и кристаллохимическая характеристика пироксенов из эвкритовой брекчии Ветлуга в связи с условиями образования обычных эвкритов

Пироксены являются одними из главных минералов эвкритов, которые представляют собой разновидность ахондритовых метеоритов и близки по составу и структуре к базальтам. Возраст кристаллизации эвкритов, по данным изотопной геохронологии, датируется $4,54 \pm 0,02$ млрд лет. Согласно этим данным, эвкриты являются наиболее древними из известных базальтов. Проблема их происхождения тесно связана с такими вопросами, как источники тепла и условия протекания очень ранних магматических процессов, конденсация и аккреция вещества на ранних стадиях формирования солнечной системы, образование тел планетарных размеров и процессов дифференциации вещества в этих телах. Современный взгляд на происхождение эвкритов базируется на представлении о родительском теле (или родительских телах), имеющих размеры пла-

нетарных тел, которыми могли быть астероиды. Частичная дифференциация внутри таких тел могла привести к формированию коры, которая рассматривается как источник вещества эвкритов. Для объяснения вариаций состава и структуры ахондритов Мэйсоном [180] была предложена модель расслоенной коры единого родительского тела ахондритов, развитая впоследствии Такедой [191] на основе данных о структурах распада твердого раствора в пироксенах из обычных кумулятивных эвкритов. Среди базальтовых ахондритов встречаются как небрекчированные породы, так и реголитовые брекчии. Последние являются либо мономиктовыми, либо полимиктовыми образованиями. Мономиктовые эвкритовые брекчии состоят из обломков только эвкритового состава в отличие от полимиктовых, образованных либо смесью диогенитовых и эвкритовых обломков, либо обломками эвкритов разного типа. Если считать, что процесс брекчирования был связан с ударной (импактной) переработкой, тогда полимиктовые брекчии следует рассматривать как продукт импактного преобразования пород разного типа. В настоящее время имеющихся данных по минералогии, петрохимии и петрологии эвкритов недостаточно для построения модели родительского тела. Это связано как с относительно небольшим числом достаточно полно исследованных эвкритов, так и с некоторой фрагментарностью представленных в литературе данных по отдельным эвкритам, не всегда позволяющим провести сопоставление эвкритов по ряду характеристик. Развитие взглядов на происхождение ахондритов требует расширения круга исследуемых объектов и получения новых данных не только по валовой химии, изотопному составу и общей минералогии эвкритов, но и привлечения данных по структурному и валентному состоянию изоморфных атомов, по фазовому состоянию минеральных твердых растворов. Характер информации, которую можно получить применительно к этим задачам путем исследования кристаллохимических особенностей и фазового состояния пироксенов, наглядно выявлен при анализе результатов изучения пироксенов из метеорита Ветлуга.

Ветлуга является эвкритовой брекчией, сложенной обломками полнокристаллических пород, сцементированных тонкораздробленным материалом сходного состава. Как по структуре, так и по валовому составу [50, 186] Ветлуга имеет много общего с обычными эвкритами типа Juvinas.

Термальный метафорфизм основной массы выражен слабо и сравним с метаморфизмом 4-го петрологического типа хондритов. Деформационные эффекты проявляются в трещиноватости, разориентации микроблоков кристаллов пироксенов, иногда в двойниковании пироксенов по (001) и в скольжении по (100). Согласно данным Хорнемана и Мюллера [152], механическое двойникование клинопироксенов по (001) осуществляется в результате ударной деформации под давлением, не превышающим 50–390 кбар. В различных эвкритовых обломках Ветлуги, а также в пределах некоторых из них наблюдаются заметные колебания минерального состава, структуры и величины зерен. Главные минералы представлены пироксенами, плагиоклазом, в качестве аксессуарных минералов присутствуют троилит, хромит, ильменит, тридимит [35].

Пироксены в Ветлуге представлены в основном низкокальциевыми

разностями (пижонитом и продуктом его инверсии — ортопироксеном), в подчиненном количестве наблюдаются субкальциевые авгиты. В пироксенах интенсивно развиты структуры распада твердого раствора. На уровне оптических увеличений в низкокальциевых пироксенах выявлены две генерации структур распада по (001) и одна генерация по (100) (рис. 37, а–в). Средний размер пластин 10–30 мкм [(001), 1-я генерация], 0,5–3,5 мкм [(001), 2-я генерация] и 1–5 мкм [генерация (100)]. Максимальная зафиксированная толщина пластин 1-й генерации составляет 70 мкм (рис. 38). Субкальциевые авгиты характеризуются одной системой распада (001) с размером выделений в несколько микрон (рис. 37, г).

Валовые составы и составы фаз распада твердого раствора в пироксенах определены методом рентгеноспектрального микроанализа на приборе "Стереоскан". Проведено исследование 12 зерен пироксенов из четырех обломков брекчии. Валовые составы определялись сканированием по площади 200 × 200 мкм. Результаты представлены в табл. 22 и на рис. 39.

Пироксены характеризуются отсутствием зональности. Валовые составы низкокальциевых разновидностей имеют весьма незначительный разброс в содержании Fe, Mg, Ca. Завышенные концентрации Al_2O_3 и TiO_2 в валовых анализах по сравнению с их содержанием в матрице и фазах выделения объясняются присутствием в пироксенах мелких включений плагиоклаза и ильменита, которые трудно исключить из определений при сканировании достаточно большой площади. Анализы в точках, выполненные для авгитовых ламелей 1-й генерации и отдельных более крупных пластин авгита 2-й генерации (001), а также для отдельных пластин авгита (100), свидетельствуют об отсутствии заметных вариаций состава ламелей как по содержанию в них основных элементов (Fe, Mg, Ca), так и второстепенных (Al, Mn, Cr, Ti). Анализы матрицы в низкокальциевых пироксенах также обнаруживают отсутствие заметного разброса в содержании Fe, Mg, Ca, большая дисперсия анализов на Al, Cr, Ti связана с низкими концентрациями последних в ортопироксеновой (или пижонитовой) матрице.

На основе данных об отсутствии зональности пироксенов Ветлугу можно отнести к равновесным эвкритам. Исключительно однообразный по содержанию Fe/(Fe + Mg) состав пироксенов в разных обломках метеорита, а также отсутствие заметных различий по масштабу и составу продуктов распада твердого раствора в пироксенах из различных обломков свидетельствует о том, что эвкрит Ветлуга является мономиктовой брекчией.

Имеющиеся данные о характеристиках структур распада и химии пироксенов позволяют провести сопоставление Ветлуги с другими обычными эвкритами в отношении их термической истории и окислительно-восстановительных условий образования. Наиболее полно изученными в отношении химии и фазового состояния пироксенов являются обычные эвкриты: Juvinas, Nuevo Laredo, Stannern, Mt. Padbury. Для сопоставления использовались также имеющиеся данные по пироксенам из эвкритовых обломков полимиктовых брекчий Aïoun el Atrouss [72], 74159 [193], 74356 [273], 7308 [193] и по пироксенам из лунных морских и материковых пород [72].



a



б

Рис. 37. Микроструктуры распада твердого раствора в пироксенах из метеорита Ветлуга. Изображение получено в характеристическом излучении Са

a-в — низкокальциевые пироксены, видны ламели авгита (светлое) в ориентациях (001) и (100); *б* — по толщине различаются две генерации распада (001); *г* — субкальциевый авгит (ориентация ламелей (001)); увел. 270 (*a*); 260 (*б*); 825 (*в*); 740 (*г*)

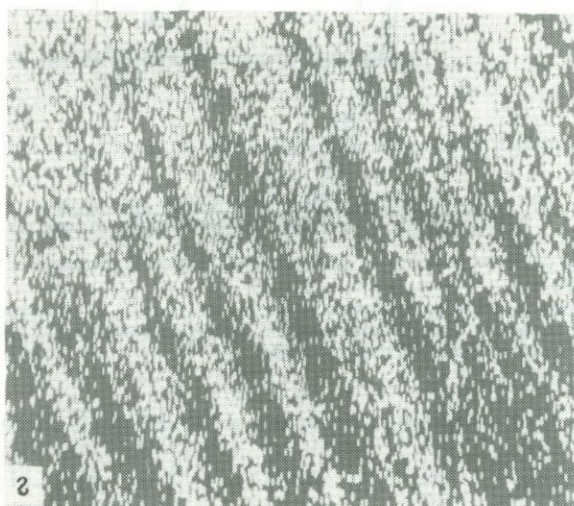
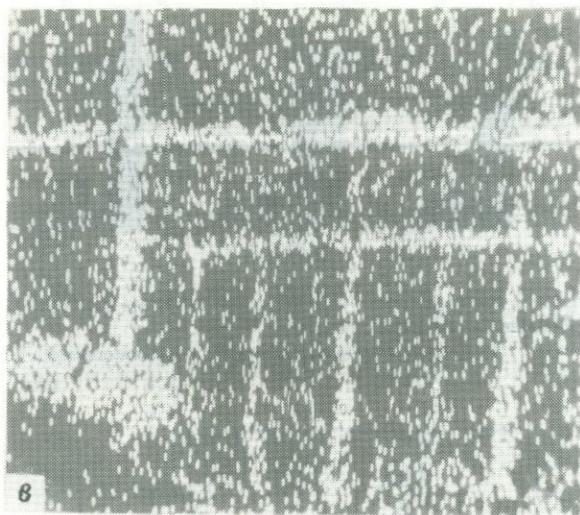


Рис. 37 (окончание)

Сравнительная термическая история обычных эвкритов. Анализ термической истории эвкритов сводится к оценке скоростей остывания на разных стадиях формирования породы — на этапе кристаллизации и в посткристаллизационный период.

Индикаторами скоростей остывания в процессе кристаллизации базальтов являются структура породы, размер и форма слагающих ее минеральных зерен. Уолкер и др. [288] установили, что размер плагиоклаза

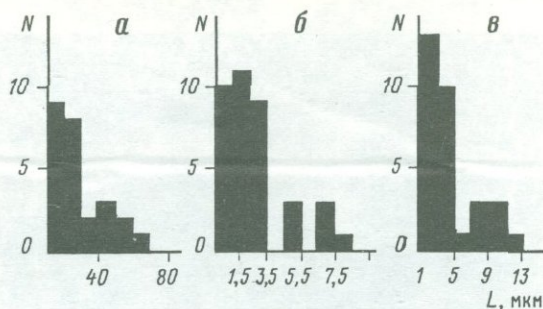


Рис. 38. Гистограмма распределения наблюдаемой ширины L ламелей авгита в низкокальциевых пироксенах метеорита Ветлуга

$a-v$ — авгиты: a — (001) 1-й генерации; b — (001) 2-й генерации; v — (100)

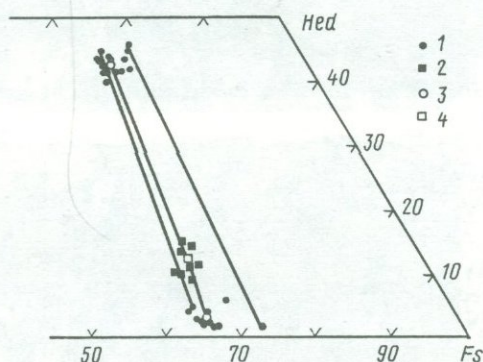


Рис. 39. Валовые составы и составы фаз распада твердого раствора в пироксенах из метеорита Ветлуга

1 — измеренные составы фаз распада твердого раствора; 2 — измеренные валовые составы; 3 — усредненные составы фаз распада (авгита и пижонита); 4 — усредненный валовый состав низкокальциевых пироксенов

является функцией скорости остывания и может быть выражен зависимостью

$$\ln D = (-0,6) \ln V_{\text{ост}} - 2,2, \quad (53)$$

где D — размер зерен, мм; $V_{\text{ост}}$ — скорость остывания, град/ч. Согласно этой зависимости, наблюдаемые структуры эвкритовых базальтов соответствуют длительности остывания в интервале температур от ликвидуса до солидуса ($\sim 100^\circ\text{C}$) от нескольких часов до нескольких десятков лет. В ряду эвкритов Ветлуга—Juvinas—Stannern кристаллизационные скорости остывания возрастают от 0,01 (Ветлуга, Juvinas [72]) до 0,1–100 град/ч (Stannern [72]).

Пироксены из обычных эвкритов при близкой валовой химии обнаруживают различия в масштабе структур распада твердого раствора [72, 143, 191] (табл. 23), которые определяются различиями в скоростях посткристаллизационного остывания. $V_{\text{ост}}$ могут быть оценены с использованием различных диффузионных моделей распада твердого раствора.

Т а б л и ц а 22. Усредненные составы низкокальциевых пироксенов из метеорита Ветлуга

Окисел	Валовой состав кристаллов (8) *		Матрица (11) *		Авгит (16) *	
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
SiO ₂	51,32	1,36	51,25	0,87	52,18	1,05
TiO ₂	0,36	0,33	0,11	0,08	0,26	0,09
Al ₂ O ₃	0,84	0,64	0,09	0,13	0,42	0,27
Cr ₂ O ₃	0,27	0,26	0,07	0,05	0,28	0,07
FeO	31,40	1,69	35,56	1,12	18,11	0,98
MnO	1,03	0,10	1,16	0,07	0,54	0,06
MgO	9,55	0,54	10,3	0,40	8,56	0,39
CaO	5,06	0,87	1,36	0,54	19,50	0,69
Na ₂ O	0,15	0,27	0,09	0,28	0,11	0,27
K ₂ O	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04
Σ	100,00		100,01		99,99	
Wo	11,6	2,1	3,1	1,2	42,5	1,3
En	31,5	2,0	33	1,6	26,3	1,5
Fs	56,9	1,7	63,9	1,4	31,2	1,4

*Число анализов, по которым проводилось усреднение.

Т а б л и ц а 23. Скорости субсолидусного остывания пироксенов из обычных звкритов

Эвкрит	Са, мол.%	Fe/(Fe + Mg)	L, мкм	L', мкм	V _{ост} , град/год	
					1	2
Ветлуга	13,2	64	23	150	0,8·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻³
Ветлуга	11,6	64	20	100	1·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻³
Ветлуга	9,9	62,5	6	40	1·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻²
Juvinas	14,9 [146]	65 [146]	7 [72]	20	10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻²
Mt. Padbury	15,5 [191]	60,4 [191]	6,4 [191]	20	0,5·10 ⁻⁴	4,6·10 ⁻²
Nuevo Laredo	14,7 [72]	57 [72]	1 [72]	20	2,5·10 ⁻²	1,2

О б о з н а ч е н и я: 1 — расчет по методике Санфорда [242]; 2 — аналитическая оценка по методике [191]; L' — ширина междоламеллярного промежутка; L — ширина ламели авгита.

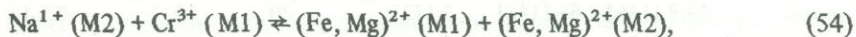
В табл. 23 приведены значения скоростей субсолидусного остывания для пироксенов из эвкритов: Ветлуга, Juvinas, Nuevo Laredo, Mt. Padbury, рассчитанные по методике Санфорда [242] и аналитически оцененные по модели Такеды [191]. Для расчета по методике [242] использовались значения коэффициента диффузии кальция в пироксене $D_{Ca} = 3,89 \cdot 10^{-3} \exp(-43,4 \cdot 10^3/T, K) \text{ см}^2/\text{с}$ [243], начальной полуширины зародыша (L) 0,01 мкм; начальных температур распада 1326 К (Mt.

Padbury) и 1286 К (Ветлуга); полуширины межламелярного промежутка (L') 150, 100 и 40 мкм (Ветлуга), 20 мкм (Nuevo Laredo, Mt. Padbury, Juvinas). Нижний предел диапазона температур, в котором осуществляется диффузионный процесс, составляет 500 °С.

Абсолютные значения скоростей остывания для одного и того же эвкрита при использовании двух разных методик расчета дают систематическое различие примерно на три порядка величин (см. табл. 23). Методика [191] приводит всегда к значениям более высоких скоростей остывания. Это объясняется различием диффузионных моделей, принятых при расчетах Такедой [191] и Санфордом [242]. Однако в пределах каждой из двух полученных шкал скоростей остывания относительные скорости остывания эвкритов сопоставимы и диапазон их различия (максимальной $V_{\text{ост}}$ характеризуется Nuevo Laredo, минимальной — Ветлуга) составляет примерно три порядка величин как в шкале [242], так и в шкале [191].

Кристаллохимические критерии наличия Cr^{2+} и Ti^{3+} в пироксенах из обычных эвкритов. Результаты спектроскопических исследований [91] и работы по экспериментальной петрологии [154] показывают, что в лунных и метеоритных пироксенах в отличие от пироксенов из земных базальтов хром и титан наряду с обычными формами Cr^{3+} и Ti^{4+} могут находиться в восстановленных формах Cr^{2+} и Ti^{3+} . Очевидно, что относительные концентрации $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ в пироксенах могли бы служить индикаторами окислительно-восстановительных условий магматических процессов на Луне и в родительских телах ахондритов. Однако количественное определение Cr^{2+} и Ti^{3+} в пироксенах спектроскопическими методами является достаточно сложной задачей. В то же время кристаллохимический анализ происходящих в них гетеровалентных замещений дает возможность сопоставить по степени восстановления пироксены из различных метеоритных тел, земных и лунных пород [80, 269].

Вхождение Ti^{4+} и Cr^{3+} в структуру пироксенов осуществляется в виде миналов $\text{NaCr}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{CaCr}^{3+}\text{AlSiO}_6$, $\text{CaTi}^{4+}\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{NaTi}^{4+}\text{AlSiO}_6$ согласно следующим схемам гетеровалентного замещения:



Компенсация валентностей при вхождении трехвалентного хрома и четырехвалентного титана в октаэдры вместо двухвалентных катионов осуществляется либо одновременным вхождением Na^{1+} в октаэдрическую часть структуры, либо замещением кремния на алюминий в тетраэдрах. Исходя из этого можно определить предельную емкость структуры пироксена в отношении Cr^{3+} и Ti^{4+} при данном содержании Al и при отсутствии Na как компенсатора валентности. Предельную емкость структуры в этом случае можно выразить через отношения атомных концентраций Ti^{4+}/Al и Cr^{3+}/Al . Поскольку при вхождении в октаэдры каждый Ti^{4+} требует для компенсации валентностей вхождения в тетраэдры двух Al^{3+} , предельная емкость структуры в отношении Ti^{4+} (при $\text{Cr}^{3+} = 0$)

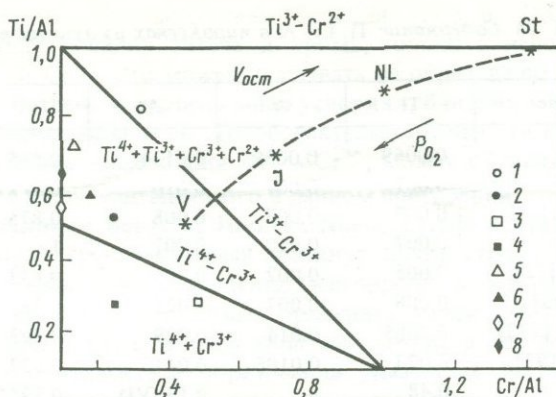


Рис. 40. Составы пироксенов из лунных пород и метеоритов в координатах Ti/Al—Cr/Al

1 — Aïoun et Atrouss [77]; 2 — 74159 [193]; 3 — 74356 [273]; 4 — 7308 [193]; 5 — лунные морские базальты [72]; 6 — лунные материковые породы [72]; 7 — Allende (по отношению к Al^{IV}); 8 — Allende (по отношению Al^{IV} + Al^{VI}); V — Ветлуга; J — Juvinas [72]; NL — Nuevo Laredo [72]; St — Stannern [72]

определяется как $Ti^{4+}:Al = 1:2 = 0,5$. Аналогичным образом предельная емкость в отношении Cr^{3+} определяется (при $Ti^{4+} = 0$) как $Cr^{3+}:Al = 1:1 = 1$. Линия $Ti^{4+}-Cr^{3+}$, соединяющая эти точки на рис. 40, определяет предельную емкость структуры пироксена в отношении Ti^{4+} и Cr^{3+} при любых их относительных концентрациях (отношениях Ti^{4+}/Cr^{3+}). Если составы оказываются ниже линии $Ti^{4+}-Cr^{3+}$, это свидетельствует о том, что не весь Al^{3+} участвует в компенсации валентностей Ti^{4+} и Cr^{3+} , т.е. или часть Al^{3+} находится в октаэдрах, или часть Al^{3+} (IV) выступает в качестве компенсатора для Fe^{3+} .

Предельная емкость структуры в отношении трехвалентного титана Ti^{3+}/Al (при $Cr^{3+} = 0$) равна 1. Соответственно линия $Ti^{3+}-Cr^{3+}$ определяет предельную емкость пироксена в отношении Ti^{3+} и Cr^{3+} при любых их концентрационных соотношениях (см. рис. 40). Область между линиями $Ti^{4+}-Cr^{3+}$ и $Ti^{3+}-Cr^{2+}$ соответствует одновременному нахождению в структуре окисленных и восстановленных форм хрома и титана ($Ti^{4+} + Ti^{3+} + Cr^{3+} + Cr^{2+}$) (см. рис. 40).

Прямая, проведенная параллельно оси Cr/Al через точку $Ti/Al = 1$, соответствует нахождению в структуре только восстановленных форм — Ti^{3+} и Cr^{2+} .

С увеличением значений Ti/Al от 0,5 до 1 возрастает доля Ti^{3+} по отношению к Ti^{4+} , при возрастании величины Cr/Al (для $Cr/Al > 1$) увеличивается доля Cr^{2+} по отношению к Cr^{3+} .

На график рис. 40 нанесены полученные нами данные по содержаниям Cr, Ti, Al в пироксенах из Ветлуги (среднее по 36 анализам в точках), а также данные по концентрациям этих элементов в пироксенах из обычных эвкритов Juvinas, Nuevo Laredo, Stannern [72]; из эвкритовых полимиктовых брекчий 74159 [193], 7308 [193], 74356 [273] и Aïoun el Atrouss [72]; из лунных морских и материковых пород [72] и из метеорита Allende [114] (табл. 24). Все указанные пироксены или вообще

Т а б л и ц а 24. Содержание Ti, Cr, Al в пироксенах из лунных пород и метеоритов *

Название	Ti	Cr	Al	Ti/Al	Cr/Al
Ветлуга	0,0069	0,0059	0,0134	0,515	0,44
Juvinas [72]	0,007	0,007	0,010	0,7	0,7
Nueva Laredo [72]	0,007	0,008	0,008	0,875	1,0
Stannern [72]	0,007	0,010	0,007	1	1,428
Aioun el Atrouss [72]	0,005	0,002	0,006	0,833	0,333
Yamato-7308 [193]	0,008	0,007	0,028	0,286	0,25
Yamato-74356** [273]	0,0085	0,014	0,029	0,293	0,483
Yamato-74159 [193]	0,023	0,0106	0,044	0,523	0,227
Allende [114]	0,48	—	0,13 (VI) 0,74 (IV)	0,79*** 0,55****	—
Лунные морские базальты [72]	0,43	0,008	0,059	0,728	0,135
Лунные материковые породы [72]	0,026	0,008	0,044	0,591	0,182

*Коэффициенты при атомах в формуле.

**Усредненный из девяти единичных анализов авгитовой ламели и пижонитовой матрицы.

***По отношению к $Al^{IV} - Al^{VI}$

****По отношению к сумме $Al^{IV} + Al^{VI}$.

не содержат натрия, или содержат его в чрезвычайно низких концентрациях (0,02 вес.% Na_2O), так что единственным компенсатором валентности хрома и титана в октаэдрических позициях является $IV Al^{3+}$. Лунные и метеоритные пироксены характеризуются отсутствием Fe^{3+} , поэтому из рассмотрения исключается парное замещение $VI Fe^{3+} + IV Al^{3+}$. Весь алюминий принимается как $IV Al^{3+}$, что может привести к заниженным значениям Ti/Al и Cr/Al в случае присутствия части алюминия в октаэдрической форме $VI Al^{3+}$. Это видно на примере пироксена из Allende (т. А1 соответствует отношениям Ti и Cr к валовому содержанию Al; т. А2 — отношениям Ti и Cr к тетраэдрическому алюминию, величина которого получена из данных химического и рентгеноструктурного анализов [114]).

Анализируя данные, представленные на графике рис. 40, можно сделать следующие заключения. Пироксены из равновесных обычных эвкритов, из лунных пород, а также из метеорита Allende и из эвкритовых обломков полимиктовых брекчий Aioun el Atrouss и 74159 попадают в область сосуществования обычных и восстановленных форм Ti и Cr. Это свидетельствует о более восстановительных условиях их образования по сравнению с земными базальтами. Действительно, данные [72, 246] показывают, что парциальное давление кислорода при максимальных температурах кристаллизации земных базальтов ($1200^{\circ}C$) соответствует 10^{-8} атм, тогда как формирование лунных базальтов и эвкритов при этой температуре должно было осуществляться в условиях $P_{O_2} = 10^{-13}$ атм.

Другие метеориты (полимиктовые брекчии 7308 и 74356) оказались в области существования титана и хрома, только в невосстановленных формах: Ti^{4+} и Cr^{3+} . Это может указывать на образование данных метеоритов в относительно окислительных условиях, близких к условиям формирования земных базальтов. То обстоятельство, что эти пироксены (см. рис. 40) оказались ниже линии $Ti^{4+}-Cr^{3+}$, может объясняться присутствием в них $VI Al^{3+}$, не учитываемого в данном построении.

Обычные эвкриты Ветлуга, Juvinas, Nuevo Laredo и Stannern попадают на своеобразный тренд, который вытянут почти строго в направлении уменьшения парциального давления кислорода в координатах $Ti/Al-Cr/Al$ (см. рис. 10). Чем можно объяснить наблюдаемую корреляцию отношений Ti/Al и Cr/Al в ряду обычных эвкритов? Во-первых, наличие ее означает родственность в образовании указанных эвкритов и вероятность их кристаллизации из одного расплава, отношение Ti/Cr в ряду Ветлуга—Juvinas—Nuevo Laredo—Stannern монотонно уменьшается от 1,17 до 0,7. Во-вторых, возрастание отношений Ti/Al и Cr/Al в ряду Ветлуга—Stannern может отражать увеличение доли восстановленных форм хрома и титана. Аналогичным образом был сделан вывод о возможном наличии Cr^{2+} и Ti^{3+} в пироксенах из лунных базальтов [80, 269] на основе кристаллохимического анализа данных об избыточной концентрации в этих пироксенах хрома и титана по отношению к алюминию. Возрастание отношений Ti/Al и Cr/Al в ряду Ветлуга—Stannern могло бы иметь и другие объяснения, например закономерное уменьшение доли $VI Al^{3+}$ в ряду эвкритов от Ветлуги к Stannern или закономерное уменьшение количества микровыделений хромита и ильменита в том же направлении. Эти причины исключаются по петрологическим соображениям, так как для их реализации требуются или высокие давления (глубины) кристаллизации [299], или контрастные различия по скоростям остывания в рассматриваемом ряду эвкритов. Данные об увеличении отношений Cr/Al и Ti/Al в ряду эвкритов Ветлуга—Stannern могут отражать увеличение отношений Cr^{2+}/Cr^{3+} и Ti^{3+}/Ti^{4+} в направлении тренда, что должно коррелировать с уменьшением парциального давления кислорода.

Таким образом, кристаллохимический анализ, проведенный на основе рассмотрения отношений Cr/Al и Ti/Al в пироксенах из обычных равновесных эвкритов приводит к следующим заключениям.

1. Избыточные значения величин Cr/Al и Ti/Al в пироксенах из эвкритов Ветлуга, Juvinas, Nuevo Laredo и Stannern свидетельствуют о наличии в них частично восстановленных форм хрома и титана (Cr^{2+} и Ti^{3+}), что отражает более восстановительные условия их образования по сравнению с земными базальтами.

2. Отношение Cr/Ti в пироксенах ряда Ветлуга—Juvinas—Nuevo Laredo—Stannern меняется незначительно; это позволяет считать возможной их кристаллизацию из одного и того же или родственных по составу расплавов.

3. Возрастание отношений Cr/Al и Ti/Al коррелирует с возрастанием скоростей остывания в ряду эвкритов Ветлуга—Juvinas—Nuevo Laredo—Stannern.

Этапы термической истории обычных эвкритов. Полученные данные по характеристикам распада твердого раствора и кристаллохимии пироксенов

из Ветлуги позволили однозначно отнести метеорит к группе обычных равновесных эвкритов, наиболее полно изученными представителями которой являются эвкриты: Juvinas, Nuevo Laredo, Stannern, Mt. Padbury. Тонкозернистая структура пород эвкритов свидетельствует о быстрой их кристаллизации в условиях $V_{\text{ост}} = 0,01 \div 100$ град/ч. Согласно результатам опытов по модельной кристаллизации при этих скоростях остывания пироксены кристаллизуются с ярко выраженной зональностью и характеризуются либо полным отсутствием структур распада твердого раствора, либо развитием очень тонких по масштабу ($\lambda \approx 10^2 \div 10^3 \text{ \AA}$) структур распада [142]. Между тем пироксены из обычных равновесных эвкритов обнаруживают отсутствие зональности и наличие весьма крупных по масштабу ($L \approx 10^0 \div 10^1$ мкм) структур распада твердого раствора. Отсутствие зональности свидетельствует о явлениях рекристаллизации эвкритов в субсолидусной области, что могло произойти либо в результате изменения (замедления) скоростей остывания в ходе термической истории, либо в результате посткристаллизационного нагрева и метаморфизма [72]. Крупный масштаб структур распада твердого раствора в пироксенах указывает на чрезвычайно медленные ($10^2 - 10^6$ град/год) скорости посткристаллизационного остывания эвкритов, которые на семь порядков меньше скоростей остывания последних в ходе их кристаллизации. Эти факты заставляют предположить, что на некотором этапе термической истории эвкритов произошло достаточно резкое изменение условий, сопровождаемое длительным отжигом или повторным нагревом при температурах, близких к температурам солидуса, с последующим медленным остыванием вплоть до температур "замораживания" диффузионных процессов в решетке пироксена ($\sim 800^\circ\text{C}$). В то же время подобный отжиг не должен быть очень длительным, так как заметных признаков перекристаллизации фаз в структуре эвкритов не наблюдается и они (в обломках) сохраняют присущие им магматические структуры. Такое резкое изменение скоростей остывания может соответствовать ситуации, когда раздробленный при ударном событии (событиях) материал эвкритовой мишени оказывается погребен в горячих кратерных выбросах или перекрыт лавовыми потоками, т.е. попадает в обстановку, где окружающая температура оказывается близкой к температуре солидуса эвкрита, что вызывает литификацию эвкритового материала и перераспределение элементов в структуре пироксенов (гомогенизацию зональности). В соответствии с этим более низкие скорости субсолидусного остывания должны соответствовать эвкритовому материалу, захороненному на большой глубине в кратерных выбросах или перекрытому лавовыми излияниями большей мощности. Таким образом, эвкритовая брекчия Ветлуга должна была испытать литификацию на большей глубине в условиях более медленного охлаждения по сравнению с эвкритами Juvinas, Nuevo Laredo, Stannern.

Модель одностадийной термической истории эвкритов, разработанная Такедой [191], не может объяснить несоответствия высоких скоростей кристаллизационного и низких скоростей посткристаллизационного остывания пироксенов, поскольку в основе этой модели лежит представление об условиях остывания, определяемого режимом остывания всего родительского тела.

Модель двухстадийной термической истории равновесных обычных эвкритов находит подтверждение для Ветлуги в данных по изотопной геохронологии [62]. Согласно возрастным определениям по методу $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ [62] возраст кристаллизации (консолидации вещества) Ветлуги оценивается как $4,44 \pm 0,54$ млрд лет, а возраст повторного нагрева связанного, вероятно, с мощным ударным событием, в результате чего первичный радиогенный аргон был практически полностью потерян, составляет 3,5–3,6 млрд лет. Аналогичную ("седловидную") форму имеет возрастной спектр Stannern [221]. В работе [62] отмечается, что такая форма спектров не является типичной для метеоритов, но часто наблюдается в испытанных вторичные воздействия земных минералах.

Возрастание отношений Cr/Al и Ti/Al в ряду Ветлуга—Stannern удивительно коррелирует с возрастанием скоростей субсолидусного остывания в этом ряду эвкритов и, как обсуждалось выше, предполагает изменение окислительно-восстановительной обстановки. Поскольку увеличение степени восстановленности коррелирует с возрастанием скоростей субсолидусного остывания, можно предположить, что подобное изменение режима кислорода связано с субсолидусными процессами восстановления вещества эвкритов, а не с процессами восстановления в области ликвидуса (например, за счет дегазации расплава). Субсолидусное восстановление могло происходить при образовании (литификации) эвкритовых брекчий или на стадии дезинтеграции эвкритовых пород. В качестве восстановительного агента можно предложить CO, который мог образоваться при взаимодействии метеоритного углерода с минеральным веществом в горячих кратерных выбросах и, мигрируя к поверхности, производил субсолидусное восстановление, очевидно более интенсивное в верхних частях толщи выбросов. Этим можно объяснить наблюдаемую корреляцию увеличения степени восстановленности и возрастания скоростей субсолидусного остывания в ряду Ветлуга—Juvinas—Nuevo Laredo—Stannern.

Обобщение имеющихся данных позволяет представить термическую историю обычных эвкритов следующим образом.

1. $4,44 \pm 0,54$ млрд лет назад консолидация вещества и кристаллизация в условиях быстрого остывания ($0,1-100$ град/ч). Обычные равновесные эвкриты — Ветлуга, Juvinas, Nuevo Laredo и Stannern — обнаруживают родственность по целому ряду характеристик, что свидетельствует об их образовании из одного и того же или родственных по составу расплавов (при этом от Ветлуги к Stannern уменьшается глубина кристаллизации).

2. 3,5–3,6 млрд лет назад, вероятно, происходит значительное по масштабу ударное событие, сопровождаемое относительно длительным разогревом пород родительского тела (без плавления), приводящее к гомогенизации первоначально зональных пироксенов, к частичному восстановлению Ti^{4+} и Cr^{3+} и вызывает потерю первичного радиогенного аргона. Последующее остывание происходит медленно ($V_{\text{ост}} = 10^2-10^6$ град/год). В результате этого процесса в пироксенах развиваются крупные структуры распада твердого раствора. Повторный разогрев и последующее медленное остывание можно представить как результат того, что вследствие ударного воздействия породы обычных эвкритов оказались погребенными под мощными слоями ударных выбросов или расплавов, и термическая история эвкритов на второй стадии осуществлялась по типу плутонических пород.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Щелочные полевые шпаты, образующие систему твердых растворов $KAlSi_3O_8$ — $NaAlSi_3O_8$, относятся к одной из наиболее распространенных в природе групп породообразующих минералов, формирование которых происходит на разных стадиях магматических процессов, метаморфизма, гидротермальной кристаллизации, в ходе метасоматических изменений.

Твердые растворы щелочных полевых шпатов характеризуются сложными субсолидусными превращениями, к которым относятся распад твердого раствора, упорядочение Al и Si по неэквивалентным тетраэдрическим позициям структуры, инверсия моноклинного полевого шпата в структуру с триклинной симметрией. Эти фазовые превращения осуществляются в посткристаллизационный период термической истории полевого шпата и в зависимости от его валового состава, от условий геологического процесса (T , P , $V_{ост}$) приводят к вариациям структурного и фазового состояния полевых шпатов различного состава и генезиса. Интерпретация данных о фазовом и структурном состоянии полевого шпата с точки зрения его термической истории, т.е. извлечение определенной генетической информации, требует глубокого знания фазовой диаграммы системы в субсолидусной области, кинетики и механизмов фазовых превращений, а также структуры полевых шпатов и таких их свойств, как сжимаемость и термическое расширение. С другой стороны, необходимая достоверность экспериментальных данных может быть обеспечена только комплексным применением методов рентгенографии и электронной микроскопии с анализом упругих деформаций решеток сосуществующих фаз при когерентном распаде. Фундаментальными обобщениями результатов экспериментального и теоретического исследования полевых шпатов являются монография Смита [257], сборники "Полевые шпаты" под редакцией Маккензи и Зуссмана [276] и Риббе [116], отдельные разделы монографии Патниса и Мак-Коннела [28]. Настоящая глава посвящена главным образом рассмотрению свойств и поведения K-Na полевых шпатов в зависимости от условий минералообразующих процессов, что позволяет использовать их в качестве петрогенетических индикаторов.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, Al-Si-УПОРЯДОЧЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Многообразие фазовых и структурных превращений K-Na полевых шпатов в субсолидусной области фазовой диаграммы (рис. 41) обуславливает сложность их номенклатурных соотношений.

Наиболее общепринятая номенклатура K-Na полевых шпатов построена на основе данных о структурном состоянии (степень Al-Si-упорядоченности) и симметрии кристаллических решеток калиевых и натриевых полевых шпатов.

Структура щелочных полевых шпатов представляет собой трехмерный каркас, образованный четырехчленными кольцами тетраэдров AlO_4 и SiO_4 , полости в которых заполнены атомами Na и K. Одна элементарная ячейка содержит 16 тетраэдрических позиций, которые занимают согласно стехио-

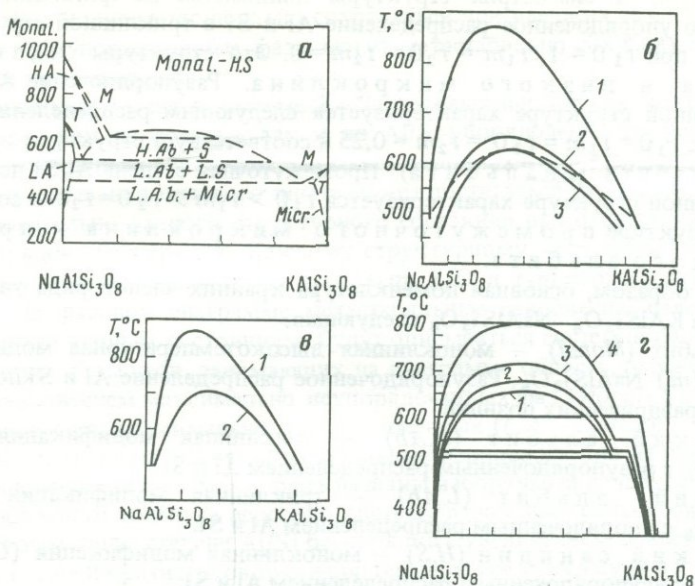


Рис. 41. Субсолидусные фазовые соотношения в системе щелочных полевых шпатов KAlSi_3O_8 – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

а – схематическая субсолидусная фазовая диаграмма системы (T – триклинный полевой шпат; M – моноклиновый полевой шпат); б – схематическое представление химических (равновесных) сольвусов в системе KAlSi_3O_8 – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (1 – серия низкий альбит–низкий микроклин; 2 – серия высокий альбит–санидин; 3 – серия мональбит–высокий санидин (пунктиром условно нанесена “истинная” бинодаль, определяющая равновесия как по составу, так и по Al/Si упорядоченности)); в – субсолидусная фазовая диаграмма серии низкий альбит–низкий микроклин (1 – химический (равновесный) сольвус [69]; 2 – когерентный сольвус [303]); г – полибарические сольвусы Лутца [172, 174] (1–4 – 1,25; 2, 5; 10 кбар соответственно)

метрии четыре атома Al и 12 атомов Si . Высокотемпературные модификации $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и KAlSi_3O_8 имеют моноклинную симметрию $C 2/m$, и характеризуются двумя кристаллохимически неэквивалентными сортами тетраэдрических позиций: T_1 и T_2 . Вероятность нахождения Al в позиции T_1 или T_2 (обозначаемая t_1 и t_2) четырехчленного тетраэдрического кольца может быть выражена в соответствии со стехиометрией как $2t_1 + 2t_2 = 1$ и при полностью разупорядоченном распределении Al между T_1 и T_2 как $t_1 = t_2 = 0,25$; $2t_1 = 2t_2 = 0,5$.

Такое разупорядоченное распределение Al и Si характеризует структуру высокого санидина – высокотемпературную моноклинную модификацию KAlSi_3O_8 и мональбита – высокотемпературную моноклинную модификацию $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. С понижением температуры развивается процесс упорядочения в моноклинной структуре KAlSi_3O_8 , и это сопровождается миграцией Al и Si с преимущественным заполнением атомами Al позиций T_1 : $2t_1 > 0,5$, $2t_2 = 1 - 2t_1$.

Упорядоченная моноклинная структура KAlSi_3O_8 называется низким санидином. Более полное упорядочение в рамках моноклинной структуры невозможно, и если оно осуществляется, то при этом происходит расщепление позиций T_1 и T_2 на четыре неэквивалентные: $T_1 0$, $T_1 m$,

T_2O и T_2m , и симметрия структуры понижается до триклинной $C\bar{1}$. Полностью упорядоченное распределение Al и Si в триклинной структуре наступает при $t_1 0 = 1$, $t_1 m = t_2 0 = t_2 m = 0$. Это структуры низкого альбита и низкого микроклина. Разупорядочение Al и Si в триклинной структуре характеризуется следующим распределением по позициям: $t_1 0 = t_1 m = t_2 0 = t_2 m = 0,25$ и соответствует структуре высокого альбита (анальбита). Промежуточная степень Al/Si порядка в триклинной структуре характеризуется $t_1 0 > t_1 m > t_2 0 = t_2 m$ и соответствует структуре промежуточного микроклина и промежуточного альбита.

Таким образом, основная номенклатура крайних членов ряда твердых растворов $KAlSi_3O_8$ — $NaAlSi_3O_8$ следующая.

Мональбит (*Monal*) — моноклинная высокотемпературная модификация ($C 2/m$) $NaAlSi_3O_8$. Разупорядоченное распределение Al и Si по двум типам тетраэдрических позиций.

Высокий альбит (*H.Ab*) — триклинная модификация ($C\bar{1}$) $NaAlSi_3O_8$ с разупорядоченным распределением Al и Si.

Низкий альбит (*L.Ab*) — триклинная модификация ($C\bar{1}$) $NaAlSi_3O_8$ с упорядоченным распределением Al и Si.

Высокий санидин (*H.S*) — моноклинная модификация ($C 2/m$) $KAlSi_3O_8$ с неупорядоченным распределением Al и Si.

Низкий санидин (*L.S*) — моноклинная модификация ($C 2/m$) $KAlSi_3O_8$ с упорядоченным распределением Al и Si.

Ортоклаз (*Or*) — рентгенографически моноклинный калиевый полевой шпат, более упорядоченный по сравнению с *L*, *S*, не имеет своей области устойчивости на фазовой диаграмме. Природа ортоклаза как метастабильной фазы, являющейся переходной от моноклинного к триклинному полевоому шпату, до настоящего времени остается дискуссионным вопросом.

Высокий микроклин (*H.Micr*) — триклинная модификация ($C\bar{1}$) $KAlSi_3O_8$ с относительно неупорядоченным распределением Al и Si.

Низкий микроклин (*L.Micr*) — триклинная модификация ($C\bar{1}$) $KAlSi_3O_8$ с упорядоченным распределением Al и Si.

СУБСОЛИДУСНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Данная номенклатура распространяется и на промежуточные составы ряда твердых растворов $KAlSi_3O_8$ — $NaAlSi_3O_8$. На фазовой диаграмме выделяются границы фазовых переходов моноклинный—триклинный полевой шпат, области стабильности гомогенных твердых растворов серии мональбит—высокий санидин, высокий альбит—санидин, низкий альбит—низкий санидин, низкий альбит—микроклин и области распада этих твердых растворов (см. рис. 41). Положение химического сольвуса зависит от структурного состояния (Al/Si-упорядоченности) фаз. Критическая температура сольвуса высокий альбит—санидин выше критической температуры сольвуса мональбит—высокий санидин; более высокой критической температурой сольвуса и соответственно наиболее узкой областью гомогенности характеризуется серия низкий альбит—низкий микроклин. В действительности это отражает тот факт, что процесс Al—Si-упорядочения в решетке K—Na

полевых шпатов осуществляется достаточно медленно, поэтому упорядоченные фазы могут метастабильно сохраняться при высоких температурах, тогда как разупорядоченные фазы могут метастабильно сохраняться в области низких температур.

Истинное равновесие в системе K—Na полевых шпатов, т.е. равновесие, достигнутое как по составу, так и по Al/Si-упорядоченности фаз, будет описываться единым сольвусом. Однако в условиях относительно быстрых скоростей остывания полевого шпата может достигаться равновесие по составу относительно данного структурного состояния при отсутствии равновесия порядок—беспорядок. Каждому структурному состоянию, характеризующемуся данными величинами t_1O , t_1m , t_2O и t_2m , соответствует свой сольвус. На фазовой диаграмме метастабильные равновесия, отвечающие данным структурным состояниям, будут описываться системой вложенных друг в друга сольвусов, занимающих на диаграмме область, ограниченную сверху равновесием максимально неупорядоченных фаз (*Monal—S*), а снизу — равновесием максимально упорядоченных (*L.Ab—L.Micr*). Такие сольвусы, характеризующие метастабильные равновесия при данной степени упорядоченности фаз, могут быть названы изоордными сольвусами. Кривая равновесного сольвуса пересечет систему изоордных сольвусов, характеризуя возрастание степени Al/Si-беспорядка с увеличением температуры и достигнет своей критической точки при температуре максимума изоордного сольвуса *Monal—H.S*. Расчет истинно равновесного сольвуса в системе $KAlSi_3O_8$ — $NaAlSi_3O_8$ сделан Э.Э. Сендеровым [34] с учетом зависимости равновесной степени Al/Si-порядка от температуры. На основе термодинамического расчета он осуществил калибровку области твердых растворов по степени порядка Al/Si и построил кривые, отвечающие данной степени порядка Al/Si в координатах состав—температура (изоорды). Все состояния, которые характеризуются изоордными сольвусами выше кривой равновесного сольвуса, отвечают метастабильным равновесиям и реализуются в результате недостаточно длительного нагрывания низкотемпературных фаз. Состояния, которым соответствуют изоордные сольвусы ниже кривой равновесного сольвуса, также являются метастабильными, и их можно получить, неравновесно охладив полевой шпат от высокотемпературных состояний. Низкотемпературные и высокотемпературные исходные состояния K—Na полевого шпата при изменении температуры будут характеризоваться разными метастабильными равновесиями. Таким образом, процессы Al—Si порядка—беспорядка, скорости которых ниже скоростей распада и гомогенизации твердого раствора в K—Na полевых шпатах, создают условия для реализации метастабильных равновесий в двухфазной области фазовой диаграммы.

Фазовые равновесия в двухфазной области диаграммы щелочных полевых шпатов, т.е. составы фаз, образующихся в процессе распада твердого раствора, зависят не только от структурного состояния полевого шпата, но и от наличия или отсутствия когерентности на границе раздела фаз, а когерентные равновесия в отличие от некогерентных зависят от валового состава кристалла (см. с. 23). Совокупность этих факторов приводит к тому, что положение химического сольвуса определяется симметрией и степенью Al—Si-упорядоченности рассматриваемого полевого шпата, и диаграмма щелочных полевых шпатов может быть охарактеризована семей-

ством химических сольвусов — изоордных сольвусов, каждый из которых описывает двухфазное равновесие при фиксированной степени Al—Si-упорядоченности. Положение когерентного сольвуса (и когерентной спинодали) также зависит от структурного состояния данного полевого шпата и, кроме того, как будет рассмотрено в дальнейшем, от его валового состава.

Серия низкий альбит—низкий микроклин

Стабильные двухфазные равновесия в серии *L.Ab—L.Micr* существуют при $T < 500\div 700^\circ\text{C}$ (рис. 41, в). Однако поскольку скорость превращения типа порядок—беспорядок в щелочных полевых шпатах существенно медленнее скоростей процесса распада (гомогенизации), то как в природе, так и в условиях лабораторных экспериментов возможна реализация метастабильных равновесий. Бачински и Мюллер [69] экспериментально определили метастабильный участок сольвусной кривой для серии *L.Ab—L.Micr* при $T > 650^\circ\text{C}$. Когерентный сольвус для серии упорядоченных щелочных полевых шпатов определен экспериментально Юндом [303] и представлен на рис. 41, в. В качестве исходного материала Юнд использовал синтетические упорядоченные полевые шпаты составов Or_{33} и Or_{45} , полученные ионным обменом из низкого микроклина в расплаве щелочных хлоридов. Эксперименты проводились в течение различных промежутков времени в интервале $500\text{--}750^\circ\text{C}$. Когерентность образующихся структур распада и составы сосуществующих фаз определялись методом прецессионной рентгеновской монокристалльной съемки с использованием корреляции $a^* = f(x)$ (см. с. 143), без поправки на деформацию. Пределы когерентного равновесия проверялись как путем отжига при данной температуре исходного гомогенного вещества, так и методом частичной гомогенизации двухфазных продуктов, полученных в результате низкотемпературных экспериментов. Критическая температура когерентного сольвуса Юнда для серии *L.Ab—L.Micr* составляет 710°C при составе Or_{33} .

Серия высокий альбит—санидин

Экспериментальное определение химического сольвуса (бинодали) для серии *H.Ab—S* было выполнено в целом ряде работ [137, 172, 173, 174, 176, 179, 198, 213, 251, 259, 277].

Расхождения авторов этих работ в оценке положения химического сольвуса для неупорядоченных щелочных полевых шпатов связаны с влиянием процессов Al—Si-упорядочения и нестехиометричности исходных фаз на пределы смесимости в системе $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Отклонение от стехиометрии влияет на скорость достижения равновесия, как было отмечено Голдсмитом и Ньютоном [137], Смитом и Парсоном [259]. Избыток щелочей ускоряет процесс достижения равновесия, и различное положение сольвусов, установленных при использовании разного исходного материала (вещества стехиометричного состава и смесей с избытком щелочей или алюминия), отражает различную кинетику превращения и, вероятно, характеризует разное структурное состояние образующихся при распаде фаз. Положение сольвуса зависит также от $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в условиях эксперимента. Увеличение $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ускоряет реакцию упорядочения и при-

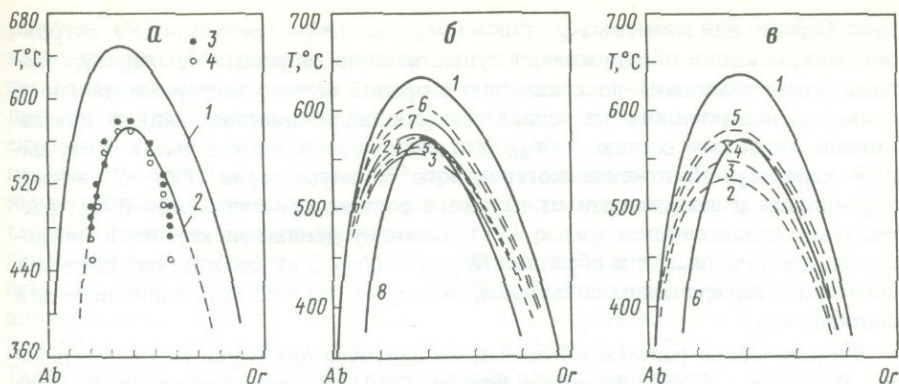


Рис. 42. Субсолидусная фазовая диаграмма К-На полевых шпатов серии высокий альбит-санидин

a — экспериментально установленный когерентный сольвус Сиплинга и Юнда [225] (1 — бинодаль [277]; 2 — когерентный сольвус [225]; 3 — две фазы; 4 — одна фаза); *б* — когерентные сольвусы, рассчитанные относительно химического сольвуса Томпсона и Вальдбаума [225] (1 — бинодаль [225]; 2, 3 — когерентные сольвусы, рассчитанные Робинсом [235] с использованием двух разных систем упругих констант; 4–7 — когерентные сольвусы, рассчитанные Таллис и Юндом [280] (4, 5 — с использованием значений параметров элементарной ячейки при комнатной температуре; 6, 7 — при высоких температурах); 8 — экспериментальный сольвус Сиплинга и Юнда [255]); *в* — когерентные сольвусы, рассчитанные относительно химического сольвуса Смита и Парсона [259] (1 — бинодаль [259]; 2–5 — рассчитанные когерентные сольвусы [280]; 6 — экспериментальный когерентный сольвус [255])

водит к расширению устанавливаемой области несмесимости [172] (рис. 41, *г*), которое отражает изменение упорядочения структурного состояния образующихся фаз. При описании равновесий в системе К-На полевых шпатов серии *H.Ab-S* наиболее часто в настоящее время используются данные Томпсона и Вальдбаума [277], Смита и Парсона [259], приведенные на рис. 42.

Когерентный сольвус для серии *H.Ab-S* экспериментально определен Сиплингом и Юндом [255]. Опыты проводились путем отжига синтезированного санидина Or_{38} с последующим использованием метода прецессионной рентгеновской съемки монокристаллов для определения фазового состояния образца и оценки составов фаз, образовавшихся в результате распада. Оценка составов сосуществующих фаз проводилась по методу Таллис [279] (см. с. 140). Полученные данные обработаны по методу Томпсона и Вальдбаума [277] для аппроксимации сольвусной кривой. Критическая температура когерентного сольвуса по данным Сиплинга и Юнда составляет 573°C при $Or_{37,4}$. Методом просвечивающей электронной микроскопии Сиплинг и Юнд [255] провели дополнительное исследование синтетических санидинов, имеющих валовые составы Or_{20} , Or_{21} , $Or_{26,8}$, $Or_{32,9}$, $Or_{38,3}$, Or_{48} , Or_{53} и $Or_{56,6}$, подвергнутых длительным отжигам в интервале $400\text{--}590^{\circ}\text{C}$ с целью визуализации образующихся структур распада. Результаты этих экспериментов нанесены на график рис. 42. Из этих данных видно, что появление наблюдавшихся структур распада твердого раствора в каждом из исследуемых образцов регистрировалось при температурах, не превышающих соответствующие температуры гомогенизации на экспериментальном соль-

вусе. Однако для калиевых составов (Or_{53} и $Or_{56,6}$) результаты электронной микроскопии обнаруживают существенную депрессию температур распада (гомогенизации) по сравнению с правой ветвью экспериментального сольвуса, построенного на основе рентгенодифракционных данных для санидина с валовым составом Or_{38} . Это расхождение может иметь случайный характер. Положение когерентного сольвуса серии $H.Ab-S$ может варьировать в зависимости от валового состава кристалла, как будет рассмотрено в дальнейшем (см. с. 117). Поэтому данные электронной микроскопии, полученные для образцов Or_{53} и $Or_{56,6}$, не должны находиться в согласии с когерентным сольвусом, экспериментально установленным для состава Or_{38} .

Теоретические расчеты когерентного сольвуса для серии $H.Ab-S$ сделаны Робинсом [235], Таллис и Юндом [280]. Робин рассчитал свободную энергию когерентной системы

$$\Phi = g(x) + k(x - x_0)^2, \quad (55)$$

где $g(x)$ — молярная энергия Гиббса свободной от напряжений (некогерентной) системы состава x ; x_0 — валовой состав кристалла; k — коэффициент, определяемый из упругих констант, и в зависимости от выбора величин констант k имеет значение 603,6 или 704,6 кал. моль⁻¹. Для аналитического выражения зависимости $g(x)$ от T и x использованы данные Томпсона и Вальдбаума [277]. Расчет Φ проводился Робинсом для $x_0 = 40(Or, \text{ мол\%})$ и критические параметры когерентного сольвуса составляют $T_c = 589,1^\circ\text{C}$; $x_c = 0,3274$ ($k = 603,6$) или $T_c = 577,0^\circ\text{C}$; $x_c = 0,3264$ ($k = 704,6$). Депрессия теоретического когерентного сольвуса по отношению к принятому в расчетах химическому сольвусу составляет в зависимости от выбранных величин упругих констант 72 или 85°C . Теоретически рассчитанный Робинсом когерентный сольвус хорошо согласуется с экспериментальным сольвусом Сиплинга и Юнда [255] (см. рис. 42).

Робин указывает, что свободная энергия когерентной системы Φ зависит от валового состава кристалла x_0 , однако составы сосуществующих когерентных фаз от x_0 не зависят, поскольку значения абсцисс точек общей касательной к кривой $\Phi = f(x)$ не меняются с изменением x_0 (изменение x_0 одновременно меняет форму кривой $\Phi = f(x)$ и наклон касательной таким образом, что точки общей касательной к этой кривой не смещаются вдоль оси абсцисс). В решение системы уравнений, которой описывается в аналитической форме условие когерентного равновесия (равенство химических потенциалов в каждой из фаз), величина x_0 не входит. Таким образом, модель Робина показывает, что когерентные равновесия (составы сосуществующих фаз) не зависят от валового состава кристалла. С другой стороны, Робин указывает, что значения упругих констант, которые входят в величину k и принимаются постоянными, на самом деле зависят от состава твердого раствора. Учет этой зависимости может привести к тому, что положение рассчитываемого когерентного сольвуса окажется зависящим от валового состава.

Таллис и Юнд [280], используя метод, предложенный Робинсом [235], рассчитали положение когерентного сольвуса для моноклинной серии щелочных полевых шпатов с учетом влияния термического расширения на параметры элементарной ячейки и влияния температуры на величину k в вы-

ражении (55). Это позволило оценить упругие деформации для температурных условий, отвечающих образованию когерентных фаз в процессе распада. Термическое расширение приводит к уменьшению концентрационных деформаций согласно выражениям (57) – (57б) и к уменьшению коэффициента энергии деформации k . Поэтому с ростом температуры энергия упругих деформаций (10), (10а), (55) при образовании когерентных фаз с данными составами уменьшается, и депрессия когерентного сольвуса, рассчитанного с учетом термического расширения решеток, оказывается меньше депрессии когерентного сольвуса, рассчитанного для параметров при комнатной температуре. Расчеты Таллис и Юнда были приведены относительно двух разных химических сольвусов, один из которых получен Томпсоном и Вальдбаумом [277], а другой – Смитом и Парсоном [259] (см. рис. 42). Таллис и Юнд указывают, что корректный расчет положения когерентного сольвуса должен базироваться на точном знании следующих исходных данных: 1) зависимости параметров элементарной ячейки от x , T и P ; 2) зависимости упругих констант от состава, температуры и давления; 3) положения химического сольвуса; 4) формы выражения зависимости свободной энергии (G) твердого раствора от T и P . Без учета этих зависимостей возникает неопределенность в теоретической оценке положения когерентного сольвуса. Кроме того, в рамках данной теории принимается, что при когерентном равновесии энергия упругих деформаций и составы сосуществующих фаз не зависят от валового состава твердого раствора. Между тем изменение объемных долей фаз в сторону уменьшения одной из них должно сопровождаться увеличением в ней деформаций и приводить к увеличению суммарной энергии упругих деформаций системы. Таллис и Юнд указывают, что, возможно, необходима новая термодинамическая формулировка когерентного равновесия, отличающаяся от принятой в работах Кана [92, 93, 94, 156], Робина [235] и в их собственной работе.

Влияние валового состава на когерентные равновесия

Вопрос о том, зависит или нет положение когерентного сольвуса от валового состава системы, рассматривался неоднократно после выхода работ Кана [92, 93, 94]. Вслед за Каном [94] Робин [235], Таллис и Юнд [280] констатируют парадоксальное отсутствие зависимости теоретических когерентных равновесий (составов сосуществующих фаз) от валового состава системы, хотя величины энергии упругих деформаций являются функцией валового состава согласно уравнениям (10), (10а). Между тем ряд экспериментальных наблюдений не согласуется с представлением об отсутствии зависимости когерентных равновесий от валового состава системы.

Анализ количественного соотношения фаз в криптопертитах, установленного по данным электронной микроскопии, вскрывает в большинстве случаев несоответствие наблюдаемых соотношений тем равновесным соотношениям, которые описываются когерентным сольвусом. Если обратиться к когерентному сольвусу для щелочных полевых шпатов серии высокий альбит–санидин, который определен экспериментально [255] и рассчитан теоретически [235], то обнаруживается, что при соответствующих валовых составах (табл. 25) количественное соотношение L_{Na}/L_K про-

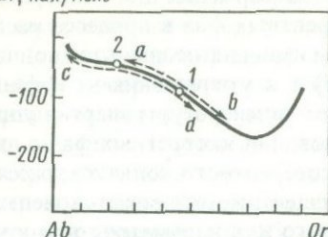
$\phi(x)$, кал/моль

Рис. 43. Зависимость свободной энергии от состава при $P = 1$ кбар, $T = 500^\circ\text{C}$ рассчитанная Робинсом [235] для щелочных полевых шпатов серии высокий альбит-санидин с учетом упругой энергии, возникающей за счет когерентного сопряжения фаз

Стрелками показаны возможные флуктуации состава ($a-1-b$ и $c-2-d$), в результате которых понижается свободная энергия системы, но не достигается равновесие

дуктов распада, установленное электронно-микроскопически, в большинстве случаев не может соответствовать равновесию на когерентном сольвусе ($V_{\text{Na}}/V_{\text{K}}$) (см. рис. 42), причем при смещении x вправо или влево от критического состава когерентного сольвуса обнаруживается тенденция к увеличению количества выделяющейся фазы относительно ее равновесной доли. Это подтверждается результатами определения состава сосуществующих фаз в криптопертитах, выполненного методом ионного микроанализа для образца CJ1 состава $\text{Ab}_{49}\text{Or}_{50}\text{An}_1$ [190] (см. табл. 25). Продукты распада в CJ1 имеют составы $\text{Ab}_{59(7)}\text{Or}_{35(2)}\text{An}_{6(4)}$ и $\text{Ab}_{28(5)}\text{Or}_{72(7)}\text{An}_{0(0)}$, и величина отношения $L_{\text{Na}}/L_{\text{K}}$, полученная из данных электронной микроскопии (табл. 25), согласуется с величиной, полученной на основе прямого определения состава фаз распада. Однако фазы с данными составами и количественным соотношением не могут соответствовать равновесию на когерентном сольвусе (см. рис. 42).

Таблица 25. Количественное соотношение фаз в криптопертитах [162]

Номер образца	Валовой состав, мол.%	$V_{\text{Ab}}/V_{\text{Or}}$				λ , Å
		1	2	3	4	
74	$\text{Or}_{24}\text{Ab}_{72}\text{An}_4$	2,1	4,5	6,3	4	990
6295/1	$\text{Or}_{33}\text{Ab}_{59}\text{An}_8$	2	6,9	2,9	2	450
42-a	$\text{Or}_{34}\text{Ab}_{60}\text{An}_6$	1,8	3,7	2,2	1,86	350
6296	$\text{Or}_{36}\text{Ab}_{62}\text{An}_2$	1,9	12	3,1	1,5	400
Spencer P	$\text{Or}_{42}\text{Ab}_{58}\text{An}_0$	1,7	0,91	1,2	—	1000
172/6259	$\text{Or}_{45}\text{Ab}_{55}\text{An}_0$	2,6	1,1	1,8	0,99	850
F-97	$\text{Or}_{48}\text{Ab}_{49}\text{An}_3$	1,7	0,83	2,2	—	1600
CJ1	$\text{Or}_{50}\text{Ab}_{49}\text{An}_1$	1,2	—	—	—	1300
Spencer M	$\text{Or}_{57}\text{Ab}_{40}\text{An}_2$	1	—	—	—	1500
189	$\text{Or}_{61}\text{Ab}_{38}\text{An}_1$	0,71	—	—	—	3600
—	$\text{Or}_{51}\text{Ab}_{48}\text{An}_1$	0,5	1,36	1,11	0,65	1500
K-235	$\text{Or}_{33}\text{Ab}_{58}\text{An}_8\text{Ch}_1$	1,16	—	—	—	3300— 5000
Spencer R	$\text{Or}_{44}\text{Ab}_{52}\text{An}_4$	1,4	—	—	—	1160

Обозначения: 1 — из данных электронной микроскопии; 2—4 — из рентгенографических данных о составах фаз, определенных: 2 — по $V_{\text{э.я}}$, 3 — по методу Робина [235], 4 — по методу Юнда и Таллис [310].

На эти факты впервые обратили внимание при анализе данных по аномальности криптопертитов [162]. Вначале единственный путь для их понимания представлялся в рассмотрении механизмов достижения равновесия в процессе распада, приводящих к образованию когерентных структур распада, и в рассмотрении возможности образования метастабильных состояний путем перескока через точки равновесия. В сущности, для составов внутри области распада термодинамически не запрещено появление и закрепление больших по величине флуктуаций состава, которые осуществились бы путем перескока через точки равновесия и привели бы к понижению свободной энергии системы ($c-2-d$, рис. 43). На подобную ситуацию обратили внимание Голдсмит и Ньютон [137] в экспериментах по определению положения равновесного сольвуса в системе щелочных полевых шпатов. Если такое объяснение справедливо, то криптопертиты следует рассматривать как неравновесные продукты распада твердого раствора, составы которых не всегда могут описываться когерентным сольвусом.

В настоящее время эти факты объясняются с позиций рассмотрения влияния валового состава полевого шпата на энергию упругой деформации в сосуществующих фазах. Когерентные равновесия при данной температуре могут реализоваться только в ограниченном интервале валовых составов. При значительном отклонении валового состава от среднего по отношению к составам сосуществующих фаз изменяются относительные объемные концентрации выделяющихся фаз и $V_{Ab} : V_{Or}$ становится отличным от 1:1. Это приводит к нарастанию различий между фазами в величине упругих деформаций и как следствие этого к увеличению суммарной энергии упругой деформации системы. Смещение величины валового состава в ту или другую сторону от значения $x'_0 = (x_{Ab} + x_{Or})/2$ (x_{Ab} и x_{Or} — составы сосуществующих фаз, заданные когерентным сольвусом) приводит к уменьшению термодинамической движущей силы процесса распада, которая определяется результирующим понижением свободной энергии системы; ΔG системы с валовым составом $x_0 \neq x'_0$ обращается в нуль при составах сосуществующих фаз, отличных от x_{Ab} и x_{Or} . В области $x_0 > x'_0$ и $x_0 < x'_0$ система может понизить свободную энергию путем распада на когерентные фазы с объемными отношениями, отклоняющимися от заданных когерентным сольвусом, и с фазовым расслоением по составу, меньшим относительно заданного когерентным сольвусом.

Итак, за счет переменного вклада упругой энергии когерентные равновесия характеризуются объемными отношениями фаз, близкими к 1:1, и не дают реализоваться в системе равновесиям с сильно отличным от 1:1 объемным отношением. Такая картина с объемным отношением фаз в пределах 1÷2 наблюдается в криптопертитах (см. табл. 25).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, ТЕМПЕРАТУРЫ И Al-Si-УПОРЯДОЧЕННОСТИ НА РАЗМЕРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Изменение параметров элементарной ячейки от состава в сериях $H.Ab-H.S$, $L.Ab-L.Micr$ и в серии замещенных ортоклазов изучено рентгенографическим методом [113, 153, 175, 178, 214, 300]. Твердые растворы были синтезированы или гидротермально, или методом ионного обмена в солевом расплаве с последующей гомогенизацией. Обработка по-

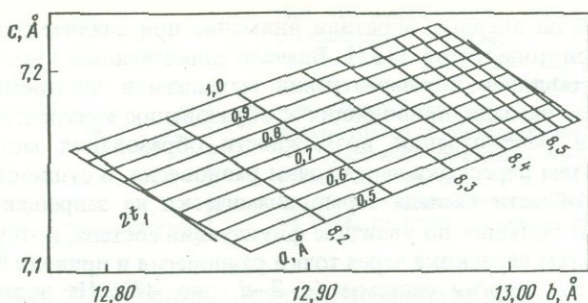


Рис. 44. Диаграмма для определения состава и Al/Si-упорядоченности К-На полевых шпатов по параметрам элементарной ячейки [267]

лученных экспериментальных данных позволила авторам предложить ряд корреляций для определения состава К-На полевого шпата, степень Al/Si-упорядоченности которого соответствует серии $H.Ab-S$ или $L.Ab-L.Micr$.

Изменение Al/Si-упорядоченности в структурах крайних членов ряда твердых растворов щелочных полевых шпатов отражается в изменении углов α , γ и параметров b и c элементарной ячейки, практически не влияя на величину параметра a . Структурная интерпретация наблюдаемого эффекта дана Стюартом и Риббе [266]. В структуре полевого шпата вдоль оси b на одну элементарную ячейку приходится шесть взаимосвязанных тетраэдров ($T_2O-T_1O-T_2m-T_2O-T_1m-T_2m$), а вдоль оси c — три ($T_1-T_2O-T_1m$). Процесс упорядочения приводит к увеличению содержания Al в тетраэдрах, расположенных вдоль оси c и к уменьшению его в тетраэдрах, расположенных вдоль оси b . Это сопровождается увеличением параметра c и уменьшением параметра b элементарной ячейки. Суммарная же концентрация Al в тетраэдрах, расположенных вдоль оси a , при упорядочении не изменяется, и это отражается в отсутствии зависимости параметра a от степени Al/Si-упорядоченности.

Соответствующие экспериментальные данные [267] явились основой для построения корреляций, с помощью которых оценивается степень Al/Si-упорядоченности щелочных полевых шпатов. Эти корреляции могут быть представлены в координатах $b-c$ или $\alpha^*-\gamma^*$ в совокупности с данными о зависимости параметров элементарной ячейки от состава (рис. 44) [267]. Графически на основе измеренных величин α и γ или b и c можно определять одновременно состав и степень Al/Si-упорядоченности К-На полевого шпата.

Термическое расширение разупорядоченных щелочных полевых шпатов исследовалось методами рентгеноструктурного анализа Хендерсоном [154], Винтером и др. [297], Прюиттом и др. [222], Окамури и Гоусом [210], Охаши и Фингером [209]. Графически эти данные, полученные для полевых шпатов Or_0 , Or_{19} , Or_{38} , Or_{86} и Or_{100} , представлены на рис. 45. Характерно, что термическое расширение решетки полевого шпата в направлении b и c практически отсутствует, тогда как с ростом температуры наблюдается увеличение параметра a и уменьшение угла β решетки. Изломы на кривых зависимости a , b и c от температуры для полевых шпатов Or_{38} и Or_{19} обусловлены инверсией полевого шпата

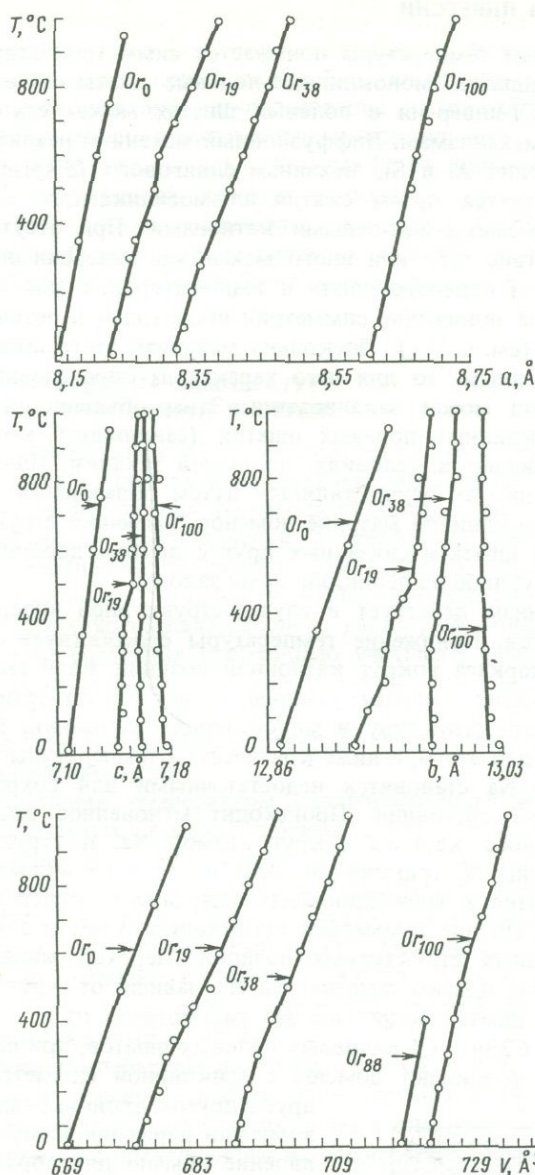


Рис. 45. Зависимость параметров a , b , c и объема V элементарной ячейки К-На полевых шпатов от состава и температуры (по данным [151, 209, 210, 222, 297])

та из структуры с триклинной симметрией в структуру с моноклинной симметрией. Излом на кривой зависимости $V_{э.я} - T$ в области температуры инверсии не наблюдается. Объем элементарной ячейки с ростом температуры монотонно увеличивается, не реагируя на изменение симметрии натриевого полевого шпата.

С понижением температуры понижается симметрия структуры щелочных полевых шпатов: моноклинные полевые шпаты становятся триклинными. $C2/m \rightarrow C\bar{1}$ -инверсия в полевых шпатах может осуществляться по двум разным механизмам. Диффузионный механизм реализуется в результате упорядочения Al и Si. Механизм сдвигового (displacive) превращения осуществляется путем сжатия алюмосиликатного каркаса вокруг позиций, занимаемых щелочными катионами. При отсутствии фактора давления действие того или иного механизма инверсии определяется валовым составом полевого шпата и температурой. В полевых шпатах калиевого состава понижение симметрии происходит в результате упорядочения Al и Si (см. с. 111). Поскольку механизм этого превращения является диффузионным, то для него характерна определенная кинетика, и данный переход может закаливаться. Этим объясняется нахождение в природе моноклинных полевых шпатов (сандидинов), которые сохраняются метастабильно в условиях природной закалки. Инверсия в калиевых полевых шпатах осуществляется путем образования и последующего роста в моноклинной матрице доменов, имеющих структуру триклинного полевого шпата и связанных друг с другом двойникованием либо по альбитовому, либо по периклиновому закону.

Иной механизм действует в случае структурной инверсии натриевых полевых шпатов. Понижение температуры способствует сжатию алюмосиликатного каркаса вокруг катионной позиции. Если такой "крупный" катион, как калий, занимая позицию, может предотвратить сжатие каркаса и удержать структуру в моноклинном состоянии, то атом натрия слишком мал для этого, и ниже критической температуры тепловые колебания атомов Na становятся недостаточными для сохранения каркаса в расширенном состоянии. Происходит мгновенное сжатие (коллапс) алюмосиликатного каркаса вокруг атомов Na, и структура понижает свою симметрию до триклинной. Этот переход не является диффузионным, а относится к типу сдвиговых (displacive) структурных превращений, когда изменение симметрии происходит путем смещения части атомов из исходных структурных позиций. Переход мональбит-анальбит не закаливается, однако температура его зависит от структурного состояния полевого шпата. Подробнее это рассмотрено на с. 125. Так же как при инверсии $C2/m \rightarrow C\bar{1}$ калиевых полевых шпатов, при переходе мональбит-анальбит возникают домены с триклинной симметрией, связанные друг с другом двойникованием по альбитовому или периклиновому законам. Такое явление обычно для обратимых фазовых переходов, включающих в себя понижение симметрии. Закон двойникования компенсирует потерю элементов симметрии высоко-симметричной модификации при переходе

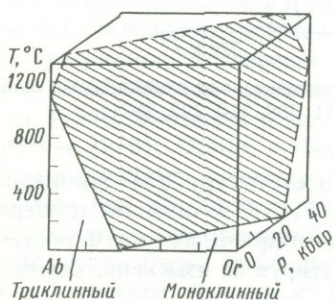


Рис. 46. Поверхность моноклинной-триклинной инверсии разупорядоченных K-Na полевых шпатов в координатах T -состав- P [145]

структуры в низкосимметричную форму. Альбитовое двойникование компенсирует утрату оси второго порядка, а периклиновое — утрату плоскости симметрии при превращении мональбита в высокий альбит. Такое тонкомасштабное двойникование в триклинных натриевых полевых шпатах, имевших первоначально моноклинную структуру, наблюдалось Хазеном [145], Окамурой и Гоусом [210], Винтером и др. [297].

Сдвиговый инверсионный переход в полевых шпатах существенно калиевых составов можно реализовать, используя давление в качестве фактора перехода. С увеличением давления моноклинный неупорядоченный калиевый полевой шпат приобретает триклинную симметрию [145] (рис. 46).

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТЕМПЕРАТУРУ МОНОКЛИННОЙ—ТРИКЛИННОЙ ИНВЕРСИИ

В условиях относительно высоких скоростей субсолидусного остывания в К—Na полевых шпатах закалываются разнообразные метастабильные состояния. Реконструкция термической истории щелочных полевых шпатов требует ясных представлений о последовательности фазовых и структурных превращений, происходивших в данном образце в ходе его посткристаллизационного остывания. Для правильной интерпретации образующихся структур распада твердого раствора в отношении их состава и структурного состояния необходимо учитывать особенности инверсионного перехода моноклинный—триклинный полевой шпат, влияние состава полевого шпата и давления на температуру инверсии, а также специфику инверсии в условиях упругодеформированной среды, которая реализуется в криптопертитах.

Сложность изучения температуры сдвигового инверсионного перехода $C2/m \rightarrow C\bar{1}$ в полевых шпатах сопряжена с тем, что этот переход не закаливается, а кроме того, для составов $> Or_{10}$ граница перехода оказывается внутри двухфазной области фазовой диаграммы. Исследование температуры инверсии в этой области составов для гомогенных образцов (резко закаленных от высоких температур) дает информацию о параметрах инверсионного перехода в условиях метастабильного равновесия (рис. 47, б), тогда как истинно равновесная фазовая диаграмма может иметь иной вид (рис. 47, а).

Первые оценки температуры инверсии $C\bar{1} \rightarrow C2/m$ и ее зависимости от состава натриевых полевых шпатов были сделаны в 1952 г. Маккензи [177] на основе рентгенографических данных для гидротермально синтезированных образцов с последующим их отжигом и закалкой (рис. 47, б). Экстраполяция этих данных привела Маккензи к оценке температуры инверсии чистого $NaAlSi_3O_8$, отвечающей $930^\circ C$ и к установлению на фазовой диаграмме границы по составу ($\sim Or_{37}$) для фазового перехода $C\bar{1} \rightarrow C2/m$ при комнатной температуре. Позднее аналогичные исследования были проведены Орвиллом [214], Райтом и Стюартом [300], Кроллем [166].

Граница по составу для инверсионного перехода при комнатной температуре Орвиллом была оценена как Or_{42} [214]; Райтом и Стюартом — Or_{40} [300]. Данные Кролля [166] показали, что температура инверсии

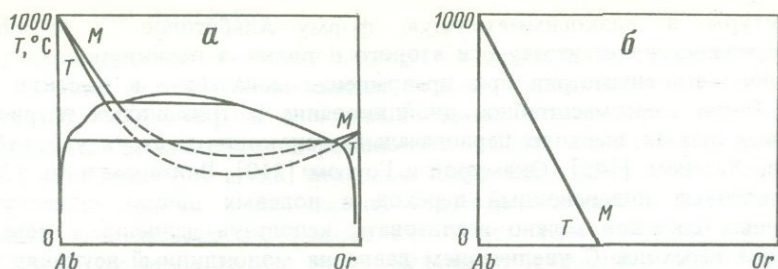


Рис. 47. Зависимость температуры перехода моноклинный (M)—триклинный (T) полевой шпат от состава в ряду K — Na полевых шпатов

a — равновесная фазовая диаграмма с условными границами области M — T -перехода при температурах двухфазного равновесия [257]; b — метастабильно гомогенные твердые растворы (закаленная серия мональбит—санидин)

полевого шпата данного состава зависит от его структурного состояния, т.е. от температуры синтеза. Вывод о влиянии температуры синтеза на температуру инверсии в натриевых полевых шпатах содержится также в работе Бамбауэра и др. [166]. Авторы этой работы показали, что для образцов, приведенных в равновесие выше температуры диффузионного превращения, температура инверсии понижается с увеличением температуры синтеза.

Новый цикл исследований инверсионного перехода $C\bar{1} \rightarrow C2/m$ натриевых полевых шпатов связан с применением высокотемпературного метода рентгеноструктурного анализа и включает в себя работы Гранди и др. [140], Прюита и др. [222], Окамуры и Гоуса [210], Хендерсона [151], Винтера и др. [297]. Эти данные показывают, что температура инверсии практически чистого $NaAlSi_3O_8$ существенно зависит от его термической предистории (табл. 26) и соответственно от степени Al/Si -упорядоченности. Образец альбита Амелия (Amelia) был отожжен при более высокой температуре, чем образцы альбита Тибурон (Tiburon) и синтетического

Т а б л и ц а 26. Инверсия $C2/m \rightarrow C\bar{1}$ существенно натриевых полевых шпатов

Образец	Валовой состав, мол. %	Термическая история	Температура инверсии, °C	Литературный источник
Альбит природный Amelia	$Ab_{9,9,3}Or_{0,6}An_{0,1}$	Отжиг при 1080° (21 сут) + 1100° (50 сут) + 1111° (62 сут)	980	[297]
Альбит природный Tiburon	$Ab_{9,9,7,5}Or_{0,2,5}$	Отжиг при 1080° (60 сут)	1040	[297]
Альбит синтетический	$Ab_{9,8,3}Or_{0,5}An_{1,5}$	Синтез при 700° + отжиг при 1060° (40 сут)	1105	[222]
Альбит природный Grundy	$Ab_{9,9,2,6}$	Отжиг при 1060° (31 сут)	930	[140]
Санидин синтетический	$Ab_{8,1}$	Синтез при 700°	560 ± 10	[151]

альбита, и инверсионный переход в нем зафиксирован при более низкой температуре, чем в двух других образцах. Таким образом, более высокая температура предварительного отжига (и более длительное время отжига) коррелирует с более низкой температурой инверсионного перехода. Это наблюдение согласуется с более ранними данными Маккензи [177] и Кролля [166], свидетельствующими о том, что понижение температуры гидротермального синтеза альбитов приводит к повышению температуры инверсионного перехода. Винтер и др. [297] объясняют это явление тем, что термическая энергия алюмосиликатного каркаса, необходимая для преодоления "коллапса" вокруг "малого" по размеру атома Na, должна быть меньше в случае топохимически моноклинной симметрии полевого шпата (разупорядоченного) по сравнению с термической энергией в случае моноклинной топохимической симметрии, нарушенной за счет частичного упорядочения Al и Si.

Тенденция понижения температуры инверсии с увеличением температуры синтеза (отжига) прослеживается также по данным для твердых растворов K-Na полевых шпатов с содержанием Or_{19} и 20 мол.%. Хендерсон [151] в результате высокотемпературного рентгеноструктурного исследования образца состава Or_{19} установил температуру инверсионного перехода $560 \pm 10^\circ C$ (см. табл. 26). Эта оценка выше значения температуры инверсии, приводимой в работе Кролля и Бамбауэра [166] для образца состава Or_{20} ($520^\circ C$); существенно более низкая температура инверсии ($460^\circ C$) для Or_{19} дается также в работе Маккензи [177]. Поскольку оценка температуры инверсии в работах [177, 166] основывается на экстраполяции к нулевому значению величин ($2\theta_{111} - 2\theta_{1\bar{1}1}$), а не на прямых высокотемпературных измерениях, Хендерсон [151] указывает на возможную неточность используемого в работах [177, 166] метода определения. Однако причиной расхождения данных Хендерсона [151], Кролля и Бамбауэра [166] должна являться более высокая температура синтеза и более высокая исходная разупорядоченность Al и Si в Or_{20} [166] по сравнению с Or_{19} [151], что коррелирует с более низкой температурой инверсии в экспериментах Кролля и Бамбауэра (Or_{20}).

Следовательно, не только увеличение содержания калия в альбите понижает температуру инверсии альбит $\rightleftharpoons$ мональбит. Изложенные выше данные означают, что хотя переход альбит $\rightleftharpoons$ мональбит не закаливается, тем не менее существует своеобразный кинетический контроль над температурой этого превращения. Структура высокого альбита должна подготовиться к переходу в моноклинную симметрию, "избавившись" от остаточной упорядоченности в распределении Al и Si. Этот "инкубационный период" характеризуется определенной кинетикой, и длительность его зависит от начального структурного состояния объекта. Если время нагревания частично упорядоченного полевого шпата при моделировании перехода альбит $\rightarrow$ мональбит в лабораторных экспериментах недостаточно продолжительное (неравновесные условия), переход будет зафиксирован при более высокой температуре. Такого рода кинетический барьер может работать и в природных условиях при остывании, когда осуществляется обратный переход: мональбит $\rightarrow$ альбит. Если это так, то чем выше температура кристаллизации и чем выше скорость посткристаллизационного остывания натриевого полевого шпата при данном валовом

содержании в нем ортоклазового компонента, тем более низкую температуру инверсионного перехода следует для него ожидать.

Наоборот, вхождение кальция в структуру повышает температуру инверсии $K-Na$ полевых шпатов существенно натриевого состава; экспериментально это установлено Секом [250].

Хазен [145] методом монокристалльной рентгеновской съемки под давлением исследовал влияние давления на инверсионный переход в разупорядоченных щелочных полевых шпатах составов $Or_{82}Ab_{17}An_1$ и $Or_{67}Ab_{31}An_2$ при комнатной температуре. Полученные Хазеном результаты свидетельствуют о том, что давление способствует переходу моноклинного полевого шпата в структуру с триклинной симметрией: исходно моноклинный Or_{67} становился триклинным при давлении 12 ± 1 кбар, Or_{82} — при 18 ± 1 кбар. Этот факт имеет очевидное кристаллохимическое объяснение. Вспомним, что механизм инверсии $Monal \rightarrow H.Ab$ осуществляется в результате "коллапса" алюмосиликатного каркаса вокруг позиции, занимаемой атомом натрия, который слишком мал для того, чтобы обеспечивать сохранение моноклинной симметрии решеток. Размер индивидуальных тетраэдров структуры не меняется существенным образом от температуры или давления, но размер позиции, занимаемой щелочным катионом, может изменяться под влиянием трех факторов: температуры, величины Na/K и давления.

Как указывает Хазен, моноклиная решетка понижает свою симметрию до триклинной, когда эффективный размер позиции, занимаемой щелочным атомом, становится меньше своей критической величины в результате охлаждения, или замещения K на Na , или под действием давления. На основе полученных результатов Хазен построил поверхность инверсионного перехода мональбит $\rightarrow$ высокий санидин в координатах $T-P-x$ (см. рис. 46). Поверхность перехода предполагается плоской, однако автор подчеркивает, что допущение плоской поверхности делается из-за отсутствия данных для центральной части диаграммы, т.е. из-за отсутствия структурных измерений, полученных в ходе высокотемпературных экспериментов под давлением. Хазен постулирует поверхность инверсионного перехода в координатах $P-T-x$ для разупорядоченных полевых шпатов как "и з о с т р у к т у р н у ю" поверхность, аргументируя это тем, что размеры элементарной ячейки вдоль границ инверсионного перехода в плоских координатах $P-x$ и $T-x$ остаются неизменными. Действительно, эксперимент свидетельствует о том, что если инверсионный переход осуществляется под действием одного из трех факторов (P, T, x), то моноклиная элементарная ячейка полевого шпата вблизи точки перехода в триклинную симметрию характеризуется во всех случаях одной и той же "критической" величиной параметров a, b, c, β . Это означает, что инверсионный переход $C2/m \rightarrow C\bar{1}$ является структурно контролируемым, а увеличение Na/K -отношения, понижение температуры и увеличение давления приводят к одинаковым структурным изменениям.

Морфологическая характеристика

Криптопертиты щелочных полевых шпатов ($Or_{20}-Or_{70}$) представляют собой структуры распада твердого раствора, образованные периодическим чередованием пластин натриевой и калиевой фаз с когерентной межфазовой границей и с масштабом (λ), не превышающим сотни ангстрем. Образование криптопертитов происходит в условиях относительно быстрого субсолидусного остывания в результате распада К—Na полевого шпата или по спинодальному механизму (с возможным последующим укрупнением фаз), или по механизму гомогенного зарождения и роста [103, 104, 233, 304, 305]. На фазовой диаграмме это соответствует в первом случае области составов внутри когерентной спинодали, а во втором — области между когерентной спинодалью и когерентным сольвусом.

Результаты электронно-микроскопического и рентгенографического исследования ориентационных соотношений, состава и структурного состояния фаз распада в криптопертитах выявляют по крайней мере четыре структурно-морфологических типа криптопертитов (табл. 27).

I. Обе фазы моноклинные, несдвойникованные. Плоскость срастания фаз $\sim (\bar{6}01)$.

II. Калиевая фаза — моноклинная, натриевая — триклинная, сдвойникованная по альбитовому (или периклиновому) закону. Плоскость срастания фаз $\sim (\bar{6}01)$.

III. Обе фазы триклинные. Na-фаза сдвойникована по альбитовому или периклиновому закону, K-фаза или сдвойникована одновременно по альбитовому и периклиновому законам ("микроклиновная решетка") или находится в "диагональной ассоциации" [84], когда два соседних K-домена сдвойникованы по альбитовому закону, но слегка деформированы. Межфазовые границы — зигзагообразные с ориентацией $(\bar{6}01)-(\bar{6}\bar{2}1)$; $(\bar{6}\bar{3}\bar{1})-(\bar{6}\bar{6}\bar{1})$; $(\bar{8}01)-(\bar{8}\bar{6}\bar{1})$.

IV. "Сетчатая" структура, образованная пересечением системы двойниковых доменов (010) и системы ламелей распада, ориентированных по $(\bar{2}01)$. Обе фазы триклинные, неупорядоченные.

I тип. Когерентное сопряжение двух моноклинных фаз с межфазовой границей $(\bar{6}01)$ наблюдалось различными авторами [36, 187, 294] в криптопертитах щелочных полевых шпатов из пород с относительно высокими скоростями субсолидусного остывания (см. табл. 27) (рис. 48). Моноклинная структура Na-фазы сохраняется в результате упругой деформации ее решетки при когерентном сопряжении с моноклинной K-фазой. Хотя структурный переход мональбит—высокий альбит в свободном от упругих напряжений кристалле не закаливается (см. с. 122), два фактора препятствуют инверсии моноклинной натриевой фазы в триклинное состояние в случае ее когерентного срастания с моноклинной калиевой фазой. Во-первых, при переходе Na-фазы в триклинное состояние увеличивается несоответствие решеток сосуществующих фаз в плоскости срастания, что приводит к возрастанию упругих напряжений и увеличивает общую свободную энергию системы. Поскольку это термодинамически невыгодно, решетка Na-фазы метастабильно сохраняет моноклинную структуру, "навязанную" моноклинной матрицей (K-фазой). Во-вторых, характер упругой дефор-

Таблица 27. Морфология криптопертитов

Образец	Генезис	Валовой состав, мол. %	Ори- ента- ция ламе- лей	Форма межфа- зовой границы	Мас- штаб распа- да λ, А	Структурная характерис- тика		Ли- тера- тур- ный источ- ник
						На-фаза	К-фа- за	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
"1"	Анортоклаз, пантел- еритовая лава (Италия)	$Ab_{63}Or_{37}An_0$	($\bar{6}01$)	Прямо- линей- ная	—	<i>m</i>	<i>m</i>	[187]
105	Санидин, лава Samoth- гасе (Греция)		($\bar{6}01$)	"	—	<i>m</i>	<i>m</i>	[294]
6296	Санидин, экструзия комендитов (СССР, Камчатка)	$Ab_{61,6}Or_{36,3}An_{2,1}$	($\bar{2}01$)	"	300	<i>t, dis</i>	<i>t, dis</i>	[36]
42-а	Санидин, экструзия комендитов (СССР, Камчатка)	$Ab_{60}Or_{34,1}An_{5,9}$	($\bar{6}01$)	"	350— 400	<i>m</i>	<i>m</i>	[36]
Spencer	Лунный камень (п-ов Корея)	$Ab_{58}Or_{42}An_0$	($\bar{6}01$)	"	1000	<i>t, p - P</i>	<i>m</i>	[83]
F-99	Анортоклаз, ларви- кит, Ларвик (Нор- вегия)	$Ab_{68}Or_{19}An_{13}$	($\bar{6}01$)	"	—	<i>t, p - A</i>	<i>m</i>	[296] [83]
Spencer	Лунный камень, Frederiks Värn (Нор- вегия)	$Ab_{52}Or_{44}An_4$	($\bar{6}01$)	"	1160	<i>t, p - A</i>	<i>m</i>	[79]
97	Лунный камень, сиенит	$Ab_{49}Or_{48}An_3$	($\bar{6}01$)	"	1600	<i>t, p - A</i>	<i>m</i>	[84]
128	Лунный камень (Австралия)	$Ab_{27}Or_{72}An_1$	($\bar{6}01$)	"	—	<i>t, p - A,</i> <i>p - P</i>	<i>m</i>	[189]
74	Щелочной сиенит, Кургинский массив (Кольский полуост- ров). СССР	$Ab_{71,6}Or_{23,3}An_{3,5}$	($\bar{6}01$)	"	800— 1000	<i>t, p - A</i>	<i>m</i>	[36]
172/6259	Ларвикит, Frede- riks Värn, (Норвегия)	$Ab_{52}Or_{44}An_4$	($\bar{6}01$)	"	500	<i>t, p - A</i>	<i>m</i>	[36] [57]
Spencer M	Лунный камень, Ambalangoda (Шри- Ланка)	$Ab_{40}Or_{57}An_2$	($\bar{6}01$)	Вол- ($\bar{6}31$) нистая	1500	<i>t, p - A</i>	<i>m</i>	[171]
189	Лунный камень (Шри-Ланка)	$Ab_{38}Or_{61}An_1$	($\bar{6}01$) ($\bar{6}31$)	"	3600	<i>t, p - A</i>	<i>m</i>	[189]
"2"	Лунный камень (Шри-Ланка)	—	~($\bar{6}01$)	"	—	<i>t, p - A</i>	<i>m</i>	[121]
L-29	Анортоклаз, сие- нит, Wausau, Wisc.	$Ab_{70}Or_{28}An_2$	($\bar{6}31$)	Зигзаго- ($\bar{6}61$) образная		<i>t, p - A</i>	<i>t^{**}</i>	[83, 84]
Spencer N	Лунный камень, Модок (Бирма)	$Ab_{45}Or_{54}An_1$	($\bar{6}31$) ($\bar{6}61$)	"	—	<i>t, p - A</i>	<i>t^{**}</i> и <i>t^m</i>	[171]
F-91	Лунный камень	$Ab_{26}Or_{72}An_2$	($\bar{6}01$) ($\bar{6}21$)	"	—	<i>t, p - A</i>	<i>t, m</i>	[128]
L-31	Анортоклаз, сие- нит, Wausau, Wisc.	$Ab_{62}Or_{35}An_3$	($\bar{8}01$) ($\bar{8}61$)	Прямо- линей- ная Вол- нистая к зигзаго- образной	—	<i>t, p - P</i> <i>t, p - A</i>	<i>t^m</i> <i>t^{**}</i>	[294, 295]
13099	Анортоклаз, ще- лочные оливиновые базальты (СССР, Забайкалье)	$Ab_{65}Or_{28}An_7$	($\bar{2}01$)	Прямо- линей- ная	150	<i>t, dis</i>	<i>t, dis</i>	[57]

Таблица 27 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6295/1	Анортоклаз, экструрзия комендитов (СССР, Камчатка)	$Ab_{5,9}Or_{3,2}An_{7,8}$	$(\bar{6}01)$ "		400	m	m	[36]
K-235	Сиенит, Kålgånät (Юго-Западная Гренландия)	$Ab_{5,8}Or_{3,3}An_8Cn_1$		"	$3300 - t, p - A$ $5000 \quad p - P$	t m		[232]
"3"	Пегматит	$Ab_{4,8}Or_{5,1}An_1$	$\sim(\bar{6}01)$ "		1500	$t, p - P$	m	[159]
CY1	—		(601) "		1300			[190]

Обозначения: t^m — "микроклиновая решетка" (пересечение тонких пластин двойникования по альбитовому ($p-A$) и периклиновому ($p-P$) законам); t^{**} — диагональная ассоциация (два соседних К-доменасдвойникованы по альбитовому закону, но слегка деформированы); t, dis — триклинный, неупорядоченный. "1", "2", "3" — авторская нумерация образцов.

мации Na-фазы, находящейся в когерентном сопряжении с моноклинной К-фазой, таков, что способствует понижению температуры инверсии Na-фазы в структуру с триклинной симметрией. В плоскости сопряжения решетки натриевой фазы испытывает растяжение (см. рис. 50), что равносильно действию двухстороннего отрицательного давления. Экстраполируя данные Хазена [145] о влиянии давления на температуру инверсии в неупорядоченных щелочных полевых шпатах в область отрицательных давлений, нетрудно представить, что результат деформации (растяжение) решетки натриевой фазы приведет к понижению температуры инверсии. Таким образом, когерентное сопряжение стабилизирует Na-фазу в моноклинной структуре. Это состояние реализуется при относительно небольших упругих напряжениях, действующих в плоскости срастания, пока сосуществующие фазы имеют малую толщину и небольшие различия по составу. Очевидно, что это выполняется в условиях высоких скоростей остывания.

II тип. Более медленные скорости остывания создают менее жесткие условия закалки и способствуют эволюции структур распада, которая заключается в росте ламелей сосуществующих фаз и возрастании градиента концентрации на границе их раздела (увеличение различия фаз по составу). При этом силы, которые нужно приложить для когерентного сопряжения ламелей, оказываются больше по величине, т.е. возрастает энергия упругих напряжений, и когерентное сопряжение становится термодинамически неустойчиво. В результате происходит частичная релаксация напряжений путем перехода Na-фазы в триклинную структуру с одновременным периодическим ее двойникованием по альбитовому (или периклиновому) законам. Плоскость сопряжения сохраняет прежнюю ориентацию $(\bar{6}01)$ и остается когерентной. Вилэйм и Гандэ [296], исходя из условия минимума общей свободной энергии системы, показали, что величина периода двойникования Na-фазы связана с толщиной ламели следующим соотношением:

$$2l_T = \sqrt{\frac{\nu_T L}{2K^3}}, \quad (56)$$

где $2l_T$ — период двойникования; L — толщина ламели Na-фазы; ν_T — энергия двойникования; k — коэффициент, определяемый через константы

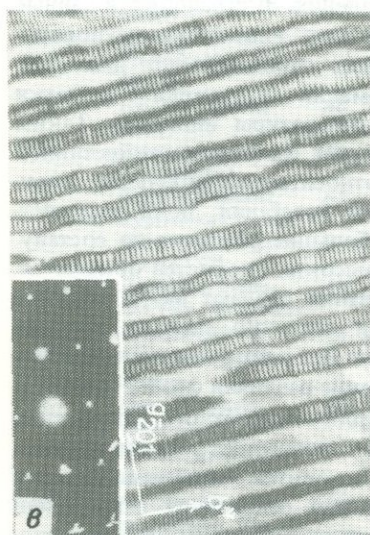
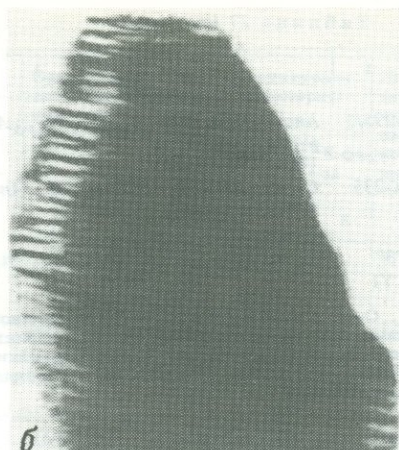
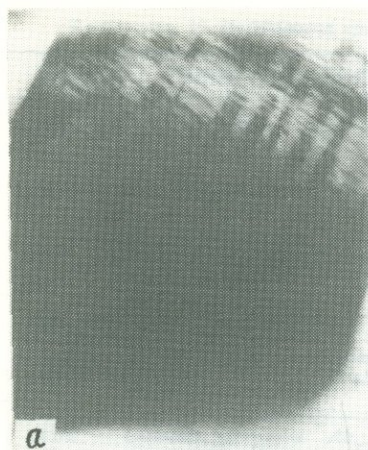


Рис. 48. Морфология криптопертитов

а-г – морфологические типы: *а* – IV, увел. 55 000; *б* – I, увел. 66 000; *в* – II, увел. 33 800; *г* – III, увел. 23 000

жесткости. Теоретический расчет ориентации плоскости межфазовой границы в случае когерентного срастания двух моноклинных фаз (криптопертиты I морфологического типа) или срастания периодически sdвойнико-ванной триклинной Na-фазы (псевдомоноклинной) и моноклинной K-фазы (II тип криптопертитов) выполнен Вилзэймом и Брауном [293] на основе принципа минимизации упругой энергии с учетом упругой анизотропии кристалла. Авторы получили полное согласие теоретических и экспери-

ментальных данных, подтвердив этим, что (601) является плоскостью наилучшего соответствия решеток двух сосуществующих моноклинных фаз.

III тип. Структуры этого типа образуются в ходе эволюции криптопертитов I и II морфологических типов при достаточно медленных скоростях остывания, которые приводят к развитию процесса Al—Si-упорядочения в К-фазе. Вследствие этого в К-фазе осуществляется моноклинно-триклинная инверсия по типу диффузионного механизма. Данное превращение приводит к увеличению энергии напряжений на поверхности раздела фаз, и для релаксации напряжений в ламелях калиевой фазы происходит двойникование. Масштаб двойникования в этом случае крупнее, чем в натриевой фазе, так как меньше угол триклинности (отклонение от моноклинной ячейки). Граница раздела при сопряжении двух сдвойникованных триклинных фаз становится изогнутой, волнообразной (см. рис. 48), и при дальнейшей эволюции процессов распада и упорядочения реорганизуется в зигзагообразную (см. табл. 27), потому что в этом случае понижается поверхностная энергия межфазовой границы. Расчет Брауна и Вилайма [83] показывает, что энергия упругой деформации при когерентном сопряжении фаз зависит от ориентации межфазовой границы, и если при сопряжении двух моноклинных фаз или же моноклинной калиевой фазы и сдвойникованной триклинной натриевой фазы минимум энергии упругой деформации соответствует ориентировке $(\bar{6}01)$, то при сопряжении двух триклинных фаз минимальная энергия упругой деформации достигается при ориентации межфазовой границы $(\bar{6}61)$. Дальнейший процесс развивается за счет взаимодействия полей напряжения упругодеформированных фаз (вследствие различия напряжений калиевой и натриевой фаз) и приводит к обособлению выделений натриевой фазы в виде "островков" в матрице калиевой фазы. Выделения натриевой фазы принимают форму ромбических призм с границами $\sim (\bar{6}61)$ и (661) и призм с вытянутым основанием, образованным границами $\sim (\bar{8}61)$ и $\bar{8}61$ (см. рис. 48).

IV тип. "Сетчатая" структура была впервые установлена в мегакристалле полевого шпата из щелочных базальтов Забайкалья [57] (обр. 13099). В плоскости $(001)^*$ электронно-микроскопического изображения частиц препарата (см. рис. 48) наблюдаются две пересекающиеся системы ламелей, одна из которых параллельна вектору $[100]^*$ и имеет $\lambda = 700 \text{ \AA}$, а другая — вектору $[010]^*$, $\lambda \approx 150 \text{ \AA}$. Соответствующая микроэлектронограмма (001) характеризуется расщеплением рефлексов матрицы с образованием двух систем дифракционных пятен, соответствующих двойниковой суперпозиции сетки (001) при отражении ее в плоскости альбитового двойникования (010) . Кроме того, каждый рефлекс на микроэлектронограмме усложняется тяжем в направлении векторов $[100]^*$. Наличие тяжей в этом направлении свидетельствует о двухфазном строении кристалла, а то, что оси a^* являются общими для триклинной сдвойникованной матрицы и для выделившейся существенно калиевой фазы, указывает на триклинную симметрию последней и на одинаковые или близкие величины γ^* решеток матрицы и выделения.

Анализ взаимной ориентировки фаз в обр. 13099 привел к выводу, что плоскость сопряжения ламелей (в индексах обратной решетки) — $(100)^*$, а плоскость двойникования — $(010)^*$. Это соответствует габитус-

Т а б л и ц а 28. Характеристики распада твердых растворов в полевых шпатах

Твердые растворы	Состав крайних членов ряда	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α , °	γ , °
1	2	3	4	5	6	7
К-На полевые шпаты						
Высокий альбит	<i>Ab</i> ₁₀₀	8,16	12,87	7,11	93,5	90,3
Санидин	<i>Or</i> ₁₀₀	8,60	13,03	7,18	90	90
Низкий альбит	<i>Ab</i> ₁₀₀	8,14	12,79	7,16	94,7	87,7
Микроклин	<i>Or</i> ₁₀₀	8,59	12,97	7,22	90,6	87,7
Перистериты						
Низкий альбит	<i>Ab</i> ₁₀₀	8,14	12,79	7,16	94,3	87,7
Олигоклаз	<i>Ab</i> ₇₅ <i>An</i> ₂₅	8,16	12,84	7,12	93,8	89,2
Распад Боггилда						
Лабрадоры	$\sim Ab_{65}An_{35}$	8,16	12,86	7,11	93,66	89,71
Андезины	$\sim Ab_{40}An_{60}$	8,17	12,86	7,10	93,50	89,98
Распад Гуттенлохера						
Битовниты	$\sim Ab_{67}An_{33}$	8,17	12,86	7,10	93,50	90,31
	$\sim Ab_{05}An_{95}$	8,18	12,86	7,09	93,21	91,11
Тройные полевые шпаты						
К-замещенный перистерит		8,55	12,98	7,22	90,78	87,72
		8,52	12,98	7,20	90,69	88,29
Микроклин		8,59	12,97	7,22	90,6	87,7
П р и м е ч а н и е. Параметры элементарной ячейки калийзамещенного перистерита из [287], остальных полевых шпатов — из [257].						

ной плоскости ламелей ($\bar{2}01$) и плоскости двойникового срастания (010). Такая ориентация ламелей распада необычна для К-На полевых шпатов, и ее можно было бы объяснить тем, что процесс в данном случае осуществлялся в триклинной матрице и результатом его явилось образование двух триклинных фаз². Вильям и Браун [293], а также Охаши [207]

² Установленная по данным микродифракции триклинность калийсодержащей фазы обусловлена не ее упорядоченностью, а тем, что спинодальный распад происходил уже в триклинной матрице и обе образующиеся при этом когерентные фазы

Ориентация структур распада			
Экспериментальные данные	Литературный источник	Теоретические данные	Литературный источник
8	9	10	11
$(\bar{6}01)$	[295]	$(\bar{6}01)$	[293]
$(\bar{6}\bar{3}1) - (\bar{6}\bar{6}1)$	[295]		
$(\bar{6}01) - (\bar{6}\bar{2}1)$	[295]	$(\bar{6}01), (\bar{8}01)$	[207]
$(\bar{8}01) - (\bar{8}\bar{6}1)$	[294, 295]		
$(\bar{0}81) - \sim(\bar{1}, 21, \bar{2})$	[211]		
$(0, \bar{4}1)$	[122]	$\sim(0\bar{4}1) \text{ и } (\bar{3}11)$	[211]
$(0\bar{4}1) \text{ и } (100)$	[189]		
$\sim(\bar{3}01)$	[211]	Между $(\bar{3}01) \text{ и } (\bar{2}01); \sim(0\bar{4}1)$	[211]
$\sim(010)$	[57, 63]	$\sim(\bar{4}, 24, 2) \text{ и } \sim(30\bar{1})$	[211]
$\sim(30\bar{1})$	[116]		
$(03\bar{1}) \text{ и } (301) \text{ или } (201) (03\bar{1}) \text{ и } (\bar{1}01)$	[99, 63]	$(08\bar{1}) \text{ и } (30\bar{1})$	[293]
В альбитовой ячейке $(0\bar{6}1) \text{ и } (\bar{2}01)$	[57] [202]		
$(\bar{2}01)$	[57]	—	

на основе минимума упругих напряжений в решетке рассчитали оптимальные кристаллографические плоскости сопряжения ламелей распада как для моноклинных, так и для триклинных K—Na полевых шпатов, а также

должны были также иметь триклинную структуру. В условиях последующего быстрого остывания когерентность фаз сохранялась, а процесс упорядочения в калий-содержащей фазе осуществляться не мог. Таким образом, в обр. 13099 из-за когерентного сопряжения фаз произошла как бы метастабильная консервация калиевой фазы в триклинном неупорядоченном состоянии.

для полевых шпатов плагиоклазового ряда [207]. Литературные данные по экспериментально наблюдавшимся и теоретически рассчитанным плоскостям сопряжения ламелей распада в полевых шпатах приведены в табл. 28. Как видим, установленный нами в обр. 13099 распад по $(\bar{2}01)$ не соответствует условию минимума упругих напряжений в решетке K-Na полевых шпатов даже при сопряжении двух триклинных фаз.

Таким образом, влияние структуры матрицы, которым определяется разная кристаллографическая ориентация ламелей при сопряжении двух триклинных и двух моноклинных фаз (или моноклинной и триклинной) не может объяснить необычную ориентацию структуру распада в обр. 13099.

Проанализируем роль анортитового компонента в формировании продуктов распада. При распаде твердого раствора, представляющего собой тройной полевой шпат, анортитовый компонент практически целиком концентрируется в существенно натриевом продукте распада. Натриевая фаза в обр. 13099, вероятно, представляет собой на альбит, а калий замещенный перистерит, состав которого определяются сольвусом (или когерентной спинодалью) в ряду твердых растворов перистерит ($\sim Ab_{90}An_{10}$)—калиевый полевой шпат, а не альбит—калиевый полевой шпат. Параметры элементарной ячейки для K-замещенных перистеритов определены Висванатаном [287] и для нескольких составов приведены в табл. 28. Из этих данных видно, что все параметры элементарных ячеек калийзамещенного перистерита и триклинного калиевого полевого шпата имеют близкие значения. Это нехарактерно для продуктов распада твердого раствора щелочных полевых шпатов, но обычно для плагиоклазов андезит-лабрадорного (распад Боггилда) и битовнитового (распад Гуттенлохера) составов, для которых установлены ориентационные соотношения структур распада, близкие к $(\bar{2}01)$ (см. табл. 28). Примесь анортитового компонента в обр. 13099 сближает его по характеру взаимного соответствия решеток продуктов распада с плагиоклазами лабрадор-андезинового и битовнитового составов и при условии распада в триклинной матрице определяет наблюдаемое в нем отличие ориентационных соотношений структур распада от соотношений, типичных для K—Na полевых шпатов. Отсутствие в литературе других данных, устанавливающих в щелочных полевых шпатах ориентационное соотношение $(\bar{2}01)$ для продуктов распада, может объясняться тем, что кальцийсодержащие анортотоклазы, образовавшиеся в таких специфических условиях, как анортотоклаз 13099, до сих пор не исследовались методом электронной микроскопии. Специфика формирования этого образца заключается в том, что определенный этап субсолидусной истории его осуществлялся в условиях высоких давлений и высоких скоростей остывания, в результате чего в нем реализовалась "обратная" последовательность фазовых превращений: моноклинно-триклинная инверсия — распад твердого раствора. В условиях более медленных скоростей остывания и при отсутствии фактора давления превращения в полевом шпате того же состава, что и 13099, будут протекать в обычной последовательности: распад (по механизму гомогенного зарождения) в моноклинной матрице с ориентацией межфазовой границы (601) —инверсия и двойникование натрийсодержащей фазы (или обеих фаз). Примерами такой ситуации могут служить анортотоклазы из ларвикита ($Ab_{68}Or_{19}An_{13}$) [296] и сиенита ($Ab_{70}Or_{28}An_{02}$) [83,84] (см. табл. 27).

Когерентность и деформация решетки

Общей чертой, характерной для распада по спинодальному механизму и путем гомогенного зарождения и роста, является образование когерентных границ раздела между сосуществующими фазами. Как будет рассмотрено ниже, именно наличие когерентных или полукogerентных межфазовых границ определяет ряд специфических особенностей дифракционной картины от таких негомогенных объектов, как криптопертиты, и позволяет объяснить нарушение корреляций состав-параметр элементарной ячейки в криптопертитах ("аномальность" криптопертитов). Кроме того, когерентность является причиной деформаций решетки, приводящих к "консервации" метастабильных состояний.

Рассмотрим в общем виде характер искажений кристаллической решетки, возникающих при когерентном сопряжении ламелей распада в К-Na полевых шпатах. Наличие когерентной межфазовой границы означает, что при переходе от натриевой к калиевой фазе (и наоборот) на границе раздела фаз не происходит разрыва в атомных плоскостях, и параметры элементарной ячейки обеих фаз в плоскости сопряжения принимают одинаковые или близкие значения. Плоскостью сопряжения фаз в криптопертитах обычно является плоскость (601); поскольку угол между (601) и (100) составляет $\sim 6^\circ$, можно считать в первом приближении, что не только вектор $\mathbf{b}$, но и вектор $\mathbf{c}$ решетки полевого шпата находится в плоскости сопряжения фаз. Соответственно параметры b и c на границе раздела натриевой и калиевой фаз вынужденно принимают одинаковые или близкие значения, не соответствующие ни составу натриевой, ни составу калиевой фазы. При изоморфном замещении натрия на калий наблюдается закономерное увеличение параметров a , b и c . При этом натриевой фазе определенного состава (x_{Na} на фазовой диаграмме рис. 49) будут соответствовать параметры $a_{\text{Na}}^{\text{ист}}$, $b_{\text{Na}}^{\text{ист}}$ и $c_{\text{Na}}^{\text{ист}}$, а калиевой фазе состава x_{K} — параметры $a_{\text{K}}^{\text{ист}}$, $b_{\text{K}}^{\text{ист}}$, $c_{\text{K}}^{\text{ист}}$ (см. рис. 49). На первых стадиях распада на условной границе раздела фаз величины параметров b и c натриевой и калиевой фаз наследуются от исходного гомогенного кристалла (b_0, c_0). При этом натриевая фаза состава x_{Na} должна иметь $b_{\text{Na}}^{\text{ист}} < b_0$ и $c_{\text{Na}}^{\text{ист}} < c_0$, а калиевая фаза состава x_{K} — $b_{\text{K}}^{\text{ист}} > b_0$ и $c_{\text{K}}^{\text{ист}} > c_0$. При когерентном характере границы между фазами несоответствие между $b_{\text{Na}}^{\text{ист}}$ и b_0 и между $c_{\text{Na}}^{\text{ист}}$ и c_0 (а также между $b_{\text{K}}^{\text{ист}}$ и b_0 и $c_{\text{K}}^{\text{ист}}$ и c_0) приводит к возникновению упругих напряжений на границе раздела и к упругим деформациям решеток каждой из фаз. Вдоль направления, перпендикулярного плоскости межфазовой границы, Na-фаза в результате упругой деформации испытывает сжатие ($a_{\text{Na}}^{\text{изм}} < a_{\text{Na}}^{\text{ист}}$), а К-фаза — растяжение ($a_{\text{K}}^{\text{изм}} > a_{\text{K}}^{\text{ист}}$). На первых стадиях распада размеры образующихся фаз невелики и незначительны их различия по составу, а следовательно, малы величины упругих напряжений на границе раздела фаз. Поэтому деформации внутри фаз на начальных стадиях распада носят однородный характер, т.е. все элементарные ячейки внутри ламели данной фазы деформированы одинаково: $b_{\text{Na}}^{\text{изм}} = b_{\text{K}}^{\text{изм}} = b_0$, $c_{\text{Na}}^{\text{изм}} = c_{\text{K}}^{\text{изм}} = c_0$ (I морфологический тип криптопертитов) (рис. 50). В дальнейшем переход Na-фазы в триклинное состояние сопровождается ее двойникованием, что приводит к некоторой релаксации упругих напряжений в натриевой фазе; периоды b и c на границе раздела фаз при-

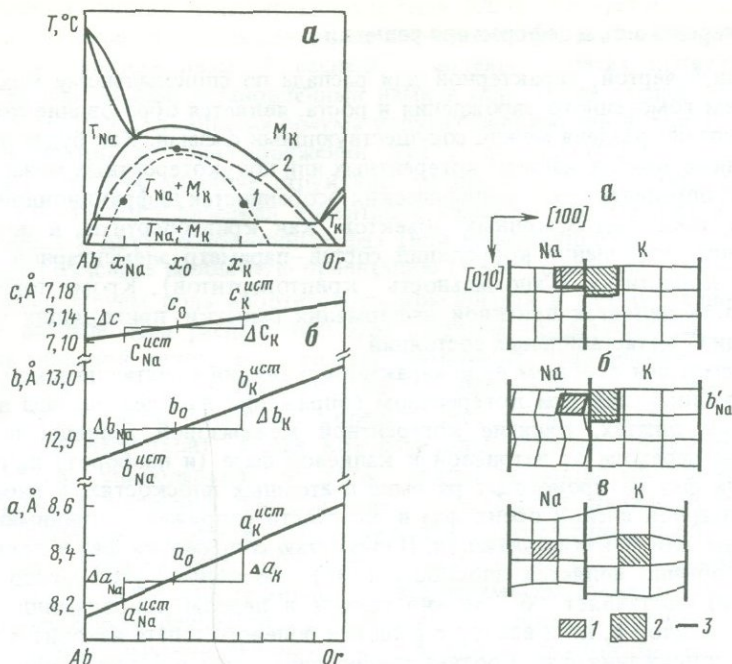


Рис. 49. Изменение параметров элементарной ячейки при распаде твердых растворов K-Na полевых шпатов

a — схематическая фазовая диаграмма; *б* — зависимость параметров *a*, *b*, *c* от состава (x_0 , a_0 , b_0 , c_0 — состав и параметры исходного гомогенного кристалла; $x_{Na}^{ист}$, $a_{Na}^{ист}$, $b_{Na}^{ист}$, $c_{Na}^{ист}$ — состав и параметры Na-фазы; $x_K^{ист}$, $a_K^{ист}$, $b_K^{ист}$, $c_K^{ист}$ — состав и параметры K-фазы; Δ — относительная разница в параметрах исходного гомогенного кристалла и продуктов распада); 1 — когерентная спинодаль; 2 — когерентный сольвус

Рис. 50. Деформация в криптопертитах

a, *б* — однородная деформация: *a* — I морфологический тип; *б* — II морфологический тип ($b_{Na}^\perp$ — проекция параметра *b* элементарной ячейки Na-фазы на плоскость межфазовой границы); *в* — неоднородная деформация (напряжения концентрируются вблизи границы раздела фаз); 1 — недеформированная ячейка Na-фазы; 2 — недеформированная ячейка K-фазы; 3 — границы раздела фаз

нимают величины $b_{Na}^\perp$ и $c_{Na}^\perp$ и являются проекциями b_{Na} и c_{Na} на плоскость межфазовой границы; $b_{Na}^\perp < b_0$; $c_{Na}^\perp < c_0$ (см. рис. 50) (криптопертиты II морфологического типа). Последующее увеличение несоответствий решеток натриевой и калиевой фаз, вызываемое возрастанием их различий по составу, приводит к увеличению упругих напряжений. На данной стадии механизм релаксации напряжений заключается, вероятно, в частичном срыве когерентности на границе раздела фаз путем образования дислокаций несоответствия, а также в изменении характера деформаций, которые перестают быть однородными и концентрируются в основном вблизи границ раздела фаз, тогда как внутренние части ламелей оказываются деформированы в меньшей степени (см. рис. 50). Такая ситуация может характеризовать криптопертиты III морфологического типа.

Особенности определения состава и "аномальность" криптопертитов

Для определения составов щелочных полевых шпатов по данным рентгенографии обычно используются следующие корреляции: $a = f(x_{Or})$, $b, c = f(x_{Or})$, $V = f(x_{Or})$. Однако при изучении криптопертитов давно установлено [267] отсутствие корреляции $a = f(x_{Or})$ и $b, c = f(x_{Or})$: при нанесении измеренных величин a, b и c на соответствующий график (см. рис. 44) состав не может быть выражен точкой. Такие образцы щелочных полевых шпатов получили название "аномальных", и степень аномальности Стюарт и Райт [267] предложили оценивать по величине $\Delta a = a_{изм} - a_{граф}$, где $a_{граф}$ определяется по графику (см. рис. 44) в соответствии с измеренными значениями b и c . Причина аномальности криптопертитов заложена в когерентном характере сопряжения пластин натриевой и калиевой фаз, которое приводит к упругим деформациям в обеих фазах. С этим связана сложность определения составов сосуществующих фаз в криптопертитах рентгенографическими методами. Между тем размеры фаз распада в криптопертитах находятся за пределами разрешения метода электронно-зондового микроанализа, поэтому основным способом оценки их состава являются рентгенографические методы, основанные на корреляции состава и размеров элементарной ячейки.

В настоящее время существуют различные методы определения составов сосуществующих фаз в криптопертитах на основе рентгенографических данных с учетом возникающих при когерентном сопряжении деформаций элементарных ячеек. Во всех методах делается допущение об однородном характере деформаций в каждой фазе.

Метод недеформированности объема. Смит [256], а позднее другие авторы [36] при использовании рентгенографических данных для оценки составов сосуществующих фаз в криптопертитах щелочных полевых шпатов основывались на допущении, что однородная деформация элементарных ячеек в результате когерентного сопряжения фаз не приводит к изменению объема элементарных ячеек (изменение формы при сохранении объема). В том случае, если объем элементарной ячейки остается недеформированным, для определения составов сосуществующих фаз можно использовать корреляцию $V = f(x_{Or})$, которая для серии высокий альбит-санидин описывается уравнением Стюарта и Райта [267]. Однако Робинсон [235], а позднее Таллис [279] путем анализа тензора упругой деформации, возникающей в когерентной пластине, было показано, что объем элементарной ячейки в этом случае является функцией не только состава, но и упругой деформации. Этот вывод вытекает непосредственно из теории упругости [206].

Робинсон рассчитал компоненты концентрационной деформации (деформации за счет изменения состава) и компоненты упругой деформации в упругосопряженных ламелях с использованием упругих констант, измеренных для щелочных полевых шпатов [3]. Компоненты концентрационной деформации в направлении осей X, Y, Z кристалла составляют:

$$\eta_{XX} = -\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial x} (x - x_0) = 0,0567 (x - x_0), \quad (57)$$

$$\eta_{YY} = \frac{1}{b} \frac{\partial b}{\partial x} (x - x_0) = 0,0162 (x - x_0), \quad (57a)$$

$$\eta_{ZZ} = \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial x} (x - x_0) = 0,0112 (x - x_0), \quad (57b)$$

x — состав ламели, выраженный в мольных долях $KAlSi_3O_8$, x_0 — валовой состав кристалла. В системе координат, выбранной соответственно направлениям главных осей концентрационной деформации (ось 1 перпендикулярна межфазовой границе, ось 2 совпадает с осью Y кристалла, ось 3 перпендикулярна осям 1 и 2) компоненты концентрационной деформации составляют

$$\eta_{11} = 0,0630 (x - x_0), \quad (58)$$

$$\eta_{22} = 0,0162 (x - x_0), \quad (58a)$$

$$\eta_{33} = 0,0105 (x - x_0). \quad (58b)$$

Объемная концентрационная деформация характеризуется

$$\eta_{11} + \eta_{22} + \eta_{33} = 0,0897 (x - x_0). \quad (59)$$

При когерентном сопряжении ламелей компоненты упругой деформации в плоскости межфазовой границы ϵ_{22} и ϵ_{33} равны по величине и противоположны по знаку компонентам концентрационной деформации η_{22} и η_{33} :

$$\epsilon_{22} = -\eta_{22} = -0,0162 (x - x_0), \quad (60)$$

$$\epsilon_{33} = -\eta_{33} = -0,0105 (x - x_0). \quad (60a)$$

Рассчитанная компонента упругой деформации в направлении нормали к плоскости раздела фаз ϵ_{11} составляет 0,0182 $(x - x_0)$. Соответственно объемная деформация

$$\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = -0,0085 (x - x_0), \quad (61)$$

тогда как для недеформированного объема

$$\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = 0. \quad (61a)$$

К аналогичному выводу пришла Таллис [279] путем расчета деформаций в когерентно сопряженных ламелях. Варьируя составами и относительными объемными концентрациями сосуществующих фаз, она рассчитала деформации в направлениях, параллельных и перпендикулярных плоскости межфазовой границы. Деформации в направлениях, перпендикулярном к плоскости сопряжения, во всех случаях не компенсируют по величине сумму деформаций в двух других направлениях, параллельных плоскости сопряжения: $-\epsilon_{11} < \epsilon_{22} + \epsilon_{33}$ (табл. 29), т.е. не выполняется условие недеформированности объема элементарной ячейки.

Метод Робина. Анализ тензора упругих деформаций, выполненный Робинсом [235] для случая когерентно сопряженных ламелей в K - Na полевых шпатах, привел, как говорилось выше, к выводу о том, что объемы элементарных ячеек сосуществующих фаз испытывают упругую деформацию, поэтому для определения составов когерентно сопряженных фаз нельзя пользоваться корреляцией $V = f(x_{Or})$. Робин показал количествен-

Т а б л и ц а 29. Характеристика деформаций в криптопертите Rabb Canyon [159]

Параметр, Å	К-фаза		Na-фаза	
	Δ	деформация, %	Δ	деформация, %
<i>a</i>	0,106	1,25	-0,104	-1,26
<i>b</i>	-0,07	-0,05	0,057	0,44
<i>c</i>	0,010	0,14	0,020	0,28
<i>V</i>	9,2	1,30	-4,8	-0,70

П р и м е ч а н и е. Δ характеризует разность между измеренной величиной и теоретическим значением параметра, соответствующим недеформированной фазе установленного состава.

но, что в направлении [201] структура К-фазы испытывает упругое растяжение, а структура Na-фазы — упругое сжатие. В то же время в направлении $[\bar{2}04]$ деформация К-фазы характеризуется сжатием, а Na-фазы — растяжением. Поэтому, согласно Робину, возможна такая линейная комбинация d_{201} и $d_{\bar{2}04}$, на величину которой не будет влиять упругая деформация структуры и которая будет являться функцией только состава. Робин для определения состава когерентно сопряженных фаз предложена следующая комбинация межплоскостных расстояний:

$$d_{204} + 0,3 d_{201} = f(x_{Or}). \quad (62)$$

В основе анализа, сделанного Робинем, лежат следующие допущения.

1. Обе фазы имеют одинаковую степень Al—Si-упорядоченности.
2. Обе фазы рассматриваются как моноклинные.
3. Любые изменения параметров элементарной ячейки, происходящие как за счет изменения состава, так и в результате упругой деформации принимаются за бесконечно малые величины.
4. Каждая ламель ограничена двумя параллельными когерентными границами. Толщина блока чередующихся ламелей значительно больше толщины отдельной ламели. Систематические вариации валового состава кристалла отсутствуют.

5. Напряжения и деформации внутри каждой из ламелей однородны. Отсутствуют сдвиговые напряжения на границах фаз. Напряжение в направлении, перпендикулярном границам ламелей, равно внешнему гидростатическому напряжению, действующему на кристалл. Компоненты напряжения, параллельные плоскости межфазовой границы, зависят от состава фаз.

Робин указывает, что основная неточность предложенного им метода оценки составов сосуществующих фаз заключена в несовершенстве существующих данных по упругим константам К—Na полевых шпатов. Он считает, что влияние давления и температуры на величины упругих констант и коэффициентов концентрационной деформации К—Na полевого шпата, которое нельзя корректно учесть, должно быть меньше той неопределенности, которую вносит недостаточно точное знание упругих констант К—Na полевого шпата при нормальных *T* и *P*.

Позднее Юнд и Таллис [310], предлагая собственный метод оценки составов сосуществующих фаз в криптопертитах, для объяснения некото-

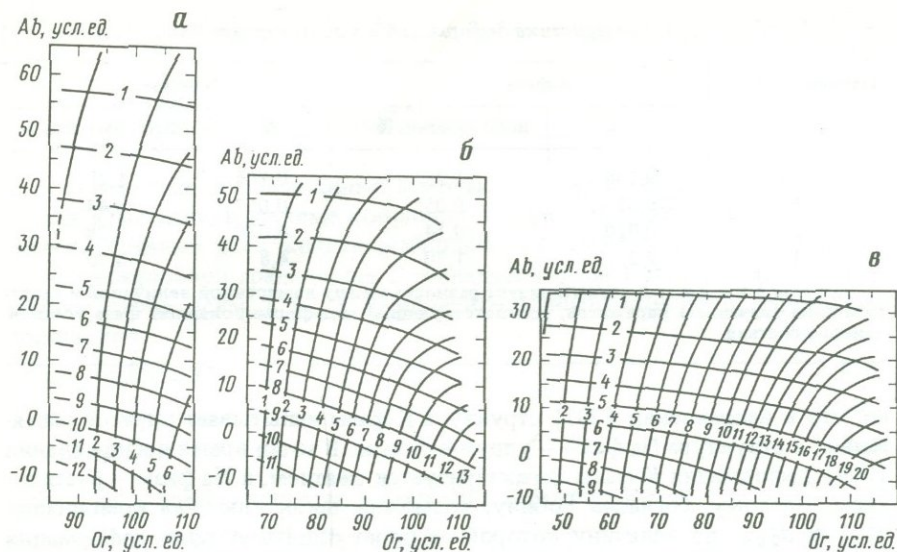


Рис. 51. Номограммы для определения по методу Таллис [279] составов сосуществующих фаз в криптопертитах щелочных полевых шпатов разного валового состава

а — Or_{40} ; б — Or_{60} ; в — Or_{80} . Изолинии соответствуют величинам ΔOr , мол.%, которые при оценке истинных составов сосуществующих фаз должны быть добавлены к мнимым составам Ab-фазы и вычтены из мнимых составов Or-фазы. Мнимые составы даны в условных единицах Ab и Or

рых расхождений собственных результатов оценки состава Na-фазы с методом Робина указали на возможные источники погрешностей этого метода. Юнд и Таллис считают некорректным использование простой линейной аппроксимации данных Орвилла [214] для выражения зависимости $d_{\bar{2}04}$ и $d_{\bar{2}01}$ от состава. Кроме того, они указывают, что на порошковых рентгенограммах рефлекс $\bar{2}04$ не расщепляется и является усредненным для двух фаз, что должно вносить ошибку при использовании $d_{\bar{2}04}$ для оценки составов фаз. По мнению Таллис, рефлекс $\bar{2}04$ не следует использовать в корреляции еще и потому, что его положение зависит от степени Al—Si-упорядоченности.

Метод Таллис. Автор [279] применила теорию упругости для расчета деформаций, возникающих в когерентно сопряженных фазах, варьируя их составы и объемные отношения. Принцип метода заключается в следующем. Для каждой конкретной пары составов сосуществующих фаз при данном валовом составе кристалла можно рассчитать величину деформации в направлении a^* для каждой из ламелей и определить те "мнимые" составы сосуществующих фаз, которые имели бы данную величину a^* элементарной ячейки, если бы корреляция $a^* = f(x_{Or})$ выполнялась. Путем такого расчета для большого набора пар сосуществующих фаз Таллис построила номограммы, с помощью которых для трех валовых составов кристалла можно ввести соответствующие поправки к определяемым на основе корреляции $a^* = f(x_{Or})$ "мнимым" составам сосуществующих фаз в криптопертитах (рис. 51). Аналогичные номограммы могут быть построены для введения поправок с использованием величины $d_{\bar{2}01}$.

В основе подхода Таллис лежали следующие допущения: 1) когерентность решеток в плоскости сопряжения обеспечивается упругими деформациями; 2) обе фазы рассматриваются как моноклинные; 3) кристалл в целом рассматривается как ненапряженный; 4) в плоскости когерентного сопряжения лежат оси b решеток обеих фаз; 5) толщины когерентно сопряженных ламелей намного меньше любого их размера в плоскости сопряжения.

При выборе величин упругих констант Таллис применила линейную экстраполяцию к данным для плагиоклазов и щелочных полевых шпатов [3] в интервале составов $Or_{53}-Or_{79}$, чтобы учесть влияние состава на величину упругих констант. Оказалось, что изменение некоторых из упругих констант на 10% с изменением состава полевого шпата меняет величину оцениваемого состава ламели меньше чем на 1 мол. %.

Получаемые оценки более чувствительны к любым, даже малым, вариациям в параметрах элементарной ячейки. Между тем в расчетах приходится использовать параметры элементарной ячейки, измеренные при комнатной температуре, тогда как в этих условиях натриевый полевой шпат не является триклинным. Таллис, опираясь на высокотемпературные структурные данные Гранди и Брауна [140], согласно которым a , b , c и β альбита меняются непрерывно в области триклинно-моноклинного перехода, делает допущение, что при комнатной температуре моноклинный альбит должен бы иметь такие же параметры a , b , c и β элементарной ячейки, как и стабильный триклинный альбит (различаясь только по величине α и γ). В своих расчетах Таллис использует данные Орвилла [214] по параметрам элементарной ячейки серии высокий альбит—санидин при комнатной температуре с аппроксимацией полиномом третьей степени.

Основная сложность возникает при выборе формы зависимости $a^* = f(x_{Or})$ в области "мнимых" составов $x > 100$ и $x < 0$. Таллис применила в этом случае линейную экстраполяцию через крайние точки (0, 5 и 10; 90, 95 и 100% Or).

Расчет деформаций при принятых допущениях построен на принципах теории упругости. Силы, действующие параллельно когерентной границе, для сосуществующих фаз должны быть одинаковы по величине и противоположны по знаку (условие упругого механического равновесия на границе), поэтому величины напряжений σ_{22} и σ_{33} в Na-фазе и K-фазе распределяются обратно пропорционально объемным долям каждой фазы ($V_{Or}/V_{Ab} = x$):

$$\sigma_{22}^{Ab} = -x\sigma_{22}^{Or}; \quad \sigma_{33}^{Ab} = -x\sigma_{33}^{Or}. \quad (63)$$

Общая упругая деформация кристалла (ϵ_{ij}) в направлении осей 2 и 3 определяется концентрационной деформацией и составляет

$$\epsilon_{22} = \frac{b^{Ab} - b^{Or}}{(b^{Ab} + b^{Or})/2} = \epsilon_{22}^{Ab} - \epsilon_{22}^{Or}, \quad (64)$$

$$\epsilon_{33} = \frac{[106]^{Ab} - [106]^{Or}}{([106]^{Ab} + [106]^{Or})/2} = \epsilon_{33}^{Ab} - \epsilon_{33}^{Or}. \quad (64a)$$

$$\epsilon_i = \epsilon_{ij} \sigma_j, \quad (65)$$

где S_{ij} — упругие константы (модули податливости), и при допущении, что единственные отличные от нуля напряжения есть σ_{22} и σ_{33} , Таллис получает следующие выражения:

$$\epsilon_1^{Or} = S_{12}^{Or} \sigma_2^{Or} + S_{13}^{Or} \sigma_3^{Or}, \quad (66)$$

$$\epsilon_5^{Or} = -x S_{32}^{Ab} \sigma_2^{Or} - x S_{33}^{Ab} \sigma_3^{Or}, \quad (66a)$$

$$\epsilon_5^{Or} = S_{52}^{Or} \sigma_2^{Or} + S_{53}^{Or} \sigma_3^{Or} \quad (66b)$$

и, вводя величину угла между осью l и направлением a^* в решетке (φ), получает формулу для расчета деформации К-фазы в направлении a^* :

$$\epsilon_{a^*}^{Or} = \epsilon_1^{Or} \cos^2 \varphi + \epsilon_3^{Or} \cos^2 (\pi/2 - \varphi) + 2\epsilon_5^{Or} \cos \varphi \sin \varphi. \quad (67)$$

Аналогичным путем выводится формула для расчета $\epsilon_{a^*}^{Ab}$.

Метод Юнда и Таллис. Метод, предложенный в работе Юнда и Таллис [310] для оценки составов сосуществующих фаз в криптопертитах, является по существу усовершенствованием метода Таллис [279] и основан на тех же допущениях. Дополнительные коррекции, введенные этими авторами, заключаются в следующем. Составы сосуществующих фаз при расчетах были выбраны близкими к составам, отвечающим экспериментальному сольвусу Сиплинга и Юнда [255]. При этом указывается, что вариации $(\pm 10-15) Or$, мол.% не оказывают существенного влияния на получаемый результат. Для различных валовых составов кристалла были рассчитаны параметры деформированной решетки сосуществующих фаз как функция их составов в интервале от Or_0 до Or_{100} , чтобы избежать неточностей, связанных с экстраполяцией параметров ячейки для "мнимых" составов, выходящих за пределы составов $Or_0 - Or_{100}$. Введена поправка на отклонение принципиальных осей деформации от плоскости межфазной границы и нормали к ней. Указывается, что эта поправка корректирует составы сосуществующих фаз на величину, меньшую 1 мол. %.

С учетом указанных коррекций Юндом и Таллис были рассчитаны деформации параметра a^* и d_{201} при варьировании составов сосуществующих фаз и валового состава К—Na полевого шпата. Результаты расчета показывают, что изменение ориентации межфазовой границы в пределах $\pm 5^\circ$ не влияет существенно на величину деформации. Оценка влияния Al—Si-упорядоченности в структуре К—Na полевого шпата на результирующую величину деформации была сделана путем использования параметров элементарной ячейки для серий замещенного ортоклаза. Результаты расчета показали, что Al—Si-упорядочение приводит к очень незначительному изменению величин деформации a^* по сравнению с деформацией a^* в неупорядоченных фазах. Оценка деформаций с допущением зависимости величин упругих констант от состава показала, что и этот эффект является незначительным. На основе выполненных расчетов Юнд и Таллис предложили номограмму для определения составов сосуществующих фаз в криптопертитах по величине a^* или d_{201} (рис. 52). С помощью этих номограмм по измеренным значениям a^* или d_{201} можно определить истинные составы сосуществующих фаз как

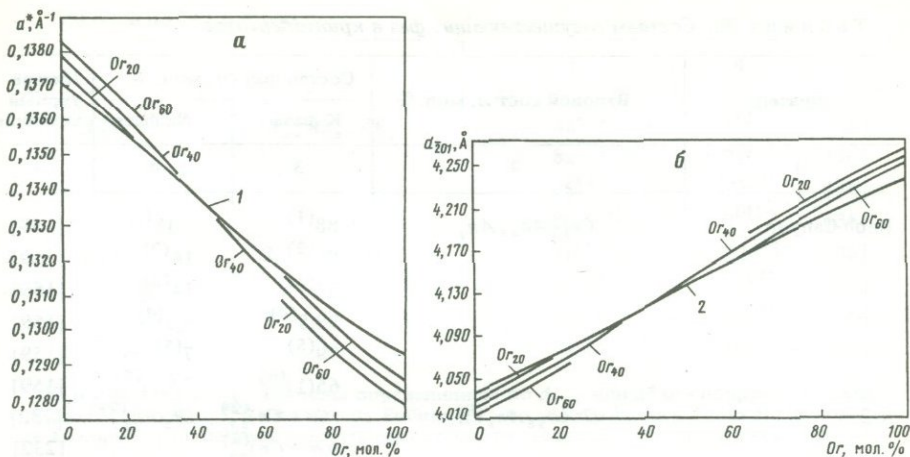


Рис. 52. Номограмма для определения составов сосуществующих фаз в криптоперти-тах щелочных полевых шпатов на основе измеренных величин a^* и d_{201} — по методу Юнда и Таллис [310]

a — корреляция $1/a^*$ —состав; b — корреляция d_{201} —состав; 1 и 2 — зависимость от состава соответственно $1/a^*$ и d_{201} недеформированных элементарных ячеек К—Na полевых шпатов

абсциссы точек на кривой, соответствующей данному валовому составу кристалла и имеющих ординаты, отвечающие измеренным значениям a^* или d_{201} .

В методах Робина, Таллис и Юнда—Таллис содержатся общие недостатки, которые в первую очередь связаны с идеализацией как представлений о характере возникающих деформаций, так и вводимых в расчеты данных о параметрах элементарной ячейки К—Na полевых шпатов. Характер деформаций в структурах распада I морфологического типа (обе фазы имеют моноклинную симметрию) отличается от деформаций, возникающих при сопряжении моноклинной К-фазы с триклинной sdвойникованной Na-фазой. Если в первом случае деформация может быть описана в форме однородной упругой деформации, то во втором случае к упругой однородной деформации каждой ячейки добавляется компонента сдвиговой деформации в плоскости двойниковых границ. Деформации, характеризующие эти разные морфологические типы криптопертитов, должны иметь разное количественное выражение. Это следует из экспериментальных данных [36], согласно которым параметры b и c в плоскости сопряжения ламелей в криптоперти-тах I морфологического типа наследуются от исходного гомогенного кристалла, тогда как в случае сопряжения триклинной Na-фазы и моноклинной К-фазы (криптопертиты II типа) общие параметры b и c в плоскости сопряжения пластин имеют меньшую величину по сравнению с этими параметрами исходного гомогенного кристалла. Это связано с уменьшением параметров b и c полевых шпатов существенно натриевых составов при их переходе из моноклинного в триклинное структурное состояние. Результатом моноклинно-триклинной инверсии Na-фазы является возрастание упругих деформаций в сосуществующей и когерентно с ней сопряженной К-фа-зе, тогда как в натриевой фазе частичная релаксация напряжений происхо-

Т а б л и ц а 30. Составы сосуществующих фаз в криптопертитах

Образец	Валовой состав, мол. %	Состав фаз Or, мол. %		Литературный источник
		К-фаза	На-фаза	
1	2	3	4	5
Rabb Canyon	$Or_{51}Ab_{48}An_1$	88(1)	-1(1)	[159]
		85(2)	16(2)	[159]
		92(3)	14(3)	[159]
		78,5(4)	8,5(4)	[159]
		79(5)	7(5)	[159]
		65(1)(6)	22(2)(7)	[159]
K-235	$OrAb_{58}An_8Cn_1$	$(Or + Cn)_{87}^{(2)}$	$Or_3An_{12}^{(7)}$	[232]
		$(Or + Cn)_{94}^{(2)}$		[232]
		$Or_{91}Cn_3^{(7)}$		[232]
		100,0(1)	-5,0(1)	[310]
Big Bend	$Or_{39,2}Ab_{60,8}$	87,8(3)	11,9(3)	[310]
		87,8(4)	4,3(4)	[310]
		69,4(1)	14,5(1)	[310]
Big Bend (500°C)	$Or_{39,2}Ab_{60,8}$	63,9(3)	23,0(3)	[310]
		63,7(4)	19,6(4)	[310]
		91,3(1)	0,0(1)	[310]
Bande lier	$Or_{38,3}$	80,2(3)	12,7(3)	[310]
		82,7(4)	7,5(4)	[310]
		66,9(1)	12,0(1)	[310]
Bandelier (500°C)	$Or_{38,3}$	60,7(3)	23,3(3)	[310]
		62,1(4)	20,8(4)	[310]
		91(1)	5(1)	[83]
Spencer P	$Or_{42}Ab_{58}An_0$	72(2)	10(2)	[83]
		81(3)	11(3)	[83]
		120(1)	1(1)	[83]
F-97	$Or_{48}Ab_{49}An_3$	85(2)	5(2)	[83]
		116(3)	17(3)	[83]
		103,5(1)	0,7(1)	[36]
74	$Or_{24}Ab_{72}An_4$	78(2)	12(2)	[36]
		100(3)	12(3)	[36]
		95,5(4)	6(4)	[36]
172/6259	$Or_{45}Ab_{55}An_0$	88,5(4)	5(4)	[36]
		82(2)	21(2)	[36]
		86(3)	12(3)	[36]
6295/1	$Or_{33}Ab_{59}An_8$	80,5(4)	9(4)	[36]
		92(1)	3(1)	[36]
		88(2)	25(2)	[36]
		94(3)	12(3)	[36]
		84(4)	8(4)	[36]

Т а б л и ц а 30 (окончание)

1	2	3	4	5
42-а	$Or_{34}Ab_{60}An_6$	88 ⁽¹⁾	5 ⁽¹⁾	[36]
		82 ⁽²⁾	21 ⁽²⁾	[36]
		86 ⁽³⁾	12 ⁽³⁾	[36]
		80,5 ⁽⁴⁾	9 ⁽⁴⁾	[36]
6296	$Or_{36}Ab_{62}An_2$	91 ⁽¹⁾	9,5 ⁽¹⁾	[36]
		85 ⁽²⁾	32 ⁽²⁾	[36]
		86 ⁽³⁾	20 ⁽³⁾	[36]
		74 ⁽⁴⁾	10 ⁽⁴⁾	[36]

П р и м е ч а н и е. Составы определились: по d_{201} или a^* без поправок на деформацию (1); по $V_{э.л.}$ (2); по методу Робина (3); по методу Юнда и Таллис (4); по методу Таллис (5); по данным рентгеноструктурного уточнения (6); по балансу масс (7).

дит путем двойникования. Это подтверждают экспериментальные наблюдения [159], свидетельствующие о том, что в криптопертите II морфологического типа объемная деформация К-фазы больше объемной деформации Na-фазы при $V_{Ab}/V_{Or} = 0,5$.

Кроме того, согласно данным [151, 222], температурная зависимость параметров элементарной ячейки существенно натриевых полевых шпатов имеет явный излом в области моноклинно-триклинного перехода (см. рис. 45). Поэтому для натриевых членов серий мональбит—санидин и высокий альбит—санидин экстраполяция параметров b и c от высоких температур до комнатных приведет к разным значениям. При этом, согласно данным рис. 45, компоненты концентрационной деформации η_{11} , η_{22} и η_{33} для серии высокий альбит—санидин должны быть больше по величине, чем для серии мональбит—санидин.

При использовании методов Робина, Таллис, Юнда—Таллис приходится игнорировать влияние аноритовой составляющей на размеры элементарных ячеек сосуществующих фаз в криптоперитах. Между тем природные К—Na полевые шпаты обычно в своем составе содержат некоторую долю аноритового компонента. Это может служить дополнительной причиной "аномальности" криптопертитов. Так, данные Риббе [232] показывают, что в криптопертите валового состава $Or_{33}Ab_{58}An_8Cn_1$ триклинная Na-фаза, состав которой на основе баланса масс оценен как $Ab_{87}An_{13}$ или $Ab_{85}Or_3An_{12}$ (табл. 30), имеет ячейку с аномально большим углом β и аномально малым объемом (табл. 31).

Наконец, в этих методах не учитывается влияние температуры на величины упругих констант и термического расширения на параметры элементарной ячейки. Все расчеты проводятся с использованием параметров элементарной ячейки и упругих констант, измеренных при комнатной температуре, тогда как процесс распада развивается в области относительно высоких температур, и величины деформаций, возникающих при этом, могут отличаться от таковых для комнатной температуры. Робин [235] указывает, что увеличение сжимаемости структуры с температурой должно отразиться на результатах расчета упругих деформаций, однако отсутствие

Т а б л и ц а 31. *Параметры элементарной ячейки и Al-Si-упорядоченность криптопертитов*

Образец	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α , °	γ , °
172/6529	8,630(1)	12,895(3)	7,173(1)	—	—
	8,127(1)	12,895(3)	7,173(1)	—	—
172/6529 гомогенный	—	—	—	—	—
74	8,639(1)	12,860(3)	7,162(1)	—	—
	8,160(1)	12,860(3)	7,162(1)	—	—
—	8,558(1)	12,997(1)	7,179(1)	90,00	90,00
	8,144(2)	12,989(3)	7,160(2)	92,10	90,21
Spencer P.	8,570	12,952	7,157	90	90
	8,174	12,930	7,147	92,05	90,10
F-97	8,671	12,847	7,180	90	90
	8,131	12,835	7,177	94,0	88,12
K-235	8,643(3)	12,929(4)	7,190(3)	90,13	89,60
	8,624(4)	12,918(4)	7,187(2)	90,00	90,00
	8,126(6)	12,782(7)	7,155(11)	94,24(13)	87,82(10)
B-18	8,577(4)	12,939(9)	7,143(5)	90,00	90,00
	8,080(25)	12,743(36)	7,167(15)	94,13(18)	87,09(20)
B-5	8,573(3)	12,958(6)	7,207(2)	90,00	90,00
	8,126(4)	12,786(8)	7,145(3)	94,28(3)	87,77(3)
B-9	8,558(5)	12,985(11)	7,192(4)	90,00	90,00
	8,130(4)	12,778(8)	7,160(3)	94,27(4)	87,80(4)
B-19/1	8,582(4)	12,987(9)	7,179(3)	90,00	90,00
	8,129(8)	12,787(14)	7,162(6)	94,39(5)	87,53(5)
6295/1	8,598(1)	12,954(3)	7,158(1)	—	—
	8,185(1)	12,954(3)	7,158(1)	—	—
42-a	8,561(1)	12,960(3)	7,164(1)	—	—
	8,159(1)	12,960(3)	7,164(1)	—	—
6296	8,553(1)	12,960(3)	7,166(1)	—	—
	8,217(1)	12,960(3)	7,166(1)	—	—
6296 гомогенный	—	—	—	—	—

соответствующих экспериментальных данных по температурной зависимости упругих констант не позволяет ввести соответствующие поправки. В то же время, как уже говорилось ранее, Робин считает, что эти поправки не должны иметь существенную величину по сравнению с той общей погрешностью, которая вносится в расчеты благодаря недостаточной точности данных по измерению упругих констант при комнатной температуре.

Составы сосуществующих фаз. Изложенные выше замечания означают необходимость критического подхода к оценкам составов сосуществующих фаз в криптопертитах, получаемым с использованием перечисленных методов. Так, в целом модель однородной упругой деформации решеток применима к анализу криптопертитов I морфологического типа, но уже в случае сопряжения триклинной Na-фазы и моноклинной K-фазы (II морфологический тип) может привести к неверным результатам. С другой стороны, для анализа деформаций в криптопертитах I типа некорректно использовать данные для серии высокий альбит—санидин в основе корреляции состав—параметры элементарной ячейки. Это должно привести к завышению опре-

$\beta, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$	$2\theta_{201}$	$2\theta_{060}$	$2\theta_{204}$	$2t_1(b-c)$	$\Delta a, \text{\AA}$	
116,35	715,0	20,90	42,04	50,90	0,84	0,37	[36]
116,35	673,0	22,10	42,04	50,90	0,84	-0,13	
—	—	21,48	41,78	50,95	0,68	—	[36]
116,11	714,0	20,90	42,16	51,03	0,84	0,43	[36]
116,11	675,0	22,03	42,16	51,03	0,84	-0,05	
116,07	717,2	—	—	—	—	—	[159]
116,56	681,7	—	—	—	—	—	
116,20	712,0	—	—	—	0,58	0,29	[83]
116,48	673,76	—	—	—	0,58	-0,09	
116,20	716,8	—	—	—	0,97	0,43	[83]
116,48	666,9	—	—	—	0,97	-0,10	
116,24	720,6	—	—	—	0,86	0,30	[232]
116,23	718,2	—	—	—	—	—	
117,45(12)	657,9	—	—	—	—	—	
116,18(3)	711,4	—	—	—	0,54	0,32	[41]
116,98(13)	655,8	—	—	—	—	-0,12	
116,02(1)	719,5	—	—	—	0,88	0,10	[41]
116,60(3)	662,0	—	—	—	—	0,00	
115,90(3)	719,0	—	—	—	0,75	0,06	[41]
116,58(2)	663,4	—	—	—	—	-0,01	
116,09(2)	718,6	—	—	—	0,66	0,18	[41]
116,72(5)	663,0	—	—	—	—	-0,02	
115,62	719,0	21,02	41,85	51,04	0,60	0,30	[36]
115,62	684,0	21,99	41,85	51,04	0,60	-0,11	
115,71	716,0	21,07	41,82	51,00	0,62	0,26	[36]
115,71	682,0	21,97	41,82	51,00	0,62	-0,15	
115,40	717,0	21,14	41,82	51,01	0,63	0,25	[36]
115,40	689,0	21,92	41,82	51,01	0,63	-0,09	
—	—	21,64	41,77	51,01	0,57	—	[36]

деляемого содержания ортоклазового компонента в натриевой фазе. Недостаточность экспериментальных данных как по измерению упругих констант и их температурной зависимости, так и по механической прочности кристаллов щелочных полевых шпатов, а также сложность расчетов деформации с учетом сдвиговых компонент с введением поправок на различие в поведении материала при растяжении и сжатии и ряд других факторов не позволяют предложить другие, более точные методы расчета деформаций в криптопертитах. Поэтому при оценке составов сосуществующих фаз в криптопертитах по рентгенографическим данным следует руководствоваться методом Робина, Таллис или Юнда—Таллис (см. табл. 30).

В качестве эмпирического критерия достоверности определения составов сосуществующих фаз в криптопертитах может быть использовано правило баланса масс:

$$(x^{Or} - x_0)/(x_0 - x^{Ab}) = V^{Ab}/V^{Or}, \quad (68)$$

где x — состав (Or , мол. %); x_0 — валовой состав кристалла; x^{Ab} — состав

Na-фазы; x^{Or} — состав К-фазы); V^{Or} и V^{Ab} — объемные доли калиевой и натриевой фаз соответственно. По данным электронной микроскопии можно определить толщины ламелей (L^{Ab} , L^{Or}) натриевой и калиевой фаз в образце. Поскольку объемные доли каждой фазы пропорциональны толщине ламелей, то

$$L^{Ab}/L^{Or} = V^{Ab}/V^{Or}, \quad (68a)$$

следовательно, критерием достоверности определения составов сосуществующих фаз должно быть выполнение равенства

$$L^{Ab}/L^{Or} = (x^{Or} - x_0)/(x_0 - x^{Ab}). \quad (68b)$$

Анализ данных (см. табл. 30) показывает, что при определении составов сосуществующих фаз выше перечисленными методами более удовлетворительные результаты дает метод Юнда—Таллис.

Многое, однако, в характере деформаций, возникающих при образовании криптопертитов, остается неясным. На это указывают некоторые экспериментальные факты, противоречащие количественным оценкам, сделанным в рамках представлений об однородной упругой деформации решеток сосуществующих фаз. Так, Кифером и Брауном [159] при изучении криптопертитов, образованных моноклинной К-фазой и триклинной сдвойникованной Na-фазой, методом прямого рентгеноструктурного уточнения был установлен состав калиевой фазы ($Or_{65 \pm 1}$). Этот результат существенно отличается от оценок, проведенных методом Робина (Or_{92}) или Таллис (Or_{79}). Основные противоречия полученных данных с теорией заключаются в следующем.

1. Доминирующая количественно К-фаза характеризуется меньшими деформациями по b и c в сравнении с Na-фазой, что согласуется с теорией. При этом объемная деформация калиевой фазы больше, что в корне противоречит теоретическим оценкам.

2. Наблюдаемые деформации в направлении a более чем вдвое превышают теоретические значения, рассчитанные методами Робина или Таллис.

3. Измеренная объемная деформация имеет положительный знак для К-фазы и отрицательный знак для Na-фазы в противоположность теоретическим модельным представлениям.

Кифер и Браун предполагают следующие причины расхождения экспериментальных и теоретических величин деформации. Во-первых, инверсия Na-фазы в триклинную структуру может сопровождаться некоторой релаксацией деформаций в ней, а кроме того, изменением в ней системы напряжений относительно тех, которые характеризуют сопряжение двух моноклинных фаз. Поэтому приложение теории, базирующейся на представлении о деформациях, возникающих при сопряжении двух моноклинных фаз, не может дать удовлетворительные результаты применительно к случаю сопряжения триклинной и моноклинной фаз. Во-вторых, ни одна теоретическая модель не учитывает эффектов термического расширения и деформаций, возникающих за счет термического расширения. Между тем образование когерентных структур распада осуществляется при температурах порядка 400–550°С, и последующее термическое сжатие может внести дополнительный вклад в деформацию относительно ее величины при комнатной

температуре. Наконец, Кифер и Браун указывают, что полученные в их эксперименте большие величины амплитуд атомных колебаний свидетельствуют о неоднородности деформации в пределах ламели, т.е. фактическая деформация концентрируется вблизи границы и уменьшается по направлению к центру пластины. Результаты Кифера и Брауна показывают, что теоретическая модель упругих деформаций в когерентных пластинах менее применима к оценке составов сосуществующих фаз в криптопертитах II морфологического типа, чем к криптопертитам I морфологического типа.

Риббе [232] при структурном изучении криптопертита III морфологического типа установил аномально большую величину угла β и соответствующий аномально малый объем Na-фазы (см. табл. 31).

Трудно объяснить наблюдаемую аномальность параметров a К-фазы в тех случаях, когда утрачена когерентность межфазовой границы и сосуществующие фазы не характеризуются одинаковыми параметрами b и c . Между тем такие факты установлены при изучении щелочных полевых шпатов из кварцевых порфиров, гранитов и пегматоидов Самгарского массива [41, 7] и в целом ряде других образцов (см. табл. 31). Эти наблюдения заставляют предположить, что срыв когерентности на межфазовой границе не всегда означает полную релаксацию напряжений в решетках сосуществующих фаз, и последние могут сохранять остаточную деформацию.

Определение Al-Si-упорядоченности

При исследовании криптопертитов возникает вопрос, соответствует ли упорядоченность, которую удастся определить, истинной упорядоченности единого кремнекислородного каркаса или же она представляет собой усредненную характеристику при разной упорядоченности натриевой и калиевой фаз. Вторая ситуация возможна, если механизм распада сопровождается процессами упорядочения в каждой из фаз, а следовательно, может реализоваться только в том случае, если скорость распада соизмерима или меньше скорости упорядочения. На самом деле соотношение скоростей этих процессов обратное: скорости распада существенно больше скоростей Al-Si-упорядочения [78, 101]. Следовательно, образование когерентных или полукogerентных ламелей в процессе распада калий-натриевого полевого шпата не должно сопровождаться изменением $2t_1$, характеризовавшей первоначально гомогенный кристалл. Иначе говоря, величина $2t_1$, которую мы измеряем, определяет равновесную степень упорядочения данного кристалла при температурах выше температур сольвуса и может быть использована для оценки минимальных температур кристаллизации данного калий-натриевого полевого шпата.

Как известно, характер распределения алюминия по кремнекислородным тетраэдрам определяется либо по параметрам элементарной ячейки b и c [267], либо по положению дифракционных максимумов 060 и 204 [14].

Результаты определения Al-Si-упорядоченности ($2t_1$) исследуемых калий-натриевых полевых шпатов приведены в табл. 31.

При использовании максимумов 060 и 204 для определения $2t_1$ необходимо принять во внимание, что искажения периодов b и c , возникающие на границе раздела фаз при их когерентном срастании, должны отразиться на

получаемой величине Al—Si-упорядоченности ($2t_1$). Согласно схеме (см. рис. 50) при сопряжении двух моноклинных фаз периоды b и c в плоскости сопряжения соответствуют b_0 и c_0 исходного гомогенного кристалла. Поэтому в определение $2t_1$ по графику (см. рис. 44) не должно вноситься ошибки, а определяемая величина $2t_1$ должна соответствовать $2t_1$ исходного гомогенного кристалла. Однако при сопряжении моноклинной (калиевой) и двойникованной триклинной (натриевой) фаз измеряемые параметры b и c не соответствуют b_0 и c_0 исходного гомогенного кристалла. В этом случае определение $2t_1$ приведет к фиктивному результату.

Для проверки этого предположения была определена упорядоченность гомогенизированных обр. 172/6259 и 6296. Гомогенизацию проводили при 1000°C в течение 7 ч. Согласно имеющимся в литературе данным [7, 8], за такое время отжига существенного изменения Al—Si-упорядоченности в калий-натриевых полевых шпатах не происходит. Как видно из данных табл. 31, величина $2t_1$, измеренная для гомогенизированного обр. 6296, практически не отличается от $2t_1$, измеренной для криптопертитов. Однако величина $2t_1$ гомогенизированного обр. 172/6259 резко отличается от $2t_1$ криптопертита. Последний результат отражает не изменение упорядоченности образца в результате отжига, а изменение периодов b и c кристалла после снятия упругих напряжений в результате гомогенизации; соответственно истинной упорядоченности калий-натриевого полевого шпата в этом случае отвечает $2t_1$ гомогенизированного образца.

Таким образом, если обе сосуществующие фазы в криптопертите не претерпели инверсии в ходе распада и имеют одинаковую симметрию, величина $2t_1$ может определяться без гомогенизации образца. Когда натриевая фаза в криптопертите триклинная, двойникованная, а калиевая — моноклинная, определение $2t_1$ должно проводиться на гомогенизированном образце.

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЙ

Твердофазовые превращения щелочных полевых шпатов, к которым относятся распад твердого раствора и моноклинно-триклинная инверсия (за исключением сдвигового превращения мональбит—высокий альбит), являются диффузионными, термически активируемыми процессами. Это означает, что скорости превращения лимитируются скоростями диффузии соответствующих атомов в решетке минерала, а температурная зависимость скорости превращения определяется температурным ходом изменения скоростей диффузии и термодинамической движущей силы превращения (см. гл. 1). Кинетика процессов распада или Al—Si-упорядочения в щелочных полевых шпатах, как и любых термически активируемых процессов, может быть описана в терминах энергии (энтальпии) активации и константы скорости превращения, а графическое представление о температурной зависимости скорости превращения может быть дано с помощью T — T — T -диаграмм (время—температура—превращение). Поскольку общие принципы, на которых основаны представления о кинетике превращений, достаточно подробно рассмотрены (см. гл. 1), не будем сейчас касаться этих вопросов, а перейдем к изложению экспериментальных данных о кинетике

гвердофазовых превращений в щелочных полевых шпатах. Подчеркнем еще раз, что кинетические экспериментальные данные являются ключевыми в интерпретации параметров фазового и структурного состояния минерала с точки зрения его термической субсолидусной истории.

Кинетика укрупнения микроструктуры

Оуэн и Мак-Коннел [276] изучили характер распада в зависимости от температуры и длительности отжига в полевом шпате состава Or_{38} . Путем гомогенизации с последующим отжигом при более низких температурах в условиях $P_{H_2O} = 1$ кбар эти авторы продуцировали в образце микроструктуры распада твердого раствора, которые затем изучались методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской монокристаллической съемки. Авторами установлено, что тонкомасштабная структура (спинодальная) формируется при температурах не выше $630^\circ C$. На основе полученных результатов была построена $T-T$ -диаграмма (рис. 53,а), согласно которой образование структур распада твердого раствора путем зарождения и роста фаз в области $400-600^\circ C$ может осуществляться только при условии относительно низких скоростей остывания, не превышающих несколько градусов в час, тогда как спинодальный распад реализуется в условиях более высоких скоростей остывания.

Кинетика укрупнения микроструктуры криптопертитов в твердых растворах серии высокий альбит-сандин и низкий альбит-микроклин изучена экспериментально Юндо с соавторами [307, 309]. Опыты проводились в изотермических условиях отжига с последующим исследованием образующейся микроструктуры в просвечивающем электронном микроскопе. Валовые составы образцов — Or_{35} (криптопертит серии высокий альбит-сандин) и Or_{33} (криптопертит серии низкий альбит-микроклин). На основе полученных результатов построены графики зависимости масштаба микроструктур (λ) от времени отжига (τ) в опытах при различных температурах (рис. 53,б). Установлено, что λ пропорциональна $\tau^{1/3}$, и кинетика укрупнения может быть описана уравнением (16), где λ_0 — начальный масштаб распада, K — константа скорости укрупнения микроструктуры для данной температуры. Величина K для каждой T может быть определена на основе экспериментальных данных по графикам рис. 53,б как тангенсы углов наклона изотермических прямых: $K = \Delta\lambda/\Delta\tau^{1/3}$. Зависимость величины K от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$K = K_0 \exp - \Delta G_A^*/RT, \quad (69)$$

где K_0 — постоянный множитель, характеризующий данный процесс в системе; ΔG_A^* — энергия активации процесса укрупнения микроструктуры; R — газовая постоянная, T — температура, К. Величину ΔG_A^* можно определить аналитически из системы уравнений вида (69) или графически как тангенс угла наклона прямой, построенной на основе экспериментальных данных в координатах $\ln K - 1/T$. Полученные в работах [307, 309] результаты свидетельствуют о том, что величины энергии активации для двух серий криптопертитов в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы (25000 ± 1200 кал/моль). Следовательно, энергия активации процесса укрупнения не зависит от степени упорядоченности

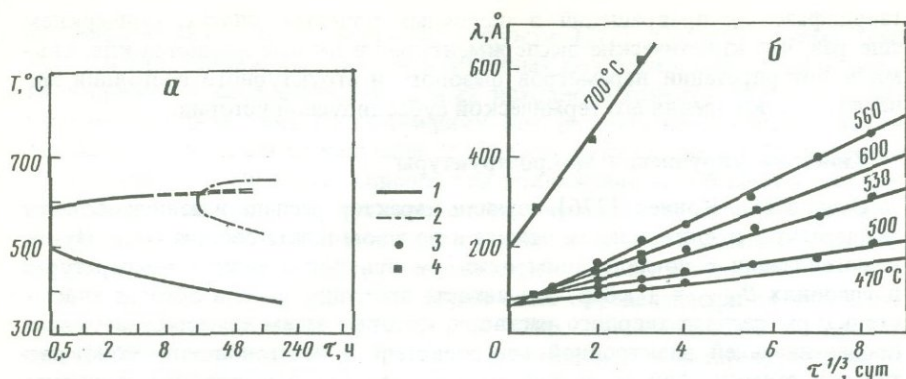


Рис. 53. Кинетика распада в К-На полевых шпатах

a — T - T - T -диаграмма, полученная при экспериментальном изучении распада твердого раствора в полевом шпате Or_{37} [276, с. 424] (1 — начало спинодального распада; 2 — начало гетерогенного зарождения и роста); b — экспериментальные зависимости λ от времени и температуры отжига в процессах изотермического укрупнения спинодальной структуры (3 — серия высокий альбит-высокий санидин (Or_{35}) [307]; 4 — серия низкий альбит-высокий микроклин (Or_{33}) [309])

полевого шпата. Однако абсолютные значения K для серии $H.Ab-S$ вдвое превышают соответствующие значения для серии $L.Ab-Micr$. Юнд и Дэвидсон [307] указывают, что различие величин K может объясняться отсутствием абсолютной калибровки увеличений на фотографиях микроструктур серии $L.Ab-Micr$. В то же время они не исключают, что установленное расхождение величин K может отражать реальное различие в абсолютных скоростях укрупнения упорядоченных и неупорядоченных серий $K = \text{Na}$ полевых шпатов. С нашей точки зрения, это различие связано с разными значениями множителя K_0 в уравнении (69) для серий $H.Ab-S$ и $L.Ab-Micr$, и это подтверждается обработкой данных (70), (70a), полученных Юндом и др. [309]. Напомним, что частотный фактор определяется как независимая от температуры константа и является энтропийным членом в уравнении (69) для термически активируемого процесса, т.е.

$$K_0 = \text{const} \cdot \exp(-S_A/R), \quad (69a)$$

где S_A — энтропия активации процесса. Величина K_0 зависит от частоты, с которой данный атом входит в активированное состояние и является параметром, который характеризует механизм данного процесса. Таким образом, установленное различие величин K_0 для разных серий щелочных полевых шпатов не представляется неожиданным и может быть объяснено тем, что энтропия активации укрупнения микроструктуры в неупорядоченных сериях имеет большую величину по сравнению с упорядоченными. Действительно, приращение толщины ламели на одну и ту же величину требует перемещения большего числа атомов натрия и калия в случае упорядоченного Na-K полевого шпата по сравнению с неупорядоченным. Это следует из того, что упорядоченная серия ($L.Ab-Micr$) характеризуется более широкой областью несмесимости на фазовой диаграмме. Соответственно градиенты концентрации на границе раздела фаз в криптопертитах упорядоченной серии для каждой данной температуры имеют большую величину, чем в серии $H.Ab-S$. Таким образом, укрупнение ламе-

лей упорядоченной серии требует вовлечения в процесс большего числа атомов Na и K, и это уменьшает скорости данного превращения в упорядоченных щелочных полевых шпатах.

Выбор значения параметра λ_0 в уравнении (16) может быть сделан только с большой неопределенностью. Согласно теории размер (толщина) зародыша при распаде по механизму гомогенного зарождения и роста, а также начальная длина волн модуляций состава в процессе спинодального распада являются функцией степени переохлаждения относительно температуры сольвуса (спинодали). Теоретически величина λ_0 стремится к бесконечности при критической температуре T_c сольвуса (спинодали) и резко уменьшается при понижении температуры всего на несколько градусов относительно T_c . Изотермические опыты Юнда и Дэвидсона [307] для серии *H.Ab-S* показывают, что $\lambda_0 = 75 \pm 10 \text{ \AA}$ при всех температурах опытов. Для упорядоченной серии *L.Ab-Micr*, по данным Юнда и др. [309], $\lambda_0 = 65 \text{ \AA}$ при 600°C и $\lambda_0 = 200 \text{ \AA}$ при 700°C . Итак, кинетика укрупнения микроструктуры криптопертитов может быть описана выражениями¹

$$\lambda = 75 + 1,78 \cdot 10^8 \exp(-25000/RT) \tau^{1/3} \quad (\text{серия } H.Ab-S), \quad (70)$$

$$\lambda = 65 + 1,58 \cdot 10^7 \exp(-22540/RT) \tau^{1/3} \quad (\text{серия } L.Ab-Micr). \quad (70a)$$

Кинетика порядка-беспорядка

Скорость процессов Al-Si-упорядочения в щелочных полевых шпатах изучалась экспериментально рядом авторов. Опыты в гидротермальных условиях показывают, что скорость превращения существенно зависит от P_{H_2O} , от концентрации гидроксил-ионов в растворе (щелочность раствора), а также от размера кристаллитов K-Na полевого шпата. Э.Э. Сендеров [34] получил экспериментальные данные по Al-Si-упорядочению в щелочных полевых шпатах, которые привели к заключению, что процесс упорядочения удовлетворительно описывается кинетическим уравнением реакции 2-го порядка

$$d\xi/d\tau = \bar{K}(1 - \xi)^2, \quad (71)$$

где $\bar{K}$ — константа относительного упорядочения, τ — время, ξ — степень превращения при данной температуре:

$$\xi = (w_0 - w)/(w_0 - w_\infty) \quad (72)$$

(w — текущее значение параметра порядка, w_∞ — равновесное или квазиравновесное значение параметра порядка при $\tau \rightarrow \infty$, w_0 — значение параметра порядка в начальный момент процесса). На основе экспериментальных данных о скорости достижения степени порядка при данной температуре в полевых шпатах состава *Ab₂₀-Ab₄₀* Э.Э. Сендеров построил $T-T$ -диаграмму (рис. 54), которая может быть использована для оценки скоростей субсолидусного остывания природных щелочных полевых шпатов из эффузивов. Однако при этом следует помнить, что данная $T-T$ -диаграмма отражает кинетику изотермических циклов превращения, тогда как непрерывное остывание в диапазоне температур от T_0 до T_t должно способ-

¹ Единицы измерения: τ — сут, λ — $\text{\AA}$, ΔG_A^* — кал/моль, $K_0 = \text{\AA}/(\text{сут})^{1/3}$.

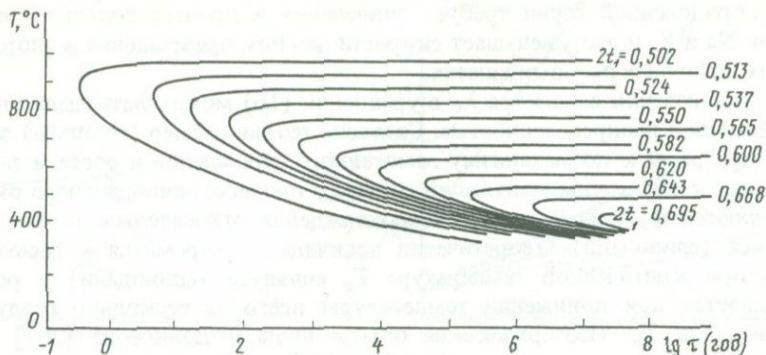


Рис. 54. T - T - T -диаграмма процесса Al-Si-упорядочения в санидинах состава $\sim Ab_{30}Or_{70}$ [34]

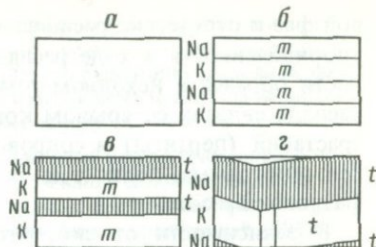
ствовать тому, что при каждой T_i данная степень превращения будет достигаться за более короткое время по сравнению с изотермическим процессом при $T = T_i$. Строго говоря, эта диаграмма, характеризующая превращение в условиях непрерывного остывания, должна отличаться от диаграммы изотермического превращения, представленной на рис. 54. Однако в первом приближении для оценок скоростей субсолидусного остывания можно пользоваться T - T - T -диаграммой изотермического превращения.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ K-Na ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ В УСЛОВИЯХ НЕПРЕРЫВНОГО ОСТЫВАНИЯ

Представление о соотношении между скоростями разных фазовых превращений: распада, упорядочения и инверсии в K-Na полевоом шпате можно получить из схемы превращений микроклин-пертита с валовым составом $Or_{61}Ab_{39}$ для условий сухого отжига при 1025°C [101]. Фазовые превращения могут быть ранжированы по скоростям превращения следующим образом (в порядке уменьшения скоростей): 1) инверсия мональбит $\rightarrow$ высокий альбит; 2) спиодальный распад; 3) распад по механизму гомогенного зарождения; 4) распад по механизму гетерогенного зарождения; 5) упорядочение Al-Si в моноклинной структуре; 6) инверсия ортоклаз-микроклин; 7) упорядочение Al-Si в триклинной структуре.

При медленном остывании как существенно калиевых, так и натриевых полевых шпатов последовательность превращений будет осуществляться в соответствии с фазовой диаграммой независимо от относительных скоростей превращений: распад $\rightarrow$ инверсия продуктов распада в триклинное состояние $\rightarrow$ упорядочение в триклинных фазах распада. Однако высокие скорости остывания будут препятствовать осуществлению в системе щелочных полевых шпатов тех фазовых превращений, которые характеризуются относительно более медленными скоростями, и создавать эффект закалки в отношении тех превращений, скорости которых меньше скорости остывания. Поэтому конечное фазовое и структурное состояние полевого шпата будет определяться его валовым составом и скоростями

Рис. 55. Последовательность превращений
гомогенного моноклинного полевого шпата
(см. в тексте)



субсолидусного остывания. Методами просвечивающей электронной микроскопии в полевых шпатах различного валового состава и генезиса установлены разные типы фазового и структурного состояния (см. табл. 27). Для гомогенного моноклинного полевого шпата (рис. 55, а) с содержанием $Or \leq 70\%$ последовательность превращений и конечные продукты превращения можно схематически представить следующим образом [295]: 1) спиноподальный распад, ориентация ламелей ($\bar{6}01$), (801) (рис. 55, б); 2) укрупнение спиноподальной структуры (аналогичное процессу роста при гомогенном зарождении) и инверсия Na-фазы в триклинное состояние, сопровождаемая двойникованием по альбитовому закону (рис. 55, в); 3) инверсия K-фазы в триклинное состояние с двойникованием по альбитовому закону; ориентация ламелей ($\bar{6}\bar{3}1$)—($\bar{6}\bar{6}1$) (рис. 55, з).

При медленном остывании последовательность фазовых превращений происходит в три стадии, а конечным результатом является фазовое и структурное состояние полевого шпата, соответствующее стадии 3. Быстрое остывание, не препятствующее протеканию спиноподального процесса, оказывает эффект закалки по отношению к остальным механизмам фазовых превращений, и продуктом превращения будет полевой шпат, прошедший стадию 1 только спиноподального распада. Поскольку упругие напряжения при когерентном сопряжении ламелей (зон) образованной модулированной структуры препятствуют сдвиговому инверсионному переходу мональбит—высокий альбит, моноклинную симметрию при этом сохраняют не только существенно калиевые по составу ламели модулированной структуры, но и существенно натриевые. Относительно медленное остывание сопровождается укрупнением спиноподальной структуры, срывом когерентности на границе раздела ламелей и приводит к реализации инверсионного превращения мональбит—высокий альбит в существенно натриевой фазе (2). Ориентация ламелей ($\bar{6}01$) наследуется от спиноподальной структуры.

При исследовании криптопертитов щелочных полевых шпатов различного генезиса интересно проследить возможную эволюцию структур распада и Al—Si-упорядоченности. Наиболее ранняя (I) стадия распада связана с образованием когерентных калиевых и натриевых ламелей и однородной упругой деформацией решетки. Дальнейшие преобразования (II стадия) связаны с переходом структуры натриевой фазы в триклинную сингонию, что сопровождается ее двойникованием и частичной потерей когерентности на границах срастания фаз (образование полуккогерентных границ). На I и II стадиях (криптопертиты) наблюдается аномальное изменение параметров a , b и c элементарных ячеек сосуществующих фаз. Рентгенограммы показывают дифракционные максимумы $\bar{2}01$ калиевой и натрие-

вой фаз и отсутствие расщепления максимумов 060 и $\bar{2}04$. Величина Al—Si упорядоченности в ходе распада не меняется и соответствует упорядоченности образца в исходном гомогенном состоянии. Последняя (III) стадия распада связана со срывом когерентности и образованием некогерентных сростаний (пертиты) и сопровождается изменением $2\tau_1$ в каждой из фаз. Рентгенограмма полностью соответствует рентгеновской картине двухфазного образца.

В зависимости от скоростей субсолидусного остывания вмещающих пород в калий-натриевом полевоом шпате фиксируется та или иная стадия эволюции структур распада. Оценку скоростей субсолидусного остывания минерала можно проводить по составу сосуществующих фаз и размерам ламелей. По валовому составу минерала определяется максимальная температура начала распада твердого раствора T_0 , а по составу сосуществующих фаз — минимальная температура конца распада T_f . По размерам сосуществующих фаз можно определить время протекания распада и при известных T_0 и T_f оценить скорость субсолидусного остывания минерала [52]. При оценке скоростей субсолидусного остывания щелочных полевых шпатов необходимо учитывать, что присутствие анортитового компонента существенно повышает температуру сольвуса [251] и соответственно T_0 . Поправка на содержание анортитового компонента при оценке T_0 может быть введена по данным Парсона [218].

По равновесной степени упорядоченности в едином каркасе структуры криптопертитов, вероятно, можно проводить оценку температуры кристаллизации пород. В этом случае трудно говорить об абсолютных температурах, так как не изучено влияние состава полевого шпата на температурную зависимость равновесной степени порядка. Очевидно, полученные данные можно использовать для суждения об относительной температуре образования пород, посткристаллизационное остывание которых происходило в сходных условиях. Принципиальная возможность использования Al—Si упорядоченности санидинов в качестве геотермометра при отсутствии воздействия наложенных процессов рассмотрена в работах [27, 34, 250].

Разная последовательность происшедших в образцах фазовых превращений устанавливается по характеру двойникования, что может быть проиллюстрировано на примере обр. 13099 и 172/6259 [57]. Как известно, двойникование в K—Na полевых шпатах связано с переходом структуры из моноклинной в триклинную, поэтому наличие двойниковых ламелей может свидетельствовать о том, что исходный калий-натриевый полевой шпат кристаллизовался в моноклинной симметрии и перешел в триклинную в результате инверсионного структурного превращения в процессе посткристаллизационного остывания. Поскольку в обр. 13099 сдвойникованы обе фазы и структура распада является "секущей" по отношению к двойникам, можно предположить, что двойникование предшествовало распаду. В обр. 172/6259 двойникование только альбитовой фазы указывает на то, что инверсия в ней произошла после образования структур распада. Таким образом, последовательность фазовых превращений в изученных образцах была различной:

Обр. 172/6259

I. Моноклинный, неупорядоченный, гомогенный

Обр. 13099

I. Моноклинный, неупорядоченный, гомогенный

II. Распад на две моноклинные фазы по механизму гомогенного зарождения с ориентацией ламелей (601) ($\lambda \approx 500 \text{ \AA}$)

III. Инверсия натрийсодержащей фазы в триклинное состояние, сопровождаемая ее двойникованием по альбитовому закону ($\lambda \approx 50 \text{ \AA}$)

II. Инверсия гомогенного моноклинного полевого шпата в триклинное состояние (без упорядочения) с двойникованием всего объема кристалла по альбитовому закону ($\lambda \approx 700 \text{ \AA}$)

III. Спинодальный распад триклинного неупорядоченного sdвойникового кристалла на две триклинные неупорядоченные фазы с ориентацией (201) ($\lambda \approx 150 \text{ \AA}$)

Последовательность фазовых и структурных превращений, установленная в обр. 13099, необычна для щелочных полевых шпатов, и ее нельзя объяснить с помощью фазовой диаграммы двойной системы К—Na полевых шпатов (см. рис. 41, 47). Для составов $Or > 20\%$ указанная диаграмма не может иллюстрировать ситуацию, при которой температура инверсии $T_i > T_s$. Необычную последовательность превращений в образце можно объяснить, проанализировав роль таких факторов, как примесь анортитового компонента, давление, высокая скорость остывания. Вхождение кальция повышает температуру инверсионного перехода калий-натриевых полевых шпатов [165] и препятствует смесимости в этой системе [250]. Для состава $Ab_{70}Or_{30}$ T_i составляет $\sim 300^\circ\text{C}$ [257], а для состава $Ab_{65}Or_{28}An_{07}$ T_i равна $\sim 500^\circ\text{C}$ [165]. Температура сольвуса для рассматриваемого состава увеличивается до $\sim 840^\circ\text{C}$ [250] по сравнению с 650°C [257] для $Ab_{70}Or_{30}$. Поскольку область существования непрерывных твердых растворов при вхождении кальция в структуру К—Na полевых шпатов уменьшается, можно предположить, что в этом случае увеличивается депрессия когерентной спинодали по сравнению с бескальциевой серией высокий альбит—санидин. Это подтверждается расчетом депрессии когерентной спинодали (разницы между критическими температурами равновесного сольвуса и когерентной спинодали), проведенном в изотропном варианте по формуле

$$\Delta T = T_c - T_s = \eta^2 E / 2(1 - \mu) k N_v, \quad (73)$$

где T_c — критическая температура сольвуса; T_s — критическая температура когерентной спинодали; E — модуль Юнга; μ — коэффициент Пуассона; k — постоянная Больцмана; $N_v = z \cdot 10^{21} / V$ — число формульных единиц в единице объема (z — число формульных единиц; V — объем элементарной ячейки); $\eta = \Delta \alpha 360$ — величина, характеризующая степень несоответствия кристаллических решеток фаз распада в плоскости их сопряжения; α — угол в элементарной ячейке (табл. 32). Для сравнения в этой же таблице помещены результаты аналогичного расчета для серий высокий альбит—санидин и низкий альбит—микроклин, а также имеющиеся литературные данные.

Проведенный расчет показывает (см. табл. 32), что, несмотря на увеличение депрессии, критическая температура когерентной спинодали (когерентного сольвуса), в целом повышается при вхождении кальция в решетку щелочного полевого шпата ($\sim 710^\circ\text{C}$ по сравнению с $\sim 550^\circ\text{C}$ для серии высокий альбит—санидин). Таким образом, в тройных полевых шпатах следует ожидать такую же последовательность фазовых превращений, как

Таблица 32. Депрессия когерентной спинодали в различных сериях К–Na полевых шпатов

Параметр	Высокий альбит – санидин	Низкий альбит – микроклин	Тройной полевой шпат (олигоклаз – санидин)
E , дин/см ² [3]	6,35	7,046	8,07
μ [3]	0,3156	0,297	0,286
$\Delta\alpha$	3,5°	3,7	3,8
Критическая температура сольвуса T_c , °C	675 [257]	880 [303]	900 [249]
Депрессия когерентной спинодали ΔT , °C	75–80 [235]	170 [303]	
по литературным данным	100 [255]		
по формуле (73)	125 [57]	160 [57]	190 [57]

и в щелочных полевых шпатах, не содержащих анортитового компонента (когерентный распад → инверсия), и примесью анортитового компонента, по-видимому, нельзя объяснить необычную последовательность фазовых превращений в обр. 13099.

Рассмотрев влияние такого фактора, как давление, на последовательность фазовых превращений в щелочных полевых шпатах, приходим к весьма интересному выводу. Согласно данным Хазена [145], давление повышает температуру инверсионного сдвигового превращения (примерно 70° на 1 кбар). В то же время давление увеличивает депрессию когерентного сольвуса (когерентной спинодали), поскольку при этом возрастает энергия упругих деформаций за счет уменьшения сжимаемости. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные по системе TiO_2 – SnO_2 [44], авгит–пижонит [182, 184] (см. гл. I). Экспериментальные данные о влиянии давления на когерентные равновесия в системе $KAlSi_3O_8$ – $NaAlSi_3O_8$ отсутствуют, однако можно с полным основанием провести здесь аналогию с известными системами. Следует отметить, что данные Сэка [251] о влиянии давления на пределы растворимости в системе $KAlSi_3O_8$ – $NaAlSi_3O_8$, свидетельствующие об уменьшении пределов растворимости, относятся к некогерентным равновесиям и не должны привлекаться для интерпретации когерентных равновесий. Таким образом, роль давления в последовательности фазовых превращений щелочных полевых шпатов сводится к тому, что подавляется спинодальный (когерентный) процесс распада и одновременно увеличивается температура инверсионного превращения. Иначе говоря, под действием давления в К–Na полевых шпатах может реализоваться обратная последовательность превращений: инверсия → → спинодальный (когерентный) распад (обр. 13099). Этот вывод полностью подтверждается данными петрологических наблюдений, согласно которым щелочные оливиновые базальты р. Бартой (Забайкалье), в которых были обнаружены крупные мегакристаллы щелочных полевых шпатов (обр. 13099), содержат нодулы шпинелевых лерцолитов, что указывает на большую глубину выплавления этих базальтов. Можно сделать некото-

рые спекулятивные оценки возможных глубин образования мегакристаллов полевого шпата, к которым относится обр. 13099. Считая, что когерентный (спинодальный) распад осуществлялся уже в отсутствие давления при подъеме вещества к поверхности, а инверсия осуществилась ранее распада, можно представить температуру когерентного сольвуса (когерентной спинодали) T_s для данного состава полевого шпата как минимальную возможную температуру инверсии T_i . С учетом влияния анортитового компонента на когерентные равновесия в системе $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8$ $T_s \approx 710^\circ\text{C}$. Следовательно, $T_i > 710^\circ\text{C}$. Если для состава $Ab_{65}Or_{28}An_{07}$ при нормальном давлении $T_i \approx 500^\circ\text{C}$, то увеличение на 210°C соответствует, по данным Хазена [145], $P = 3$ кбар или глубине образования 9 км. Таким образом, минимальная глубина кристаллизации полевого шпата 13099 составляет 9 км.

В заключение необходимо подчеркнуть, что хотя последовательность превращений инверсия $\rightarrow$ спинодальный (когерентный) распад обусловлена ролью такого фактора, как давление (глубина кристаллизации), тем не менее реализуется эта последовательность только в условиях высоких скоростей остывания, которые создают эффект закалки в отношении процесса некогерентного распада.

К-Na ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ И СКОРОСТИ СУБСОЛИДУСНОГО ОСТЫВАНИЯ

Характеристики структур распада твердого раствора (размеры и составы сосуществующих фаз), образующихся в условиях непрерывного остывания, определяются соотношением скоростей данного фазового превращения и процесса остывания. Это позволяет использовать характеристики структур распада для оценки скоростей субсолидусного остывания минерала. "Полевошпатовый геоспидометр", работающий в низкотемпературной области субсолидусных процессов ($T < 900 \div 650^\circ\text{C}$), может использоваться при решении геологических и петрологических задач, связанных с установлением режима остывания эффузивов. С его помощью выясняется степень и характер эродированности вскрытых на поверхности магматических тел, дается оценка размеров и простираения на глубину интрузивных тел. Рассмотрим случаи практического использования "геоспидометра".

Юнд и Чэппел [306] методом электронной микроскопии изучили микроструктуры распада твердого раствора в фенокристаллах из двух потоков реолитовых лав (Big Bend, Техас). Фенокристаллы в нижнем лавовом потоке представлены полевым шпатом состава $Or_{33} - Or_{38}$, полевые шпаты в верхнем, перекрывающем потоке имеют состав $Or_{41} - Or_{45}$. На рис. 56 представлены результаты измерений масштаба структур распада в образцах полевых шпатов, находящихся на различной глубине залегания в лавовых потоках (от подошвы к кровле слоя). Уменьшение величины λ в направлении от подошвы к кровле потока указывает на более высокие скорости остывания поверхностных слоев по сравнению с глубинными частями лавового потока. Такой "нормальный" ход изменения λ с h наблюдается для криптопертитов из верхнего потока Big Bend (см. рис. 56). В криптопертитах из кровли нижнего потока установлено реверсивное изменение хода зависимости λ от h ; резкое возрастание λ в кровле нижнего лавового

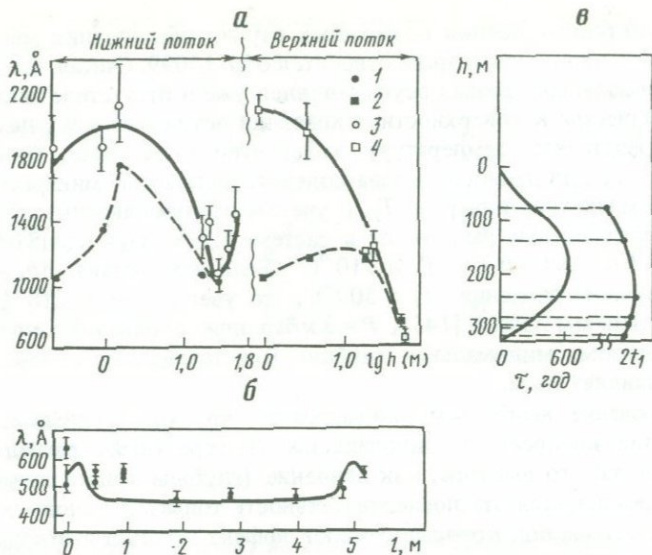


Рис. 56. Пространственное изменение характеристик фазового и структурного состояния К-Na полевых шпатов в пределах различных геологических тел

a — зависимость масштаба структур распада λ от глубин залегания h полевого шпата в лавовых потоках Big Bend [306] (1 и 2 измеренные величины λ для криптопертитов из нижнего и верхнего (перекрывающего) лавовых потоков; 3, 4 — соответствующие рассчитанные величины λ ; отсчет h ведется от подошвы каждого из потоков); *б* — изменение масштаба структур распада λ в горизонтальном разрезе дайки Big Bend (по [105]) ($l = 0$ и 5,2 м — контакты дайки; точки — экспериментальные значения; кривая — теоретическая зависимость λ от l , рассчитанная относительно начальной температуры магмы 1000°C); *в* — изменение Al/Si упорядоченности и длительность остывания санидинов в вертикальном разрезе игнимбритовой толщи Grant Range (Невада) [249] ($h = 0$ — кровля толщи)

потока связано с последующим подогревом, происходившем на контакте с верхним перекрывающим потоком. Юнд и Чаппел рассчитали теоретические значения λ в зависимости от h залегания полевого шпата в лавовом потоке, используя модель режима остывания лавового потока и кинетические данные по укрупнению микроструктуры в криптопертитах [307]. Как видно из рис. 56, в целом наблюдается соответствие общего хода зависимости теоретических и измеренных величин λ от h залегания. Расхождения измеренных и рассчитанных величин λ авторы объясняют неучтенными геологическими факторами: реальная тепловая история данных потоков может отличаться от идеализированной модели остывания, которая была заложена в основу расчетов. Кроме того, расхождение теоретических и измеренных величин может быть связано с допущением при расчетах фиксированной температуры солидуса (и произволом в выборе ее величины), а также с неучтенным влиянием кальция на температуру критического сольвуса (спинодали).

Интересные данные по измерениям микроструктуры криптопертитов в поперечном разрезе дайки Big Bend получены Кристоферсоном и Шэдлом [105]. Эта дайка шириной 5,2 м сложена риолитом (комендит), имеет четкие контакты с вмещающими породами; контактовый метаморфизм вмещающих пород (базальты) проявлен очень слабо. Состав полевого

шпата — $Or_{40}-Or_{43}$, примесь анортитового компонента не установлена. Казалось бы, что по аналогии с криптопертитами из лавовых потоков микроструктура криптопертитов из центральной части дайки должна характеризоваться большим масштабом λ по сравнению с криптопертитами на контакте с вмещающими породами, где осуществлялся эффект закалки. Однако результаты измерений свидетельствуют, что криптопертиты вблизи контактов характеризуются большей величиной λ по сравнению с криптопертитами из центральных частей дайки (см. рис. 56). Проведенный расчет режима остывания дайки показал, что такая картина может наблюдаться, если магма имела высокую начальную температуру ($900-1000^{\circ}\text{C}$). В этом случае эффект закалки на контакте с вмещающими породами, который характеризует высокотемпературную стадию термической истории дайки (на $300-400^{\circ}\text{C}$ ниже начальной температуры магмы), не захватывает температурную область распада твердых растворов $\text{K}-\text{Na}$ полевых шпатов ($572-400^{\circ}\text{C}$). Таким образом, распад осуществляется уже на низкотемпературной стадии, когда скорости остывания контактовых зон дайки ниже скоростей остывания в центральных ее частях. На основе рассчитанной модели остывания дайки Кристоферсен и Шэдл определили теоретические величины λ в криптопертитах для горизонтального разреза дайки с использованием кинетического уравнения Юнда и Дэвидсона [307] при $\lambda_0 = 80 \text{ \AA}$ и $\Delta G_A^* = 24\,100 \text{ кал/моль}$ и получили хорошее согласие теории с экспериментом (см. рис. 56).

Таким образом, изучение пространственных закономерностей в изменении масштаба структур распада криптопертитов из различных эффузивных образований позволяет моделировать термическую историю эффузивных тел и потоков, внося соответствующие коррективы в расчеты режима остывания, варьируя такими исходными параметрами, как начальная температура магмы и температура солидуса.

Возможности применения данных о параметрах структур распада в криптопертитах для реконструкции термической истории геологических объектов были также показаны на примере изучения позднекайнозойских лав Камчатки [37]. Вкрапленники щелочных полевых шпатов в позднекайнозойских лавах этого региона весьма редки и впервые были описаны в щелочных базальтоидах западной части Камчатки [11]. Позднее они были обнаружены в средних и кислых плиоцен-четвертичных эффузивах Центрально-Камчатского вулканического пояса на вулканах Белоголовском, Ньюландия, Черпук [29], Уксичан, Кекукнайский. Изучение вариаций состава, структурного и фазового состояния проведено для щелочных полевых шпатов вулкана Белоголовского [37], где наиболее полно представлен ряд пород, содержащих вкрапленники этого минерала.

Вулкан Белоголовский расположен в западной зоне Центрально-Камчатского вулканического пояса, в 20 км севернее единственного действующего вулкана Срединного хребта Ичинского. Формирование вулкана происходило в два этапа. На раннем этапе в результате излияний базальт-андезитовых лав сформировался пологий, близкий к щитовому стратовулкан. Поздний этап характеризовался внедрением субпластовых тел, даек, экстрезий и извержением лав среднего и кислого состава. В целом породы вулкана имеют повышенную щелочность. Для пород раннего этапа характерно существование щелочных и известково-щелочных разностей, тогда

как лавы позднего этапа — субщелочные и щелочные. Выделяются следующие разности щелочных и субщелочных пород: щелочной базальт, трахиандезито-базальт, трахиандезит, трахит, кварцевый трахит, щелочной трахит, трахилипарит и комендит. По особенностям химического состава эти лавы относятся к калий-натриевому ряду, причем величина отношения K/Na несколько возрастает от основных к кислым разностям.

Вкрапленники щелочного полевого шпата встречаются в породах с содержанием SiO_2 60–61%. В более основных разностях щелочной полевого шпата развит лишь в составе основных масс пород, где он образует каемки вокруг микролитов плагиоклаза и реже — самостоятельные выделения. Содержание вкрапленников щелочного полевого шпата в отдельных разновидностях средних и кислых пород колеблется от 1–2 до 20–25%, причем максимальные содержания наблюдаются в некоторых щелочных трахитах и комендитах. Обычно вкрапленники щелочного полевого шпата ассоциируют с большим или меньшим количеством вкрапленников плагиоклаза, биотита, клинопироксена, иногда к ним присоединяется оливин, а в других случаях — кварц (в кварцевых трахитах). Отмечаются и одно-полевошпатовые разности: трахиты с вкрапленниками плагиоклаза, щелочные трахиты и комендиты с вкрапленниками калий-натриевого полевого шпата.

Вкрапленники щелочного полевого шпата имеют размеры от 0,5–1,0 до 5,0–8,0 мм. Формы кристаллов в шлифах широко таблитчатые, идиоморфные. Трещиноватые и корродированные зерна редки. Отмечаются гломеропорфировые сростки калий-натриевого полевого шпата с олигоклазом, в ряде случаев кристаллы щелочного шпата содержат вроски биотита. Наряду с водяно-прозрачными, чистыми зернами без видимых структур распада встречаются и пертитизированные вкрапленники с вросками олигоклаз-альбита.

Изучение состава и кристаллохимических особенностей щелочных полевых шпатов из вкрапленников центральной (обр. 6296), промежуточной (обр. 42-а) и краевой (обр. 6295/1) частей экструзии комендитов (диаметр 1,5–1,7 км), проведено с помощью электронно-микроскопических и рентгенографических методов.

По данным электронно-микроскопического исследования эти образцы являются криптопертитамы с масштабом λ от 300 до 400 Å (табл. 33). Составы сосуществующих фаз в криптопертитах определены по методу Юнда–Таллис [310], Al–Si-упорядоченность — по положениям дифракционных максимумов 060 и 204 [14]; эти данные приведены в табл. 31. По структурному состоянию K–Na полевые шпаты из экструзии комендитов имеют несущественные различия и могут быть отнесены к промежуточным санидинам.

Скорости субсолидусного остывания оценивались по формуле (17). Температура сольвуса $T_c = T_0$ для исследованных образцов определена с учетом содержания анортитового компонента, существенно увеличивающего критическую температуру сольвуса [250]. По графику, предложенному Пирсоном [218], введена поправка на содержание анортитового компонента при оценке критической температуры сольвуса (см. табл. 33).

Существование когерентных границ между сосуществующими фазами в изученных калий-натриевых полевых шпатах из экструзии комендитов

Т а б л и ц а 33. Характеристика распада твердого раствора и скорости остывания криптопертитов полевых шпатов из вкрапленников в комендитах

Зона экструзии	Номер образ- ца	Состав фаз*		T_0 , °C	T_t (Ab)**	T_t (Or)**	T_t ср, °C	λ , Å	τ , год		$V_{ост}$, град/год	
		К-фа- за	На- фаза						$\lambda_0 =$ 65 Å	$\lambda_0 =$ 200 Å	$\lambda_0 =$ 65 Å	$\lambda_0 =$ 200 Å
Краевая	6295/1	$Or_{8,4}$	Or_8	910	~300	~320	$310 \pm$ ± 10	400	2986	640	0,2	0,94
Промежуточ- ная	42-а	$Or_{8,0,5}$	Or_9	820	~350	~350	350	350- 400	45	5	0,5	94
Центральная	6296	$Or_{7,4}$	$Or_{1,0}$	710	~350	~375	$362 \pm$ ± 12	300	11	0,8	32	435

* Состав определен по d_{201} методом Юнда и Таллис [310].

** Температура T_t , °C определена по сольвусу Сиплинга и Юнда [255].

указывает на то, что распад происходил либо по спинодальному механизму, либо по механизму гомогенного зарождения и роста. Следовательно, T_t [см. (17)] должна определяться по когерентной спинодали или по когерентному сольвусу. При расчете за основу брались значения T_t , определенные для данных составов сосуществующих фаз по когерентному сольвусу Сиплинга и Юнда [255].

Время субсолидусного остывания τ в интервале $T_0 - T_t$ определено для $T = T_t$ по уравнению (70), описывающему кинетику укрупнения ламелей в изотермическом процессе.

Сопоставление кристаллохимических особенностей щелочных полевых шпатов из вкрапленников в трахитах, щелочных трахитах и комендитах указывает на некоторые различия в условиях их образования.

Щелочные полевые шпаты из трахитов образуют отдельную группу. По составу они относятся к тройным полевым шпатам, а по структурному состоянию — к неупорядоченным разновидностям.

Щелочные полевые шпаты из щелочных трахитов и комендитов имеют сходные состав (~ 33% Or) и Al-Si-упорядоченность ($2t_1 0,59-0,62$), но щелочные полевые шпаты из трахитов — гомогенные, а из комендитов — криптопертиты. Это может объясняться более высокими скоростями охлаждения щелочных трахитов по сравнению с комендитами в той области температур, в которой происходит распад калий-натриевых шпатов.

Интересно отметить, что щелочные полевые шпаты (вкрапленники) из различных зон (краевой, промежуточной, центральной) экструзии комендитов, практически не отличающиеся по содержанию элементов-примесей, существенно различны по содержанию анортитового компонента, а также по составу и размерам сосуществующих фаз. Полевые шпаты в краевой и промежуточной частях экструзии по сравнению с полевыми шпатами из центральной части экструзии обогащены анортитовым компонентом и характеризуются меньшей степенью Al-Si-упорядоченности, сосуществующие фазы в них характеризуются большим масштабом и имеют составы, отвечающие равновесиям при более низких температурах. Проведенная на основе полученных данных о составе и размерах сосуществующих фаз оценка скоростей субсолидусного остывания калий-натриевых полевых шпатов из комендитов указывает на закономерное понижение скоростей

остывания от центральных к промежуточным и краевым частям экстружии. Основываясь на представлениях о том, что эффект закалки должен приводить к формированию меньшего масштаба λ в криптопертитах из краевых частей экстружии по сравнению с центральной ее частью, авторы [37] интерпретировали полученные данные как свидетельство слабой эродированности экстружии и сохранения ее апикальной (вершинной) части. Однако по аналогии с моделью остывания дайки Big Bend [105] более реалистичной представляется иная трактовка наблюдаемых фактов. Критические температуры сольвуса, соответствующие валовым составам полевых шпатов из экстружии комендитов (см. табл. 33) позволяют допустить, что температура солидуса была выше $\sim 900^\circ\text{C}$, а начальная температура магмы в этом случае должна быть тем более выше 900°C . Это означает, что условия закалки по отношению к краевым зонам экстружии могли действовать в области высоких температур, тогда как процесс распада твердого раствора осуществлялся уже в условиях низкотемпературной стадии остывания, когда за счет подогрева вмещающих пород скорость снижения температуры в центральной части экстружии начала превышать скорость остывания в краевых ее зонах. Незначительное уменьшение величины Al—Si-упорядоченности полевых шпатов в направлении от центральной части экстружии к краевой может отражать относительный эффект закалки краевых зон, имевший место при высоких субсолидусных температурах. Формирование структур распада происходило на низкотемпературной стадии термической истории экстружии, и параметры структур распада свидетельствуют об изменении режима остывания экстружии в этот период по сравнению с предшествовавшим. Структуры распада твердого раствора образуются в условиях закономерного уменьшения скоростей остывания в направлении от центральных к краевым зонам экстружии, и сформировавшиеся за счет этого отличия микроструктур вкрапленников из разных зон в последующем могли выделиться еще более отчетливо благодаря незначительной эрозии апикальной части экстружии.

Индикатором термической истории вмещающих пород является также степень Al—Si-упорядоченности K—Na полевых шпатов. Равновесная степень Al—Si-упорядочения K—Na полевого шпата данного валового состава является функцией температуры. В процессах субсолидусного остывания равновесная степень порядка, отвечающая температуре кристаллизации, изменяется, и в зависимости от скорости остывания в полевом шпате фиксируются различные метастабильные состояния. Этим определяется перспективность использования данных об Al—Si-упорядоченности K—Na полевых шпатов из вулканических пород в целях геотермометрии и геоспидометрии (геохронометрии). В работе Скотта и др. [249] была изучена упорядоченность K—Na полевых шпатов из игнимбритов Невады и установлена закономерность в изменении степени Al—Si-упорядоченности в вертикальном разрезе игнимбритовой толщи мощностью 300 м. Максимальная упорядоченность характеризует полевые шпаты из средних горизонтов, образцы из подошвы и кровли представлены менее упорядоченными формами, что отражает эффект закалки в верхнем и нижнем контактах толщи (рис. 56, а). Расчет режима остывания игнимбрита в интервале $800\text{--}500^\circ\text{C}$ показал, что длительность остывания центральных горизонтов толщи может составлять от нескольких сотен до 650 лет. Авторы [249] заключают,

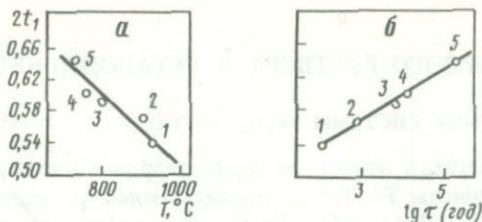


Рис. 57. Полевошпатовая геотермометрия и геохронометрия

a — геотермометр для определения начальной температуры остывания вулканических и субвулканических пород по степени упорядоченности санидинов (градуировка для состава $Ab_{30}Or_{70}$ [34]); *б* — геохронометр для оценки продолжительности остывания пород; 1 — грахиты Гелкенда (Армения); 2 — липариты Картыка (Кавказ); 3 — игнимбриты Невада (США); 4 — липариты Тырнауза (Кавказ); 5 — гранит Эльджуртинского массива (Кавказ)

что за этот период времени в изученных образцах устанавливается наблюдаемая степень Al—Si-порядка. Э.Э. Сендеров [34] показал, что существует корреляция между структурным состоянием K—Na полевых шпатов из вкрапленников в вулканических и субвулканических породах и температурой начала субсолидусного остывания, которая устанавливается по данным для расплавных включений (рис. 57). Наличие такой корреляции создает предпосылки для использования данных о структурном состоянии полевых шпатов в целях геотермометрии, в частности для оценки температуры извержения эффузивных пород. Одновременно Э.Э. Сендеровым [34] продемонстрирована возможность применения этих данных для оценки длительности субсолидусного остывания эффузивов (см. рис. 57) на основе построенной им диаграммы температура—время—степень упорядочения (см. рис. 54).

Сопоставление по структурному состоянию полевых шпатов из гранитоидов Кавказа [27] позволило авторам сделать заключения о режиме становления эльджуртинских гранитов, о роли летучих компонентов в процессе формирования Тырнаузского рудно-магматического узла. Так, относительно небольшая степень Al—Si-упорядоченности санидинов из вкрапленников эльджуртинских гранитов рассматривается авторами как свидетельство главным образом низкого давления летучих компонентов (воды), что должно было определить низкие скорости упорядочения в полевых шпатах. Наблюдаемая корреляция увеличения Al—Si-упорядоченности с глубиной объясняется авторами не столько уменьшением скорости остывания в глубинных частях неинтрузии, сколько изменением с глубиной режима летучих и уменьшением температуры кристаллизации.

Приведенные в работе [27] данные по Al—Si-упорядоченности эльджуртинских санидинов свидетельствуют также о роли постагматических растворов в процессе становления неинтрузии. Авторы констатируют, что постагматические растворы являлись фактором упорядочения в полевых шпатах, которое проявилось более интенсивно в мелких кристаллах основной массы по сравнению с крупными кристаллами вкрапленников.

РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА В ТИТАНОМАГНЕТИТАХ

ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМЫ Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4

К титаномагнетитам относится серия твердых растворов ряда магнетит Fe_3O_4 —ульвошпинель Fe_2TiO_4 , образующаяся в условиях равновесия в тройной системе FeO — TiO_2 — Fe_2O_3 при заданных значениях фугитивности кислорода и температуры (рис. 58). Увеличение фугитивности кислорода в процессе субсолидусного остывания будет сопровождаться окислением с изменением стехиометрии твердого раствора и выделением из него в качестве продукта распада не ульвошпинели, а ильменитовой фазы FeTiO_3 (см. рис. 58). Титаномагнетитовая серия твердых растворов при понижении температуры сохраняет стабильность в более восстановительной обстановке по сравнению с серией твердых растворов ильменит—гематит (см. рис. 58). Титаномагнетиты являются породообразующими и аксессуарными минералами пород плутонического, гипабиссального и вулканического происхождения. Являясь носителями магнитных свойств пород, в состав которых они входят, титаномагнетиты наряду с другими Fe—Ti-содержащими оксидами используются в целях решения задач палеомагнетизма. Характеристики их фазового состояния обусловлены явлениями окисления и распада твердого раствора, что определяет их применение в качестве петрогенетических индикаторов в целях кислородной барометрии и геоспидометрии породообразующих процессов.

Магнетит и ульвошпинель имеют кубическую кристаллическую структуру обращенной шпинели, в которой двухвалентные ионы железа занимают октаэдрические позиции, а ионы Fe^{3+} и Ti^{4+} распределяются между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями структуры. Зависимость параметра a элементарной ячейки от состава твердого раствора в ряду магнетит—ульвошпинель подчиняется правилу Вегарда (рис. 59). Титаномагнетиты по своим магнитным свойствам относятся к минералам ферромагнетикам. Изменение температуры точки Кюри T_θ от состава твердого раствора представлено графически на рис. 59.

Равновесный сольвус в системе Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4 исследовали Каван [157, 158], Винсент и др. [284], Баста [73], Рамбл [240], Прайс [226], Линдсли [170]. Изложенные этими авторами данные очень противоречивы. В отличие от интерпретации, сделанной Прайсом [226] на основе полученных им результатов по гомогенизации и отжигу титаномагнетитов, остальные авторы устанавливают асимметричную форму сольвусной кривой с критической точкой при составе $Mt_{55}Ulv_{45}$ ($T = 565 \pm 15^\circ\text{C}$) [170], $Mt_{35}Ulv_{65}$ (650°C) [240], $Mt_{58}Ulv_{42}$ (600°C) [157], $Mt_{63}Ulv_{37}$ (600°C) [73], [284] (рис. 60). Как видно, асимметрия сольвуса, по данным [73, 157, 170, 284], характеризуется смещением критической точки в область составов с содержанием магнетитовой составляющей более 50%, а сольвус Рамбла [240] — асимметрией со смещением критической точки в противоположную сторону (в область составов с содержанием магнетитовой молекулы менее 50%). Рамбл определил сольвус теоретически на основе термодинамических данных и впоследствии пришел к выводу о некорректности модели, использованной им при расчетах. Таким образом, противоречия в данных

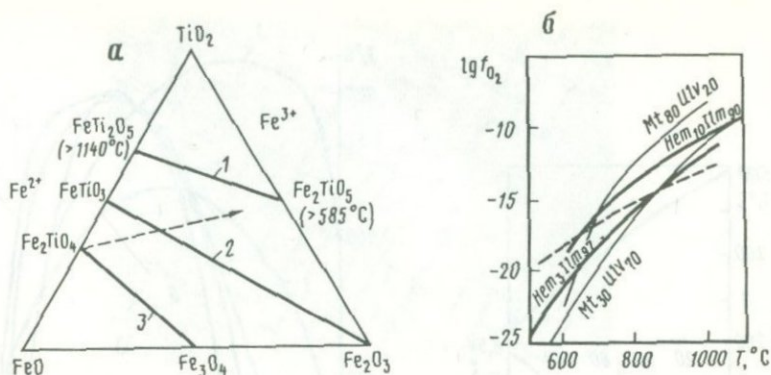


Рис. 58. Фазовые соотношения в системе оксидов Fe и Ti

a — система Fe—Ti-оксидов с главными фазами и сериями твердых растворов (1 — псевдобрукит; 2 — гематит—ильменит; 3 — ульвошинель—магнетит; пунктирная линия — тренд окисления); *b* — условная буферированная кривая остывания (пунктирная линия), показывающая изменение фугитивности кислорода при понижении температуры, наложенная на серию кривых равновесия твердых растворов [28, 85]

разных авторов относительно формы равновесного сольвуса в системе Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4 можно свести к вопросу о наличии или отсутствии асимметрии сольвуса. Сольвусные кривые, построенные на основе экспериментальных данных Линдсли [170], Бастой [73], Каваи [157], Винсентом и др. [284], несущественно отличаются по форме и по положению критической точки. Результаты Прайса [226], интерпретируемые как свидетельство симметричной формы равновесного сольвуса с критической точкой при температуре ниже 455°C , на самом деле могут отражать кинетику и механизмы достижения равновесия в процессах распада и гомогенизации титаномагнетитов. Не исключено, что в опытах Прайса по гомогенизации и моделированию структур распада в титаномагнетитах истинное равновесие не достигалось, и полученные им результаты характеризуют когерентные равновесия в данной системе. Следует отметить, что как Прайс, так и Линдсли указывают на необходимость нового детального исследования равновесного сольвуса в системе Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4 , признавая неоднозначность имеющихся в настоящее время данных. Разношерстность данных в отношении положения равновесного сольвуса вносит неопределенность при расчетах положения когерентной спинодали в этой системе и в дальнейшем создает неоднозначность в трактовке параметров субсолидусного остывания титаномагнетитов, основанной на данных о характеристиках распада твердого раствора в природных объектах. Расчет депрессии когерентной спинодали в системе Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4 без учета анизотропии упругих свойств сделан в работе [51] согласно условию когерентной спинодали, выведенному Каном [94]:

$$\partial^2 F / \partial c^2 + 2\eta^2 E / (1 - \mu) = 0. \quad (74)$$

По формуле (72) рассчитана [51] депрессия когерентной спинодали в системе Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4 с использованием следующих значений: модуль Юнга E магнетита $10,38 \cdot 10^{11}$ дин/см²; коэффициент Пуассона μ для магнетита 0,16 [40]; $N_b = z \cdot n = 8 \cdot 10^{24} / (8,40)^3$ (z — число формульных

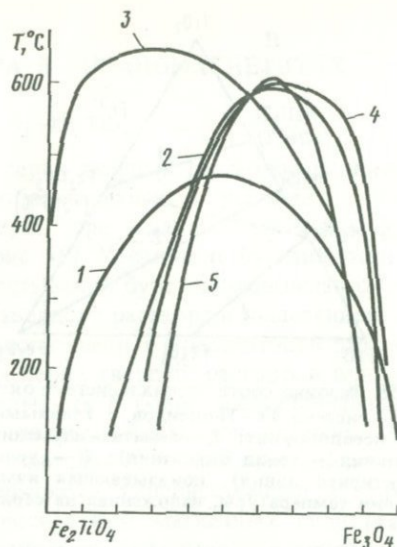
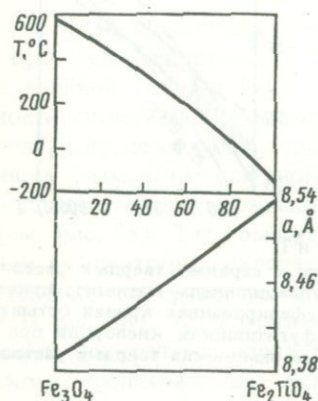


Рис. 59. Зависимость температуры точки Кюри T_C и параметра a элементарной ячейки от состава в ряду твердых растворов Fe_3O_4 – Fe_2TiO_4

Рис. 60. Сольвус в системе Fe_3O_4 – Fe_2TiO_4 по данным

1 – Прайса [226]; 2 – Винсента и др. [284]; 3 – Рамбла [240]; 4 – Басты [73]; 5 – Каваи и др. [157]

единиц, n – число элементарных ячеек в единице объема); $\eta = (a_{\text{Ulv}} - a_{\text{Mt}})/a_{\text{Ulv}} = 0,016$. При $T_C = 600^\circ\text{C}$ депрессия когерентной спинодали ΔT составляет $\Delta T = T_C - T_s = 85^\circ\text{C}$. Аналогичный расчет проведен Смитом [258] с использованием формулы $\Delta T = 2\eta^2 Y/S''$, где η – изменение параметра элементарной ячейки твердого раствора при единичном изменении его состава, Y – функция упругих констант, S'' – вторая производная энтропии по составу на единицу объема. Величина депрессии когерентной спинодали по расчету Смита составила 95°C . Расчеты депрессии когерентной спинодали, проведенные Прайсом [226] для твердого раствора эквимолярного состава ($\text{Mt}:\text{Ulv} = 1:1$) с использованием различных выражений для энтропии, показали существенное влияние выбранной формы энтропийного члена на определяемую величину ΔT (ΔT в различных моделях расчета составила 147,5; 58,5; 28°C).

Морфология структур распада твердого раствора, т.е. размер и взаимная ориентация ламелей обеих фаз диктуется условием наименьших упругих напряжений кристаллической решетки, возникающих за счет когерентного сопряжения фаз в процессе спинодального распада. Упругая анизотропия кубических кристаллов, к которым относятся магнетит и ульвошпинель, такова, что это условие, как правило, выполняется при ориентации пластинчатых выделений фаз распада параллельно плоскостям (100) [92]. Таким образом, сводится к минимуму энергия упругих напряжений кристалла в процессе спинодального распада, который развивается спонтанно посредством бесконечно малых по величине волн флуктуаций состава. Амплитуда этих волн на поздних стадиях процесса определяет составы спинодальных фаз, а длина λ характеризует суммарную толщину ламелей

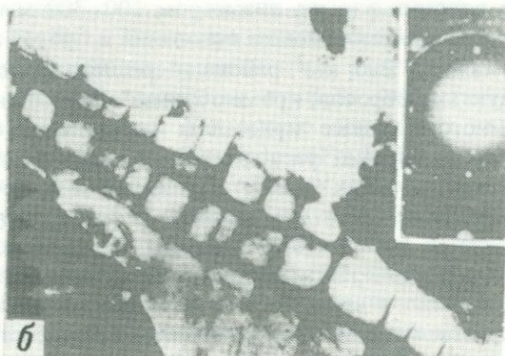
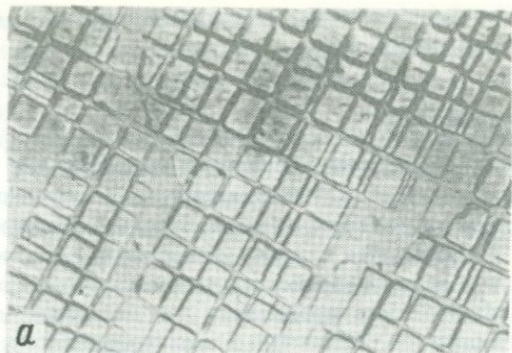


Рис. 61. Микроструктуры распада твердого раствора в титаномagnetитах ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$)-[10]

а — реплика с химически протравленного скола титаномagnetита (тонкие перегородки — ульвошпинель, прямоугольные ячейки между ними — магнетит). Увел. 6250;
б — ультратонкий срез титаномagnetита после обработки HCl; черные перегородки — ульвошпинель. Увел. 70 000

обеих фаз, т.е. период повторяемости структур распада в направлении $\{100\}$. В случае изотермического процесса распада величина λ конкретной системы зависит от исходного состава x_0 и от температуры процесса, возраста во времени от ранних стадий спинодального распада к поздним; при спинодальном распаде в процессе непрерывного охлаждения λ зависит от скорости охлаждения. Для этих процессов теория и эксперимент дают значения λ порядка нескольких десятков—сотен ангстрем. Поздние стадии спинодального распада вызывают огрубление структур распада и формируют собственно двухфазную систему, в которой λ может, видимо, достигать, но не превосходить нескольких тысяч ангстрем. Направление наименьших упругих напряжений в решетке магнетита — (100) , что следует из выполнения условия $2C_{44} - C_{11} + C_{12} > 0$ [92], где C_{44} , C_{11} и C_{12} — упругие модули. Для магнетита упругие модули имеют следующие значения [40]: $C_{11} = 2,75$; $C_{12} = 1,04$; $C_{44} = 0,955$ и соответственно $2C_{44} - C_{11} + C_{12} = 0,2570$. Таким образом, трехмерная система чередующихся ламелей ульвошпинели и магнетита, ориентированная параллельно (100) и наблюдаемая в природных титаномagnetитах (рис. 61), отвечает условию наименьших упругих напряжений при спинодальном распаде.

Рифтовая зона Африки

В работе [51] приведены результаты исследования микроструктур распада твердого раствора в титаномagnetите, отобранном из молодых четвертичных туфов района горы Квахара, Северная Танзания (обр. А.И. Полякова). Район располагается на южном окончании Восточно-Африканской рифтовой зоны, где на докембрийском гранитогнейсовом основании развиты молодые вулканические проявления лав натриевой щелочной серии: оливиновых мелилититов, оливиновых меланефелинитов, нефелинитов и карбонатитов. Для вулканизма этого района характерными являются многочисленные воронки взрыва диаметром 100–300 м и глубиной 30–70 м, заложенные на докембрийском основании и прорывающие молодые вулканы. На каждые 2–3 км² района в среднем приходится по одной воронке. В продуктах выбросов, кроме обломков гнейсов и лав, встречаются отдельные многочисленные кристаллы магнетита и амфибола (паргасита). В воронках взрыва, расположенных севернее, в районе вулкана Олдойнио-Ленгаи, в туфах вместе с магнетитом встречаются крупные (до 3 см) идиоморфные кристаллы оливина ($Fe_{0.80}$), авгита, флогопита и обломки шпинелевых лерцолитов. Магнетит образует отдельные идиоморфные октаэдрические кристаллы размером до 1 см, двойники и сростки. На гранях кристаллов часто наблюдаются формы растворения. Химический состав кристаллов оливина и авгита аналогичен составу вкрапленников из оливиновых меланефелинитов. Размер вкрапленников гораздо меньше размеров кристаллов из туфов. Магнетит во вкрапленниках встречается редко, и химические анализы его отсутствуют.

Опыты по гомогенизации первичных включений в фенокристаллах из пород натриевой щелочной серии показывают, что температуры кристаллизации авгита из меланократовых разностей пород находятся в интервале 1230–1140 °С, а эгирин–диопсида из нефелинитов – 1080–1020 °С. Определение давлений в включениях высокоплотной углекислоты в фенокристаллах оливина дает величины порядка 2,8–3,0 кбар, что соответствует глубинам кристаллизации вкрапленников 9–11 км [23].

Предполагается [9], что описываемые кристаллы титаномagnetитов из туфов, окружающих воронки взрывов, являются кумулятами, т.е. субликвидусными минеральными фазами, выделяющимися и накапливающимися в промежуточных магматических очагах, где происходят явления кристаллизационной дифференциации расплавов. Большое количество летучих, характерное для расплавов, из которых формируются комплексы щелочных пород с карбонатитами, приводит к взрывным явлениям. В результате взрывов материал из магматических очагов выбрасывается на поверхность при резком понижении температуры и давления.

Титаномagnetит из описанной рифтовой зоны исследовался методами химического, рентгенофазового анализов и электронной микроскопии.

Валовый химический состав образца [51] характеризуется содержанием TiO_2 – 16,83 мол.%. Согласно диаграмме Каваи [22], устанавливаю-

шей зависимость между содержанием окиси титана в магнетите, температурой и давлением его образования, данный титаномагнетит образовался при $T \approx 1000^\circ\text{C}$ на глубине примерно 10 км (что соответствует $P \approx 3 \cdot 10^3 \text{ атм}$).

Рентгенографическое исследование отдельных кристаллов титаномагнетита показало, что в образцах наряду с собственно магнетитом постоянно присутствует еще одна шпинельная фаза [51], которая обнаруживается по асимметрии дифракционных пиков магнетита, по появлению на них горбов, перегибов со стороны малых углов. Следовательно, обе шпинельные фазы должны иметь близкие параметры элементарных ячеек с преобладанием в количественном отношении магнетита. Период a элементарной ячейки магнетита определен как $8,403 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Период a второй шпинельной фазы составляет $8,451 \pm 0,009 \text{ \AA}$, что позволяет идентифицировать ее как промежуточный член ряда твердых растворов магнетит Fe_3O_4 — ульвошпинель Fe_2TiO_4 . Используя зависимость параметров элементарной ячейки от состава, которая подчиняется в ряду Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4 правилу Вегарда (см. рис. 59), возрастая от 8,39 (магнетит) до 8,53 $\text{\AA}$ (ульвошпинель), составы обеих фаз можно определить соответственно как $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{93}(\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_{07}$ и $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{57}(\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_{43}$. Из-за диффузного характера рефлексов на дифрактограммах точность в определении состава невелика и составляет $\pm 3\%$ для магнетита и $\pm 6\%$ для ульвошпинели. Относительные количества этих фаз как продуктов распада магнетит-ульвошпинелевого твердого раствора должны определяться валовым составом последнего, который, как показали опыты по гомогенизации, варьирует от кристалла к кристаллу в зависимости от доли в каждом конкретном кристалле ильменитовой фазы. Так, после 36 ч термообработки при 1000°C в вакууме кристалла, содержащего ильменит, периода гомогенной шпинельной фазы составил 8,426 $\text{\AA}$, что отвечает составу $Mt_{75}Ulv_{25} (\pm 0,5\%)$. Состав твердого раствора в кристалле, свободном от ильменита, оказался близким $Mt_{65}Ulv_{35}$.

Прямое наблюдение ульвошпинели в форме структур распада исходного твердого раствора было осуществлено методом просвечивающей электронной микроскопии в ультратонких срезах титаномагнетита (толщиной несколько сотен $\text{\AA}$) после их кратковременной обработки концентрированной соляной кислотой, которая селективно растворяет магнетит, не взаимодействует с ульвошпинелевой фазой. С помощью микродифракции, полученной от выделенного участка изображения, установлено, что ламели ульвошпинели ориентированы по трем кристаллографически эквивалентным направлениям $\{100\}$, т.е. параллельно граням куба магнетита. В срезах, плоскости которых совпадают с плоскостью (100) обратной решетки магнетита, структуры распада ульвошпинели образуют квадратную сетку с периодом повторяемости $\sim 425 \text{ \AA}$. Толщина ламелей ульвошпинели составляет 40–50 $\text{\AA}$. Указанные структурно-морфологические особенности распада позволяют классифицировать механизм распада твердого раствора в титаномагнетите из рифтовых зон Африки как спинодальный.

Составы фаз распада отвечают 500°C на спинодали. Факт спинодального распада в исследованных образцах свидетельствует о следующих особенностях их образования.

1. Исключительно малая величина λ распада показывает быстрое охлаж-

дение, близкое к закалке, в условиях которого осуществлялся распад. Оценка скоростей охлаждения приводится на с. 290 настоящей главы.

2. Спинодальный характер распада в кристаллах титаномагнетита подтверждает высказанное ранее предположение [9] об образовании этого минерала при P - T -условиях промежуточной магматической камеры, из которой материал в результате взрыва выбрасывался на поверхность.

Андезит-дацитовая лава Японии

Смитом [258] был исследован образец титаномагнетита из андезит-дацитовой лавы горы Хаконе (Япония), в которой титаномагнетит встречается в виде фенокристов размером до 1 мм в поперечнике. Под оптическим микроскопом эти кристаллы выглядят гомогенными. Валовый состав титаномагнетита отвечает содержанию в нем $40 \pm 2\%$ ульвошпинелевого минала. Сосуществующие фенокристы ильменита содержат $9,2 \pm 1\%$ гематитовой составляющей. Применение геотермометра — кислородного геобарометра Баддингтона и Линдсли — для оценки параметров равновесия сосуществующих твердых растворов Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4 и Fe_2O_3 — FeTiO_3 дало следующие величины температуры и фугитивности кислорода: $T = 990^\circ\text{C}$, $\lg f_{\text{O}_2} = -11$. Образцы исследовались на просвечивающем электронном микроскопе после препарирования их методом ионного утонения. В результате этого установлено наличие модулированных структур распада твердого раствора, ориентированных по плоскостям (100) и имеющих в среднем масштаб 150 Å. На картинах микродифракции выявлены сателлиты, образующие пары вокруг каждого из рефлексов в направлении a^* и b^* . Расстояние между сателлитами в каждой из пар соответствует длине волны модуляций состава 165 ± 5 Å. Установленный характер распада полностью отвечает чертам спинодальных структур распада. Составы фаз распада в данном образце автором не приводятся, однако им указывается на аналогию этого образца с титаномагнетитами из лав вулкана Этны, магнитные свойства которых изучены Геллером [150] и в которых составы сосуществующих фаз распада по магнитным данным характеризуются содержаниями ульвошпинелевой составляющей в количестве ~ 12 , $\sim 55\%$. Данные составы отвечают $\sim 375^\circ\text{C}$ на когерентной спинодали, рассчитанной относительно равновесного сольвуса Басты.

Перидотит Таберг (Швеция)

Прайсом [223] описаны микроструктуры распада твердого раствора в титаномагнетите из полевошпатового магнетитсодержащего перидотита из Таберга (Швеция). При оптических увеличениях в зернах титаномагнетита наблюдается тонкомасштабная система распада твердого раствора, образованная выделениями плеонаста. Встречаются пластины ильменита толщиной менее 1 мм, ориентированные вдоль плоскостей (111) магнетитовой матрицы. Валовый состав образца оценивается как $Sp_{15}Ulv_{43}Mt_{42}$. На уровне электронно-оптических увеличений в титаномагнетите выявляются два типа микроструктур, образованных распадом магнетит-ульвошпинелевого твердого раствора: 1-я генерация — более крупная, с масштабом порядка 1000 Å, возникшая в результате распада по механизму гомогенного

зарождения и роста; 2-я генерация — более мелкая, которая наблюдается внутри магнетитовых блоков 1-й генерации благодаря тонкомасштабному контрасту типа модулированной структуры. Масштаб 2-й генерации распада, согласно расстоянию между сателлитами и основными рефлексам на микродифракционной картине, соответствует 100 Å. Морфологические и дифракционные данные свидетельствуют о том, что микроструктура образована в результате распада по спинодальному механизму. Рентгеновская дифрактометрия позволяет определить параметр a магнетитовой фазы ($8,34 \pm 0,005$ Å), что соответствует составу $Mt_{92}Ulv_{08}$. Ульвошпинелевая фаза на дифрактограммах определяется только по наличию асимметрии и уширения основных пиков. Параметр элементарной ячейки этой фазы, а соответственно и состав определить не удалось. Поскольку температура магнетитовой ветви сольвуса мало меняется в зависимости от состава, на основе только данных о составе магнетитовой фазы не представляется возможным оценить температуру закалки (температуру на когерентной спинодали) для образца титаномагнетита из перидотита из Таберга, используя сольвусную кривую Басты [73] и расчетную когерентную спинодаль из работы [51]. Прайс [223], опираясь на положения, изложенные в [308], сделал приблизительную оценку депрессии когерентного сольвуса относительно сольвуса Линдсли [170]. Согласно построенной Прайсом когерентной фазовой диаграмме состав магнетитовой фазы $Mt_{92}Ulv_{08}$ соответствует T_s 300 °С. На основе этого автор делает вывод о том, что пороговая температура замораживания диффузии при образовании в титаномагнетите модулированных структур с λ -100 Å должна быть ниже 300 °С.

Кольский полуостров

Микроструктуры распада твердого раствора (см. рис. 61) изучены методами электронной микроскопии [10, 21] в титаномагнетитах из рудных оливинитов, мелилититов и рудных пегматитов месторождения Африканда [10, 21], из рудных оливинитов Лесной Сопки [21] и из апатитового тела горы Кукисвумчорр Хибинского массива [21]. Характеристики распада твердого раствора приведены в табл. 34 при обсуждении субсолидусной термической истории титаномагнетитов различного генезиса.

ИНВЕРСИЯ ТЕРМОСТАТОЧНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

Переход минерала — члена изоморфного ряда — из гомогенного состояния в двухфазное отражается в изменении целого ряда его свойств (микротвердость, электропроводность и др.). По аналогии с этим следует ожидать изменения магнитных характеристик титаномагнетитов, претерпевших спинодальный распад. Обычно ферромагнитные материалы при охлаждении их от температуры Кюри в некотором магнитном поле приобретают положительную термоостаточную намагниченность I_{rt} , кривая терморазмагничивания I_{rt} в этом случае с возрастанием температуры до величины T_θ (температура точки Кюри) монотонно убывает. В двухфазных образцах одна из фаз в результате магнитного взаимодействия между ними может намагничиваться против внешнего поля. На кривой терморазмагничивания образца в этом случае будет наблюдаться рост намагниченности

Т а б л и ц а 34. Характеристики распада и скорости субсолидусного остывания титаномагнетитов

Место отбора образца	λ , Å	$\Delta U/v$, %	T_s , °C	τ , сут		$V_{ост}$, град/сут	
				[225]	[68]	[225]	[68]
Хибины, г. Кукис-вумкорр [21]	$1 \cdot 10^4$	80	<300	$1,7 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^8$	$<1,7 \cdot 10^6$	$<3,8 \cdot 10^7$
Африканда, рудный пегматит [10, 21]	$6 \cdot 10^3$	73	<300	$6,4 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^8$	$4,7 \cdot 10^6$	$<1 \cdot 10^6$
Африканда, рудный оливинит [10, 21]	$8 \cdot 10^3$	60	300	$1,15 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^7$
Лесная Сопка, рудный оливинит [21]	$1 \cdot 10^3$	60	300	$1,8 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^5$
Африканда, мелилитит [10, 21]	$6,5 \cdot 10^2$	40	475	$2,9 \cdot 10^1$	$4,5 \cdot 10^1$	4,3	2,7
Африка, рифтовая зона [51]	$4,25 \cdot 10^2$	35	500	4,2	5,7	23	17,5
г. Хаконэ (Япония), андезит-дацитовая лава [259]	$1,65 \cdot 10^2$	43	375 (по [51])	$3,1 \cdot 10^2$	$8,4 \cdot 10^2$	$7,2 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$
"	"	"	500 (по [259])	$6,4 \cdot 10^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-1}$	156	115

с возрастанием температуры (аномальный ход I_{rr}). Из этого следует, что наблюдавшийся в некоторых титаномагнетитах [13, 12] аномальный ход термомагнитной кривой TRM (самообращение TRM) может указывать на наличие в этих образцах явлений распада твердого раствора. И действительно, структуры распада твердых растворов ряда магнетит-ульвошпинель являются характерной чертой данных титаномагнетитов, как это известно из результатов электронно-микроскопического исследования [21], причем масштаб распада λ составляет порядка 1000–2000 Å. Очевидная связь наличия в образце высокодисперсных фаз распада с явлением самообращения термоостаточной намагниченности (TRM) отмечалась как А.В. Минибаевым и др. [20], так и С.А. Жилевой с соавторами [12, 13], хотя предлагавшиеся ими механизмы возникновения обратной TRM были совершенно различны. Детальное исследование механизма самообращения TRM в титаномагнетите было проведено Б.Н. Мельниковым и Н.Р. Хисиной [18] на образце титаномагнетита из рифтовой зоны Африки. Фазы распада твердого раствора в этом образце имеют составы $Mt_{93}Ulv_{07}$ и $Mt_{57}Ulv_{43}$ и должны характеризоваться точками Кюри $T_{\theta_1} = 550^\circ\text{C}$ ("высокотемпературная" фаза) и $T_{\theta_2} = 300^\circ\text{C}$ ("низкотемпературная" фаза). Термоостаточная намагниченность, приобретаемая образцом при охлаждении в интервале температур от T_{θ_1} до T_{θ_2} должна быть обусловлена намагниченностью только объемов "высокотемпературной" фазы (магнетит), при дальнейшем понижении температуры приобретает намагниченность и объемы фазы с $T_{\theta_2} = 300^\circ\text{C}$ (ульвошпинель). В ходе нагревания процесс размагничивания будет развиваться в обратной последовательности.

Магнитные измерения зависимости намагниченности насыщения I_s от

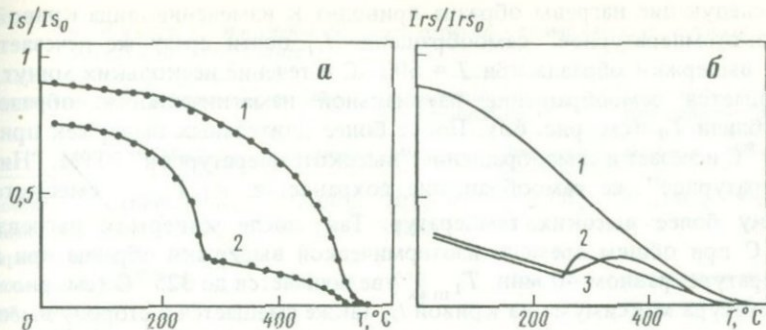


Рис. 62. Зависимость намагниченности насыщения (а) и остаточной намагниченности насыщения (б) от температуры в титаномагнетите из рифтовой зоны Африки

1 — свежий образец; 2 — выдержка при 600 °С в течение 1 ч; 3 — выдержка при 600 °С в течение 10 ч 40 мин

температуры и зависимость остаточной намагниченности I_{rt} от температуры проводились на термоманометре и на установке " I_s ". Величина I_s снималась при терморазмагничивании образца в присутствии постоянно действующего сильного магнитного поля (2500 Э). Термокривая остаточной I_{rs} снималась в ходе терморазмагничивания образца в отсутствии магнитного поля, причем образец предварительно намагничивался до насыщения при комнатной температуре. Намагниченность I_{rt} создавалась при охлаждении образца от 600 °С до комнатной температуры в постоянном присутствии слабого магнитного поля (0,5 Э). Парциальная термоостаточная намагниченность $PTRM_T^{20}$ создавалась при охлаждении образца от 600 °С до комнатной температуры, при этом слабое магнитное поле (0,5 Э) действовало на образец в интервале от $T < 600$ °С до комнатной температуры.

Свежие монолитные образцы титаномагнетитов имеют нормальные зависимости I_s и I_{rs} от температуры (рис. 62), характерные для однофазных систем. Образец характеризуется единственной $T_\theta = 550 \div 575$ °С, что отвечает точке Кюри магнетита с достаточно малым содержанием изоморфных примесей. Отжиг образцов при 600 °С в течение часа существенно изменяет вид кривой $I_s = f(T)$ (см. рис. 62,а). На ней появляется перегиб, указывающий на существование второй магнитной фазы с точкой Кюри 275 °С. Термокривые I_{rs} отожженных образцов также резко отличаются от кривых $I_{rs} = f(T)$ свежих образцов (рис. 62,б) и носят аномальный характер. В интервале от $T_{min} = 250$ °С до $T_{max} = 275$ °С наблюдается возрастание величины намагниченности.

Аномальный вид имеют и кривые терморазмагничивания термоостаточной намагниченности, причем на кривых $I_{rt} = f(T)$ выявляются интересные особенности. Термокривая I_{rt} , полученная сразу же после первого нагрева до 600 °С, обнаруживает два максимума: при $T_{1max} = 295$ °С ("низкотемпературный" максимум) и при $T_{2max} = 450$ °С ("высокотемпературный" максимум) (рис. 63). Величины парциальных термонамагниченностей $PTRM_\alpha^{295}$ и $PTRM_\theta^{450}$ при охлаждении в отсутствие внешнего поля уменьшаются. Таким образом, на исследуемых образцах наблюдаются два частичных самообращения I_{rt} [18].

Последующие нагревы образца приводят к изменению вида кривой I_{rt} . "Высокотемпературное" самообращение I_{rt} почти сразу же исчезает, но после выдержки образца при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение нескольких минут еще наблюдается самообращение парциальной намагниченности, образованной вблизи T_θ (см. рис. 63). После более длительных выдержек при $T = 600^\circ\text{C}$ исчезает и самообращение "высокотемпературной" РТМ. "Низкотемпературное" же самообращение сохраняется, но $T_{1\text{max}}$ смещается в сторону более высоких температур. Так, после четвертого нагрева до 600°C при общем времени изотермической выдержки образца при этой температуре, равном 40 мин, $T_{1\text{max}}$ увеличивается до 325°C (см. рис. 63). Температура максимума на кривой I_{rs} также смещается в сторону высоких температур при увеличении времени выдержки образцов при 600°C .

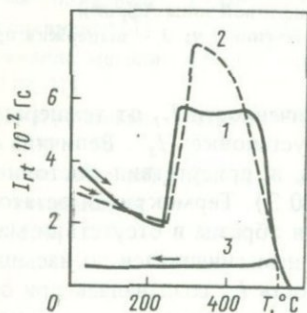


Рис. 63. Зависимость I_{rt} от температуры в образце титаномagnetита из рифтовой зоны Африки
1 — первый нагрев до 600°C ; 2 — выдержка образца при 600°C в течение 40 мин; 3 — изменение РТМ⁵⁴⁰ при охлаждении

Полученные результаты содержат некоторые особенности:

свежие (не подвергнутые термообработке) титаномagnetиты из рифтовых зон Африки в магнитном отношении являются однофазными, а именно характеризуются единственной точкой Кюри, отвечающей магнетитовой фазе, в то время как, по данным электронной микроскопии и рентгенографии, в образцах присутствует еще и ульвошпинельсодержащая фаза, которая должна обладать собственной точкой Кюри;

искусственно создаваемая в титаномagnetите ТРМ характеризуется частичным самообращением при 295 и 450°C ;

многократные термообработки в ходе магнитного эксперимента приводят к смещению максимума "низкотемпературного" самообращения в сторону более высоких температур.

Для объяснения этих явлений необходимо рассмотреть изменения физико-химического состояния образца, вызываемые его термообработкой в ходе магнитного эксперимента. Как показывают результаты электронно-микроскопического и рентгенофазового исследований, многократная термообработка при 600°C приводит к изменению фазового состояния образца: изменяются составы фаз распада и их относительные объемы. Если в исходном образце относительный объем магнетитовой фазы составлял, по данным электронной микроскопии, $\sim 70\%$, то после 11-кратного цикла термообработки при 600°C объемное содержание этой фазы уменьшилось до $\sim 12\%$. Соответственно возросла объемная доля титансодержащей фазы с одновременным изменением ее состава по линии обогащения магнетитовой молекулой.

Согласно приведенным выше данным Баста [73], Линдсли [170], Вин-

Таблица 35. Изменение фазового состояния титаномагнетита в процессе термомагнитного эксперимента

Характеристика	Исходное состояние		11-кратный цикл термообработки*		8-кратный цикл термообработки**	
	Матрица	Выделение	Матрица	Выделение	Матрица	Выделение
Состав	$Mt_{9,3}Ulv_7$	$Mt_{5,7}Ulv_{4,3}$	$Mt_{9,3}Ulv_7$	$Mt_{6,5}Ulv_{3,5}$	$Mt_{7,9}Ulv_{2,1}$	$Mt_{6,5}Ulv_{3,5}$
Период a элементарной ячейки, Å	8,40	8,45	8,40	8,44	8,42	8,44
Размер выделений (поперечный), Å	370	50	230	230	Коагуляция частиц титано-содержащей фазы	
$T_{\theta \text{ расч}}^{\circ} \text{C}$	550±30	290±40	550±30	325±30	475±30	325±30
$T_{1 \text{ max}}^{\circ} \text{C}$ (самообращения)				300		350

* Термообработка 20–600–20 °С без изотермической выдержки.

** Термообработка 20–600–20 °С с общим временем 10,5 ч изотермической выдержки при 600 °С.

сента и др. [284], температура 600 °С отвечает критической температуре сольвуса в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{TiO}_4$, т.е. в ходе многократных нагревов и выдержек при этой температуре должен протекать постепенный процесс гомогенизации структур распада, заключающийся в постепенном изменении составов исходных продуктов распада в направлении их сближения и в одновременном изменении относительных объемов фаз. Из асимметричной формы сольвуса (см. рис. 60, кривые 2, 4–6) следует, и результаты рентгенофазового анализа подтверждают, что на первой стадии процесса гомогенизации изменяется состав только ульвошпинелевой фазы, которая обогащается магнетитовой молекулой, тогда как состав собственно магнетитовой фазы в этот период не меняется. Это сопровождается увеличением объема титансодержащей фазы за счет растворения в ней магнетитовой фазы; поскольку состав последней фазы при этом не меняется, то не меняется и ее температура Кюри. Изменение же состава титансодержащей фазы идет таким образом, что ее температура Кюри постепенно повышается, все это и наблюдается при термомагнитных исследованиях. После более длительных выдержек при 600 °С начинаются уже изменения в составе реликтов собственно магнетитовой фазы, которые обогащаются ульвошпинелевой молекулой. Таким образом, осуществляется постепенная гомогенизация титаномагнетита в ходе его многократных нагревов. Приведенные в табл. 35 значения $T_{\theta \text{ расч}}$ определены из корреляции величины параметра a элементарной ячейки и точки Кюри в ряду составов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{TiO}_4$. Температура начала "низкотемпературного" самообращения увеличивается в ходе термообработки, во всех случаях согласуясь (в пределах ошибки определения параметра a) со значением $T_{\theta \text{ расч}}$ низкотемпературной фазы (см. табл. 35).

Основываясь на полученных данных о гомогенизации структур распада титаномагнетита в процессе термомагнитного эксперимента, можно интерпретировать в образце явление самообращения TRM.

Анализ термокривых $I_s = f(T)$ и $I_{rs} = f(T)$, так же как и результаты электронно-микроскопического и рентгенофазового исследований отожд-

женных образцов, приводит к выводу, что "низкотемпературное" самообращение обусловлено межфазовым взаимодействием. В самом деле, если самообращение обусловлено межфазовым взаимодействием, то оно должно совершаться при температуре Кюри "низкотемпературной" фазы. Соответствие расчетной и наблюдаемой T_θ низкотемпературной фазы (имеющей более низкую температуру Кюри) и $T_{\max}$ на кривой зависимости намагниченности от температуры подтверждает это предположение. В ходе термообработки происходит сдвиг $T_{\max}$ (на кривых $I_{rs} = f(T)$ и $I_{rt} = f(T)$ в сторону более высоких температур, причем точка Кюри полученной фазы каждый раз соответствует $T_{\max}$ (см. табл. 35).

"Высокотемпературное" самообращение по характеру аналогично исследованному ранее самообращению в естественных магномagnetитах [6] и никеле [17] и может быть объяснено взаимодействием напряженных и ненапряженных объемов в однофазном веществе. В данном случае эти объемы играют роль физически разнородных фаз, которые имеют несколько отличные температурные зависимости намагниченности. Кратковременные циклы нагрева и охлаждения ($600-20^\circ\text{C}$), с которыми сопряжены магнитные измерения, могут продуцировать напряжения в решетках обеих фаз, что неизбежно приведет в каждой из них к самообращению типа самообращения в магномagnetитах и никеле [6, 17]. Постепенное уменьшение и исчезновение самообращения в магнетитовой фазе связано с уменьшением объема последней при гомогенизации образца. Объем титансодержащей фазы увеличивается, и следует ожидать возникновения самообращения в ней за счет взаимодействия напряженных и ненапряженных объемов. Предполагается также, что на первой стадии гомогенизации самообращение намагниченности этого типа мало и вуалируется самообращением, обусловленным межфазовым взаимодействием, и что, таким образом, его удастся выявить с помощью искусственного уменьшения намагниченности высокотемпературной фазы.

Проверка этих предположений проводилась следующим образом. На одном из образцов создавалась парциальная намагниченность PTRM_j^{40} , после чего снималась кривая охлаждения (рис. 64,а). Видно, что в точке Кюри низкотемпературной фазы ($T = 290^\circ\text{C}$) начинается самообращение намагниченности. После этого на образце создавался ряд PTRM_i^{20} от различных температур и снимались кривые терморазмагничивания. Термокривые имеют нормальный ход (см. рис. 64,а), если парциальная намагниченность создавалась при $T \leq 250^\circ\text{C}$ (кривая 2). При дальнейшем возрастании интервала температур действия поля при образовании PTRM_i^{20} на термокривых наблюдается аномальное возрастание намагниченности вблизи температуры Кюри низкотемпературной фазы (кривые 3-6). На графиках зависимости величины намагниченности аномального максимума и температуры максимума от температуры (T) образования PTRM_i^{20} (рис. 64,б,в) хорошо видно, что процесс образования максимума идет в два этапа. Рост обеих величин происходит до $T = T_\theta$, после чего прекращается, несмотря на дальнейшее возрастание T . Температурное размагничивание фазы происходит при $T = 290^\circ\text{C}$, а сам аномальный пик имеет $T \approx 260^\circ\text{C}$ (см. рис. 64,а). Ввиду того что намагниченность высокотемпературной фазы на этом этапе мала, а инверсия намагниченности происходит ниже температуры Кюри низкотемпературной фазы, можно считать,

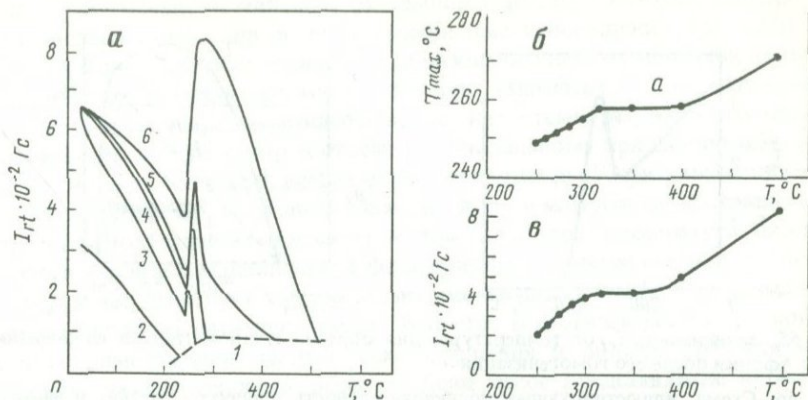


Рис. 64. Характеристики парциальных термоостаточных намагниченностей в образце титаномagnetита из рифтовой зоны Африки

a — температурная зависимость парциальных намагниченностей (1 — PTRM^{540} ; 2 — PTRM_{225}^{20} ; 3 — PTRM_{250}^{20} ; 4 — PTRM_{300}^{20} ; 5 — PTRM_{400}^{20} ; 6 — PTRM_{500}^{20}); b , c — зависимости температуры максимума пика (b) и величины пика (c) намагниченности от температуры T образования PTRM_{T}^{20}

что причиной самообращения, как и в ранее исследованных случаях, является взаимодействие напряженных и ненапряженных объемов низкотемпературной фазы.

При дальнейшем возрастании температурного интервала, в котором создается PTRM_{T}^{20} , происходит заметный рост величины намагниченности высокотемпературной фазы (рис. 64, б, в), которое обуславливает дальнейшее изменение намагниченности в низкотемпературной части кривой. Вследствие того что при данной степени гомогенизации намагниченность магнетита все еще велика по сравнению титансодержащей фазой, самообращение, обусловленное межфазовым взаимодействием, является преобладающим и вуалирует проявление инверсии намагниченности низкотемпературной фазы. Интересно отметить, что величина парциальных намагниченностей, измеренная при 20°C , растет лишь до тех пор, пока в процесс намагничивания не вовлекаются объемы, ответственные за самообращение. В дальнейшем, несмотря на большие изменения величины намагниченности при высоких температурах, PTRM_{T}^{20} (20°C) остается постоянной, т.е. отрицательная компонента намагниченности лишь компенсирует положительную как при первом, так и при втором самообращении. Это является характерной чертой магнитостатического самообращения обоих типов [18].

На полностью гомогенизированном образце (гомогенизация проводилась в течение 36 ч при $T = 1000^\circ\text{C}$ в ампуле с вакуумом 10^{-3} торр, когда в нем присутствует лишь одна фаза с постоянной решетки $a = 8,425 \text{ \AA}$ и точкой Кюри $T_\theta = 425^\circ\text{C}$, наблюдается самообращение намагниченности, характерное для однофазной системы (рис. 65), и, как и в случае магнетитов и никеля [6, 17], может объясняться взаимодействием напряженных и ненапряженных объемов ферромагнетика.

Отсутствие точки Кюри ульвошинелевой фазы на термомагнитной кривой насыщения I_s исходного образца титаномagnetита (см. рис. 62, а)

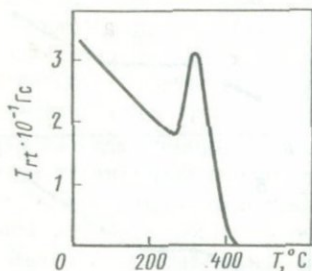


Рис. 65. Зависимость I_{rt} от температуры для образца титаномagnetита из рифтовой зоны Африки после его гомогенизации

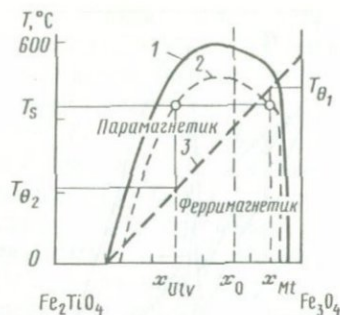


Рис. 66. Схема, иллюстрирующая последовательность процессов распада и намагничивания титаномagnetитов в ходе их остывания

1 — сольвус [73]; 2 — когерентная спинодаль [51]; 3 — зависимость температуры точки Кюри T_{θ} от состава в ряду Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4 ; x_0 — состав гомогенного титаномagnetита, x_{Ulv} и x_{Mt} — составы образующихся при распаде фаз; T_s — температура спинодали; T_{θ_1} и T_{θ_2} — температуры точек Кюри фаз распада

может объясняться чрезвычайно малым размером выделений ульвошпинели, толщина пластинок которой составляет $\sim 50 \text{ \AA}$. Поэтому ульвошпинелевая фаза может находиться в суперпарамагнитном состоянии и не обнаруживать своего присутствия при записи кривой I_s . Частичная гомогенизация образца после отжига при 600°C приводит, как указывалось выше, к увеличению размера выделений ульвошпинелевой фазы, в результате которой она выходит из суперпарамагнитного состояния и обнаруживается по точке Кюри $T_{\theta} = 275^\circ\text{C}$ на повторной кривой I_s .

Магнитостатистический механизм межфазового "низкотемпературного" самообращения аналогичен рассмотренному ранее в работе И.В. Минибаява и др. [20]. Заключается он в том, что исключительно малые по размерам выделения "низкотемпературной" ульвошпинелевой фазы приобретают намагниченность в размагничивающем поле "высокотемпературной" фазы — magnetита. В процессе охлаждения во внешнем магнитном поле от T_{θ_1} magnetит намагничивается, и ламели его создают вокруг себя противоположное по знаку поле. После понижения температуры до T_{θ_2} начинает намагничиваться ульвошпинель. Она находится уже под воздействием не только внешнего поля H_e , но и размагничивающего поля H_d magnetитовой фазы. В слабых полях возможна ситуация, когда $|H_d| > |H_e|$, и ульвошпинель в этом случае намагнитится против внешнего поля, что приведет к самообращению термоостаточной намагниченности образца. Такой механизм самообращения является механизмом "ближнего действия", т.е. он реализуется, вероятно, только благодаря исключительно высокой дисперсности фаз распада и их геометрической упорядоченности в образце. Очевидная связь наличия в образце высокодисперсных фаз распада с явлением инверсии термоостаточной намагниченности отмечалась и в работе [20], хотя авторами предлагался иной механизм самообращения.

Интересно отметить следующую возможную взаимосвязь между самообращением естественной TRM и явлением спинодального распада в титаномagnetитах. Природные титаномagnetиты любого состава, претерпевающие

спинодальный распад, независимо от температуры, при которой это происходит, испытывают одни и те же магнитные превращения (рис. 66):

при понижении T распад приводит к образованию немагнитной фазы (ульвошпинель) в намагниченной матрице (магнетит). Для системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{TiO}_4$ температура распада всегда ниже температуры Кюри магнетитовой фазы, состав которой отвечает спинодальному при данной температуре T_s , но в то же время всегда выше температуры Кюри ульвошпинелевой фазы, поэтому последняя находится в немагнитном состоянии;

дальнейшее охлаждение приводит к тому, что при температуре ниже своей точки Кюри ульвошпинелевая фаза приобретает намагниченность, но при этом на нее действует уже не только геомагнитное поле, но и размагничивающее поле магнетитовой фазы. Этот этап аналогичен рассмотренной выше экспериментальной модели самообращения и должен привести к уменьшению намагниченности образца. Если такое представление верно, то все природные титаномагнетиты, подвергшиеся спинодальному распаду, должны характеризоваться самообращением естественной намагниченности при температурах, близких T_θ ульвошпинелевой фазы, при условии, что размеры выделений последней больше критических размеров частиц с суперпарамагнитным поведением (при малой величине λ).

Этот вывод имеет значение при интерпретации палеомагнитных данных. Как известно, в основе палеомагнитных исследований лежит допущение, что магнитные свойства Fe--Ti -окислов, присутствующих в породах, обусловлены состоянием магнитного поля Земли в момент их образования. Минералы-ферромагнетики как бы регистрируют изменения магнитного поля Земли в ходе ее эволюции. Изучение магнитных свойств таких минералов, образовавшихся на разных этапах геологической истории, позволяет реконструировать палеомагнитную историю Земли. Однако, поскольку явления распада твердого раствора в титаномагнетитах приводят к изменению магнитных свойств, это не может не учитываться при интерпретации палеомагнитных характеристик. Так, полное или частичное самообращение естественной термоостаточной намагниченности, регистрируемое в некоторых породах, обусловлено присутствием в них титаномагнетитов, представляющих продукты спинодального распада твердого раствора, а не связано с палеомагнитными аномалиями. Примерами этого являются не только титаномагнетиты из рифтовых зон Африки. На взаимосвязь аномалий магнитных свойств и микроструктур распада твердого раствора в титаномагнетитах в связи с проблемами палеомагнетизма было обращено внимание Прайса [224], Смита [259] при изучении титаномагнетитов из лав дацитового состава; аналогичными свойствами характеризуются титаномагнетиты из лав вулкана Этны, изученные Геллером и др. [150]. Корректный подход к решению проблем палеомагнетизма требует детального исследования характеристик фазового состояния Fe--Ti -окислов, являющихся носителями магнитных свойств горных пород.

ТИТАНОМАГНЕТИТЫ И СКОРОСТИ СУБСОЛИДУСНОГО ОСТЫВАНИЯ

Оценки скоростей остывания по параметрам распада твердого раствора носят ориентировочный характер, что связано с рядом допущений и факторов, которые трудно учесть. Допущения в основном касаются формы вы-

ражения временной зависимости λ , на основе которой делаются расчеты, а также выбора величины коэффициента взаимодиффузии. Затруднения в количественной оценке скоростей остывания связаны также с неоднозначностью данных о фазовой диаграмме системы магнетит—ульвошинель. К факторам, влияние которых в настоящее время нельзя учесть, относятся окислительно-восстановительные процессы, протекающие в титаномагнетитах в условиях посткристаллизационного остывания, приводящие к образованию фаз ильменита, гематита и изменяющие стехиометрию твердого раствора. Приходится пока игнорировать и то обстоятельство, что кинетика распада титаномагнетита при участии флюидов должна быть иной, чем в условиях отсутствия растворов на раннемагматических стадиях. Учет факторов геологической обстановки имеет немаловажное значение, и работы в этом направлении могут представлять большой интерес.

Принципиальная возможность оценки скоростей посткристаллизационного остывания титаномагнетитов, претерпевших распад, имеет значение для задач реконструкции термического и геологического прошлого природных объектов. Для оценки скорости субсолидусного остывания объекта (в данном случае титаномагнетита) необходимо знание двух параметров распада твердого раствора (см. гл. 1), которые характеризуют фазовое состояние образца и могут быть получены экспериментально.

1. Величина λ — масштаб структур распада — измеряется непосредственно на электронных микрофотографиях (если величина λ находится за пределами разрешения световой оптики), или на растровых изображениях объекта, полученных в электронно-зондовом микроанализаторе, или же на фотографиях, полученных в рудном микроскопе. При этом плоскость изображения должна быть нормальна к плоскости раздела фаз.

2. Для определения величины Δc — разницы между содержаниями данного минерала в сосуществующих фазах распада — необходимы данные о составах фаз распада титаномагнетитов, которые могут быть получены различными способами: 1) если размеры выделений фаз (λ) находятся в пределах разрешения световой оптики (толщина пластин ульвошинели ≥ 10 мкм), составы фаз определяются методом прямого количественного анализа на рентгеноспектральном микроанализаторе; 2) составы фаз распада могут быть получены на основе данных термомагнитного анализа с использованием известной зависимости температуры точки Кюри от состава в ряду магнетит—ульвошинель (рис. 59, а); 3) составы фаз распада устанавливаются рентгенографическим методом с использованием правила Вегарда (см. рис. 59, б). На основе этих экспериментально устанавливаемых характеристик фазового состояния образца делаются все последующие оценки.

Интервал $T_0 - T_s$ (или $T_0 - T_c$), ответственный за реализацию распада, устанавливается на основе данных о валовом составе и составах фаз распада Δc в образце по субсолидусной фазовой диаграмме состояния системы магнетит—ульвошинель. Поскольку, как говорилось ранее, существуют разночтения в отношении положения как сольвусной кривой, так и когерентной спинодали, приведены расчеты, выполненные с использованием в качестве исходных данных фазовых диаграмм из работ Баста [73] и Н.Р. Хисиной [51] (см. табл. 34). По кривой сольвуса для структур, образованных по механизму гетерогенного зарождения, определяется величина T_c , по ко-

герентной спинодали — величина T_s для структур, образованных в результате спинодального распада; температура сольвуса для данного валового состава соответствует величине T_0 .

Время, в течение которого при $T = T_c$ или при $T = T_s$ осуществляется распад с образованием структур распада данного масштаба λ , рассчитано по формуле $\tau = \lambda^2 / 2D$. Существующие данные [68, 125, 219, 225] по измерению коэффициента диффузии D весьма разноречивы. Коэффициент D взаимодиффузии титана в Fe_2TiO_4 определен экспериментально Петерсеном [219], $G_A = 11,4$ ккал/моль, $D_0 = 2,77 \cdot 10^{-11}$ см²/с. Аскилл [68] определил скорость диффузии железа в Fe_3O_4 и получил значения $G_A = 55$ ккал/моль, $D_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ см²/с. Фреер и Гауптман [125] измерили скорость диффузионного обмена между чистым Fe_3O_4 и титаномагнетитом состава $\text{Mt}_{80}\text{Ulv}_{20}$; константа скорости взаимодиффузии при 500°C получилась равной $1,1 \cdot 10^{-17}$ см²/с. Прайс [225] из экспериментальных данных по отжигу титаномагнетитов определил параметры взаимодиффузии Fe и Ti в титаномагнетитах: $D_0 = 2,38 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $G_A = 49,8$ ккал/моль. Такие противоречия полученных результатов D не позволяют проводить кинетические расчеты в абсолютной шкале значений времени и скоростей субсолидусного остывания. Возможно получение только сравнительных оценок параметров субсолидусного остывания для титаномагнетитов различного генезиса при использовании единой выбранной шкалы значений D (см. табл. 34).

Линейная скорость остывания в интервале $T_0 - T_s$ для структур, образованных по спинодальному механизму, или в интервале $T_0 - T_c$ для структур, образованных по механизму гетерогенного зарождения и роста, определяется соответственно как $(T_0 - T_s)/\tau$ или $(T_0 - T_c)/\tau$, и эта оценка дает величину минимальной скорости субсолидусного остывания, в ходе которой может быть достигнута данная степень фазового расслоения по составу Δc при образовании структур распада с данным масштабом λ .

Зависимость структурно-морфологических характеристик распада в титаномагнетитах от условий их образования и возможность сравнительной оценки на их основе скоростей остывания можно проиллюстрировать на примере изученных титаномагнетитов из ультраосновных пород Кольского полуострова, щелочных пород Хибинского массива, рифтовой зоны Африки, андезит-дацитовый лавы горы Хаконе, перидотита из Таберга (Швеция) (см. табл. 34). Величина λ во всех случаях измерена на электронных микрофотографиях. Параметр Δc для образца из рифтовой зоны Африки определен по данным рентгеновской дифрактометрии порошка, для других образцов — на основе приведенных литературных данных терромагнетного анализа и величины T_0 . Наибольшая величина λ характеризует распад титаномагнетита из Хибинского массива; наименьшие значения ΔUlv и λ — титаномагнетиты из мелилитита Африканды, рифтовой зоны Африки и андезит-дацитовый лавы горы Хаконе. Относительно большими значениями ΔUlv и λ обладают титаномагнетиты из рудного пегматита Африканды.

Титаномагнетиты из мелилитита Африканды и рифтовой зоны Африки близки по характеристикам распада, что свидетельствует о сходном типе их субсолидусной термической истории, определяемой высокими скоростями остывания эффузивных толщ. При сравнении характеристик распада в титаномагнетитах из рифтовой зоны Африки и из андезит-дацитовый лавы

горы Хаконе (Япония) обращает на себя внимание то обстоятельство, что титаномагнетит из андезит-дацитовый лавы при меньшей величине параметра λ характеризуется большей величиной ΔU_{lv} , хотя величина ΔU_{lv} для второго из рассматриваемых образцов взята условно. Такая ситуация может свидетельствовать о том, что температура излияния андезит-дацитовый лавы была выше температуры выброса материала пород, слагающих рифтовую зону; при этом структуры распада в титаномагнетите из андезит-дацитовый лавы формировались на постэруптивном этапе.

Остывание титаномагнетита из щелочных пород Хибинского массива, судя по характеристикам распада и проведенной оценке линейной скорости остывания, осуществлялось очень медленно, что вполне объяснимо с точки зрения его принадлежности к интрузивному телу большой мощности, остывание которого, по крайней мере в центральных частях, должно происходить с исключительно малыми скоростями. Параметры распада в титаномагнетите из пегматита Африканды указывают на достаточно монотонный ход его посткристаллизационного остывания. Это должно быть в принципе характерно для условий пегматитового процесса в силу значительной подвижности обогащенного флюидами остаточного расплава, длительное время мигрирующего сквозь интерстиции кристаллизующегося пегматита и имеющего относительно низкую температуру.

Из различия характеристик распада в титаномагнетитах из рудных оливинитов Лесной Сопки и Африканды неизбежно следует вывод о разных скоростях их остывания, несмотря на то что генетически они однотипны. Возможно, более высокая скорость остывания титаномагнетита из Лесной Сопки свидетельствует о большей близости последнего к контактовой зоне интрузии, что создавало более благоприятные условия для последующего быстрого остывания, чем в случае удаленных от контакта титаномагнетитов Африканды. При этом различие в скоростях остывания касается только области высоких температур. Остывание титаномагнетитов из Африканды и Лесной Сопки при температурах ниже $T = T_e = 450^\circ\text{C}$ (см. рис. 60) должно было осуществляться с одинаковой скоростью, тогда как остывание при $T_{\text{крист}} = 450^\circ\text{C}$ происходило существенно медленнее в случае титаномагнетита из Африканды, что и отражается в большей величине λ последнего.

Интерпретация термической истории титаномагнетитов из андезит-дацитовый лавы Хаконэ и из перидотита из Таберга затруднена из-за отсутствия данных о составе фаз распада. Состав магнетитовой фазы $Mt_{92}Ulv_{08}$, установленный в титаномагнетите из перидотита по данным дифрактометрии, Прайс [223] относит к составу магнетитовых блоков структуры, образованной по механизму гомогенного зарождения, которые впоследствии претерпели спинодальный распад. В этой интерпретации температура когерентной спинодали $\sim 300^\circ\text{C}$, соответствующая составу $Mt_{92}Ulv_{08}$, отвечает началу спинодального распада, т.е. этот процесс протекал при температурах ниже 300°C . Используя подход Додсона [110, 111] для оценки скоростей остывания геологических комплексов, в основе которого лежит представление о существовании эффективного "замораживания" диффузионных процессов в геологической шкале времени и соответственно пороговой температуры замораживания диффузии, Прайс получает значение максимальной возможной $V_{\text{ост}} = 0,01$ град/год. В своих расчетах Прайс основывался на данных Аскилла [68] о диффузии Fe в Fe_3O_4 . Следует отметить,

что оценка нижнего температурного порога диффузионного процесса в титаномагнетите из массива Таберг (Швеция) может оказаться некорректной, поскольку остается дискуссионным вопрос о виде субсолидусной фазовой диаграммы системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{TiO}_4$; в свою очередь, ошибка в определении температуры существенным образом повлияет на величину оцениваемой скорости остывания.

Смит [258] в интерпретации термической истории титаномагнетита из андезит-дацитовый лавы Хаконе исходит из оценки времени образования микроструктуры с данным масштабом при $T = 500^\circ\text{C}$, соответствующей температуре когерентной спинодали для данного валового состава. Используя кинетические данные Фреера и Хауптмана [125] по взаимодиффузии между чистым Fe_3O_4 и титаномагнетитом состава $\text{Mt}_{80}\text{Ulv}_{20}$, Смит получает значение $\tau = 4$ ч для превращения при $T = 500^\circ\text{C}$; это значение он соотносит с длительностью остывания образца. Такая интерпретация является ошибочной, поскольку 500°C соответствует температуре начала процесса, тогда как осуществляется процесс спинодального распада при $T < 500^\circ\text{C}$ и скорости превращения в температурном интервале процесса спинодального распада на самом деле ниже скоростей, оцененных для 500°C . Основываясь на указываемой Смитом аналогии титаномагнетитов из андезит-дацитовый лавы горы Хаконе и вулкана Этна, для рассматриваемого образца может быть принято значение $T = 375^\circ\text{C}$ (см. с. 172). В табл. 34 приведены оценки скорости остывания титаномагнетита из андезит-дацитовый лавы горы Хаконе, сделанные для 500 и 375°C с использованием кинетических данных Аскилла [68, 225].

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- λ — длина волн модуляций состава; масштаб распада
 λ_0 — начальный масштаб структур распада
 λ_m — характеристическая длина волн модуляций состава
 L — толщина пластины (ламели)
 L' — ширина межламелярного промежутка
 l_T — период двойникования
 n — плотность налагающихся узлов кристаллических решеток сосуществующих фаз в плоскости их сопряжения
 K_{12} — константа скорости упорядочения
 K_{21} — константа скорости разупорядочения
 K_D^{ex} — константа равновесия реакции распада твердого раствора
 $K_D^{\text{Pig-Aug}}$ — константа равновесия реакции распределения Fe и Mg между авгитом и пикнитом
 K — константа относительного упорядочения
 K — модуль объемной упругости
 K_p — константа равновесия
 K_D — коэффициент межпозиционного катионного распределения
 K — константа скорости укрупнения ламелей спинодальной структуры
 k — коэффициент деформации, определяемый через упругие модули
 k — постоянная Больцмана
 u — электростатический потенциал
 E — модуль Юнга
 E_e^i — энергия упругих напряжений в i -фазе
 Ω — энергия образования дефектов
 v_T — энергия двойникования
 E — энергия подрешетки
 E_i^{M1}, E_i^{M2} — энергии подрешетки M1 и M2 в структуре чистого i -компонента
 ΔE_i — энергия позиционного предпочтения i -атома в структуре чистого i -компонента
 $E(R)$ — энергия электростатического притяжения атома в данной подрешетке
 $E(r)$ — энергия отталкивания для атома в данной подрешетке
 $E(\Delta)$ — энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) для атома в данной подрешетке
 $E(\sigma)$ — вклад в энергию подрешетки за счет ЭСКП при искажении октаэдрической (кубической) симметрии окружения

E^{M1} (ЭСКП), E^{M2} (ЭСКП) – вклад в энергию подрешетки за счет эффектов стабилизации кристаллическим полем

ΔE (ЭСКП) – вклад в энергию позиционного предпочтения за счет эффектов стабилизации кристаллическим полем

ΔG^0 – свободная энергия упорядочения

$\Delta G^0(r)$ – вклад в ΔG^0 за счет энергии электростатического отталкивания

$\Delta G^0(R)$ – вклад в ΔG^0 за счет энергии электростатического притяжения

ΔG^0 (ЭСКП) – вклад в ΔG^0 за счет энергии стабилизации кристаллическим полем

G – общая свободная энергия твердого раствора

G_V – химическая свободная энергия на единицу объема

G_S – поверхностная свободная энергия

G_e – упругая свободная энергия

$\Delta G(r)$ – свободная энергия образования зародыша

ΔG^* – свободная энергия активации при зародышеобразовании

ΔG_A^* – свободная энергия активации процесса превращения

G_A – свободная энергия активации диффузии

H_A – энтальпия активации диффузии

ΔH_A^* – энтальпия активации процесса превращения

S_A – энтропия активации диффузии

ΔS_A^* – энтропия активации процесса превращения

Q – параметр взаимодействия твердого раствора

$g(x)$ – свободная энергия системы при отсутствии упругих напряжений

$\Phi(x)$ – свободная энергия системы с учетом энергии упругих напряжений

ЭСКП – энергия стабилизации кристаллическим полем

F_i – сила деформации

w – параметр порядка

w_0 – параметр порядка в начальный момент процесса

w_∞ – равновесное или квазиравновесное значение параметра порядка при $\tau \rightarrow \infty$

η – степень размерного кристаллографического несоответствия решеток сосуществующих фаз в плоскости их сопряжения

η_{XX} – компонента концентрационной деформации вдоль оси X кристалла

μ – коэффициент Пуассона

μ_i – химический потенциал компонента в i -фазе

ξ – степень превращения

τ – время

β – сжимаемость

γ – активность компонента

$\alpha(T)$ – константа скорости роста зародыша

$\alpha(R)$ – парциальная константа Маделунга

Δe – различие в степени ионности связи в позициях

e – степень ионности связи

ze – эффективный заряд иона

ϵ_{ij} – компонента упругой деформации в данном направлении

$\Delta\sigma$ – отклонение от стехиометрии

σ_{ij} – компонента упругого напряжения в данном направлении

- σ — напряжение
- σ — параметр расщепления d -орбиталей
- Δ — разность энергий уровней орбиталей при расщеплении в поле кубической симметрии
- σ_{θ}^2 — параметр угловой дисторсии полиэдра
- δ — расщепление T_2 -состояния иона в кристаллическом поле
- θ_i — валентный угол связей в кристалле
- D — размер зерна
- D — коэффициент диффузии
- $D_0 \exp S_A/R$ — частотный фактор
- r_c^* — критический радиус зародыша
- r^* — радиус зародыша
- r — ионный радиус
- r_k — радиус катиона
- r_i — радиус иона данного сорта i
- d_{hkl} — межплоскостное расстояние
- R — межатомное расстояние
- R — газовая постоянная
- J_{rt} (TRM) — термоостаточная намагниченность
- $\text{PTRM}_{T_0}^{T_i}$ — парциальная термоостаточная намагниченность
- I_S — намагниченность насыщения
- I_{rS} — остаточная намагниченность насыщения
- I_{hkl} — интенсивность отражения с индексами hkl
- J — скорость твердофазового превращения
- $V_{\text{ост}}$ — скорость остывания
- V — объем
- $V_{\text{э.я}}$ — объем элементарной ячейки
- $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ — параметры элементарной ячейки
- $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ — параметры элементарной ячейки в пространстве обратной решетки
- $t_1(2t_1)$ — доля Al в T_1 относительно его валовой концентрации в щелочном полево-шпате
- T_n — пороговая температура превращения
- T_c — температура равновесного (химического) сольвуса
- T_s — температура когерентной спинодали
- T_h — температура когерентного сольвуса
- T_q — температура закалки
- T_i — температура инверсионного перехода
- T_0 — температура начала превращения
- T_t — температура конца превращения
- T_{θ} — температура Кюри
- T_{max} — температура максимума самообращения термоостаточной намагниченности
- T_e — температура равновесия при твердофазовом превращении
- $T_1 0, T_1 m, T_2 0, T_2 m$ — неэквивалентные тетраэдрические позиции в структуре щелочных полевых шпатов
- P — давление

P_{O_2} — парциальное давление кислорода

P_{H_2O} — парциальное давление воды

f_{O_2} — фугитивность кислорода

s — площадь поверхности

S_{ij} — модули податливости, или упругие константы

C_{ij} — упругие модули, или коэффициенты жесткости

c — концентрация

Δc (ΔWo , ΔUlv , ΔOr) — степень фазового расхождения по составу

x — валовой состав

x — расстояние

x_i — валовой состав фазы i , находящейся в равновесии с другими фазами

X_i — атомная доля компонента в i -позиции структуры

M1, M2 — неэквивалентные октаэдрические позиции в структуре оливинов и шпексенов

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамович М.Г.* Изучение продуктов укрупнения микроструктур распада твердых растворов как метод определения скоростей поликристаллизационного остывания минералов // *Геохимия*. 1985. № 1. С. 69–77.
2. *Барсуков В.Л., Дмитриев Л.В., Тарасов Л.С.* и др. Геохимические и петрохимические особенности реголита и пород из Моря Кризисов: (Предварительные данные) // Там же. 1977. № 10. С. 1477.
3. *Беликов Б.П., Александров К.С., Рыжова Т.В.* Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород. М.: Наука, 1970. 331 с.
4. *Белоконова Е.Л., Хисина Н.Р., Петушкова Л.В., Белов Н.В.* Рентгеноструктурное исследование двухфазного клинопироксена из реголита "Луна-24" // Докл. АН СССР. 1980. Т. 258, № 1. С. 99–102.
5. *Белоконова Е.Л., Хисина Н.Р., Симонов М.А.* Распределение Fe и Mg по позициям M1 и M2 в структурах трех природных оливинов // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по рентгенографии минерального сырья: Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1983. С. 225–226.
6. *Большаков А.С., Мельников Б.Н., Дашевская Д.М.* Частичное самообращение намагниченности в магнетитах Ковдора // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1973. Т. 6, № 103. С. 103–109.
7. *Боруцкий Б.Е.* Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов в нефелиновых сиенитах Хибинского массива // Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука, 1971. 141 с.
8. *Бычков А.М., Сендеров Э.Э., Гранин А.В.* О структурном состоянии калиевых шпатов гранитов Северо-Западного Кавказа // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1977, № 10. С. 137.
9. *Герасимовский В.И., Поляков А.И.* Геохимия вулканических пород рифтовых зон Восточной Африки // Восточно-Африканская рифтовая система. М.: Наука, 1974. 316 с.
10. *Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В.* и др. Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969. 310 с.
11. *Гузиев И.С.* Щелочная оливин-базальтовая формация Западной Камчатки // Вулканизм и геохимия его продуктов. М.: Наука, 1967. 126 с.
12. *Жилева В.А., Колесников Л.В., Петрова Г.Н.* О частичном самообращении термоостаточной намагниченности у природных ферромагнетиков ряда $\text{Fe Fe}_2\text{O}_4\text{--Mg}_2\text{TiO}_4$ // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1970, № 10. С. 59–70.
13. *Жилева В.А., Колесников Л.В., Петрова Г.Н., Тихонов Л.В.* Самообращение в магнетиальных титаномagnetитах и его физическая природа // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1971. № 6. С. 103.
14. *Каменцев И.Е., Сметанникова О.Г.* Определение Al–Si-упорядоченности и состава K–Na полевых шпатов методом порошка // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1977. Вып. 4. С. 476.
15. *Катионное упорядочение в структурах минералов.* М.: Наука, 1979. 152 с.
16. *Малышева Т.В.* Эффект Мёссбауэра в геохимии и космохимии. М.: Наука, 1975. 166 с.
17. *Мельников Б.Н.* Самообращение остаточной намагниченности деформированных ферромагнетиков: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИФЗ АН СССР, 1974.
18. *Мельников Б.Н., Хисина Н.Р.* Спинодальный распад и связанное с ним самообращение намагниченности в титаномagnetите из рифтовых зон

- Африки // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1976. № 10. С. 84–92.
19. Минеева Р.М. Потенциалы структурно-неэквивалентных положений в породообразующих силикатах // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210, № 6. С. 1443.
 20. Минабаев Р.А., Мясников В.С., Петрова Г.Н. Об одном случае самообращения остаточной намагниченности // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1966. № 8.
 - ✓ 21. Мясников В.С., Боярская Р.В. Некоторые особенности титаномагнетитов и электронно-микроскопическое их исследование // Геология руд. месторождений. 1966. № 1.
 22. Нагата Т. Магнетизм горных пород Пер. В.П. Августиновича, Г.В. Коваленко, А.В. Поповой; Под ред. Г.Н. Петровой. М.: Мир, 1965. 346 с.
 23. Наумов В.Б., Поляков А.И., Романчев Б.П. Условия кристаллизации вулканических пород рифтовых зон Восточной Африки по данным термобарометрических исследований // Геохимия. 1972. № 6.
 24. Никитина Л.П. Закономерности атомного упорядочения и термодинамика железомagneзиальных твердых растворов силикатов и их германатных аналогов: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Л.: ИГГД АН СССР, 1983.
 25. Органова Н.И., Горшков А.И., Ашихмина Н.А. и др. Рентгенографическое и электронно-микроскопическое изучение особенностей распада лунного пироксена // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 11. С. 86–92.
 26. Органова Н.И., Рождественская И.В., Марсий И.М. и др. Структурные особенности двухфазного клинопироксена из реголита "Луна-24" // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268, № 5. С. 1223–1227.
 27. Особенности условий становления Эльджуртинского гранитного массива / Н.И. Хитаров, Э.Э. Сендеров, А.М. Бычков и др. М.: Наука, 1980. 120 с.
 28. Патрис А., Мак-Коннел Дж. Основные черты поведения минералов / Пер. М.А. Богомолова. М.: Мир, 1983. 304 с.
 29. Патока М.Г., Успенский В.С. Кислые, субщелочные и щелочные породы Центральной Камчатки // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 6. С. 1168.
 - ✓ 30. Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М.: Наука, 1971. 284 с.
 31. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. / Пер. А.Д. Генкина, Т.Б. Шадлун; Под ред. А.Г. Бетехтина. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1132 с.
 - ✓ 32. Распределение катионов и термодинамика железомagneзиальных твердых растворов силикатов / Л.П. Никитина, С.П. Екимов, А.В. Маслеников и др. Л.: Наука, 1978. 250 с.
 - ✓ 33. Саксена С. Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. М.: Мир, 1975. 205 с.
 34. Сендеров Э.Э. Субсолидусные фазовые отношения каркасных алюмосиликатов (щелочные полевые шпаты, цеолиты): Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1985.
 35. Скрипник А.Я. Минералого-петрографическое исследование метеорита Ветлуга // Метеоритика. 1980. Вып. 39. С. 43.
 36. Сметанникова О.Г., Каменцев И.Е., Хисина Н.Р. Особенности определения состава и Al-Si-упорядоченности в криштопертитах полевых шпатов // Геохимия. 1982. № 9. С. 1318–1333.
 37. Сметанникова О.Г., Хисина Н.Р., Волынец О.Н., Патока М.Г. Состав и структурные особенности щелочных полевых шпатов из вкрапленников в позднекайнозойских лавах Камчатки // Там же. № 6. С. 830–838.
 38. Соболев А.В. Петрология и геохимия глубинных ультраосновных магм на примере меймечитов Северо-Сибирской платформы: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1983.
 39. Современная кристаллография. М.: Наука, 1980. 354 с.
 40. Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969. 543 с.
 41. Таджибаев Г.Т., Иванов В.П., Власова Е.В., Боруцкий Б.Е. Рентгеновское и ИК-спектрографическое исследование щелочных полевых шпатов Самгарского массива (Срединный Тянь-Шань) // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1980. № 5. С. 74–84.
 42. Урусов В.С. Теория изоморфной смеси. М.: Наука, 1977. 251 с.
 43. Урусов В.С. Современный взгляд на

- значение ранних работ В.И. Вернадского в области кристаллографии и кристаллохимии // Геохимия. 1983. № 3. С. 323–332.
44. Урусов В.С., Кузнецов Л.М., Бенделиани Н.А. и др. Влияние высокого давления на изоморфную смесь оксидов рутила TiO_2 и касситерита SnO_2 // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286, № 1. С. 182–185.
- ✓ 45. Урусов В.С., Кураш В.В. Факторы, управляющие внутрикристаллическим распределением катионов в Fe-Mg минералах // Геохимия. 1975. № 7. С. 1099–1103.
46. Урусов В.С., Лапина И.В., Кабалов Ю.К., Кравчук И.Ф. Изоморфизм в ряду форстерит–тефронт // Там же. 1984. № 7. С. 1047–1055.
- ✓ 47. Урусов В.С., Хисина Н.Р. Кристаллохимический анализ катионного упорядочения в структурах оливинов и ортопироксенов // Минерал. журн. 1985. Т. 7, № 1. С. 3–13.
48. Уханов А.В., Малышева Т.В. Прогревание ультраосновных ксенолитов в кимберлитовой магме: (По данным мессбауэровских спектров Fe в ортопироксенах) // Геохимия. 1973. № 10. С. 1467–1472.
49. Филатов С.К. Введение в высокотемпературную кристаллохимию // Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Наука, 1985. С. 21–56.
50. Харитонов В.Я., Барсукова Л.Д. Химический состав метеоритов Алискеро, Апрельский, Ветлуга, Кулешовка // Метеоритика. 1982. Вып. 40. С. 41.
51. Хисина Н.Р. Спинодальный распад изоморфных смесей и его связь с процессами минералообразования на примере титаномагнетита из рифтовых зон Африки // Геохимия. 1975. № 10. С. 1533–1540.
- ✓ 52. Хисина Н.Р. Структуры распада и Fe-Mg-упорядочение в пироксенах как индикаторы скоростей субсолидусного остывания // Там же. 1978. № 5. С. 736–751.
53. Хисина Н.Р. Оценка скоростей субсолидусного остывания титаномагнетитов на основе параметров распада твердого раствора // Там же. 1979. № 5. С. 704–711.
54. Хисина Н.Р., Белоконова Е.Л. Структурное состояние фаз распада твердого раствора в лунном клинопироксене // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 314–316.
55. Хисина Н.Р., Белоконова Е.Л., Симонов М.А. и др. Fe-Mg-упорядочение в ортопироксенах "Луны-20" и их термическая история // Геохимия. 1976. № 11. С. 1612–1623.
56. Хисина Н.Р., Белоконова Е.Л., Уханов А.В., Урусов В.С. Особенности и некоторые петрологические следствия внутрикристаллического распределения Fe и Mg в оливинах // Там же. 1985. № 2. С. 153–162.
57. Хисина Н.Р., Бочкаев Ф.И. Электронно-микроскопическое изучение структур распада и микродвойникования в полевых шпатах состава $Ab_{65}Or_{28}An_{07}$ и $Ab_{52}Or_{44}An_{04}$ // Минерал. журн. 1981. Вып. 2. С. 36–49.
58. Хисина Н.Р., Карпентер М., Петушкова Л.В., Назаров М.А. Структурная и фазовая характеристики клинопироксенов "Луны-24" // Геохимия. 1982. № 2. С. 255–262.
59. Хисина Н.Р., Урусов В.С. Кристаллохимические и термодинамические свойства твердых растворов со структурной оливины и ортопироксена // Минерал. журн. 1985. Т. 7, № 5. С. 3–12.
60. Хисина Н.Р., Урусов В.С. Упругие напряжения, поверхностная энергия и кристаллографическая ориентировка структур распада твердых растворов // Там же. 1986. Т. 8, № 1. С. 18–23.
61. Христоворов К.К., Никитина Л.П., Крижанский П.М., Екимов С.П. Кинетика процесса разупорядочения Fe-Mg в структурах ромбических пироксенов // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214, № 4. С. 909.
62. Шуколюков Ю.А., Фугзан М.М., Данг Ву Минь и др. $^{40}Ar-^{39}Ar$ -возраст метеорита Ветлуга // Геохимия. 1984. № 3. С. 291.
63. Электронная микроскопия в минералогии / Г.Р. Венк, О. Ван дер Бист, Ж. Томас и др. / Пер. под ред. Б.Б. Звягина. М.: Мир, 1979. 541 с.
64. Advances in physical chemistry / Ed. S.S. Saxena. N.Y. etc., 1982. Vol. 2.
65. Aikawa N., Kumazawa M., Tokonami M. Temperature dependence of intersite distribution of Mg and Fe in olivine and the associated change

- of lattice parameters // Phys. and Chem. Miner. 1985. Vol. 12. P. 1-8.
66. *Allred A.L.* Electronegativity values thermochemical data // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. Vol. 17. P. 215-221.
 67. *Annersten H., Ericsson T., Filippidis A.* Cation ordering in Ni-Mg olivines // Amer. Miner. 1982. Vol. 67. P. 1212-1217.
 68. *Askill I.* Tracer diffusion data for metals, alloys and simple oxides. N.Y.: Plenum press, 1970.
 69. *Bachinski S.W., Muller G.* Experimental determination of the microcline-low albite solvus // J. Petrol. 1971. Vol. 12. P. 329-356.
 70. *Bancroft G.M., Maddock A.G., Burns R.G.* Applications of Mossbauer effect to silicate mineralogy. I. Iron silicates of known crystal structure // Geohim. et cosmochim. acta. 1967. Vol. 31. P. 2219-2246.
 71. *Barth T.F.W.* Subsolidus diagram of pyroxenes from common mafic magmas // Norsk geol. tidsskr. 1951. Bd. 29, S. 218.
 72. Basaltic volcanism on the terrestrial planets. N.Y.: Pergamon press, 1981. 1286 p.
 73. *Basta E.Z.* Natural and synthetic titanomagnetites // Neues Jb. Mineral. 1960. Bd. 94. S. 1017.
 74. *Besancon J.R.* Rate of cation disordering in orthopyroxenes // Amer. Miner. 1981. Vol. 66. P. 965-973.
 75. *Bianco A.S., Taylor Z.A.* Applications of dynamic crystallization studies lunar olivine normative basalts // Proc. 8th Lunar Sci. Conf. N.Y., 1977. P. 1593.
 76. *Biggar G.M., O'Hara M.J., Peckett A., Humphries D.J.* Lunar lavas and the achondrites: Petrogenesis of proto-hypersthene basalts in the maria lava lakes // Proc. 2nd Lunar Sci. Conf. N.Y., 1971. Vol. 1. P. 617-643.
 77. *Bish D.L.* Computer simulation of cation ordering energetics in olivines and pyroxenes // Eos. Trans. Amer. Geophys. Union. 1980. Vol. 61. P. 408.
 78. *Bish D.L.* Cation ordering in synthetic and natural Ni-Mg olivine // Amer. Miner. 1981. Vol. 66. P. 770-776.
 79. *Bollmann W., Nissen H.U.* A study of optimal phase boundaries: the case of exsolved alkali feldspars // Acta crystallogr. A. 1968. Vol. 24. P. 546-557.
 80. *Boyd F.R., Smith D.* Compositional zoning in pyroxenes from lunar rock 12021, Oceanus Procellarum // J. Petrol. 1971. Vol. 12. P. 439.
 81. *Brown G.L., Prewitt C.T.* High-temperature crystal chemistry of hortonolite // Amer. Miner. 1973. Vol. 58. P. 577-587.
 82. *Brown C.E., Prewitt C.T., Papike I.J.* Structural studies of intergrown lunar pyroxene // Trans. Amer. Geophys. Union. 1971. Vol. 52. P. 270.
 83. *Brown W.L., Willaime G.* An explanation of exsolution orientations and residual strain in cryptoperthites // The feldspars / Ed. W.S. Mackenzie, I. Zussman. Manchester: Manchester Univ. press, 1974. P. 440-459.
 84. *Brown W.L., Willaime G., Guillemin C.* Exsolution selon l'association diagonale dans un cryptoperthite: Étude par microscope électronique et diffraction des rayons X // Bull. Soc. France. minér. et. cristallogr. 1972. Vol. 95. P. 429-436.
 85. *Buddington A.F., Lindsley D.H.* Iron titanium oxide minerals and synthetic equivalents // J. Petrol. 1964. Vol. 5. P. 310.
 86. *Buening D.K., Buseck P.K.* Fe-Mg lattice diffusion in olivine // J. Geophys. Res. 1973. Vol. 78. P. 6852-6862.
 87. *Buerger M.I.* The role of temperature in mineralogy // Amer. Miner. 1948. Vol. 33. P. 101-121.
 88. *Burnham G.W., Ohashi Y., Hafter S.S., Virgo D.* Cation distribution and atomic thermal vibration in an iron-rich orthopyroxene // Ibid. 1971. Vol. 56. P. 850.
 89. *Burns R.G.* Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge (Gr. Brit.), 1970.
 90. *Burns R.G.* Crystal field spectra and evidence of cation ordering in olivine minerals // Amer. Miner. 1970. Vol. 55. P. 1608-1692.
 91. *Burns R.G., Huggins F.E.* Visible region absorption spectra of a Ti^{3+} fassaite from the Allende meteorite: A discussion // Ibid. 1973. Vol. 58. P. 955.
 92. *Cahn J.W.* Spinodal decomposition in cubic crystals // Acta met. 1962. Vol. 10. P. 179.
 93. *Cahn J.W.* The latter stages of spinodal decomposition and the beginnings

- of particle coarsening // *Ibid.* 1966. Vol. 19. P. 1685.
94. *Cahn J.W.* Spinodal decomposition // *Trans. AIME.* 1968. Vol. 242. P. 166.
 95. *Cahn J.W., Larche F.* A simple model for coherent equilibrium // *Acta met.* 1984. Vol. 32, N 11. P. 1915–1923.
 96. *Cameron K.L., Papike J.J., Bence A.E., Sueno S.* Petrology of fine-grained rock fragments and petrologic implications of single crystals from the Luna 20 soil // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1973. Vol. 37, N 4. P. 775–793.
 97. *Cameron M., Papike J.J.* Structural and chemical variations in pyroxenes // *Amer. Miner.* 1981. Vol. 66, N 1/2. P. 1–50.
 98. *Cameron M., Sueno S., Prewitt C.T., Papike J.J.* High temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumen and ureylite // *Ibid.* 1973. Vol. 58. P. 594–618.
 99. *Champness P.E., Dunham A.C., Gibbs F.G.* et al. Mineralogy and petrology of some Apollo 12 lunar samples // *Proc. 2nd Lunar Sci. Conf. N.Y., 1971.* Vol. 1. P. 359–376.
 100. *Champness P.E., Lorimer G.W.* Exsolution in silicates // *Electron microscopy in mineralogy.* Berlin: Springer, 1976.
 101. *Cherry M.E., Trembath L.T.* The disordering of alkali feldspars. I. Dry heating of a microcline perthite // *Canad. Miner.* 1979. Vol. 17, N 3. P. 527–535.
 102. *Christie J.M., Lally J.S., Heuer A.H.* et al. Comparative electron petrography of Apollo 11, Apollo 12 and terrestrial rocks // *Proc. 2nd Lunar Sci. Conf. N.Y., 1971.* Vol. 1. P. 69–89.
 103. *Christie O.H.S.* Spinodal precipitation in silicates. I. Introductory application to exsolution in feldspars // *Lithos.* 1968. Vol. 1, N 2. P. 187.
 104. *Christie O.H.S.* Spinodal precipitation in silicates. II. Short survey of theories and some additional remarks on exsolution in feldspar // *Ibid.* 1969. Vol. 2, N 3. P. 285.
 105. *Christoffersen R., Schedel A.* Thermal histories of two-lava flows estimated from cryptoperthite lamellae spacings // *Amer. Miner.* 1980. Vol. 65, N 5/6. P. 444–449.
 106. *Clocchiatti R., Hassare D., Jehanno C.* Origin hydrothermale des olivines gemmes de l'île de Zabargad (St. Johns), Mer Rouge, par l'étude de leurs inclusions // *Bull. minér.* 1981. Vol. 104. P. 354–360.
 107. *Coish R.A., Taylor L.A.* Mineralogy and petrology of basaltic fragments from the "Luna-24" drill core // *Mare Crisium: The view from "Luna-24"*. N.Y.: Pergamon press, 1978. P. 403.
 - ✓ 108. *Dal Negro A., Carbonin S., Molin G.M.* et al. Intracrystalline cation distribution in natural clinopyroxenes of tholeiitic, transitional and alkaline basaltic rocks // *Adv. Phys. Chem.* 1982. Vol. 2. P. 117–150.
 109. *Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.* Rock-forming minerals. Vol. 2A. Single-chain silicates. L.: Longman, 1978. 668 p.
 110. *Dodson M.H.* Closure temperatures in cooling geochronological and petrological systems // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1973. Vol. 40. P. 259–276.
 111. *Dodson M.H.* Kinetic processes and thermal history of slowly cooling solids // *Nature.* 1976. Vol. 259. P. 551–553.
 112. *Donaldson C.H., Usselman T.M., Williams R.I., Lofgren G.E.* Experimental modelling of the cooling of the Apollo 12 olivine basalts // *Geochim. et cosmochim. acta. Suppl.* 1975. Vol. 6. P. 843.
 113. *Donnay G., Donnay I.D.H.* The symmetry change in the high-temperature alkali feldspar series // *Amer. J. Sci. A.* 1952. Vol. 250. P. 115–132.
 114. *Dowty E., Clark I.R.* Crystal structure refinement and optical properties of a Ti^{3+} fassaite from the Allende meteorite // *Amer. Miner.* 1973. Vol. 58. P. 230.
 115. *Evans B.J., Ghose S., Hafner S.* Hyperfine splitting of ^{57}Fe and Mg-Fe order-disorder in orthopyroxenes ($MgSiO_3$ – $FeSiO_3$ solid solution) // *J. Geol.* 1967. Vol. 75, N 3. P. 306–322.
 116. *Feldspar mineralogy: Miner. Soc. Amer. short course notes/* Ed. P.H. Ribbe. Blacksburg (Va.): South. Print. Co., 1975.
 117. *Finger L.W.* Fe/Mg ordering in olivines // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1970. Vol. 69. P. 302–305.
 118. *Finger L.W., Prince E.* System of FORTRAN IV computer programs for crystal structure computations //

- Inst. Mater. Res. Nat. Bur. Stand. Wash. (D.C.): US Gov. Print. Off., 1975.
119. *Finger L.W., Vigro D.* Confirmation of Fe/Mg ordering in olivines // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1971. Vol. 70. P. 221-225.
 120. *Fleet M.E., Bilcox G.A., Barnett R.L.* Oriented inclusions in pyroxenes from the Grenville province // Canad. Miner. 1980. Vol. 18. P. 89-99.
 121. *Fleet S.G., Ribbe P.H.* An electron-microscope investigation of a moonstone // Philos. Mag. 1963. Vol. 8. P. 1179-1187.
 122. *Fleet S.G., Ribbe P.H.* An electron-microscopy study of peristerite plagioclases // Miner. Mag. 1965. Vol. 35. P. 165-176.
 123. *Fletcher R.C., McCallister R.H.* Spinodal decomposition as a possible mechanism in the exsolution of clinopyroxene // Carnegie Inst. Wash. Annu. Rep. 1974. P. 396-399.
 124. *Francis C.A., Ribbe P.H.* The forsterite-tephroite series. I. Crystal structure refinement // Amer. Miner. 1980. Vol. 65. P. 1263-1269.
 125. *Freer R., Hauptman Z.* On experimental study of magnetite-titanomagnetite interdiffusion // Phys. Earth and Planet Inter. 1978. Vol. 6. P. 223-231.
 126. *Fujino K.* Кристаллохимия серии твердых растворов Mn-Mg-Fe оливинов (япон.) // J. Miner. Soc. Jap. 1980. Vol. 14, N 3. P. 135-143.
 127. *Gaite J., Hafner S.S.* Environment of Fe³⁺ at the M2 and Si sites of forsterite obtained from EPR // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 6. P. 2747-2751.
 128. *Gandais M., Guillemin C., Willaime C.* Study of boundaries in cryptoperthites // 8th Intern. Congr. Electron Microsc. Canberra, 1974. Vol. 1. P. 508-509.
 129. *Ganguly J.* Crystal chemical aspects of olivine structures // Neues Jb. Mineral. Abh. 1977. Bd. 130. S. 303-318.
 130. *Ghose S.* The nature of Mg²⁺-Fe²⁺ distribution in some ferromagnesian silicate minerals // Amer. Miner. 1962. Vol. 47, N 3/4. P. 388-395.
 131. *Ghose S.* Mg²⁺-Fe²⁺ order in an orthopyroxene, Mg_{0.93}Fe_{1.07}Si₄O₆ // Ztschr. Kristallogr. 1965. Bd. 122. S. 81-99.
 132. *Ghose S., Ng G., Walter L.S.* Clinopyroxenes from "Apollo-12 and -14": exsolution, domain structure and cation order // Proc. 3rd Lunar Sci. Conf. N.Y., 1972. Vol. 1. P. 507-531.
 133. *Ghose S., Okamura F.P., Ohaschi H., Weidner J.R.* Site preference and crystal chemistry of transition metal ions in pyroxenes and olivines // Acta crystallogr. A. Suppl. 1976. Vol. A31, Part S3. P. S-76.
 134. *Ghose S., Wan G.* Strong site preference of CO²⁺ in olivine, Co_{1.10}Mg_{0.90}SiO₄ // Contribs Mineral. and Petrol. 1974. Vol. 47, N 2. P. 131-140.
 135. *Ghose S., Wan G., McCallum J.S.* Fe²⁺ and Mg²⁺ order in an olivine from the lunar anorthosite 67075 and the significance of cation order in lunar and terrestrial olivines // Indian J. Earth Sci. 1976. Vol. 3, N 1/8. P. 17-24.
 136. *Ghose S., Weidner J.B.* Mg²⁺-Fe²⁺ order-disorder in cumingtonites, (Mg, Fe)₂Si₂O₇(OH)₂: a new geothermometer // Earth and Planet. Sci. Lett. 1972. Vol. 16. P. 346-354.
 137. *Goldsmith J.R., Newton R.C.* An experimental determination of the alkali feldspar solvus // The feldspars / Ed. W.S. Mackenzie, L. Zussman. Manchester: Manchester Univ. press, 1974. P. 337-359.
 138. *Grove T.L.* Use of exsolution lamellae in lunar clinopyroxenes as cooling rate speedometers: an experimental calibration // Amer. Miner. 1982. Vol. 67, N 3/4. P. 251-268.
 139. *Grove T.L., Vaniman D.T.* Experimental petrology of very low Ti(VLT) basalts // Mare Crisium: The view from "Luna-24". N.Y.: Pergamon press, 1978. P. 403.
 140. *Grundy H.D., Brown W.L.* Preliminary single-crystal study of the lattice angles of triclinic feldspars at temperatures up to 1200 °C // Schweiz. miner. und petrogr. Mitt. 1967. Bd. 47. S. 21-30.
 - ✓ 141. *Hafner S.S., Virgo D.* Temperature-dependent cation distributions in lunar and terrestrial pyroxenes // Geochim. et cosmochim. acta. Suppl. 1970. Vol. 1. P. 2183.
 142. *Hafner S.S., Virgo D., Warburton D.* Cation distribution and cooling history of clinopyroxenes from Oceanus Procellarum // Proc. 2nd Lunar Sci. Conf. N.Y., 1971. Vol. 1. P. 91-108.
 143. *Harlow G.E., Klimentidis K.* Cloudding of pyroxene and plagioclase

- in eucritas: implications for post-crystallization processing // Proc. 11th Lunar Planet. Sci. Conf. N.Y., 1980. P. 1131.
144. Hawthorn F.C., Ito J. Refinement of the crystal structures of $(\text{Mg}_{0.776}\text{Co}_{0.224})\text{SiO}_3$ and $(\text{Mg}_{0.925}\text{Mn}_{0.075})$ // Acta crystallogr. B. 1975. Vol. 34. P. 891–893.
 145. Hazen R.M. Sanidine: predicted and observed monoclinic-to-triclinic reversible transformations at high temperatures // Science. 1976. Vol. 194, N 4260. P. 105–107.
 146. Hazen R.M. Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite // Amer. Miner. 1976. Vol. 61. P. 1280–1293.
 147. Hazen R.M. Effects of temperature and pressure on the crystal structure of ferromagnesian olivine // Ibid. 1977. Vol. 62. P. 286–295.
 148. Hazen R.M., Finger L.W. Comparative crystal chemistry: temperature-pressure-compression and variation of crystal structure. N.Y.: Wiley, 1975. 231 p.
 149. Hazen R.M., Finger L.W. Polyhedral tilting: a common type of pure displacive phase transition and its relationship to analbite at high pressure // Phase Transit. 1979. Vol. 1. P. 1–22.
 150. Heller F., Markert H., Schmidbauer E. Partial selfreversal of natural remanent magnetization of an historical lava flow of Int. Etna (Sicily) // J. Geophys. 1979. Vol. 45. P. 235–257.
 151. Henderson C.M.B. An elevated temperature X-ray study of synthetic disordered Na-K alkali feldspars // Contribs Mineral. and Petrol. 1979. Vol. 70. P. 71–79.
 152. Horneman U., Muller W.F. Shock-induced deformation twins in clinopyroxene // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1971. Bd. 6. S. 247.
 153. Hovis G.L. Univ-cell dimensions and molar volumes for a sanidine analbite ion-exchange series // Amer. Miner. 1977. Vol. 62, N 7/8. P. 672–679.
 154. Heubner J.S., Lipin B.R., Wiggins L.B. Partitioning of chromium between silicate crystals and melts // Proc. 7th Lunar Sci. Conf. N.Y., 1976. P. 1195.
 155. Hamphries D.J., Biggar G.M., O'Hara M.J. Phase equilibria and origin of Apollo 15 basalts // The Apollo 15 Lunar Samples / Ed. J.W. Chamberlain, C. Watkins. Houston: LSI, 1972. P. 103–107.
 156. Huston E.L., Cahn J.W., Hilliard J.E. Spinodal decomposition during continuous cooling // Acta met. 1966. Vol. 14. P. 1053.
 157. Kawai N. Subsolidus phase relation in titanomagnetite and its significance in rock-magnetism // Proc. 20th Intern. Geol. Congr. A. Tokio, 1956. Vol. 11. P. 103–120.
 158. Kawai N. Exsolution of titanomagnetites and its effect on rock-magnetism // Proc. Jap. Acad. 1956. Vol. 32. P. 464–468.
 159. Keefer K.D., Brown G.E. Crystal structures and compositions of sanidine and high albite in cryptoperthitic intergrowth // Amer. Miner. 1978. Vol. 63. P. 1264–1273.
 160. Khisina N.R., Makarov E.S. Cation distribution and exsolution in the Luna-20 pyroxenes as the chronological indicators of their thermal history // Moon. 1977. Vol. 17, N 2. P. 149.
 161. Khisina N.R., Petushkova L.V., Taylor L.A., Carpenter M.A. Thermal history of 15555 basalt based on pyroxene exsolution // Abstr. 14th Lunar Planet. Sci. Conf. XIV. Houston, Texas. 1983. P. 369–370.
 162. Khisina N.R., Smetannikova O.G. Cryptoperthites of alkali feldspars: coherency and lattice deformation // Crystal chemistry of minerals. Sofia: Publishing House of the Bulgarian Academy of Sciences. 1986. P. 431–439.
 163. Kitamura M., Chen B., Banno S., Morimoto N. Fine textures of laihunite a nonstoichiometric distorted olivine type minerals // Amer. Miner. 1984. Vol. 69, N 1/2. P. 154–160.
 164. Kretz R. Redistribution of Ca, Mg and Fe during pyroxene exsolution: potential rate of cooling indicator // Adv. Phys. Chem. 1982. Vol. 2. P. 101–115.
 165. Kroll H., Bambauer H.U. The displacive transformation of (K, Na, Ca)-feldspars // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1971. Bd. 112. S. 413–416.
 166. Kroll H., Bambauer H.U., Shirmer U. The high albite monalbite and analbite-monalbite transitions // Amer. Miner. 1980. Vol. 65. P. 1192–1211.
 167. Lager G.A., Meagher E.P. High-temperature structural study of six olivines // Ibid. 1978. Vol. 63. P. 365–367.

168. *Langer J.S.* Theory of spinodal decomposition in alloys // *Amer. Phys.* 1971. Vol. 65, N 4. P. 53–86.
169. *Lasaga A.C.* Defect calculations in silicates: olivine // *Amer. Miner.* 1980. Vol. 65. P. 1237–1248.
170. *Lindsley D.H.* Some experiments pertaining to the magnetite-ulvöspinel miscibility gap // *Amer. Miner.* 1981. Vol. 66. P. 759–762.
171. *Lorimer G.W., Champness P.E.* The origin of the phase distribution in two perthitic alkali feldspars // *Philos. Mag.* 1973. Vol. 28. P. 1391–1403.
172. *Luth W.C.* Analysis of experimental data on alkali feldspars; unit cell parameters and solvi // *The feldspars* / Ed. W.S. Mackenzie, J. Zussman. Manchester: Manchester Univ. press, 1974. P. 249–296.
173. *Luth W.C., Fenn P.M.* Calculation of binary solvi with special reference to the sanidine – high albite solvus // *Amer. Miner.* 1973. Vol. 58. P. 1009–1015.
174. *Luth W.C., Martin R.F., Fenn P.M.* Peralkaline alkali feldspar solvi // *The feldspars* / Ed. W.S. Mackenzie, J. Zussman. Manchester: Manchester Univ. press, 1974. P. 297–312.
175. *Luth W.C., Queron-Sune F.* An alkali feldspar series // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1970. Vol. 25. P. 25–40.
176. *Luth W.C., Tuttle O.F.* The alkali feldspar solvus in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ // *Amer. Miner.* 1966. Vol. 51. P. 1359–1373.
177. *Mackenzie W.S.* The effect of temperature on the symmetry of high-temperature sodarock feldspars // *Amer. J. Sci. A.* 1952. Vol. 250. P. 319–342.
178. *Martin R.F.* Cell parameters and infra-red absorption of synthetic high to low albites // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1970. Vol. 26, N 1. P. 62–74.
179. *Martin R.F.* Controls of ordering and subsolidus phase relations in the alkali feldspars // *The feldspars* / Ed. W.S. Mackenzie, J. Zussman. Manchester: Manchester Univ. press, 1974. P. 313–336.
180. *Mason B., Jarosewich E., Nelen J.A.* The pyroxenes plagioclase achondrites // *Smithsonian Contribs Earth Sci.* 1979. N 22. P. 27.
181. *McCallister R.H.* The coarsening kinetics associated with exsolution in an iron-free clinopyroxene // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1978. Vol. 65. P. 327–331.
182. *McCallister R.H.* Subcalcic diopsides from kimberlite pipes: chemistry and exsolution textures // *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1979. Vol. 60. P. 419.
183. *McCallister R.H., Finger L.W., Ohashi Y.* Intracrystalline Fe^{2+} -Mg equilibria in three natural Ca-rich clinopyroxenes // *Amer. Miner.* 1976. Vol. 61. P. 671–676.
184. *McCallister R.H., Nord G.L.* Subcalcic diopsides from kimberlites: chemistry, exsolution microstructures and thermal history // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1981. Vol. 78, N 2. P. 118–125.
185. *McCallister R.H., Yund R.A.* Coherent exsolution in Fe-free pyroxenes // *Amer. Miner.* 1977. Vol. 62.
186. *McCarthy T.S., Erlank A.J., Willis J.P.* On the origin of eucrites and diogenites // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1979. Vol. 18. P. 442.
187. *McConnell J.D.C.* Electron optical study of incipient exsolution and inversion phenomena in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ // *Philos. Mag.* 1969. Vol. 19. P. 221–229.
188. *McConnell J.D.C.* Analysis of the time-temperature-transformation behaviour of the plagioclase feldspars // *The feldspars* / Ed. W.S. Mackenzie, J. Zussman. Manchester: Manchester Univ. press, 1974. P. 460–477.
189. *McLaren A.C.* Transmission electron microscopy of the feldspars // *Ibid.* P. 378–423.
190. *Miura Y., Racklidge J.C.* Ion microprobe analyses of exsolution lamellae in peristerites and cryptoperthites // *Amer. Miner.* 1979. Vol. 64. P. 1272–1279.
191. *Miyamoto M., Takeda H.* Evaluation of a crust model of eucrites from the width of exsolution lamellae // *Geochem. J.* 1977. Vol. 11. P. 161.
192. *Miyamoto M., Takeda H.* Atomic diffusion coefficients calculated for transition metals in olivine // *Nature.* 1983. Vol. 303, N 5918. P. 602–603.
193. *Miyamoto M., Takeda H., Yanai K.* Yamato achondrite polymict breccias // *Mem. Nat. Inst. Polar Res. Spec. Iss.* 1978. N 8. P. 185.
194. *Morimoto N., Koto K.* The crystal structure of ortoenstatite // *Ztschr. Kristallogr.* 1969. Bd. 129. S. 65–83.

195. *Morimoto N., Nakijima Y., Syono Y.* et al. Crystal structures of pyroxene-type ZnSiO_3 and $\text{ZnMgSi}_2\text{O}_6$ // *Acta crystallogr. B.* 1975. Vol. 31. P. 1041–1049.
196. *Morimoto H., Tokonami H.* Oriented exsolution of augite in pigeonite // *Amer. Miner.* 1969. Vol. 54, N 5/6. P. 1101–1117.
197. *Mueller R.F.* Kinetics and thermodynamics of intracrystalline distributions // *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.* 1969. Vol. 2. P. 83–95.
198. *Muller G.* Der Einfluß der Al, Si-Verteilung auf die Mischungslücke der alkali-feldspate // *Contribs Mineral and Petrol.* 1971. Vol. 34. P. 73–79.
199. *Nakamura A., Schmalzried H.* On the nonstoichiometry and point defects of olivine // *Phys. and Chem. Miner.* 1983. Vol. 10. P. 27–37.
200. *Nakazawa H., Hafner S.S.* Orientation relationships of augite exsolution lamellae in pigeonite hosts // *Amer. Miner.* 1977. Vol. 62. P. 79–88.
201. *Nitsan U.* Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction // *J. Geophys. Res.* 1974. Vol. 79. P. 706.
202. *Nord G.L., Heuer A.H., Lally J.S.* Transmission electron microscopy of substructures of still water bytownites // *The feldspars* / Ed. W.S. MacKenzie, J. Zussman. Manchester: Manchester Univ. press, 1974. P. 522–535.
203. *Nord G.L. (jun.), Lally J.S., Heuer A.H.* et al. Petrologic study of igneous and metaigneous rocks from Apollo-15 and 16 using high voltage transmission electron microscopy // *Proc. 4th Lunar Sci. Conf.* 1973. Vol. 1. P. 953–970.
204. *Nord G.L., McCallister R.H.* Kinetics and mechanism of decomposition in $\text{Wo}_{25}\text{En}_{31}\text{Fs}_{44}$ clinopyroxene // *Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr.* 1979. Vol. 11. P. 488.
205. *Nover G., Will G.* Structure refinements of seven natural olivine crystals and the influence of the oxygen partial pressure on the cation distribution // *Ztschr. Kristallogr.* 1981. Bd. 155. N 1/2. S. 27–45.
206. *Nye J.F.* Physical properties of crystals. Oxford: Clarendon press, 1957. 322 p.
207. *Ohashi Y.* Extension of the coherent spinodal theory of an anisotropic crystal, with special reference to feldspar exsolution // *Carnegie Inst. Wash. Annu. Rep.* 1973–74. 1974. P. 399–402.
208. *Ohashi S., Burnham C.W.* Electrostatic and repulsive energies of the M1 and M2 cation sites in pyroxenes // *J. Geophys. Res.* 1972. Vol. 77. P. 5761–5766.
209. *Ohashi S., Finger L.W.* Refinement of the crystal structure of sanidine at 25° and 400°C // *Carnegie Inst. Wash. Annu. Rep. Direct Geophys. Lab.* 1973–1974, 1974. P. 539–544.
210. *Okamura F.P., Chose S.* Analcite-monalbite transition in a heat treated twinned Amelia albite // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1975. Vol. 50. P. 211–216.
211. *Olsen A.* Coherent elastic energies of exsolution boundaries in peristerite and Boggied intergrowths // *Phys. and Chem. Miner.* 1979. Vol. 4. P. 115–127.
212. *Orthosilicates: Reviews in mineralogy.* Vol. 5 / Ed. P.H. Ribbe. Wash.: Miner. Soc. Amer. 1980. P. 336.
213. *Orville P.M.* Alkali ion exchange between vapour and feldspar phases // *Amer. J. Sci.* 1963. Vol. 261. P. 283–316.
214. *Orville P.M.* Unit-cell parameters of the microcline-low albite and the sanidine-high albite solid solution series // *Amer. Miner.* 1967. Vol. 52. P. 55–86.
215. *Papike J.J., Bence A.E., Brown G.E., Prewitt C.T., Wu C.H.* Apollo-12 clinopyroxenes: exsolution and epitaxy // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1971. Vol. 10. P. 307–315.
216. *Papike J.J., Bence A.E., Ward H.A.* Subsolidus relations of pyroxenes from Apollo-15 basalts // *The Apollo-15 Lunar samples* / Ed. G.W. Chamberlain, C. Watkins. Houston, 1972. P. 144–145.
217. *Papike J.J., Cameron M.* Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest // *Rev. Geophys. and Space Phys.* 1976. Vol. 14. P. 37–80.
218. *Parsons I.* Feldspars and fluids in cooling plutins // *Miner. Mag.* 1978. Vol. 42, N 321. P. 1.
219. *Petersen N.* Calculation of diffusion coefficient and activation energy in titanomagnetites // *Phys. Earth and Planet. Inter.* 1970. Vol. 2, N 3. P. 175.
220. *Pollack S.S., DeCarli P.S.* Enstatite: disorder produced by a megabar shock event // *Science.* 1969. Vol. 165. P. 591.
221. *Podosek F.A., Huneke J.C.* Argon

- 40-argon 39 chronology of four calcium-rich achondrites // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1973. Vol. 37. P. 667.
222. *Prewitt C.T., Sueno S., Papike J.J.* The crystal structures of high albite and monalbite at high temperatures // *Amer. Miner.* 1976. Vol. 61. P. 1213-1225.
223. *Price G.D.* Microstructures in titanomagnetites as guides to cooling rates of a Swedish intrusion // *Geol. Mag.* 1979. Vol. 116, N 4. P. 313-318.
224. *Price G.D.* Exsolution microstructures in titanomagnetites and their magnetic significance // *Phys. Earth and Planet. Inter.* 1980. Vol. 23. P. 2-12.
225. *Price G.D.* Diffusion in the titanomagnetite solid solutions series // *Miner. Mag.* 1981. Vol. 44, N 334. P. 195-200.
226. *Price G.D.* Subsolidus phase relations in the titanomagnetite solid solution series // *Amer. Miner.* 1981. Vol. 66. P. 751-758.
227. *Prinz M., Dowty E., Keil K.* Mineralogy, petrology and chemistry of lithic fragments from Luna-20 fines: origin of the cumulate ANT suite and its relationship to high-alumina and mare basalts // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1973. Vol. 37. P. 979-1006.
228. *Pyroxenes: Reviews in mineralogy* / Ed. P.H. Ribbe. Michigan: Bookcrafters, 1980. Vol. 7. 525 p.
229. *Rajamani V., Brown G.E., Prewitt C.T.* Cation ordering in Ni-Mg olivine // *Amer. Miner.* 1975. Vol. 60. P. 292-299.
230. *Raymond M.* Modelling constants for several silicates // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1971. Vol. 70. P. 225-227.
231. *Reeder R.I., Wenk H.R.* Microtextures in low temperature dolomites // *Geophys. Res. Lett.* 1979. Vol. 6, N 2. P. 77-80.
232. *Ribbe P.H.* The structure of a strained intermediate microcline // *Amer. Miner.* 1979. Vol. 64. P. 402-408.
233. *Ribbe P.H.* Exsolution textures and interference colors // *Feldspar mineralogy* / Ed. P.H. Ribbe. Blacksburg (Va.): South. Print. Co., 1975. P. R-73-R-96.
234. *Rietmeijer F.J.M.* Inter-diffusion coefficients parallel to the c-axis in iron-rich clinopyroxenes calculated from microstructures // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1983. Vol. 83. P. 169.
235. *Robin P.-Y.F.* Stress and strain in Cryptoperthite lamellae and the coherent solvus of alkali feldspars // *Amer. Miner.* 1974. Vol. 59. P. 1299-1318.
236. *Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H.* Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra // *Science*. 1971. Vol. 172. P. 567-570.
237. *Robinson P., Jabbe H.W., Ross M., Klein C.* Orientation of exsolution lamellae in clinopyroxenes and clin amphiboles: consideration of optimal phase boundaries // *Amer. Miner.* 1971. Vol. 56. P. 909-939.
238. *Robinson P., Ross H., Nord G.L., Smyth J.R., Jaffe H.W.* Exsolution lamellae in augite and pigeonite: fossil indicators of lattice parameters at high temperature and pressure // *Ibid.* 1977. Vol. 62, N 9/10. P. 857-874.
239. *Ross M., Huebner J.S., Dowty E.* Delineation of the one atmosphere augite-pigeonite miscibility gap for pyroxenes from lunar basalt 12121 // *Ibid.* 1973. Vol. 58. P. 619-635.
240. *Rumble D.* Thermodynamical analysis of phase equilibria in the system $\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1970. Vol. 69. P. 198.
241. *Sahama Th.C.* Perthite-like exsolution in the nepheline-kalsilite system // *Norsk geol. tidsskr.* 1962. Bd. 2/2. S. 168-175.
242. *Sanford R.F.* Three FORTRAN programs for finite-difference solutions to binary diffusion in one and two phases with composition- and time-dependent diffusion coefficients // *Comput. and Geosci.* 1982. N 3/4. P. 235.
243. *Sanford R.F., Huebner J.S.* Reexamination of diffusion processes in 77115 and 77215 // *Abstr. Lunar Planet. Sci. Conf. X, Houston, Texas.* 1979. P. 1052.
244. *Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., Sadanaga R.* On the estimation of atomic charge by the x-ray method of some oxides and silicates // *Acta crystallogr. A*. 1980. Vol. 36. P. 904.
245. *Sasaki S., Takeuchi Y., Fujino K., Akimoto S.* Electron-density distribution of three orthopyroxenes, $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ and $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ // *Ztschr. Kristallogr.* 1982. Bd. 158. S. 279.
246. *Sato M., Hickling N., Melane J.E.* Oxygen fugacity values for Apollo 12, 14 and 15 lunar samples and reduced

- state of lunar magmas // Proc. 4th Lunar Sci. Conf. N.Y., 1973. P. 106.
247. *Saxena S.K.* Exsolution and Fe-Mg order-disorder in pyroxenes // Adv. Phys. Geochem. 1983. Vol. 3. P. 61–80.
 248. *Saxena S.K., Chose S., Turnock A.C.* Cation distribution in low-calcium pyroxenes dependence on temperature and calcium content and the thermal history of lunar and terrestrial pigeonites // Earth and Planet. Sci. Lett. 1974. Vol. 21. P. 194–200.
 249. *Scott R.B., Bachinski S.W., Nesbitt R.W., Scott M.R.* Rate of Al-Si ordering in sanidines from an ignimbrite cooling unit // Amer. Miner. 1971. Vol. 56. P. 1208–1221.
 250. *Seck H.A.* Koexistierende alkali-feldspate und Plagioklase in System $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – KAlSi_3O_8 – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – H_2O bei Temperaturen von 650°C bis 900°C // Neues Jb. Miner. Abh. 1971. Bd. 115. S. 395–399.
 251. *Seck H.A.* The influence of pressure on the alkali feldspar solvus from peraluminous and peraluminous materials // Fortschr. Miner. 1972. Bd. 49. S. 31–49.
 252. *Seifert F., Virgo D.* Kinetics of Fe^{2+} –Mg order-disorder reaction in anthophyllites: quantitative cooling rates // Science. 1975. Vol. 188. P. 1107–1115.
 253. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta crystallogr. A. 1976. Vol. 32. P. 751–767.
 254. *Shinno J., Hayashi M., Kuroda Y.* Mossbauer studies of natural olivines // Miner. J. 1974. Vol. 7, N 4. P. 344–358.
 255. *Sipling P.J., Yund R.A.* Experimental determination of the coherent solvus for sanidine-high albite // Amer. Miner. 1976. Vol. 61. P. 857–906.
 256. *Smith J.V.* Explanation of strain and orientation effects in perthites // Ibid. 1961. Vol. 46, N 11/12. P. 1489–1493.
 257. *Smith J.V.* Feldspar mineralogy. Berlin etc.: Springer, 1974. 627 p.
 258. *Smith P.P.K.* Spinodal decomposition in a titanomagnetite // Amer. Miner. 1980. Vol. 65. P. 1038–1043.
 259. *Smith P., Parsons I.* The alkali-feldspar solvus at 1 kilobar water-vapour pressure // Miner. Mag. 1974. Vol. 39. P. 747–767.
 260. *Smyth J.R.* An orthopyroxene structure up to 850°C // Amer. Miner. 1973. Vol. 58. P. 636–648.
 261. *Smyth J.R.* The high-temperature crystal chemistry of clinohypersthene // Ibid. 1974. Vol. 59. P. 1069–1082.
 262. *Smyth J.R.* High-temperature crystal chemistry of fayalite // Ibid. 1975. Vol. 60, N 11/12. P. 1092–1097.
 263. *Smyth J.R.* Intracrystalline cation order in a lunar crystal troctolite // Proc. 6th Lunar Sci. Conf. N.Y., 1975. P. 821–832.
 264. *Smyth J.R., Hazen R.M.* The crystal structures of forsterite and horthonolite at several temperatures up to 900°C // Amer. Miner. 1973. Vol. 58. P. 588–593.
 265. *Stanek J., Hafner S.S., Sawicki J.A.* Local states of Fe^{2+} and Mg^{2+} in magnesium-rich olivines // Ibid. 1978. Vol. 71, N 1/2. P. 127–135.
 266. *Stewart D.B., Ribbe P.H.* Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si ordering // Amer. J. Sci. A. 1969. Vol. 267. P. 144–462.
 267. *Stewart D.B., Wright T.L.* Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars and the relationship of strained cell parameters to bulk composition // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1974. Vol. 97. P. 356–377.
 268. *Sueno S., Cameron M., Prewitt C.T.* Orthoferrosilite: high-temperature crystal chemistry // Amer. Miner. 1976. Vol. 61. P. 38–53.
 269. *Sung C.-H., Abu-Eid R.M., Burns R.G.* $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ratios in lunar pyroxenes: implications to depth of origin of mare basalt magma // Proc. 5th Lunar Sci. Conf. N.Y., 1974. P. 717.
 270. *Takeda H.* Structural studies of rim augite and core pigeonite from lunar rocks 12052 // Earth and Planet. Sci. Lett. 1972. Vol. 15. P. 65.
 271. *Takeda H., Miyamoto M., Reid A.M.* Crystal chemical control of element partitioning for coexisting chromite ulvöspinel and pigeonite-augite in lunar rocks // Proc. 5th Lunar Sci. Conf. N.Y., 1974. Vol. 1. P. 727–741.
 272. *Takeda H., Miyamoto M., Ishii T., Lotgren G.E.* Relative cooling rates of mare basalts at the "Apollo-12" and 15 sites as estimated from pyroxene exsolution data // Proc. 6th Lunar Sci. Conf. N.Y., 1975. P. 987–996.
 273. *Takeda H., Mori H., Ishii T., Miyamoto*

- to *M.* Thermal and impact histories of pyroxenes in lunar eucrite-like gabbros and eucrites // *Proc. 12th Lunar Planet. Sci. Conf. N.Y.*, 1981. P. 1297.
274. *Taylor L.A., McCallister R.H., Sardi O.* Cooling histories of lunar rocks based on opaque mineral geothermometers // *Proc. 4th Lunar Sci. Conf. N.Y.*, 1973. P. 819–828.
 275. *Taylor L.A., Onorato P.I.K., Uhlmann D.R.* Cooling rate estimations based on kinetic modelling of Fe–Mg diffusion in olivine // *Proc. 8th Lunar Sci. Conf. N.Y.*, 1977. P. 1581–1592.
 276. *The feldspars* / Ed. W.S. McKenzie, J. Zussman. Manchester: Manchester Univ. press, 1974.
 277. *Thompson J.B., Waldbaum D.R.* Mixing properties of sanidine crystalline solutions. III. Calculations based on two-phase data // *Amer. Miner.* 1969. Vol. 54. P. 811–838.
 278. *Tossell J.A.* Calculation of long distances and heat of formation for BeO, MgO, SiO₂, TiO₂, FeO and ZnO using the ionic model // *Ibid.* 1980. Vol. 65. P. 163–173.
 279. *Tullis I.* Elastic strain effects in coherent perthitic feldspars // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1975. Vol. 45. P. 83–91.
 280. *Tullis I., Yund R.A.* Calculation of coherent solvi for alkali feldspar, iron-free clinopyroxene, nepheline-kalsilite and hematite-ilmenite // *Amer. Miner.* 1979. Vol. 64, N 9/10. P. 1063–1074.
 281. *Turnock A.C., Lindsley D.H., Grover J.E.* Synthesis and unit cell parameters of Ca–Mg–Fe pyroxenes // *Ibid.* 1973. Vol. 58. P. 50–59.
 282. *Usselman T.M., Lofgren G.E., Donaldson C.H., Williams R.T.* Experimentally reproduced textures and mineral chemistry of high-titanium mare basalts // *Geochim. et cosmochim. acta. Suppl.* 1975. Vol. 6. P. 997.
 283. *Usselman T.M., Lofgren G.E.* The phase relations, textures and mineral chemistries of high-titanium mare basalts as a function of oxygen fugacity and cooling rate // *Proc. 7th Lunar Sci. Conf. N.Y.*, 1976. P. 1345–1363.
 284. *Vincent E.A., Wright J.B., Chevalier R., Mathien S.* Heating experiments on some natural titaniferous magnetites // *Miner. Mag.* 1957. Vol. 31. P. 624–655.
 285. *Virgo D., Hafner S.S.* Fe²⁺, Mg order-disorder in heated orthoperoxenes // *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.* 1969. Vol. 2. P. 67–83.
 286. *Virgo D., Hafner S.S.* Temperature-dependent Mg, Fe distribution in a lunar olivine // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1972. Vol. 14. P. 305–313.
 287. *Viswanathan K.* Kationenaustausch an Plagioklasen // *Habilitationsschrift der Technischen Universität. Hannover*, 1971. 319 S.
 288. *Walker D., Powell M.A., Hays J.F.* Dynamic crystallization of a eucritic basalt // *Proc. 9th Lunar Planet. Sci. Conf. N.Y.*, 1978. P. 1369.
 289. *Walsh D., Donnay G., Donnay J.D.H.* Jahn-Teller effect in ferro-magnesian minerals: peroxene and olivines // *Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr.* 1974. Vol. 97. 97. P. 170–183.
 290. *Walsh D., Donnay G., Donnay J.D.* Ordering of transition metal ions in olivine // *Canad. Miner.* 1976. Vol. 14. P. 149–150.
 291. *Wenk H.-R., Raymond K.H.* Four new structure refinements of olivine // *Ztschr. Kristallogr.* 1973. Bd. 137. S. 86–105.
 292. *Will G., Nover G.* Influence of oxygen pressure on the Mg/Fe distribution in olivines // *Phys. and Chem. Miner.* 1979. Vol. 4. P. 199–208.
 293. *Willaime C., Brown W.L.* Explication de l'orientation des interfaces dans les exsolutions des feldspars, par un calcul d'énergie élastique // *C.r. Acad. sci. D.* 1972. Vol. 275. P. 627–629.
 294. *Willaime C., Brown W.L., Gandais M.* An electron microscopic and x-ray study of complex exsolution textures in a cryptoperthitic alkali feldspar // *J. Mater. Sci.* 1973. Vol. 8. P. 461–466.
 295. *Willaime C., Brown W.L., Gandais M.* Physical aspects of exsolution in natural alkali feldspars // *Electron microscopy in mineralogy.* Berlin etc.: Springer, 1976. P. 248–257.
 296. *Willaime C., Gandais M.* Study of exsolution in alkali feldspars. Calculation of elastic stresses inducing periodic twins // *Phys. status solidi (a).* 1972. Vol. 9. P. 529–539.
 297. *Winter J.K., Okamura F.P., Ghose S.* A high-temperature structural study of high albite, monalbite and the analbite-monalbite transition // *Amer. Miner.* 1979. Vol. 64. P. 409–423.
 298. *Wood B.J.* Crystal field spectrum of

- Ni^{2+} in olivine // *Ibid.* 1974. Vol. 59. P. 244–248.
299. Wood B.J. Mixing properties of tschermakitic clinopyroxenes // *Ibid.* 1976. Vol. 61. P. 599.
 300. Wright T.L., Stewart D.B. X-ray and optical study of alkali feldspar. I. Determination of composition and structural state from refined unit-cell parameters and 2v // *Amer. Miner. and Petrol.* 1970. Vol. 25. P. 25–40.
 301. Yajima T., Hafner S.S. Cation distribution and equilibrium temperature of pigeonite from basalt 15065 // *Proc. 5th Lunar Sci. Conf. N.Y.*, 1974. Vol. 1. P. 769–784.
 302. Yamaji M., Matsumoto T. X-ray single crystal study of olivines in Yamato-74354 and -74371 // *Mem. Nat. Inst. Polar Res.* 1980. Spec. N 17. P. 104–118.
 303. Yund R.A. Coherent exsolution in the alkali feldspars // *Geochemical transport and kinetics* / Ed. A.W. Hofman et al. Wash.: Carnegie Inst. Wash. 1974. P. 173–183.
 304. Yung R.A. Microstructures kinetics and mechanisms of alkali feldspar exsolution // *Feldspar mineralogy: Miner. Soc. Amer. short course notes* / Ed. P.H. Ribbe. Blacksburg (Va.): South. Print. Co., 1975. P. 429–457.
 305. Yund R.A. Subsolidus phase relations in the alkali feldspars with emphasis on coherent phases // *Ibid.* P. 401–528.
 306. Yund R.A., Chapple W.M. Thermal histories of two-lava flows estimated from cryptoperthite lamellae spacings // *Amer. Miner.* 1980. Vol. 65. P. 438.
 307. Yund R.A., Davidson P. Kinetics of lamellae coarsening in cryptoperthites // *Ibid.* 1978. Vol. 63. P. 470.
 308. Yund R.A., McCallister R.H. Kinetics and mechanisms of exsolution // *Chem. Geol.* 1969. Vol. 6. P. 5–30.
 309. Yund R.A., McLaren A.C., Hobbs B.E. Coarsening kinetics of the exsolution microstructure in alkali feldspar // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1974. Vol. 48. P. 45–55.
 310. Yund R.A., Tullis J. Strained cells parameters for coherent lamellae in alkali feldspars and iron-free pyroxenes // *Neues Jb. Mineral. Monatsh.* 1983. Bd. 1. S. 22–34.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активированное состояние 23–24
- Альбит высокий 112, 114–117
 - низкий 112, 114
 - промежуточный 112
- Анальбит 112
- Анизотропия 17, 19, 56, 167
- Аномальность К–Na полевых шпат-
тов 135, 137
- Анортоклаз 128, 134
- Антиупорядочение 50
- Антифазные домены 80, 82
- Антофиллит 15
- Аррениуса* уравнение 24, 65
- Ахондриты 97
- Бинодаль 12, 111
- Боггилда* распад 132, 134
- Буфферированные условия 54, 58
- Вакансии 53, 55–56
- Вегарда* правило 41, 166–167
- Генерация распада 84, 86, 99, 172
- Геоспидометрия 31
- Геотермометрия 30
- Гомогенизация 150, 177–180
- Градиент концентрации 12
- Грюнерит 15
- Гуттенлохера* распад 132, 134
- Двойники альбитовые 127–129, 131–
132
 - периклиновые 127–129
- Двойникование 122–123, 129, 156
- Двойникования масштаб (период)
129, 131
 - энергия 129
- Депрессия когерентного сольвуса 116,
173
 - когерентной спинодали 74, 157–
158, 167–168
- Дефекты нестехиометричные 53, 63
 - тепловые 55
 - типа Френкеля 55
 - Шотки 55
- Деформация концентрационная 135,
137, 139, 141
 - неоднородная 149
 - объемная 138, 148
 - однородная 137, 139
 - сдвиговая 139, 143
 - упругая 15, 81, 137–146
- Диагональная ассоциация 127
- Диаграмма состояния фазовая 115
 - – – кинетическая 24–25, 27–28
- Дисторсия полиэдра линейная 9
 - – угловая 9, 11, 33–34, 41–45
- Диффузии скорость 26, 56
 - уравнение 76
- Диффузионный (кинетический) фак-
тор превращения 24
- Диффузия восходящая 12
 - нисходящая 12
 - объемная 26
- Добреелит 15, 18
- Доломит 15
- Доэруптивная стадия кристаллизации
97
- Жердит 15
- ”Замороженный” профиль диффузии
26, 76, 86
- Зародышеобразование (нуклеация) 12,
25
 - гетерогенное 12
 - гомогенное 12, 173
- Зародыши критические 12–13
- Зарождения (нуклеации) и роста
кинетика 26–28
 - – – механизмы 12
 - – – скорость 26–27
- Заселенность позиций 42, 45, 52, 60,
63, 79, 147
- Изомерный сдвиг 34, 39, 49
- Изоморфизм 5, 21
- Изоморфный атом (элемент) 8, 11
- Изоорда 113
- Изоструктурная поверхность перехо-
да 126
- Изоструктурность 15
- Ильменит 15, 18, 166, 171–172
- Импактное воздействие 86

Инверсионный структурный переход 7, 80
 — — — высокий альбит — низкий альбит 7
 — — — высокий пижонит — низкий пижонит 7, 9–10, 73, 80, 82
 — — — диффузионный 7, 122
 — — — клинопироксен — ортопироксен 73, 80
 — — — мональбит — высокий альбит 7, 9–10, 122–126, 156
 — — — санидин — микроклин 7
 — — — сдвиговый 7, 9, 80, 122
 Инверсия термоостаточной намагниченности 173–181
 Инкубационный период превращения 25, 27, 125
 Интерстиция 26, 55
 Ионный радиус 35, 46–47, 51

Кальсилит 15
 Кальцит 15
 Касситерит 15, 21
 Когерентная граница 14, 21, 135
 Когерентность 16, 22, 82, 135
 Когерентные сростания 19, 127
 Когерентный распад 17, 21
 Коллапс 9, 122
 Компонента концентрационной деформации 138
 — упругой — 138
 Коннода 74
 Константа равновесия 64, 78
 — скорости разупорядочения 64–66
 — упорядочения 64–66
 — роста 26
 — — укрупнения 27, 74–75, 151
 — упругая 141–142, 145
 Координационная сфера 32, 44
 Координационное число 7
 Координационный полиэдр 9
 Коэффициент взаимодиффузии 26, 183
 — диффузии 56, 58, 76, 103, 183
 — жесткости 169
 — межпозиционного распределения катионов 59, 64, 79
 Криптопертиты 17, 117, 127
 Критическая температура сольвуса 153, 157–158
 Критический радиус зародыша 12–13
 Кюри точка (температура) 166, 173–181

Ламели (пластинчатые выделения) 22, 81, 85, 103, 127–134, 168, 171
 Лунные породы 89–97
 Лунный реголит 89–96

Маделунга константа 36
 — энергия 36–39, 55
 Матрица 16, 21, 26, 127, 132–134, 177, 103
 Межламелярное расстояние 76–77, 103–104
 Межфазовая граница 14, 80–84
 — — оптимальная 84
 Метастабильность 80, 87, 113, 127
 Метеориты 52, 63, 97
 Микроклин низкий 112, 114
 — промежуточный 112
 Модулированная структура 12, 81, 173
 Модуль объемной упругости (Юнга) 15–16, 157, 167
 — податливости 142
 — упругий 23, 169
 Модуляция межплоскостного расстояния 12
 — состава 12, 82
 Мональбит 7, 10, 112

Намагниченность насыщения 174–175, 177
 — остаточная 175–176
 — парциальная 175–176, 178–179
 — термоостаточная 173
 Напряжения упругие 11, 15, 22, 135, 141, 155, 169
 Нестехиометрия 53
 Нефелин 15

Окисление–восстановление гомогенное 54, 56, 60
 Окислительно-восстановительный потенциал 106
 Ортоклаз 112

Палеомагнетизм 181
Папайка номограмма 81
 Парциальное давление кислорода 62, 107
 Периодические цепи связей 16
 Перистериты 132, 134
 Пертиты 17
 Пижонит высокий 9–10, 73, 80, 82
 — низкий 9–10, 73, 80, 82
 Пироксеновая трапеция 74
 Плотность совпадающих узлов решеток 19–21
 Подрешетка 8, 36, 44
 Позиции структурно-неэквивалентные 8, 31–35, 111
 Полиморфные превращения 7
 Порядок — беспорядок 30, 113
 Постэруптивная стадия кристаллизации 97
 Потенциал химический 22–23
 — электростатистический 33–35

- Правило рычага 22
 Пуассона коэффициент 16, 157, 167
- Равновесие когерентное 21–23
 – механическое 22–23
 – химическое 22
 Разупорядочение 35
 Распределение катионов внутри-кристаллическое (межпозиционное) 50, 52
 – – межфазовое 78
 – – статистическое 50
 – – упорядоченное 50
 Релаксация напряжений 129, 131, 135–136, 149
 Робинсона критерий дисторсии 33–34
 Роговая обманка 15
 Рост зародыша 25–27
 Рутил 15, 21
- Самообращение термоостаточной намагниченности 173–181
 Санидин высокий 111, 114–117
 – низкий 111
 "Сетчатая" структура 131
 Сжимаемость 16, 21, 145
 Сила деформации 22
 Скорости остывания гранитоидов 165
 – – лунных пород 72, 87–88, 92, 97
 – – пегматитов 174, 184
 – – plutonических пород 109
 – – эвкритов 103, 107
 – – эффузивов 159–160, 163–165, 174, 184
 Смещение когерентного равновесия 23
 Сольвус изоморфный 113
 – когерентный 11–12, 23, 75, 115–117
 – равновесный 11–12, 74, 111, 166–168
 – химический 11–12, 111
 Соответствие кристаллиграфическое 17–21, 134
 Состояние структурное 110, 112–113, 127–128
 – суперпарамагнитное 180
 Сосуществующие фазы 11, 22, 146–149
 Спинодаль когерентная 11–12, 167
 – химическая 11–12
 Спинодальный распад 12, 19, 27–28, 74, 171
 Стабилизация кристаллическим полем 36–39, 44, 51
 Степень достижения равновесия 65, 68
 – отклонения от стехиометрии 54
 – превращения 153
 – упорядочения 50, 67–68, 77, 156
 – фазового расслоения по составу 86, 183
 Стехиометрия 54–56, 114, 166
- Структуры распада 14, 18, 82, 90, 100–101, 130, 169
- Таллис номограмма 140
 "Твидовая" структура 81–82
 Температура закалки 29–30, 78–79, 97, 173
 – перехода 123–129, 157–158
 – пороговая 28, 64, 78, 173
 – превращения 29
 – равновесия 29, 96
 Термическое расширение 10, 17, 82–83, 120–121
 Термодинамический фактор превращения 24
 Троилит 15, 18
 T–T–T кривые 24–25, 27–28, 70, 86, 88, 152, 154
- Укрупнение 25–26, 29, 151–153
 Ульвошпинель 166
 Упорядочение вакансий 56
 – катионов 8, 35, 64, 77
- Ферромагнетики 166
 Фика закон диффузии 75
 Флуктуация 12, 81
 Фугитивность кислорода 57–58, 60, 166, 172
- Химическая связь 48–49, 51
 – – ионная 36
 – – ковалентная 35, 49
 Химический сдвиг 34
- Частотный фактор 24, 152
- Шпинель 15, 18–21
- Эвкрит 97
 Электроотрицательность 35–36
 Электростатическое отталкивание 36
 – притяжение 36, 38–39
 Энергия активации 23, 65, 151
 – зародышеобразования 13
 – образования вакансий 55
 – объемная 11
 – поверхностная 11, 16–17
 – подрешетки 36
 – предпочтения 36, 46–47
 – свободная 7, 11, 116
 – смещения 7
 – стабилизации кристаллическим полем 36–37, 38
 – упорядочения 7, 35, 46–49
 – упругая 11, 15–16, 21–23, 81
 Энтальпия активации 23–25
 Энтропия активации 78, 152
 Эффективный заряд иона 33, 36, 40
- Юнда–маллис номограмма 143
 Яна–Теллера эффект 37

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора	3
Введение	5
Глава 1. Субсолидусные фазовые превращения твердых растворов	7
Типы твердофазовых превращений	7
Инверсионный переход	7
Упорядочение твердого раствора	8
Распад твердого раствора	8
Кристаллохимия твердофазовых превращений	8
Механизмы распада твердых растворов	11
Факторы, определяющие морфологию структур распада	14
Упругая энергия и когерентные равновесия	21
Кинетика превращений в изотермических процессах и $T-T-T$ -диаграммы	23
Твердые растворы как петрогенетические индикаторы	28
Глава 2. Катионное упорядочение в оливинах и ортопироксенах	30
Кристаллохимия катионного упорядочения	30
Свойства октаэдрических позиций и занимающих их катионов в структурных типах оливина и ортопироксена	31
Энергетический аспект упорядочения	35
Кристаллохимические свойства твердых растворов со структурой оливина и ортопироксена	40
Заселенность позиций	45
Свободная энергия упорядочения оливиновых и пироксеновых твердых растворов	46
Упорядочение Fe и Mg в природных оливинах	50
Особенности поведения Fe и Mg	50
Нестехиометрия	53
Петрологические следствия	61
Упорядочение Fe и Mg в природных ортопироксенах	64
Равновесия и кинетика	64
Петрологические следствия	70
Глава 3. Кальциевые клинопироксены	73
Субсолидусные превращения в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{FeSiO}_3 - \text{MgSiO}_3$	73
Распад твердого раствора	73
Упорядочение Fe и Mg	77
Инверсионные переходы	80
Ориентировка структур распада твердого раствора	80
Последовательность превращений при остывании	85
Клинопироксеновая геоспидометрия в приложении к объектам Луны и метеоритов	86

Гетерогенность источников вещества реголита "Луны-20" и "Луны-24"	89
Оценка температур излияния лунных базальтов	96
Фазовая и кристаллохимическая характеристика пироксенов из эвкритовой брекчии Ветлуга в связи с условиями образования обычных эвкритов	97
Глава 4. Твердые растворы щелочных полевых шпатов	110
Кристаллическая структура, Al-Si-упорядочение и номенклатура щелочных полевых шпатов	110
Субсолидусные равновесия	112
Серия низкий альбит—низкий микроклин	114
Серия высокий альбит—санидин	114
Влияние валового состава на когерентные равновесия	117
Влияние состава, температуры и Al-Si-упорядоченности на размеры элементарной ячейки	119
Механизмы инверсии	122
Факторы, влияющие на температуру моноклинной—триклинной инверсии	123
Когерентные структуры распада (криптопертиты)	127
Морфологическая характеристика	127
Когерентность и деформация решетки	135
Особенности определения состава и "аномальность" криптопертитов	137
Определение Al-Si-упорядоченности	149
Кинетика превращений	150
Кинетика укрупнения микроструктуры	151
Кинетика порядка—беспорядка	153
Последовательность фазовых и структурных превращений K-Na полевых шпатов в условиях непрерывного остывания	154
K-Na полевые шпаты и скорости субсолидусного остывания	159
Глава 5. Распад твердого раствора в титаномagnetитах	166
Характеристика системы Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4	166
Минералогические примеры спинодального распада в титаномagnetитах	170
Рифтовая зона Африки	170
Андезит-дацитовая лава Японии	172
Перидотит Таберг (Швеция)	172
Кольский полуостров	173
Инверсия термоостаточной намагниченности титаномagnetитов	173
Титаномagnetиты и скорости субсолидусного остывания	181
Условные обозначения	186
Литература	190
Предметный указатель	203

Наталья Рафаиловна Хисина
СУБСОЛИДУСНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

*Утверждено к печати
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институтом геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Академии наук СССР*

Редактор *Т.Г. Осадчая*
Художник *С.А. Резников*
Художественный редактор *М.Л. Храмцов*
Технический редактор *М.К. Серегина*
Корректор *В.П. Крылова*

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35210

Подписано к печати 17.08.87. Т—18601
Формат 60 X 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная
Усл.печ.л. 13,0. Усл.кр.-отт. 13,0. Уч.-изд.л. 15,5
Тираж 700 экз. Гип. зак. 1954. Цена 3р. 40к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука" 117864 ГСП-7
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

32 401

4900