

Б. В. Бродин

РОЛЬ ДИФФУЗИИ ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ МИНЕРАЛОВ
И РАСПАДЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

ЗНАЧЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МИНЕРАЛАХ

Собственно метасоматическое замещение минералов, в отличие от разъедания или вытеснения их, включает образование нового минерала без растворения (предыдущего или одновременного) старого минерала, посредством выноса и привноса компонентов преимущественно диффузионным путем. Образование новых минералов на месте растворенных в процессе метасоматоза старых определяется законами отложения в открытых полостях. При этом возникает группа коррозионных структур, объединяющая структуры разъедания, вытеснения и им подобные (Талдыкин и др., 1954). Собственно метасоматическое образование минералов обуславливается особенностями развития диффузионных процессов. Возникающие при этом структуры минеральных агрегатов можно по аналогии назвать диффузионными структурами.

Подобное разделение различных метасоматических явлений на две группы¹ вытекает и обосновывается особенностями физико-химических процессов, проявляющихся при метасоматозе. Классифицируя эти процессы, Холсер (Holser, 1947) приходит к выводу о том, что механизм транспортировки вещества и реакции при его отложении в значительной мере определяются характером полостей, используемых при метасоматозе. В суперкапиллярах и капиллярах происходит направленный поток растворов и взвесей с последующим химическим осаждением, адсорбцией или отстаиванием материала при незначительной роли процессов диффузии. Уже при использовании межзерновых пространств процессы метасоматоза качественно отличаются от предыдущих значительной ролью диффузии ионов или молекул. Определяющее значение диффузия приобретает при движении вещества сквозь кристаллическую решетку минералов — процесс, доминирующий при собственно метасоматическом замещении одного минерала другим.

Диффузионную природу имеют также явления миграции минерального вещества, образовавшегося в результате распада твердого раствора. Характерно, что при далеко зашедшем процессе обособления выделившегося из твердого раствора минерала образуются структуры, по существу аналогичные структурам, возникающим при диффузионном

¹ Подразделение видов замещения на три группы — разъедание, замещение с образованием новых химических соединений или твердых растворов (реакционное замещение) и диффузионное замещение (Бетехтин, Генкин и др., 1958; Иванов, 1960) — кажется неудачным. Как в первом, так и в третьем случае образуются новые химические соединения в результате реакций между растворами и ранее образовавшимися минералами, часто с участием химических элементов замещаемого минерала.

метасоматическом замещении минералов. В пределе могут быть полностью уничтожены первичные признаки, свидетельствующие о распаде твердого раствора. Механизм и причины диффузионного замещения минералов и обособления их при распаде твердых растворов должны быть одинаковы; однако в первом случае вещество (ионы или атомы) проникают извне в кристаллическую решетку минерала, а во втором — удаляется из нею периферии зерен.

Таким образом, не затрагивая вопросов переноса масс вещества при метаморфизме, разработанных Д. С. Коржинским (1950), отметим, что диффузионные процессы в значительной мере обуславливают собственно метасоматическое замещение минералов, обособление вещества при распаде твердых растворов и, вероятно, ряд иных явлений. Диффузионные процессы в рудах проявляются не только при последующем их преобразовании в связи со значительным изменением условий (метаморфизм), но также широко развиты при формировании руд из гидротермальных растворов. Они протекают наряду с обычными процессами метасоматического растворения и вытеснения минералов. Диффузия идет в растворах, между растворами и твердой фазой, а также в твердых минералах; эти процессы совершаются одновременно и, очевидно, тесно связаны друг с другом общими причинами.

Явления диффузии в твердых телах давно изучаются в технике, в частности, — применительно к объяснению различных явлений, свойств сплавов и твердых растворов (Лебедев, 1949). Как геологический процесс, диффузия через кристаллическую решетку рассматривалась еще в 1937 г. Перрином и Раубалтом (Holser, 1947). Бэтман указывает, что выщелоченные при метасоматическом замещении поны должны проникать сквозь плотный слой замещающего минерала. С этих позиций замещение пирита халькопиритом экспериментально изучено Дугласом, Гудманом и Миллиганом ((Douglas, Goodman, Milligan, 1946), предложившими для объяснения механизма замещения гипотезу «атомного выбивания» под воздействием разности электрохимических потенциалов. Диффузия меди в халькопирите и борните экспериментально воспроизведена Сугаки (Sugaki, 1951, 1956). Образование станнина в результате диффузии Sn в твердой фазе халькопирита (через пленку новообразованного станнина) экспериментально изучено Леви (Levy, 1956).

Способность ионов перемещаться в твердой кристаллической среде (при аналогичных связях в кристаллической решетке) зависит от их валентности, ионного радиуса и поляризующей способности (Amoros, 1957).

Движение атомов или ионов может осуществляться в кристаллических телах с дефектами, которыми и являются реальные кристаллы, под воздействием градиентов концентрации или напряжения (Риз, 1956). Для ряда кристаллических веществ с высокой ионной проводимостью, свидетельствующей об интенсивной диффузии в твердом состоянии, доказано, что анионная решетка совершенно упорядочена, тогда как катионная решетка характеризуется значительными дефектами (Бэррер, 1948). Диффузия в некубических кристаллах анизотропна. Она увеличивается с повышением температуры, особо характерна для резко охлажденных, неупорядоченных кристаллов и совершается интенсивно вдоль внутренних поверхностей в блоковых, расщепленных кристаллах, а также вдоль дислокаций и других нарушений в них (Бэррер, 1948; Варма, 1958). Эти общие положения, детально изученные физической химией, необходимо иметь в виду, интерпретируя структуры минеральных агрегатов, образовавшихся при диффузионных метасоматических процессах.

В отечественной геологической литературе И. И. Наконник еще в 1949 г. подчеркнул, что при метасоматозе процессы совершаются не только

через капилляры, но и сквозь кристаллическую решетку, легко проникаемую для многих ионов. Н. В. Белов (1953) показал диффузионную природу процесса замещения пирротина пиритом, а также мартитизации магнетита (замещение его гематитом). В последующие годы появился ряд работ, в той или иной мере касающихся роли диффузионных явлений при метасоматическом замещении минералов (Ольшанский, 1953; Бетехтин, Генкин и др., 1953; Рафальский, Дымков, 1957; Иванов, 1959; Бродин, 1960; Ревердатто, 1960). Однако специальных минералогических исследований в этой области проводилось мало. Вместе с тем с этих позиций, несомненно, удастся правильно расшифровать генезис многих структур минеральных агрегатов.

РОЛЬ ОБЪЕМА АНИОННОГО КАРКАСА ПРИ ДИФФУЗИОННЫХ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В МИНЕРАЛАХ

Проанализируем один из вопросов, характеризующих собственно метасоматические процессы в минералах, а именно: роль изменения объема анионного каркаса при диффузионном замещении минералов и распаде твердых растворов.

В. Линдгрэн (Lindgren, 1912, 1918), отмечая важную роль диффузии при метасоматических явлениях, полагал, что замещение вновь образующимися минералами ранее выделившихся минеральных агрегатов происходит не атом за атом, а объем за объем. Этот вывод логично вытекал из данного им определения замещения как процесса, состоящего в растворении минералов и последующем отложении в освободившемся объеме новых минералов. Таким образом, выдвинутое В. Линдгреном положение справедливо для явлений вытеснения, разъедания минералов. Уже Холсер (Holser, 1947), интерпретируя это положение, указывает, что необходимо принимать во внимание возможность стехиометрических реакций при замещении; при этом соотношение объема не может являться критерием отсутствия стехиометрической реакции, им является соотношение масс реагентов и продуктов. Иными словами, при реакциях, сопровождающих замещение одного минерала другим, определяющим фактором являются массы реагентов и продуктов, а не их объемные соотношения. При стехиометрических реакциях в процессе метасоматоза может произойти увеличение или уменьшение объема вещества. Ниже, на примере ряда структур, мы попытаемся показать, что диффузионные метасоматические процессы в минералах также идут с изменением объема вещества.

Диффузионные процессы в ионных кристаллах в значительной мере определяются состоянием их катионной решетки, обуславливаются перемещением катионов; при этом сохраняется их анионный каркас (Бэррер, 1948, Ross, 1954). Р. Эванс (1948) указывает, что анионная решетка является доминирующей частью структуры, а катионы служат для достижения электронейтральности решетки. Может существовать любая комбинация катионов, если только их радиусы отвечают необходимой координации, а их число достаточно для достижения электронейтральности решетки. Н. В. Белов (1947) отмечает, что минералогические «события» сводятся к распределению катионов по пустотам плотнейшей упаковки наиболее объемистых компонентов минералов (обычно анионов).

Как известно, расстояние между анионами в кристаллической решетке при плотнейшей их упаковке (например, между ионами серы в ряде сульфидов) зависит от размеров располагающихся между ними катионов (даже при одной и той же координации). Катионы располагаются в пустотах анионного каркаса не свободно, а как бы распирая анионы.

При замене в процессе диффузионного замещения катионов одного размера на катионы иного размера расстояние между анионами изменится, анионный каркас будет в той или иной мере деформироваться. В частности, по Лавесу и Спенсеру (Ревердатто, 1960), в алюмосиликатном каркасе полевых шпатов наблюдаются участки сжатия в местах скопления мелких катионов натрия, тогда как в местах скопления крупных катионов калия фиксируются участки некоторого расширения каркаса.

Помимо отмеченного простейшего случая изменения плотности анионного каркаса, возможны иные типы изменения его удельного объема; например — в результате изменения координации катионов при диффузионном замещении одних на другие, с иными размерами и поляризуемыми способностями; в результате некоторой перестройки самого анионного каркаса (объединение анионов в пары, замена части анионов на другие) и т. п. Изменение плотности анионного каркаса обуславливает изменение объема минералов при диффузионном замещении или других аналогичных процессах.

Плотность анионной упаковки в минералах может быть охарактеризована объемом элементарной ячейки его кристаллической решетки, приходящимся на один анион¹, или удельным объемом анионной упаковки — v_0 (Å³). Обратную величину принято называть коэффициентом плотности упаковки $k = \frac{1}{v_0}$ (Соболев, 1949). Для сравнения плотности упаковки различных минералов при диффузионных процессах целесообразно ввести понятие коэффициента изменения плотности анионной упаковки — K . Эту величину можно рассматривать как отношение коэффициента плотности упаковки замещаемого минерала к коэффициенту плотности упаковки замещающего минерала.

$$K = \frac{k'}{k''} = \frac{\frac{1}{v_0'}}{\frac{1}{v_0''}} = \frac{v_0''}{v_0'}$$

Таким образом, коэффициент изменения плотности анионной упаковки может быть определен как отношение удельного объема анионной упаковки замещающего (или выделяющегося из твердого раствора) минерала к той же величине замещаемого минерала (или минерала-хозяина в случае твердого раствора). Этой величиной весьма удобно пользоваться при анализе различных структур, имеющих признаки образования диффузионным метасоматическим путем.

При диффузионных метасоматических процессах возможны три случая: удельный объем анионной упаковки может несколько увеличиваться, сохраняться без изменения или уменьшаться. Соответственно этому коэффициент изменения плотности анионной упаковки будет больше единицы, близок к единице или меньше единицы.

Диффузионные процессы с увеличением объема анионного каркаса

Ранее выдвинуто предположение о том, что мирмекитовые срастания минералов, в частности галенита с халькозином и аргентитом, образуют

¹ Для расчета изменения плотности анионной упаковки минералов при диффузионных процессах можно исходить также из удельных весов, путем определения молекулярного объема одного аниона (Соболев, 1949). Однако этот метод анализа затруднителен, так как табличные удельные веса минералов определены с разпой, часто небольшой точностью, иногда со значительными колебаниями.

ся в процессе диффузионного замещения, сопровождаемого локальным увеличением объема анионного каркаса минералов (Бродин, 1960)¹.

Мирмекитовая структура характеризуется извилистыми, червеобразными (в разрезе) вростками одних минералов в других. Эти структуры называют также псевдоэвтектическими (Edwards, 1954) ввиду сходства с эвтектическими структурами кристаллизации расплавов. Иногда такие структуры относят к числу графических. Однако по морфологии включений они отличаются от собственно графических структур, характеризующихся прямолинейными, кристаллографическими очертаниями вросток и могут быть выделены в самостоятельную группу структур. Мирмекитовые сростания различных рудных минералов детально изучены минералогически; эти исследования обобщены в специальной монографии Рамдором (Ramdohr, 1945).

Изучение фактического материала и литературных данных показывает, что отмечавшиеся ранее для пары галенит—халькозин особенности строения мирмекитовых сростаний (Бродин, 1960) характерны для подобных структур других минералов. При этом мирмекитовые структуры замещения не отличаются по морфологии и особенностям распределения включений от мирмекитовых структур распада твердых растворов. Особо подчеркнем, что для тех и других характерно постоянство соотношений количества включений и минерала-хозяина, различных для каждой пары минералов.

Изучение последовательного развития мирмекитовых вростков замещения показывает, что вначале появляются субмикроскопические точечные включения. Уже в эту начальную стадию процесса отмечается, что в различных зернах минерала-хозяина крупных вросток на единицу площади возникает меньше, чем мелких. Затем развиваются характерные мирмекитовые вростки одного минерала в другом (рис. 1, а, б). В конечную стадию процесс замещения идет сплошным фронтом, с образованием обычных заливообразных контактов между минералами.

Проанализируем с позиций кристаллохимии сущность образования мирмекитовых структур в системе $\text{Cu}_2\text{S}—\text{Ag}_2\text{S}—\text{PbS}$, для минералов которой экспериментальным путем доказана высокая способность катионов к диффузии (Ольшанский, 1953; Рафальский, Дымков, 1957). Кристаллическая структура галенита и дигенита имеет много общего. Анионы серы образуют плотнейшую кубическую упаковку. При этом в дигените (структура антифлюоритовая; Бокий, 1954) ионы меди занимают все тетраэдрические пустоты²; в галените ионы свинца располагаются в октаэдрических пустотах анионного каркаса. Более крупные катионы Pb^{2+} ($R_i = 1,26 \text{ \AA}$) несмотря на то, что они располагаются в относительно больших пустотах, «распирают» ионы серы больше, чем меньшие по размерам катионы Cu^{1+} ($R_i = 0,98 \text{ \AA}$), имеющие большую поляризующую способность. В результате анионная решетка галенита обладает меньшей плотностью. Ранее предполагалось, что мирмекитовая структура образуется при диффузионном замещении дигенита галенитом в результате локального увеличения удельного объема анионного каркаса и возникающих

¹ Макдоугаллом и другими в 1961 г. (Macdougall, Meikle, Guy-Bray a. oth., 1961) экспериментально воспроизведены некоторые диффузионные структуры минеральных сростаний, в частности мирмекиты галенита в халькозине. Установлено, что соотношение компонентов в последней, достигнув максимума, не зависит от температуры. Количество возникшего материала связано в температурой и временем нагрева образца.

² Справедливо для идеального состава минерала, соответствующего формуле Cu_2S . В действительности структура кубического халькозина Cu_{2-x}S (Белов, Бутузов, 1946) и аргенита (Бокий, 1954) более сложные, чем описано.

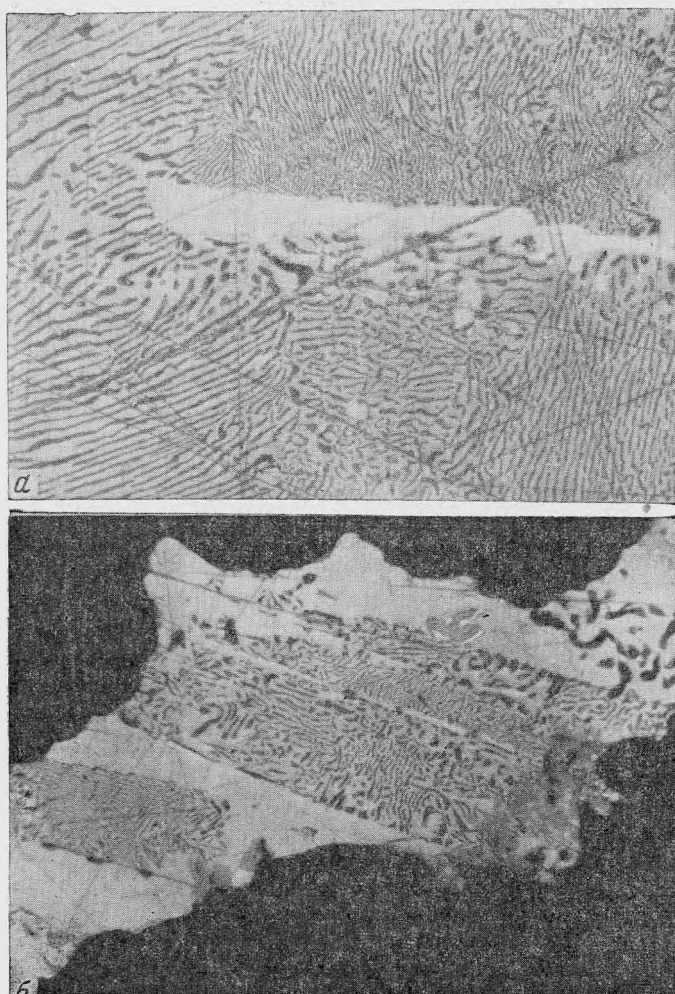


Рис. 1. Морфология и особенности распределения мirmekитовых включений галенита (черное) в халькозине (белое). Протравлено HCl

а — увел. 215; б — увел. 270]

напряжений. После преодоления предела упругой и пластичной деформации анионного каркаса замещение идет сплошным фронтом, с полной перестройкой кристаллической решетки. Расчет подтверждает правильность указанного предположения о генезисе мirmekитовых вростков. Коэффициент изменения плотности анионной упаковки для отмеченной пары минералов оказывается значительно больше единицы:

$$K = \frac{v_{\text{галенита}}}{v_{\text{дигенита}}} = \frac{52,12}{42,96} = 1,21,$$

где $v_{\text{галенита}} = \frac{a_0^3}{z} = \frac{5,93^3}{4} = 52,12 \text{ \AA}^3$, $v_{\text{дигенита}} = \frac{5,56^3}{4} = 42,96 \text{ \AA}^3$;
 z — число формульных единиц («молекул») в ячейке минерала.

Удельный объем анионной упаковки аргентита оказывается большим, чем у галенита, несмотря на то, что ионный радиус Ag^{1+} ($R_i = 1,13 \text{ \AA}$) значительно меньше, чем ионный радиус Pb^{2+} ($v_{\text{аргентита}} = \frac{4,88^3}{2} = 58,10 \text{ \AA}^3$),

т. е. анионная решетка аргентита более «рыхлая», чем решетка галенита. Это объясняется тем, что в аргентите (структурный тип Cu_2O ; Бокий, 1954) катионы серебра находятся в двойной координации, выгодной энергетически в результате большой поляризующей способности этого катиона. Более крупные, но менее поляризующие катионы свинца в галените, как отмечалось выше, располагаются в относительно крупных, октаэдрических пустотах, в шестерной координации. Соотношение размеров этих катионов и их поляризующих способностей приводит к тому, что меньший по размерам катион, обладающий 18-электронной внешней оболочкой, обуславливает меньшую плотность анионного каркаса.

Мирмекитовые сростания галенита с аргентитом образуются при диффузионном замещении галенита менее «плотным» аргентитом, а не наоборот, как в предыдущей паре минералов¹. При этом коэффициент изменения плотности анионной упаковки будет равен:

$$K = \frac{v_{\text{аргентита}}}{v_{\text{галенита}}} = \frac{58,10}{52,12} = 1,12.$$

В системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S}$ аналогичные мирмекитовые структуры обычно возникают в результате распада твердых растворов² (что не исключает также возможности образования их в процессе метасоматического замещения). Детально описаны мирмекитовые сростания дигенита и штрмейерита, штрмейерита и аргентита (Guild, 1928, 1932). Установить изменения плотности анионной упаковки для этих пар минералов не удается, ввиду того, что кубическая модификация штрмейерита, которая образует эти структуры, устойчива, по данным Шварца и Рамдора (Дэна и др., 1953), лишь до 93°C , по Бетехтину (1950) — до 78°C , превращаясь при понижении температуры в ромбическую модификацию. Параметры кристаллической решетки кубического штрмейерита неизвестны. В связи с этим не удается также рассчитать величину коэффициента K для описанной Гилдом (Guild, 1932) мирмекитовой структуры галенит — штрмейерит.

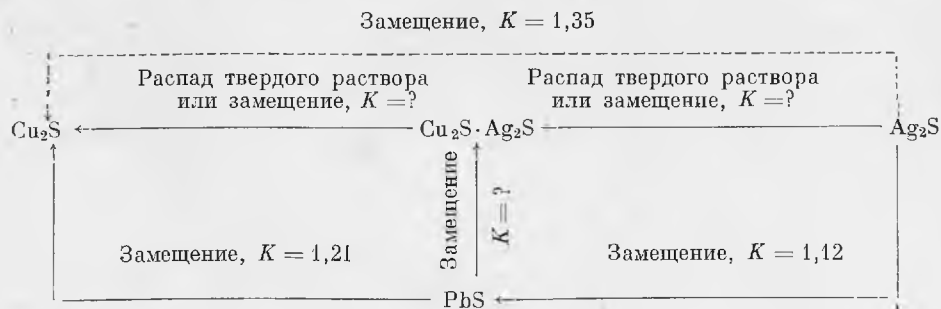
В этой же системе в принципе возможна мирмекитовая структура аргентита и дигенита, возникающая при диффузионном замещении минералов (до сих пор как будто не наблюдалась). Расчет показывает, что коэффициент изменения плотности анионной упаковки при замещении аргентитом дигенита составляет $K = 1,35$. Вероятно, образование мирмекитовых сростаний аргентита с промежуточными соединениями должно характеризоваться в совокупности этим коэффициентом.

Ниже приводится схема диффузионных процессов в системе дигенит — аргентит — галенит (см. стр. 86).

Аналогичный анализ, с расчетом величины K , представляется возможным также провести для ряда других мирмекитовых сростаний, приведенных в монографии Рамдора (Ramdohr, 1945). Из списка этих структур

¹ Отметим, что при изучении мирмекитовых структур часто бывает трудно установить, кто минерал-хозяин, кто — включение. Поэтому П. Рамдор (Ramdohr, 1945) обычно говорит не о включениях, а о мирмекитовых сростаниях пары минералов.

² В системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S}$ существуют широкие области твердых растворов с образованием промежуточных соединений определенного состава: $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ — штрмейерит, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$ — ялпаит (Schwartz, 1935).



Величины коэффициента изменения плотности анионной упаковки при диффузионных процессах для некоторых пар минералов

Замещающий минерал или минерал, обособляющийся при распаде твердого раствора	Замещаемый минерал или минерал-хозяин в случае твердого раствора	Значение K	Диффузионные структуры минеральных агрегатов
Галенит	Дигенит	1,21	Мирмекитовая
Аргентит	Галенит	1,12	»
»	Штроейерит	?	»
Штроейерит	Дигенит	?	»
Галенит	Штроейерит	?	»
Дигенит	Халькопирит	1,10	»
Галенит	Борнит	1,26	»
Станнин	Халькопирит	1,18	»
Дигенит	Борнит	1,05	»
Станнин	Сфалерит	1,05	Аналогичные коррозионным, редко мирмекитовая, при распаде твердых растворов — эмульсионная, пластинчатая
Халькопирит	Сфалерит	0,90	Аналогичные коррозионным; эмульсионная, пластинчатая — при распаде твердых растворов
Сфалерит	Станнин	0,95	Аналогичные коррозионным
»	Халькопирит	1,10	» »
Халькопирит	Борнит	0,86	Трещины усадки
Маггемит	Магнетит	0,96	» »
Виолярит	Пентландит	0,83	» »

выбраны некоторые пары минералов с участием сульфидов меди или серебра с хорошо изученной кристаллической структурой¹ (см. таблицу).

Мирмекитовые сростания образуются при распаде твердого раствора дигенита и халькопирита (вероятно, его неустойчивой кубической модификации², имеющей структуру сфалерита (Ross, 1957; a_0 — 5,40 Å). При диффузионном обособлении продуктов распада этого твердого раствора

¹ Некоторые структуры, приведенные в указанной работе П. Рамдора, отличаются по морфологии от собственно мирмекитовых, напоминая обычные графические структуры с прямолинейными, кристаллографическими очертаниями вростков, и образованы, вероятно, иным, недиффузионным путем.

² Многие мирмекитовые структуры отражают взаимоотношения не сростающихся минералов, а их неустойчивых высокотемпературных модификаций. Изредка встречаются реликтовые мирмекитовые структуры, в которых один из пары минералов замещен иным, более поздним минералом, для которого мирмекитовые структуры не характерны. Подобный пример мирмекитовых включений позднего халькозина в дигените (полиморфно измененном) описан ранее (Бродин, 1960).

плотность анионной упаковки включений дигенита будет больше плотности анионной упаковки кубического халькопирита; коэффициент K заметно больше единицы ($K = 1,1$). Для мирмекитовых структур замещения некоторыми сульфидами борнита коэффициент изменения плотности анионной упаковки также существенно превышает единицу. При расчетах коэффициента K для мирмекитовых сростаний различных минералов с

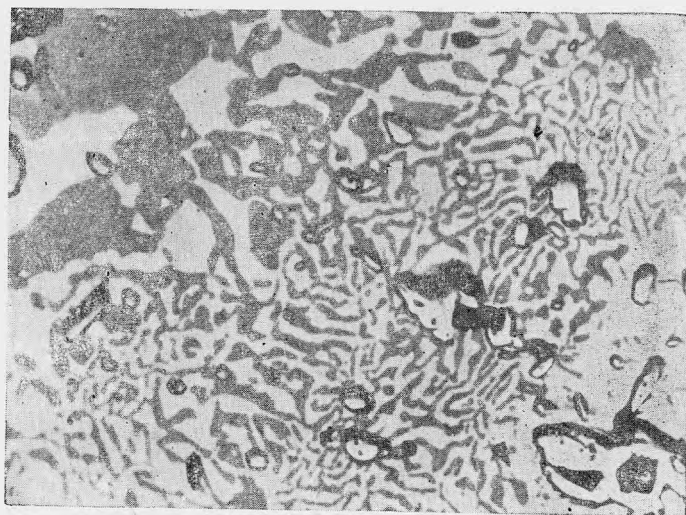


Рис. 2. Мирмекитовые сростания борнита (серое) с халькозином (белое), по Рамдору (Ramdohr, 1955); увел. 230.

борнитом принималась во внимание установленная Линдквистом и Вестергномом (Белов, 1954) его шиннелеподобная структура с несплошным заполнением 40 катионами Cu^{1+} 48-кратных положений в его кристаллической ячейке (4×8 тетраэдров S^{2-} с катионами Fe^{3+} в центре или 32 аниона S^{2-} на одну элементарную ячейку борнита с $a_0 = 10,97 \text{ \AA}$). Мирмекитовые сростания кубического халькозина и борнита иллюстрируются микрофотографиями в работе Рамдора (Ramdohr, 1955), рис. 2; там же упоминается о мирмекитовых вростках галенита в борните.

Приведенный анализ показывает, что мирмекитовые сростания различных минералов характеризуют диффузионные метасоматические процессы, сопровождаемые локальным увеличением объема анионного каркаса ($K > 1$). Характерное для этих структур постоянство соотношений количества фаз (минерала, образующего включения, и минерала-хозяина) для данной пары минералов связано с определенной, максимально допустимой величиной возникающих в этом каркасе напряжений. Замещение идет сплошным фронтом, с полной перестройкой ранее существовавшей кристаллической решетки после преодоления этого предела.

Линдгрэн (Edwards, 1954) предполагал, что «графические» структуры, подобные описанным выше, развиваются в «плотных минералах, обладающих низкой твердостью, если замещение не зависит от спайности и трещиноватости минерала-хозяина». Отметим, что в разобранных случаях возникновения мирмекитовых сростаний замещаемый минерал или минерал-хозяин не обладают четко выраженной спайностью. Действительно, лишь при отсутствии значительного количества трещин спайности, которые могли бы компенсировать локальное увеличение объема анионного

каркаса при диффузионном замещении минерала или распаде твердого раствора, может проявиться эффект возникновения напряжений в решетке, который и обуславливает мирмекитовое распределение новообразованных включений.

Морфология мирмекитовых включений не может быть объяснена анизотропией диффузии, так как и в кристаллах кубической сингонии эти вростки имеют вытянутую, червеобразную форму. Равновесной же формой включений в кубической кристаллической решетке, образованной под влиянием всесторонних напряжений, является сфера. Можно предполагать, что удлиненная, червеобразная форма наблюдаемых включений обусловлена некоторой анизотропией этих напряжений, проявляющейся даже в кубических реальных кристаллах, что связано с различными искажениями в кристаллической решетке. Диффузия, как известно, идет лишь по определенным участкам объема зерна минерала (Котрелл, 1959), с искаженным кристаллическим строением, по направлениям дислокаций (Риз, 1956). Наличие дислокаций, например, заставляет считать (Юм-Розери, Рейнор, 1959), что растворенные в твердых растворах атомы образуют обособления в напряженных участках, окружающих дислокации.

Диффузионные процессы с сохранением объема анионного каркаса

Диффузионные процессы с сохранением удельного объема минералов ($K \approx 1$) по своей природе должны протекать легче, чем описанные выше, и, образуящиеся при этом структуры — встречаться значительно чаще. К таким образованиям можно отнести замещение станным сфалерита, сфалеритом — халькопирита с сохранением двойниковой структуры последнего (Бетехтин, Генкин и др., 1958; Иванов, 1959, 1960); образование тончайшей метасоматической вкрапленности халькопирита в сфалерите, располагающейся вблизи жилков блеклой руды (Бетехтин, Генкин, и др., 1958)¹ и другие аналогичные образования, описанные в многочисленной литературе по структурам и текстурам руд. Необходимо отметить, что часто отсутствуют прямые признаки, позволяющие различить структуры, образованные при диффузионном замещении с сохранением удельного объема минералов и при процессах, идущих с растворением минералов.

Несомненно, диффузионную природу имеют различные структуры агрегатов сфалерита, халькопирита, станнына и других подобных минералов, образованные в процессе распада твердых растворов. В начальные стадии обособления продуктов распада возникают так называемые эмульсионные выделения одних минералов в других. Впоследствии могут возникнуть различные пятнистые, петельчатые и другие структуры, аналогичные коррозионным структурам срастания минералов. Но при этом обычно не образуются мирмекитовые структуры, как в случаях диффузионных процессов с увеличением удельного объема анионного каркаса минералов.

Кристаллическая структура халькопирита и станнына соподчинена структуре сфалерита, является производной от последней. Однако аналогия мотива, геометрическое сходство этих структур не обуславливает одинаковых физических свойств минерала (Белов, 1951). Структура халькопирита имеет элементарную ячейку сфалерита, удвоенную по высоте вдоль зеркально-поворотной оси 4-го порядка (Белов, 1947). Расчет ко-

¹ Образование этой метасоматической вкрапленности является не столько результатом избытка понов меди в растворе, а результатом изоструктурности халькопирита и сфалерита (но не сфалерита и блеклой руды).

эфициента K для замещения сфалерита халькопиритом или станнином, либо обособления этих минералов при распаде твердого раствора со сфалеритом показывает, что для обеих пар минералов $K \approx 1$ (см. таблицу), т. е. удельный объем замещающего и замещаемого минералов в этих случаях почти одинаков. При этом не возникает условий (напряжений в решетке), органичивающих распределение включений обособившегося минерала в минерале-хозяине.

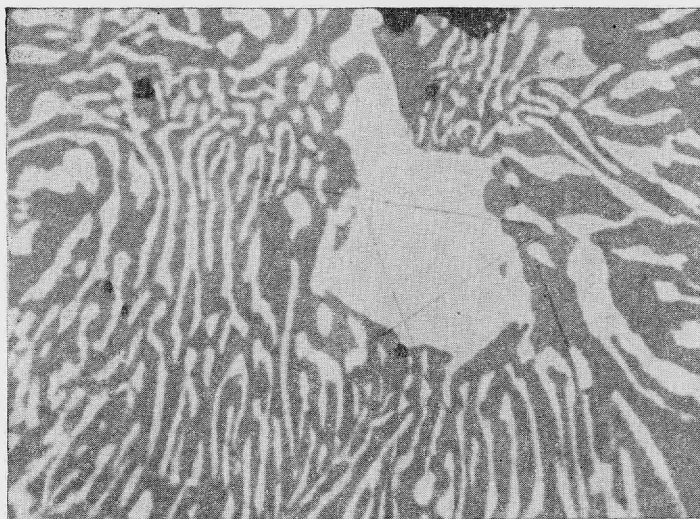


Рис. 3. Мирмекитовые срастания станнина (серое) с халькопиритом (белое), по Рамдору (Ramdohr, 1955); увел. 550.

Для крайних членов ряда этих минералов, расположенных по возрастанию удельного объема анионной упаковки: халькопирит ($v_0 = 35,35$) — сфалерит ($v_0 = 39,42$) — станнин ($v_0 = 41,38$), коэффициент K оказывается значительно бóльшим единицы ($K = 1,18$). При диффузионном замещении станнином халькопирита часто образуются мирмекитовые срастания минералов (рис. 3).

Диффузионные процессы с уменьшением объема анионного каркаса

Диффузионные процессы с уменьшением удельного объема анионного каркаса ($K < 1$) должны, естественно, сопровождаться усадкой минерала, образованием полых трещин в минеральных агрегатах. Такие трещины действительно наблюдаются в минералах, однако генезис их обычно остается неосвещенным. Остановимся подробнее на характеристике подобных трещин усадки, возникших в результате уменьшения плотности анионной решетки при диффузионном замещении борнита халькопиритом, встреченных в карбонатных жилах.

Неправильные зернистые или сферолитовые агрегаты халькопирита замещаются, местами нацело, борнитом. Замещение развивается по концентрическим зонам сферолитов от секущих трещин, вдоль контактов отдельных зерен кристаллических агрегатов. По борниту развивается более поздний халькопирит II, образующий закономерную в каждом зерне систему ланцетовидных выделений. Эти выделения аналогичны ланцетовидным

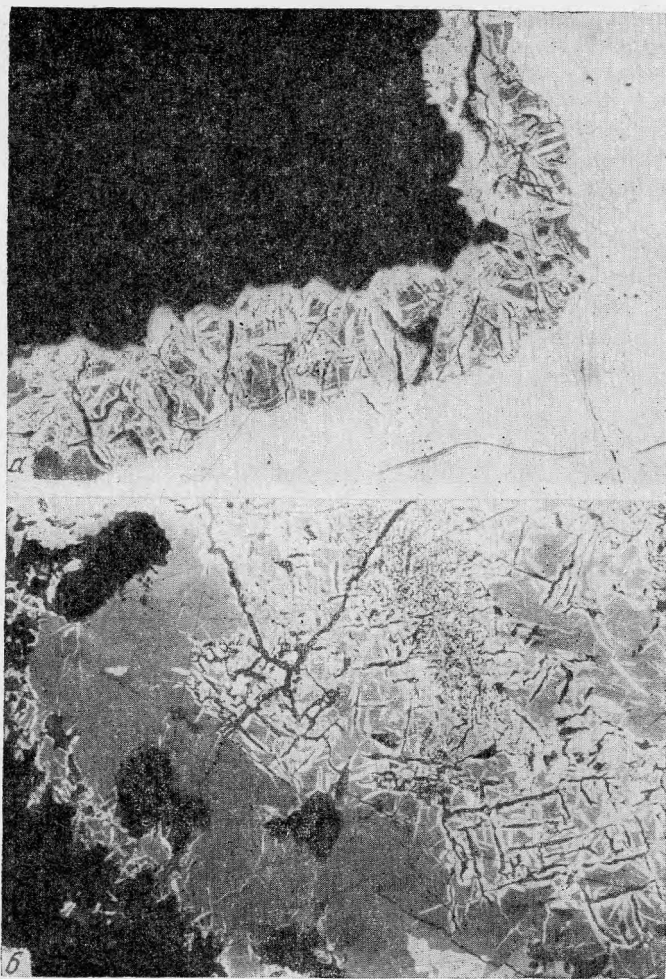


Рис. 4. Морфология и распределение трещин усадки, образующихся при диффузионном замещении борнита (серое) халькопиритом II (белое), сплошное белое поле — халькопирит I, черное — кальцит
a — увел. 70; *б* — увел. 100

в росткам замещения халькопиритом борнита, полученным экспериментально Шоутеном и описанным Д. П. Григорьевым (1944). Вдоль этих выделений в халькопирите II развивается система коротких трещин¹, тем более мощных, чем интенсивнее прошел процесс замещения. В иных местах агрегата, в частности при замещении борнитом халькопирита I, эти трещины не возникают (рис. 4, *a*, *б*). По морфологии отмеченные трещины соответствуют трещинам разрыва. Обычно эти трещины зияющие, не заполненные иными минералами. Местами трещины частично или полностью выполнены кальцитом и приобретают извилистые стенки. В этих местах

¹ Аналогичные трещины обнаруживаются и на фотографии, иллюстрирующей в работе Рамдора (Ramdohr, 1955; рис. 213) структуры проникновения халькопирита в борнит.

на трещиноватом халькопирите II, а также на борните и халькопирите I нарастает тонкая крустификационная оторочка кристаллов того же халькопирита II, лишенная каких-либо трещин (рис. 5).

Халькопирит II развивается по борниту метасоматическим путем с использованием системы слабо выраженной его спайности. Расчет показывает, что при диффузионном метасоматическом процессе замещения должно произойти уменьшение анионного каркаса на 14% ($K = 0,86$). Развитие



Рис. 5. Образование крустификационной каймы позднего халькопирита II (белое), лишенной трещин усадки, на трещиноватом агрегате халькопирита, заместившем борнит (серое, реликты); черное — кальцит, темно-серое — халькозин. Увел. 120

зияющих трещин свидетельствует о диффузионной природе процессов возникновения отмеченных включений замещения борнита халькопиритом. Позднее, в период отложения кальцита происходит частичное переотложение халькопирита II в виде крустификационных оторочек на всех ранее образованных минералах. Переотложение халькопирита, естественно, приводит к полной перестройке анионного кристаллического каркаса и образованию зернистого агрегата, лишенного трещин усадки.

Описанные трещины диффузионной усадки анионного каркаса сульфидов по генезису ничего общего не имеют с так называемыми трещинами «усыхания» или дегидратации гелей (которой обычно принято объяснять подобные структуры в рудах). Признаки последовательного, кристаллизационного роста, наблюдаемые при изучении внутреннего строения почковидных выделений халькопирита I, указывают на то, что при образовании они не проходили стадии вязкого геля.

Любопытно отметить, что при диффузионных метасоматических процессах образования борнита по халькопириту ($K = 1,17$) трещины не возникают, а образуется мирмегитовая структура, описанная Ван-дер-Винном (Ramdohr, 1955).

При распаде твердого раствора халькопирита в борните (так называемого халькоборнита) образуется система пластинчатых, ланцетовидных выделений халькопирита. Эти же выделения получены искусственным путем (Schwartz, 1931; Филимонова, 1952). При медленном охлаждении

происходит обособление халькопирита по контактам зерен. Швартц еще в 1943 г. полагал, что при распределении подобных выделений халькопирита в борните имеет место диффузия вещества. В структурах распада твердого раствора халькопирита в борните трещины усадки не отмечались. Они не образуются, вероятно, вследствие непрерывного заполнения освободившегося объема массой обособляющего халькопирита.

Аналогичные трещины усадки возникают при псевдоморфном замещении магнетита маггемитом (γ - Fe_2O_3). При этом в центральной части кристаллов магнетита развиваются короткие зияющие трещинки, отсутствующие в краевых частях, где развивается более поздний гематит (α - Fe_2O_3). Расчет показывает, что при превращении магнетита в маггемит происходит уплотнение анионной упаковки кислорода на 4%:

$$K = \frac{v_{0\text{маггемита}}}{v_{0\text{магнетита}}} = \frac{a_0^3}{a_0^3} = \frac{71,99}{74,36} = 0,96.$$

Оба минерала имеют кристаллическую решетку типа шпинели с плотнейшей упаковкой кислорода. В магнетите катионы Fe^{3+} занимают все тетраэдрические, а катионы Fe^{2+} — октаэдрические пустоты кристаллической решетки. В маггемите присутствуют только катионы Fe^{3+} , которые занимают $21\frac{1}{3}$ из 24 мест его кубической элементарной ячейки. При замещении магнетита маггемитом возникает более плотная дефектная структура. Избыток атомов железа диффундирует из кристаллической решетки минерала (идет на новообразование гематита).

А. Д. Генкиным (Бетехтин, Генкин и др., 1958) описана псевдоморфоза виоларита по кристаллу пентландита, заключенному в плотной массе халькопирита. На приводимой в этой работе иллюстрации видно, что в виоларите развита система коротких трещин, отсутствующих в сохранившемся от замещения участке пентландита и заключающем их халькопирите. Не исключена возможность, что эти трещины возникают также в результате уменьшения объема кристаллического каркаса при диффузионных метасоматических процессах. Аналогичный расчет изменения плотности анионной упаковки в этих минералах показывает, что при диффузионном замещении виоларитом пентландита должна произойти усадка, в пределе достигающая 17% объема кристалла пентландита. Это, вероятно, и приводит к появлению указанных трещин.

$$K = \frac{v_{0\text{виоларита}}}{v_{0\text{пентландита}}} = \frac{27,04}{32,40} = 0,83.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение еще раз подчеркнем значительную роль диффузионных метасоматических процессов при формировании и последующем преобразовании руд. В настоящей работе сделана попытка осветить генезис лишь небольшой части диффузионных структур, возникающих при диффузионных метасоматических процессах в минералах с сохранением их анионного кристаллического каркаса. При образовании диффузионных структур минеральных агрегатов в результате обмена катионами между растворами и твердой фазой первостепенное значение приобретает изменение объема анионного каркаса минералов. Изменение объема и, вероятно, возникающие при этом напряжения оказываются часто фактором, определяющим особенности образующихся диффузионных структур.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что диффузионные процессы, сопровождаемые увеличением объема кристаллического (анионного) каркаса приводят в случае замещения и распада твердых растворов к образованию мирмекитовых структур. При диффузионных процессах с сохранением объема возникают: 1) при замещении — структуры, аналогичные так называемым коррозионным структурам, образующимся при вытеснении минералов; 2) в случае распада твердых растворов — эмульсионные, пластинчатые и другие подобные структуры. При диффузионных процессах с уменьшением объема кристаллического каркаса образуются: 1) в местах замещения — трещины диффузионной усадки; 2) при распаде твердых растворов — эмульсионные и пластинчатые структуры.

Широта возникновения в рудах диффузионных структур определяется, в частности, энергией процесса их образования. Как указывалось, диффузия в общем случае совершается под влиянием градиентов концентрации и напряжения. Для диффузионного замещения с увеличением объема необходима тем большая энергия, чем больше величина K . Процесс диффузии ионов прекратится, когда вызывающие его силы будут уравновешены упругостью и прочностью кристаллической решетки. После преодоления предела прочности процесс идет с полной перестройкой кристаллической решетки, т. е. мирмекитовые структуры замещения будут встречаться в парах минералов, характеризующихся некоторым оптимальным значением K (для сульфидов, вероятно, в пределах 1,10 — 1,20).

Обособлению минерала с большим удельным объемом решетки при распаде твердых растворов должны способствовать механические напряжения, образующиеся в решетке. Происходит самоочистка¹ минерала-хозяина под воздействием механических усилий, возникающих в результате стремления кристаллической решетки к сохранению возможного минимума объема. Стремление к максимально плотной упаковке, как указывает В. И. Лебедев (1948), является выражением более общего закона — закона энергетической выгоды. Таким образом, мирмекиты распада твердых растворов — это реликтовые структуры, сохраняющиеся в результате более или менее резкого переохлаждения системы. При постепенном охлаждении или последующем нагревании (отжиге) системы процесс диффузии пройдет до конца и мирмекиты не сохраняются. Возникнут структуры, аналогичные коррозионным или структурам «взаимных границ».

Диффузионные процессы замещения минералов с сохранением объема кристаллической решетки должны совершаться несравненно легче (при равных прочих условиях), чем замещение с увеличением объема. Однако для возникающих при этом структур не установлены диагностические признаки, отличающие их от коррозионных структур. При распаде твердых растворов с сохранением объема кристаллической решетки диффузионные структуры должны сохраняться чаще, так как при этом практически отсутствуют механические напряжения, способствующие самоочистке минерала-хозяина.

Трещины, возникающие при диффузионных процессах замещения с усадкой кристаллического каркаса, наблюдаются весьма часто. Однако они до сих пор не привлекали внимания исследователей и не получили генетического толкования. Эти трещины, очевидно, могут образовываться также при определенном значении коэффициента K , ниже которого процесс будет идти с перестройкой кристаллического каркаса. Последующие процессы перекристаллизации и переотложения минералов заглушают признаки этих диффузионных по своей природе структур. Диффу-

¹ Это явление ничего общего не имеет с самоочисткой минералов в результате их перекристаллизации (Григорьев, 1956).

зионные структуры распада твердых растворов с уменьшением удельного объема анионного каркаса в обособляющемся минерале, вероятно, развиты широко, но они морфологически не отличаются от структур распада с сохранением плотности решетки.

В заключение отметим, что высказанные соображения о генезисе диффузионных структур доказываются лишь косвенно. Одним из прямых доказательств диффузионного механизма замещения может служить непосредственное рентгенометрическое измерение напряжений в кристаллической решетке минералов с различными включениями либо измерение ионно-электронной проводимости в разных парах минералов. И то, и другое лежит за пределами собственно минералогических методов исследования. Косвенные, минералогические доказательства, в частности изучение структур с попутным определением коэффициента изменения плотности анионного каркаса, приобретут большую достоверность при статистическом подходе к вопросу в результате накопления большого количества наблюдений. Дальнейшее изучение различных структур минеральных агрегатов с изложенных позиций, по нашему мнению, окажется весьма многообещающим для расшифровки многих вопросов формирования руд. Вместе с тем это, естественно, разовьет изложенные взгляды, добавив их и изменив.

Автор выражает свою глубокую признательность Н. В. Белову и А. Г. Бетехтину, взявшим на себя труд прочесть рукопись статьи и сделавшим ряд весьма ценных замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд.-во АН СССР, 1947.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии, ч. II. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 5, 1951.
- Белов Н. В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов. Сб «Вопросы петрографии и минералогии», т. II, Изд.-во АН СССР, 1953.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии, ч. V. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 8, 1954.
- Белов Н. В., Бутузов В. А. Структура высокотемпературного халькозина. — Докл. АН СССР, 54, № 8, 1946.
- Бетехтин А. Г., Генкин А. Д., Филимонова А. А., Шадрин Т. Н. Текстуры и структуры руд. Госгеолиздат, 1958.
- Боккий Г. В. Введение в кристаллохимию. Изд. Моск. ун-та, 1954.
- Бродин Б. В. О мирмекитовых сростаниях галенита с халькозином. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 89, вып. 4, 1960.
- Бэррер Р. Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948.
- Варма А. Рост кристаллов и дислокации. ИЛ, 1958.
- Григорьев Д. П. Борнит-халькопиритовые прорастания как признак условий рудообразования. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 89, вып. 4, 1944.
- Григорьев Д. П. Перекристаллизация минералов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, № 2, 1956.
- Дэна Дж. и др. Система минералогии, т. I, 1-й полутом. ИЛ, 1951.
- Иванов В. В. О некоторых случаях унаследования двойникового строения минералов. — Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, вып. 2, 1959.
- Иванов В. В. О явлениях гипогенного замещения минералов в касситерито-сульфидных рудах. — Геология рудных месторождений, № 4, 1960.
- Коржипский Д. С. Факторы равновесия при метасоматозе. — Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1950.
- Котрелл А. Х. Строение металлов и сплавов. Metallurgizdat, 1959.
- Лебедев В. И. Минералогическое правило объемов и энергия химических связей. — Докл. АН СССР, 63, № 4, 1948.
- Лебедев Т. А. О механизме диффузии в твердых растворах замещения. — Докл. АН СССР, 65, № 2, 1949.

- Наковник Н. И. О метасоматическом минералообразовании и законе равных объемов.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 78, № 4, 1949.
- Ольшанский Я. И. Некоторые явления в телах со смешанной ионно-электронной проводимостью. Сб. «Вопросы петрографии и минералогии», т. II. Изд-во АН СССР, 1953.
- Рафальский Р. П., Дымков Ю. М. О трубчатых псевдоморфозах аргентита по самородному проволочному серебру и температуре их образования.— Докл. АН СССР, 112, № 4, 1957.
- Ревердатто В. В. Ионное замещение в каркасах некоторых полевых шпатов. Труды Сибирского отделения АН СССР.— Геология и геофизика, № 11, 1960.
- Риз А. Химия кристаллов с дефектами. ИЛ, 1956.
- Соболев Вл. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1949.
- Талдыкин С. И., Гончарик Н. Ф., Еникеева Г. Н., Розина Б. Б. Атлас структур и текстур руд. Госгеолтехиздат, 1954.
- Филимонова А. А. Опыты по нагреванию борнитсодержащих колчеданных руд.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1952.
- Эванс. Введение в кристаллохимию. Госхимиздат, 1948.
- Юм-Розерн В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. Metallurgizdat, 1959.
- Amoros J. L. La difusion en los cristales. Cursos y conferencias del Instituto «Lucas Mallada», fasc. II, Madrid, 1955.
- Douglas G. V., Goodman N. R., Milligan G. C. On the nature of replacement.— Econ. Geol., 41, № 5, 1946.
- Edwards A. B. Textures of the ore minerals and their significance.— Austr. Inst. Miner. a. Metall., Melbourne, 1954.
- Guild F. N. The enrichment of silver ores. The laboratory investigation of ores, XI, 1928.
- Guild F. N. The micro-textures and paragenesis of stromeyerit. — Schweizer. Miner. und Petr. Mittel., Bd. XII, H. 1, 1932.
- Holser W. T. Metasomatic processes. — Econ. Geol., 42, № 4, 1947.
- Levy Cl. La stannite janne du gisement de Vaulry (haute Viennen).— Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 79, 1956.
- Lindgren W. The nature of replasement. — Econ. Geol., VII, 1912.
- Lindgren W. Volume changes in metamorfism.— J. Geol., 26, 1918.
- Macdougall J. F., Meikle B. K., Guy-Bray J. V., Saull A. V., Gill J. E. Experimental investigation of solid diffusion and volatilization of certain metallic sulfides.— Econ. Geol., 2, 1961.
- Ramdohr P. Mirmekitische Verwachsungen von Erzen.— Neues Jb. Miner., Beil., Bd. 79A, 1945.
- Ramdohr P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Akad.-Verl., 1955.
- Ross V. The formation of intermediate sulfide phases in the solid state.— Econ. Geol., 49, № 7, 1954.
- Ross V. Geochemistry, crystalstructure and mineralogy of sulfides.— Econ. Geol. 52, № 7, 1957.
- Schwartz G. M. Intergrowths of bornite and chalcopirite.—Econ. Geol., 26, № 2, 1931.
- Schwartz G. M. Relations of chalcocite-stromeyerite-argentite.— Econ. Geol., 30, № 2, 1935.
- Sugaki A. Thermal studies on the lattice intergrowth of chalcopyrite in bornite from the Akayama Mine, Japan.— Sci. Reports Tohoku univ., IV, № 1, 1951.
- Sugaki A., Tashiro Ch. Thermal studies on the diffusion between chalcopyrite and metallic copper in the solid phase.— Sci. Reports Tohoku univ., V, № 2, 1956.