

УДК 548.6+549.01

МЕТАСОМАТИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ПОЙКИЛИТОВЫХ КРИСТАЛЛОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2004 г. А. Э. Гликин, М. Ю. Синай

Представлено академиком Н.П. Юшкиным 24.12.2003 г.

Поступило 08.01.2004 г.

Симплектиты, образованные взаимно прорастающими минералами, разделяются на пойкилобласты (пойкилокристаллы), мирмекиты и другие разновидности [1 и др.]. Пойкилитовая структура характеризуется беспорядочными включениями многих зерен одного минерала в значительно более крупных зернах минерала-хозяина, а мирмекитовая структура – червеобразными включениями в минерале-хозяине. Интерпретации их происхождения не обоснованы экспериментально и не могут приниматься как однозначные. Обычно считается, что пойкилокристаллы образуются путем захвата растущим кристаллом более ранних минералов в виде многочисленных твердых включений [2, 3 и др.]. Известны гипотезы их метасоматического генезиса. Указывалось, что они могут представлять собой замещенные кристаллы с островковыми реликтами протоминерала – например, халькопирит с включениями магнетита [4] или скелетные кристаллы циркона с включениями альбита [5]. Обсуждалась возможность замещения кварца альбитом с зернами актинолита в графических сростаниях кварца с К-полевым шпатом [6]. Метасоматический генезис мирмекитов в гранитоидах предполагается Л. Коллинзом [7] в связи с дискуссией о сохранении объема или массы минерала в процессе замещения.

Модель образования симплектитов как полиминеральных псевдоморфоз предлагалась нами первоначально как теоретическая [8–10]. Матрица (“минерал-хозяин”) образуется путем дефицитного объемного монокристаллического изоморфного замещения с внедрением флюидных включений, в которых происходит высаливание второй кристаллической фазы. Модель послужила основой соответствующей интерпретации пойкилитовых и мирмекитовых овоидов рапакиви [11–14] и “халькопиритового заражения сфалерита” [15].

В этом сообщении приводится экспериментальное обоснование модели.

Эксперименты проводились в трехсолевых водных растворах. Две исходные соли изоморфно смешиваются друг с другом (в фигурных скобках), но не изоморфны с третьей (жирный шрифт): $\{K_2CrO_4-K_2SO_4\}-KCl-H_2O$, $\{K_2CrO_4-K_2SO_4\}-NaCl-H_2O$ и $\{CoSO_4 \cdot 7H_2O-FeSO_4 \cdot 7H_2O\}-\mathbf{(Fe,Co)(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O}-H_2O$. В синтезированных псевдоморфозах изоморфно-смешанное соединение слагает монокристаллическую матрицу, в которой заключены кристаллы неизоморфной соли; матрица образуется при изоморфном замещении протокристалла, вещество которого в данном ряду имеет более высокую растворимость (в фигурных скобках расположено на первом месте).

Наиболее ярко процесс проявляется в системе $\{CoSO_4 \cdot 7H_2O-FeSO_4 \cdot 7H_2O\}-\mathbf{(Fe,Co)(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O}-H_2O$, которая в исходном состоянии была представлена протокристаллом $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и рас-

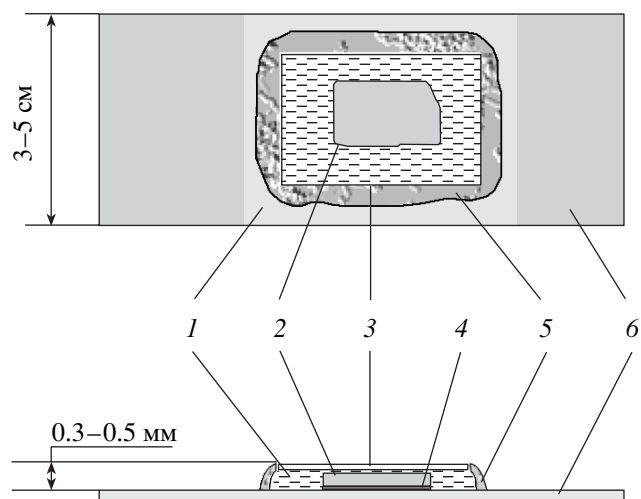


Рис. 1. Препарат для наблюдения за замещением кристаллов. 1 – раствор; 2 – протокристалл; 3 – покровное стекло; 4 – пленка прозрачного клея; 5 – герметик; 6 – предметное стекло.

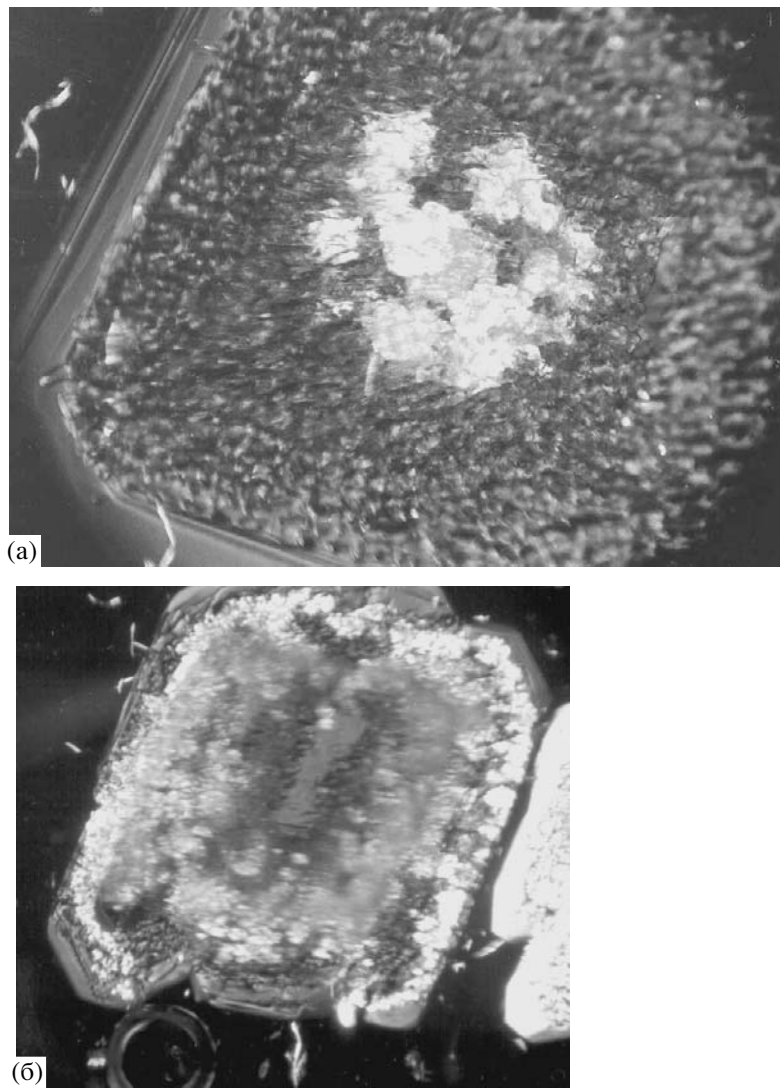


Рис. 2. Псевдоморфозы с пойкилитовой структурой (размеры около 5 мм, ник.+). Губчатая матрица $(\text{Co,Fe})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ находится в положении погасания, вторичные кристаллы-включения $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (светлое) расположены в центре (а) или на периферии (б) псевдоморфозы.

твором, приготовленным на основе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; согласно диаграмме, построенной нами по справочным данным, состав раствора находится в окрестностях эвтоники $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Опыты проводились при комнатной температуре в тонком препарате типа петрографического “шлифа” [8, 9]. Пластика протокристалла размером примерно $5 \times 5 \times 0.3$ мм заклеивалась между предметным и покровным стеклами так, чтобы торцы пластинки оставались открытыми, а в оставшееся между стеклами пространство вводилось до 2 мл раствора, насыщенного двумя другими солями (рис. 1). Наблюдение за фронтом замещения и изменением строения кристалла осуществлялось *in situ* сквозь прозрачную клеевую пленку. Процесс занимает несколько суток.

На рис. 2 приведены примеры полученных пойкилитовых кристаллов. Матрица (темная часть – в положении погасания) представляет собой губчатую дефицитно-объемную монокристаллическую псевдоморфозу $(\text{Fe,Co})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ по $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Светлые участки – хаотично ориентированные вторичные кристаллы-включения, которые мы диагностируем по данным о фазовых отношениях в системе как $(\text{Fe,Co})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Они осаждаются в объеме замещаемой матрицы непосредственно в ходе замещения и располагаются либо в центре (рис. 2а), либо на периферии (рис. 2б). Как правило, можно различить следующие этапы процесса: образование внешней зоны внедрившихся жидких включений (губчатой зоны), зарождение неизоморфных кристаллов на поверхности и во внедрившихся включениях приповерх-

ностной губчатой зоны, продвижение губчатой зоны к центру и одновременное вращение в нее метакристаллов-включений. По мере продвижения губчатой зоны к центру протокристалла возникают зоны (от одной до трех), содержащие кристаллы-включения. В скрещенных николях видно, что матрица сохраняет монокристалличность и ориентировку протокристалла на протяжении всего процесса, а ориентировка кристаллов двойной соли случайна.

В рассматриваемой системе пойкилокристаллы формируются при сопоставимых объемах протокристалла и раствора, соотношение которых влияет на количество и распределение кристаллов-включений. При сравнительно небольшом количестве раствора образуется несколько зон включений на фоне продвижения губчатости к центру матрицы. При увеличении отношения объемов раствора и кристалла до $\sim 2 : 1-3 : 1$ формирование губчатой матрицы занимает довольно длительное время, после которого образуются кристаллы-включения, группирующиеся в центре матрицы.

Пойкилокристаллы, образовавшиеся в разных физико-химических системах, различаются особенностями строения. Так, у продуктов, ранее полученных в системах $K_2SO_4-K_2CrO_4-KCl-H_2O$ и $K_2SO_4-K_2CrO_4-NaCl-H_2O$ [15], флюидные и твердые включения, внедренные в монокристаллическую матрицу, огранены. Кристаллы-включения KCl распределены неравномерно и располагаются как в пустотах, так и по периферии псевдоморфозы. В системе с $NaCl$ флюидные включения в матрице очень крупные, и в них располагаются дендритные кристаллы-включения $NaCl$.

Таким образом, нами впервые получены кристаллы с пойкилитовой структурой путем метасоматического замещения. Они представляют собой комбинированные псевдоморфозы, состоящие из монокристаллической матрицы и поликристаллического агрегата. Генетически такие образования идентичны полиминеральным псевдоморфозам, у которых и матрица, и растущие кристаллы являются взаимопроникающими агрегатами (например, при замещении $Al-K$ -квасцов в растворе K_2CrO_4 [9]). Ход реакций может быть интерпретирован с помощью концентрационных фазовых диаграмм, как и при анализе двухсолевых систем [9], однако здесь необходим переход к трехмерному варианту [10]. На рис. 3 показана простейшая схема системы с двумя изоморфными компонентами A и B и неизоморфным компонентом D . Координатные оси обозначают концентрации соответствующих компонентов в растворе. Компонент A представлен замещаемым кристаллом (его растворимость выше растворимости B). Точка исходного эвтонического раствора F_1 располагается на плоскости, образованной осями c_B и c_D .

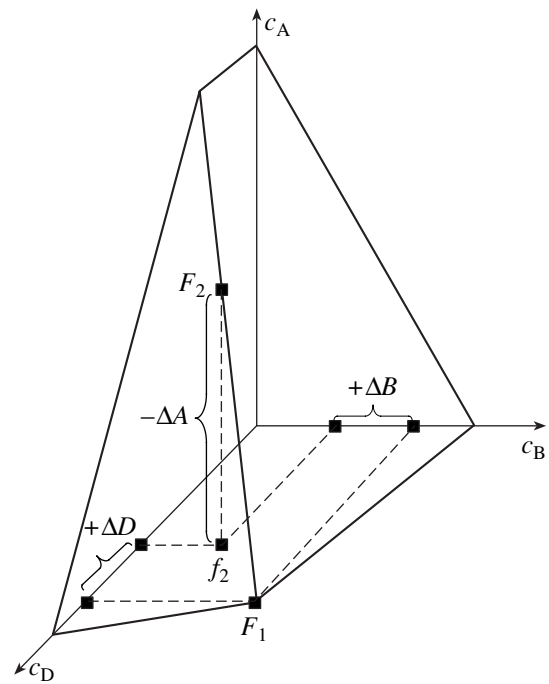


Рис. 3. Схема физико-химических соотношений при метасоматическом образовании пойкилитовых кристаллов в трехсолевой системе $A-B-D$. c_A , c_B и c_D – растворимости компонентов A , B и D ; F_1 и F_2 – исходная и конечная фигуративные точки раствора; f_2 – проекция F_2 на плоскость $c_B c_D$. $-\Delta A$ – количество растворяющегося компонента протокристалла, $+\Delta B$ и $+\Delta D$ – количества осаждающихся солевых компонентов исходного раствора.

В процессе замещения состав раствора эволюционирует вдоль эвтонической линии от F_1 до F_2 за счет растворения протокристалла A и синхронного осаждения смешанного соединения (A,B) и неизоморфного с ним D . Количество растворившегося компонента A кристалла определяется длиной перпендикуляра $-\Delta A = F_2 f_2$, а количества осадившихся компонентов – отрезками $+\Delta B$ и $+\Delta D$. Видно, что $\Delta A > \Delta B$, т.е. изоморфное замещение идет с дефицитом объема, что приводит к внедрению включений и образованию губчатой псевдоморфозы. Если D отлагается во внедряющихся включениях, то формируется пойкилитовый (мирмекитовый) кристалл. Поскольку B кристаллизуется в виде смешанного соединения (A, B) , то для точного определения объемных соотношений необходим специальный расчет; в нашем случае и кристалл-хозяин, и кристаллы-включения представлены изоморфными рядами, поэтому реальная диаграмма усложняется, но характер процесса остается неизменным.

Данных о четверных системах в литературе очень мало. Предварительную информацию о полиминеральном замещении можно извлечь из метасоматических взаимоотношений между соле-

выми парами системы, которые отображаются конфигурациями изотерм на плоскостях, образованных координатными осями. Так, наши данные о процессах в тройных подсистемах обсуждаемой четверной системы показывают, что замещение кристалла $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в растворе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ приводит к изоморфной монокристаллической псевдоморфозе с дефицитом объема, а замещение $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в растворе $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к поликристаллической псевдоморфозе. В этом случае формирование пойкилитового агрегата как комбинированной моно-поликристаллической псевдоморфозы соответствует продуктам реакций в тройных подсистемах. Однако следует иметь в виду, что такой подход не всегда может оказаться оправданным, так как на характер продуктов может сильно влиять введение в раствор примесей [9].

Большинство природных процессов протекает в поликомпонентных системах. Поэтому вполне реально предлагаемая модель образования пойкилитовых кристаллов (в том числе овоидов рапакиви и “зараженных” халькопиритом кристаллов сфалерита [11–15]).

Работа поддержана грантами “Университеты России”, РФФИ и INTAS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геологический словарь. М.: Недра. 1973. Т. 1. 486 с.; Т. 2. 456 с.
2. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов. Индивиды. М.: Наука, 1975. 339 с.
3. Булах А.Г. Общая минералогия. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1999. 356 с.
4. Бетехтин А.Г., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Шадлун Т.Н. Текстуры и структуры руд. М.: Госгеолтехиздат, 1958. 435 с.
5. Руденко С.А. // Зап. ВМО. 1966. В. 2. С. 158–168.
6. Nijland T. G., Touret J.L.R. // Eur. J. Miner. 2001. V. 13. № 1. P. 41–50.
7. Collins L. G. Hydrothermal Differentiation and Myrmekite – a Clue to Many Geological Puzzles. Athens: Theophrastus Publ., 1988. 387 p.
8. Гликин А.Э., Синай М.Ю. // Зап. ВМО. 1983. В. 6. С. 742–748.
9. Гликин А.Э., Синай М.Ю. // Зап. ВМО. 1991. В. 1. С. 3–17.
10. Гликин А.Э. // Геохимия. 1995. № 9. С. 1311–1322.
11. Гликин А.Э. В сб.: Минералогическая кристаллография, кристаллогенезис, кристаллосинтез. Сыктывкар: УрО АН СССР, 1990. С. 81–82.
12. Гликин А.Э. В сб.: Метаморфические комплексы Северо-Востока СССР, их рудоносность и геологическое картирование. Магадан: СВКНИИ ДВО АН СССР, 1991. С. 213–226.
13. Glikin A.E. Precambrian of Europe: Stratigraphy, Structure, Evolution and Mineralization. IX Meeting of the Association of European Geological Societies. Abstrts. St. Petersburg, 1995. P. 36–37.
14. Glikin A. // Miner. Soc. Poland Spec. Pap. 2002. № 20. P. 17–19.
15. Зайцев А.Н., Синай М.Ю. // Зап. ВМО. 2001. В. 2. С. 84–92.