

Проанализировав эти данные, можно сделать вывод, что наиболее адекватными группами для изученных образцов везувианов являются низкосимметричные («низкие») группы $P4/n$ и $P4nc$, что вполне согласуется с вышеприведенными данными о симметрии и упорядочении катионов «низкотемпературных» везувианов в родингитах. Стоит отметить, что в ряде случаев уточнение структур в высокосимметричной пространственной группе $P4/nnc$ сопровождалось некоторым понижением фактора сходимости (за счет увеличения числа уточняемых параметров), но все же было признано недостоверным в виду наличия большого числа обнаруженных систематических нарушений (см. таблицу).

Работа выполнена при финансовой поддержке Швейцарского Научного фонда (грант # IB 7320-110675), программы INTAS для молодых ученых (05-109-4549), программы «Инновационная образовательная среда в классическом университете» СПбГУ в рамках Национального проекта «Образование», и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3077).

[1] А.А. Антонов. Минералогия родингитов Баженовского гипербазитового массива // СПб, Наука, 2003, 128 с.

[2] F.M. Allen, C.W. Burnham. A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth // Can. Mineral., Vol. 30, 1992, p. 1-18.

[3] T.Armbruster, E.Gnos. Tetrahedral vacancies and cation ordering in low-temperature Mn-bearing vesuvianites: indication of a hydrogarnet-like substitution // Amer. Mineral., Vol. 85, 2000, p. 570-577.

[4] T.Armbruster, E.Gnos. $P4/n$ and $P4nc$ long-range ordering in low-temperature vesuvianites // Amer. Mineral., Vol. 85, 2000, p. 563–569.

[5] E. Gnos, T. Armbruster. Relationship among metamorphic grade, vesuvianite “rod polytypism”, and vesuvianite composition // Amer. Mineral., Vol. 91, 2006, p. 862–870.

[6] G.M. Sheldrick. SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures. Universitdt Gittingen, Germany, 1997.

RMS DPI 2007-1-126-0

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
МОРФОЛОГИИ ГРАНАТОВ
SOME FEATURES OF GARNET MORFOLOGY FORMATION**

Иванов Б.Г.*, Зуев В.В.**

Ivanov B.G.*, Zuev V.V.**

*The State University of Information Technologies, Mechanics and Optics, St.Petersburg, Russia, bimgvfa@hotmail.com.

**Joint – Stook Company “Mekhanobr engeineering”, St.Petersburg, Russia, office@mekhanobr.spb.ru.

The criteria of formation and morphology importance (MI) of habit and other face forms of garnet crystals are considered. MI of {110} & {211} forms depends in the first time from degree of disequilibrium of growth conditions and in the second time from chemical composition. The formation of tetrahedral and another ionic complexes inside the growth solution and further garnet crystal growth by ones are possible. Some features of morphology can be explained with calculation of the real PCB together with calculation of ionic complexes from growth solution.

В кристаллической структуре гранатов, согласно [1], присутствуют 6 F-гранных форм: {110} и {211} как габитусные, {210}, {100}, {332}, {321}. Рассмотрение с позиций различных моделей оценки энергии связей [1-3] морфологической значимости (МЗ) этих и других гранных форм подтвердили главенствующую роль двух габитусных форм. Однако остались на уровне предположений критерии проявления именно той или другой из этих габитусных форм, а также проявления других гранных форм как габитусных – например, {100} на криолитионите [4] или {111} на гидрогранатах [2] – причем форма {111} даже отсутствует в [1] как F-грань (!).

Установление критериев МЗ той или иной габитусной формы или иной гранной формы вплоть до габитусной может быть связано с конкретными условиями роста этих кристаллов – варьированием химического состава гранатов и физико-химическими особенностями процесса кристаллообразования.

Влияние химического состава на морфологию природных гранатов изучалось с давних времен. Поскольку в структуре гранатов по числу координационных полиэдров присутствуют три вида связей между ионами, эти связи должны зависеть от сорта ионов, т.е. от химического состава, координатных чисел, величин эффективных зарядов и т.п. Однако статистические материалы показывают, что влияние химического состава на МЗ незначительно – несмотря на широкие вариации составов (в основном в катионной подрешетке структуры, в анионной подрешетке они весьма ограничены и рассмотрены ниже) гранаты с удивительным постоянством образуют отмеченные выше

две габитусные формы; часто в разных габитусных формах кристаллизуются гранаты одного химического состава, а указанные исключения крайне редки.

Изучение особенностей формирования морфологии гранатов – как природных минералов, так и их синтетических аналогов – показало их существенную связь с физико-химическими условиями роста, в частности, с отклонениями условий роста от равновесных, связываемыми в работе [5] с понятиями удельного пересыщения и удельного переохлаждения. Наблюдения по выращиванию кристаллов иттрий-алюминиевых гранатов (ИАГ – $Y_3Al_5O_{12}$) из раствора в расплаве, сопоставленные с данными по другим методам выращивания и другим разновидностям гранатов, в том числе природных, показали, что гранная форма {211} образуется в более неравновесных условиях, чем форма {110} [5]. При существенно меньших величинах удельного пересыщения [6] совместно с {211} и {110} на кристаллах ИАГ образуются грани {210}, {100}, {332}, {321}, относящиеся к F-формам [1], но с меньшими МЗ.

В работе [5], на основе данных [2], было предположено, что рост кристаллов ИАГ происходит не только и не столько за счет элементарных актов присоединения на ростовой поверхности отдельных ионов, а за счет присоединения уже образовавшихся в объеме раствора или расплава тетраэдрических комплексов типа $[AlO_4]$ (аналогично комплексам $[SiO_4]$ в силикатных гранатах и стеклах [7]).

Можно предположить, что в пересыщенном растворе или переохлажденном расплаве образуются (и в виде целых комплексов встраиваются в структуру растущего кристалла) комплексы с наиболее сильными связями между ионами как наиболее энергетически выгодные, а процесс образования таких комплексов должен зависеть от удельного пересыщения в растворе [5], существенно уменьшаясь при приближении условий роста кристаллов к равновесным. Для оценки вероятности образования таких комплексов проведен расчет соотношений сил связей между ионами в структурных полиэдрах ИАГ на основе оstown-электронной концепции строения кристаллов [8]. Согласно этой концепции ИАГ имеет оstownый состав $[Y^{3+}]_3[Al_o^{3+}]_2[Al_t^{3+}]_3[O^{4-}]_{12}$ и содержит 72 связующих электрона (e^-), распределенных по межатомным связям со следующими электронными зарядами: $q(Y-O_8) = 1.21e^-$, $q(Al_o-O_6) = 1.58e^-$ и $q(Al_t-O_4) = 2.0e^-$. Связи Al_t имеют максимальные электронные заряды, являясь ординарными, что позволяет трактовать это соединение как ортоалюминат иттрия и алюминия: $Y_3Al_2[AlO_4]_3$.

Расчет эффективных зарядов атомов в иттриево-алюминиевом гранате по методике [8] привел к следующим результатам: $Y_3^{+2.6}Al_2^{+2.13}Al_3^{+1.68}O_{12}^{-1.425}$. Соответствующее соотношение относительных

сил связей внутри полиэдров следующее: $D:O:T = 1:1.6:2.3$. Соотношение показывает наиболее слабые силы связи в додекаэдрах (D), силы связей в октаэдрах (O) и особенно в тетраэдрах (T) сильнее, подтверждая обоснованность предположения об образовании в растворе в первую очередь комплексов $[AlO_4]$.

Представители гранатов с замещением ионов в анионной подрешетке и с «особой» морфологией (см. выше) – криолитонит $Na_3Al_2Li_3F_{12}$ и гидрогранат $Ca_3Al_2[(OH)_4]_3$. Оstownый состав криолитонита – $[Na^{1+}]_3[Al^{3+}]_2[Li^{1+}]_3[F^{3-}]_{12}$; расчет эффективных зарядов: $Na_3^{+0.94}Al_2^{+2.27}Li_3^{+0.79}F_{12}^{-0.81}$; соотношение силовых характеристик связей: $D:O:T = 1:6.1:3.2$ показывает, что самые сильные связи в O. Расчет эффективных зарядов атомов в гидрогранате: $Ca_3^{+1.76}Al_2^{+2.05}[(O^{-1.16}H^{+0.38})_4]_3$ или $Ca_3^{+1.76}Al_2^{+2.05}[(OH)_4^{-0.78}]_3$ (если рассматривать (OH)-группу как единый анионный комплекс). Силы связи в гидрогранатах трудно сопоставимы ввиду сложности распределения зарядов внутри тетраэдра $(OH)_4$, однако самые сильные связи здесь также в O, а связи в D и T близки: $D:O:T = 1:2.3:1.2$.

С учетом рассмотрения реальных ПЦС в структурах этих и других гранатов сделана попытка объяснения особенностей формирования их морфологии. Самые сильные ПЦС состоят из соединенных вершинами чередующихся тетраэдров и октаэдров вдоль осей $\langle 001 \rangle$ и расположены в плоскостях элементарных слоев (ЭС) граней (110), (211) и (100), образуя каркас структуры. В пустотах каркаса расположены додекаэдры, образующие вместе с октаэдрами вдоль $\langle 111 \rangle$ («мотив» структуры гранатов по Н.В.Белову) и с тетраэдрами вдоль $\langle 001 \rangle$ более слабые ПЦС [9]. Комбинации образования этих ПЦС с учетом сил связей в полиэдрах вместе с факторами образования комплексов в маточном растворе с последующим вхождением этих комплексов в структуру граната являются главными критериями формирования морфологии этих кристаллов.

- [1] P. Bennema, E.A. Gies and, J.E. Weidenborner // J.Crystal Growth, 62. 1983. p. 41
- [2] M.M.R. Boutz, C.F. Woensdregt // J.Crystal Growth, 134. 1993. p. 325
- [3] J.J.M. Rijkema, H.J.F. Knops, P. Bennema, J. van der Eerden // J.Crystal Growth, 61. 1983. p.295.
- [4] Минералы, том II, вып.1, Галогены. М., Изд-во АН СССР. 1963. 296 с.
- [5] Б.Г. Иванов // Кристаллогенезис и минералогия, С-Петербург (2001) с.146
- [6] К.П. Скорнякова, В.А. Письменный //Физика кристаллизации, Калинин. 1972. с.50.
- [7] В. Эйтель. Физическая химия силикатов. М., Изд-во ин. лит. 1962. с. 172,180,224.

[8] В.В. Зуев. Конституция и свойства минералов. Л.: Наука. 1990. 279 с.; В.В. Зуев. Конституция, свойства минералов и строение Земли. С-Петербург, Наука. 2005. 399 с.

[9] С.Ш. Семендяев и В.Е. Семенов // Изв. АН СССР, сер. физ., т. XXXV, №6. 1971. с.1220.

RMS DPI 2007-1-127-0

**МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЦИРКОНА
ИЗ КАЛИЕВЫХ ГРАНИТОВ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА
METASOMATIC ALTERATION OF ZIRCONS
FROM POTASSIC GRANITES OF THE KOLA PENINSULA**

Каулина Т.В.*, Синай М.Ю., Савченко Е.Э.***

Kaulina T.V.*, Sinai M.Yi., Savchenko E.E.***

*Geological Institute of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia,
kaulina@geoksc.apatity.ru

**Saint-Petersburg State University, S-Petersburg, Russia, niizk@geology.pu.ru

Zircon is a well known and a widely used geochronometer, since it is capable in retaining radiogenic Pb during high T metamorphic events. But zircon often has a complex behavior and can transform under hydrothermal conditions, especially when interacting with CO₂-rich fluid. Susceptibility of zircon to alteration can be enhanced by metamictization or mechanical fracturing during deformation. Zircons with high U and Th concentrations are more likely to be metamict and susceptible to leaching. Studied zircon from peralkaline granites of the Tanaelv belt and alkaline granites of the Keivy block (the Kola Peninsula) revealed complicated internal structure which can be well explained by a process of metasomatic substitution of crystals - synchronous process of dissolving and growth. Under the influence of fluid some parts of zircons were dissolved and completely substituted with a newly formed zircon phase. Such characteristic internal structure is similar to experimentally obtained monocrystal pseudomorphosis. Zircons from potassic granites are rich in U and Th, so their structure is damaged from decay of incorporated elements. Zircons with low U-contents from other rocks in the studied area remained nearly unaffected by the fluid.

Циркон является хорошо известным и широко используемым геохронометром, в частности благодаря своей стабильности и способности сохранять радиогенный свинец во время высокотемпературного метаморфизма. Но также нередки случаи, когда циркон легко поддается изменениям в присутствии воды, а особенно под воздействием флюидов, обогащенных CO₂ [1-3]. В связи с этим возникают парадоксальные соотношения возрастов участков циркона в пределах одного зерна. Способность циркона к изменению возрастает из-за метамиктности его структуры. Цирконы с высокими концентрациями U и Th обычно более метамиктны и более подвержены

выщелачиванию. Цирконы из субщелочных гранитов пояса Танаэльв и щелочных гранитов Кейвского блока (Кольский полуостров) имеют сложную внутреннюю структуру, которая хорошо видна в отраженных электронах (рис 1).

EMP (wt%) data for different zones in zircon from peralkaline granite of the Tanaelv belt (Kola Peninsula)

№ of analysis	SiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	U ₂ O ₃	Age, Ma
1	31.780				0.245	64.397	2.398	0.571	~1750
2	29.052	2.662	0.126	1.187	0.391	54.093	1.770	0.436	~2300

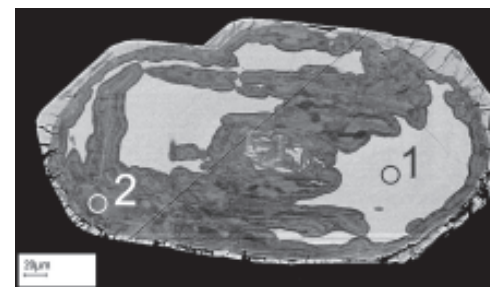


Fig. 1. Zircons from peralkaline granites of the Tanaelv belt (the Kola Peninsula)

Зоны в цирконе отличаются по химическому составу и возрасту (см. таблицу). Образование такой структуры, когда внутренняя зона зерна моложе внешней, лучше всего объясняется процессом метасоматического замещения. Основу механизма метасоматического замещения составляет сочетание роста новой фазы с растворением исходной. В системах с изоморфными компонентами продукты замещения являются монокристаллами с измененным составом и характерным внутренним строением, которое на наш взгляд аналогично строению представленных цирконов. На рис. 2 показана экспериментально полученная монокристаллическая псевдоморфоза (Ni,Mg)SO₄·7H₂O по MgSO₄·7H₂O

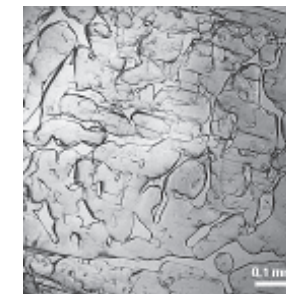


Fig.2. Artificial monocrystal pseudomorph (Ni, Mg)SO₄·7H₂O after MgSO₄·7H₂O