

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДООБРАЗУЮЩИХ И ПРИМЕСНЫХ КАТИОНОВ МЕЖДУ ПИРАМИДАМИ РОСТА ГРАНЕЙ ПИНАКОИДА И ПРИЗМЫ В КРИСТАЛЛАХ БЕРИЛЛА, КОРДИЕРИТА И БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА

М.А. Михайлов, Т.В. Демина, О.Ю. Белозерова

Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

Во всех индивидах соединений со структурой берилла, выросших со скоростью 1—8 эл. яч./с при спонтанной кристаллизации в системах берилл (или кордиерит)—Mg, Ca/Cl, F—примесь (где примесь — оксиды Ti, V, Cr и(или) Fe), обнаружено проявление эффекта грани. Под „эффектом грани“ здесь понимается различие химических составов и симметрии пирамид роста кристаллографически неэквивалентных граней кристалла. У исследованных соединений структурного типа берилла простым формам габитуса — призме и пинакоиду — отвечают гексагональная (псевдогексагональная у кордиерита) и ромбическая симметрии узоров граней. Установлена широкая палитра степеней отчетливости и характеров отличий пирамид роста граней призм и пинакоидов бериллов, бериллиевых индиалитов, кордиеритов и их разновидностей по накоплению видообразующих и примесных элементов. Возникновение этого эффекта связывается с вовлечением кристаллографически неэквивалентными гранями химически различающихся „строительных модулей“ (кластеров, самопроизвольно сформировавшихся в питающей среде и состоящих из фрагментов структуры типа берилла). Предполагается, что окончательное, характерное для грани каждой простой формы, изоморфное замещение видообразующий элемент → примесь осуществляется непосредственно на грани кристалла и(или) прикрепляющегося модуля. Характер, направление и степень осуществления схем изоморфизма зависят от исходного состава среды, типа формирующегося основного соединения, наличия синхронных примесных фаз. Однотипность отношения концентраций Si и Al в строительных модулях пары призма—пинакоид кордиеритов в присутствии Ti, V и без них демонстрирует стойкость действия различия узоров этих граней данного соединения на среду в диапазоне опробованных концентраций примесей и реализованных скоростей роста. Контрастный эффект грани по Si и Al в индивиде индиалит-кордиерита отвечает резкой дисимметричности последнего. Эффекты граней кордиерита по Ti или V малы. Исследование бериллиевого индиалита и его разновидностей представило случаи близости изменения Si-Al-Mg-составов модулей, питающих грани с разными кристаллографическими узорами, при значительной эволюции общего состава кристаллообразующей среды. Эффекты же грани бериллиевых индиалитов (в основном по примесям Ti, V, Cr и Fe) определяются существенной разницей степеней изоморфизма с участием этих элементов в строительных блоках, питающих грани пинакоида и призмы. В бериллах выявлены резко контрастные эффекты граней по Ti (до 0.20 форм. ед.) и в присутствии примесей — по Al (до 0.21), отчетливые — по Cr (0.06), во всех разновидностях — по Mg (до 0.10) и редко — по Fe (0.01 форм. ед.), что видно из сравнения схем изоморфизма, реализующихся в призме и пинакоиде. Рассматриваемые эффекты и их эволюция в процессе развития индивидов четко выявляются и из кристаллохимических формул составов модулей, питающих грани с разными кристаллографическими узорами в любом исследованном соединении. На примере берилла также показано, что инверсия эффекта грани по компоненту в процессе роста кристалла указывает на инверсию степени изоморфного замещения этого элемента при развитии индивида (из-за резкого изменения фазообразования в системе), а не об отсутствии связи узор грани—эффект. Так, в системе берилл—Mg, Ca/Cl, F—TiO₂ инверсия эффекта по Mg (результат инверсии степеней замещения Al³⁺ → Mg²⁺) связана с резким увеличением количества рутила (TiO₂), сокращающегося с бериллом на определенном этапе охлаждения раствора.

Кристаллы структурного типа берилла, эффект грани.

PARTITIONING OF SPECIES-FORMING AND IMPURITY CATIONS AMONG GROWTH PYRAMIDS OF PINACOID AND PRISM FACES IN CRYSTALS OF BERYL, CORDIERITE, AND BERYLLIUM INDIALITE

M.A. Mikhailov, T.V. Demina, and O.Yu. Belozerova

The facet effect was observed in all individual compounds of beryl structure having grown at a rate of 1–8 unit cells a second, with spontaneous crystallization in the systems beryl (or cordierite)—Mg, Ca/Cl, F—impurity, where impurities are Ti, V, Cr, and/or Fe oxides. By “facet effect” is meant a difference in chemical compositions and symmetry of growth pyramids of crystallographically nonequivalent crystal faces. In the studied compounds of beryl structural type, the simple form of habits, prism and pinacoid, are characterized by hexagonal (pseudo-hexagonal in cordierite) and rhombic symmetry of facet patterns. Degrees of distinction and characters of growth pyramids of prism and pinacoid faces of beryls, beryllium-indialites, cordierites, and their varieties vary in a wide range depending on the accumulation of species-forming and impurity elements. Most likely, this effect appears when crystallographically nonequivalent faces entrap chemically different “building units” (clusters spontaneously formed in a feeding medium and composed of fragments of beryl-type structure). It is supposed that the final isomorphous substitution of an impurity for the species-forming element occurs immediately on the face and/or

attached unit. The character, direction, and degree of isomorphous transformation depend on the initial composition of the medium, type of the main compound to be formed, and the presence of synchronous impurity phases. The same ratio of Si and Al concentrations in building units of the prism-pinacoid couple of cordierite with and without Ti and V suggests the persistent action of the patterns of these faces on the medium in the range of sampled concentrations of impurities and realized rates of growth. The contrasting facet effect with respect to Si and Al in an indialite-cordierite individual is due to a drastic dissymmetry of the latter. The Ti- or V-related effects of cordierite faces are negligible. The study of beryllium indialite and its varieties showed that in some cases changes in Si-Al-Mg compounds feeding faces with different crystallographic patterns are quite the same, with the considerable evolution of the total composition of the crystal-forming medium. As to the facet effects of beryllium indialites (chiefly with respect to Ti, V, Cr, and Fe impurities), they are owing to a considerable difference in the degree of isomorphism with the participation of these elements in the building units that feed pinacoid and prism faces. Beryls demonstrate drastically contrasting facet effects with respect to Ti (up to 0.20 f.u.) and, in the presence of impurities, with respect to Al (up to 0.21 f.u.); distinct effects were observed with respect to Cr (0.06 f.u.), in all varieties, with respect to Mg (up to 0.10 f.u.), and quite rarely, with respect to Fe (0.01 f.u.), which is seen from comparison of the schemes of isomorphism implemented in prism and pinacoid. The effects under consideration and their evolution during the evolution of individuals are well inferred from crystallochemical formulas of compositions feeding faces with different crystallographical patterns in any studied compound. By the example of beryl, it has been shown that the facet effect inversion with respect to a component during the crystal growth indicates the inversion of the degree of isomorphous substitution of this element during the evolution of the individual (because of a drastic change in phase formation in the system) rather than the absence of relationship between facet pattern and effect. Thus, in the system beryl-Mg, Ca/Cl, F—TiO₂, the inversion of Mg effect (resulting from inversion of the degrees of substitution Al³⁺ → Mg²⁺) is linked to a drastic increase in the amount of rutile (TiO₂) crystallized together with beryl at a certain stage of solution cooling.

Crystals of compounds with beryl structure, facet effect

ВВЕДЕНИЕ

Выявление неоднородностей стало необходимой стадией целенаправленного синтеза и роста кристаллов соединений с заранее заданными свойствами. В частности, лишь знание закономерностей пирамидального строения кристалла позволяет выделить из него практически однородные области [Григорьев, 1971]. Что касается объекта настоящей работы — минералов и соединений структурного типа берилла с видообразующими* катионами Mg, Be, Al и Si — очевидна слабая изученность такой важной характеристики, как распределение элементов между пирамидами роста. Наиболее полно это исследовано нами в *синтезированных* кристаллах берилла, кордиерита и бериллиевого индиалита [Демина и др., 2003]. Выявленное здесь различие взаимодействия граней разных простых форм кристаллов с питающей средой, выразившееся в своеобразии составов и симметрии пирамид их роста, отнесено к действию так называемого кристаллохимического фактора. Пирамидальность же строения *природных* кристаллов бериллов описана в основном методами кристаллооптики [Фекличев, 1964; Дымкова, 1966; Nassau, Jackson, 1970], изредка — рентгеноструктурного анализа [Икорникова, 1939]. Секториальность природных бериллов (представление пирамидальности в плоскости) выявлялась по различию оптических характеристик (углов оптических осей, ориентировки плоскостей этих осей, одновременности погасания секторов) пирамид роста граней разных простых форм. Тройникование природных и синтезированных бериллов обнаружено и нами [Демина, Михайлов, 2005]. Но лишь в единственной работе для природного берилла было установлено небольшое различие пирамиды роста пинакоида и дипирамиды по содержанию примесей (Mg, V и Na) [Scandale, Lucchesi, 2000]. Однако это представлено только в графическом виде и без оценки погрешностей определения содержаний элементов. В синтезированных бериллах и его разновидностях секториальность описывалась редко [Фекличев, 1964; Ткаченко, 1980]. В природных же кордиеритах их яркая особенность — секториальность — характеризует лишь поликристаллические образования (закономерно сросшиеся тройники или шестерники [Винчелл, Винчелл, 1967; Минералы..., 1981]), а не его монокристаллы.

Цель настоящей работы — исследование распределения элементов между пирамидами роста кристаллографически неэквивалентных граней в кристаллах берилла, кордиерита, бериллиевого индиалита и их разновидностей с акцентом на изучение эволюции этой характеристики при росте индивидов.

ПОДХОД, ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Кордиерит, бериллиевый индиалит и берилл выбраны из-за их принадлежности к одному структурному типу, которому свойственна повторяемость крупных элементов строения их кристаллов: диск-

* Видообразующим называется химический элемент, без которого данный минеральный вид не существует [Фекличев, Титова, 1981].

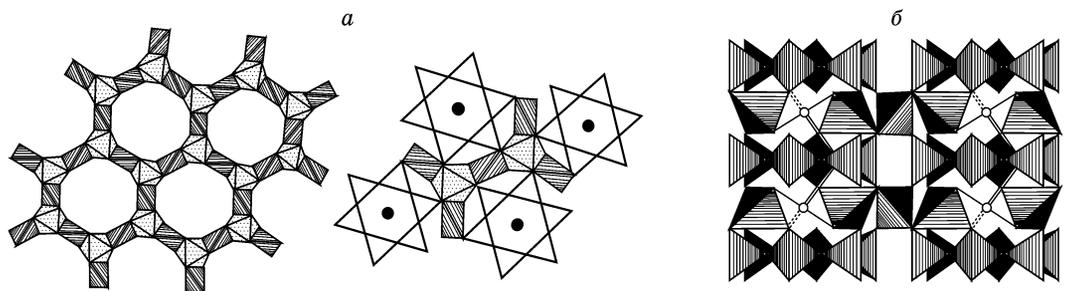


Рис. 1. Гексагональный (а) и ромбический (б) узоры структуры типа берилла [Михайлов и др., 1997].

решетных шестичленных колец из тетраэдров и слоев крупноячеистых сеток из межкольцевых тетраэдров и октаэдров, соединенных ребрами (рис. 1). Для цели работы важно, что гексагональная (псевдогексагональная у кордиерита) симметрия проекции структуры и ее фрагментов на плоскость, перпендикулярную оси z (рис. 1, а), резко контрастирует с ромбической топологией* любых проекций на плоскости, параллельные этой оси (см. рис. 1, б). Эти кристаллографически разные узоры в габитусе кристаллов со структурой берилла отвечают граням пинакоида и призмы. Заселение же структурных позиций видообразующими катионами в этих соединениях и макросимметрия последних имеют черты сходства и различия (табл. 1). Поэтому введение одних и тех же примесей в кристаллообразующую среду предполагало своеобразие проявлений так называемого „эффекта грани“ в каждой из этих матриц. Под этим эффектом мы понимаем различие распределения химических элементов между пирамидами роста кристаллографически неэквивалентных граней кристалла, которое может привести к разнице симметрий последних (что отличается от изначального определения этого явления [Чернов и др., 1980]).

В задачи работы входило: 1) экспериментальное исследование проявления эффекта грани по всем компонентам в кристаллах типа берилла; 2) изучение самопроизвольной эволюции этого эффекта при охлаждении раствора.

При решении первой задачи сопоставлялись концентрации элементов более 0.01 мас. % в изохронных слоях пинакоидов и призм** кристаллов разновидностей берилла, кордиерита и бериллиевого индиалита, выращенных в близких условиях. Последнее достигнуто получением этих кристаллов из растворов с одинаковым соотношением одного и того же растворителя (Mg, Ca/Cl, F) и берилла (или кордиерита); вводились одинаковые примеси (TiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3). Контейнеры изготавливались из стали 3. Исследованные берилл и бериллиевый индиалит сформировались в низкоконцентрированном ликвате системы берилл—растворитель [Mikhailov, 2005], а кордиерит — в аналогичной части системы кордиерит—растворитель. Решение второй задачи обеспечивалось спонтанностью кристаллизации. Это гарантировало нужный тип роста кристалла (когда последний состоял из самопроизвольно образовавшихся пирамид, основаниями которых служили его грани разных простых форм). Спонтанность кристаллизации задавалась режимом опытов: после полного расплавления шихты температура в печи понижалась со скоростью 1 град/ч до 800 °С до полной раскристаллизации раствора-расплава. Для харак-

Таблица 1. Распределение видообразующих элементов по структурным позициям* и симметрия идеальных (Mg, Be, Al, Si, O)-соединений со структурой берилла

Соединение	O ₂	T' ₃	T'' ₆	X ₁₈	R	Пространственная группа симметрии
Берилл	Al ₂	Be ₃	Si ₆	O ₁₈	—	P6/mcc [Минералы..., 1981]
Бериллиевый индиалит	Mg ₂	BeAl ₂ Si ₆		O ₁₈	—	P6/mcc [Михайлов и др., 1997]
Индиалит	Mg ₂	Al ₄ Si ₅		O ₁₈	—	P6/mcc [Минералы..., 1981]
Кордиерит	Mg ₂	Al ₂ Si	Al ₂ Si ₄	O ₁₈	—	Ccsm [Минералы..., 1981]

* Структурные позиции, по [Бакакин и др., 1970]: O — октаэдрическая, T' и T'' — тетраэдрические (межкольцевая и кольцевая), R — канальная, „пустотная“, X — кислород.

* Здесь и далее под „топологией“ грани нами понимается ее структурная характеристика.

** Под „пинакоидом (призмой)“ понимаем „пирамиды роста пинакоида (призмы)“.

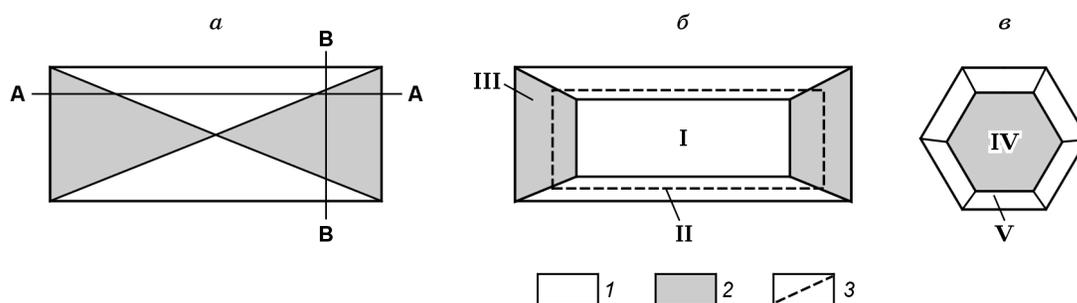


Рис. 2. Сечения кристалла, сложенного пирамидами роста граней:

призмы (1) и пинакоида (2); 3 — синхронные слои роста кристалла; а — схема разреза идеального кристалла через центр роста (структура „песочных часов“); А—А и В—В — линии сечений параллельно и перпендикулярно оси z соответственно; б, в — схемы аншлифов, соответствующих сечениям А—А и В—В. I—V — см. текст.

теристики эволюции эффекта грани сопоставлялись содержания компонентов в изохронных слоях пинакоида и призмы на разных этапах их роста.

Исследовались хорошо ограненные визуально прозрачные призматические кристаллы разновидностей изучаемых соединений размером 2—3 мм и индивид, имеющий вид монокристалла, интерпретируемый как закономерный сросток кордиерита с индиалитом [Демина, Михайлов, 2000]. Габитус этих кристаллов был представлен гранями пинакоида и гексагональной призмы (в случае кордиерита — комбинацией пинакоида и ромбических призм). Методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) изучался химический состав промежуточных (свободных от включений растворителя) и заключительных слоев пирамид роста граней. При этом в каждом аншлифе, параллельном оси z кристалла, выделялись три поля (рис. 2, а, б): однородное изохронное центральное (I) призмы и зональные полихронные краевые (II) призмы и (III) пинакоида. Слои полей II и III образовались после слоя I, промежуточного в кристалле. В аншлифах, перпендикулярных оси z кристаллов, проявлялись два поля (см. рис. 2, а, в): однородное изохронное (IV) пинакоида (промежуточное в кристалле) и зональное полихронное краевое (V) призмы. При РСМА граница между пинакоидом и призмой выявлялась по скачку интенсивностей элементов (как правило, примесей), по перегибу на профиле содержаний этих компонентов, по аномальности концентраций элементов и включениям в шве между пирамидами роста (рис. 3). Для выявления эффекта грани сравнивались составы изохронных слоев полей II и III в 10—15 мкм от межпирамидальной границы (см. рис. 2, б). Последняя стадия роста индивида охарактеризовывалась составом слоя пинакоида (в 50—100 мкм от его поверхности) и изохронного ему слоя призмы. В сечениях, перпендикулярных оси z (см. рис. 2, в), сопоставлялись содержания компонентов в точках на расстояниях в 10—15 мкм от границы полей IV и V.

Определение содержаний компонентов в образцах проведено в Институте геохимии СО РАН, г. Иркутск (аналитик О.Ю. Белозерова) с помощью микроанализатора Superprobe-733 (ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 1 мкм, экспозиция съемки 10 с). В качестве стандартов использовались аттестованные образцы сравнения минералов известного состава (оливин, пиропы, диопсид), оксиды Cr_2O_3 и V_2O_5 , проверенные на гомогенность. Расчет содержаний компонентов и поправочных факторов на матричные эффекты выполнен методом PАР-коррекции. В процедуру учета этих эффектов включались концентрации ВеО, определенные атомно-абсорбционным методом для всего образца. Результаты РСМА кристаллов приводились в необходимый для сопоставления вид пересчетом массовых процентов на коэффициенты атомов в кристаллохимических формулах по общепринятой методике на 18 атомов кислорода [Бакакин и др., 1970]. В расчет формул включались и содержания примесей, полученные для всего образца методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Наличие или отсутствие различия призмы и пинакоида по содержанию конкретного элемента (ΔC_i) считалось надежно установленным, если $\Delta C_i \geq 2\Delta K_i$ (ΔK_i — максимально допустимая погрешность определения элемента i в соединении, форм. ед.). Значения ΔK_i рассчитывались на основе данных метрологического РСМА образцов каждого соединения по общепринятой методике [Булах, 1964]. Величины ΔK составили для кордиеритов по Si ± 0.03 , Al ± 0.026 , Mg ± 0.014 , Fe и V ± 0.003 , Ti ± 0.001 , для бериллиевых индиалитов — по Si ± 0.036 , Al ± 0.019 , Mg ± 0.015 , Ti ± 0.014 , V и Fe ± 0.005 , Cr ± 0.003 , для бериллов — по Si ± 0.03 , Al ± 0.014 , Mg ± 0.004 , Ti ± 0.006 , Cr ± 0.005 , Fe ± 0.001 .

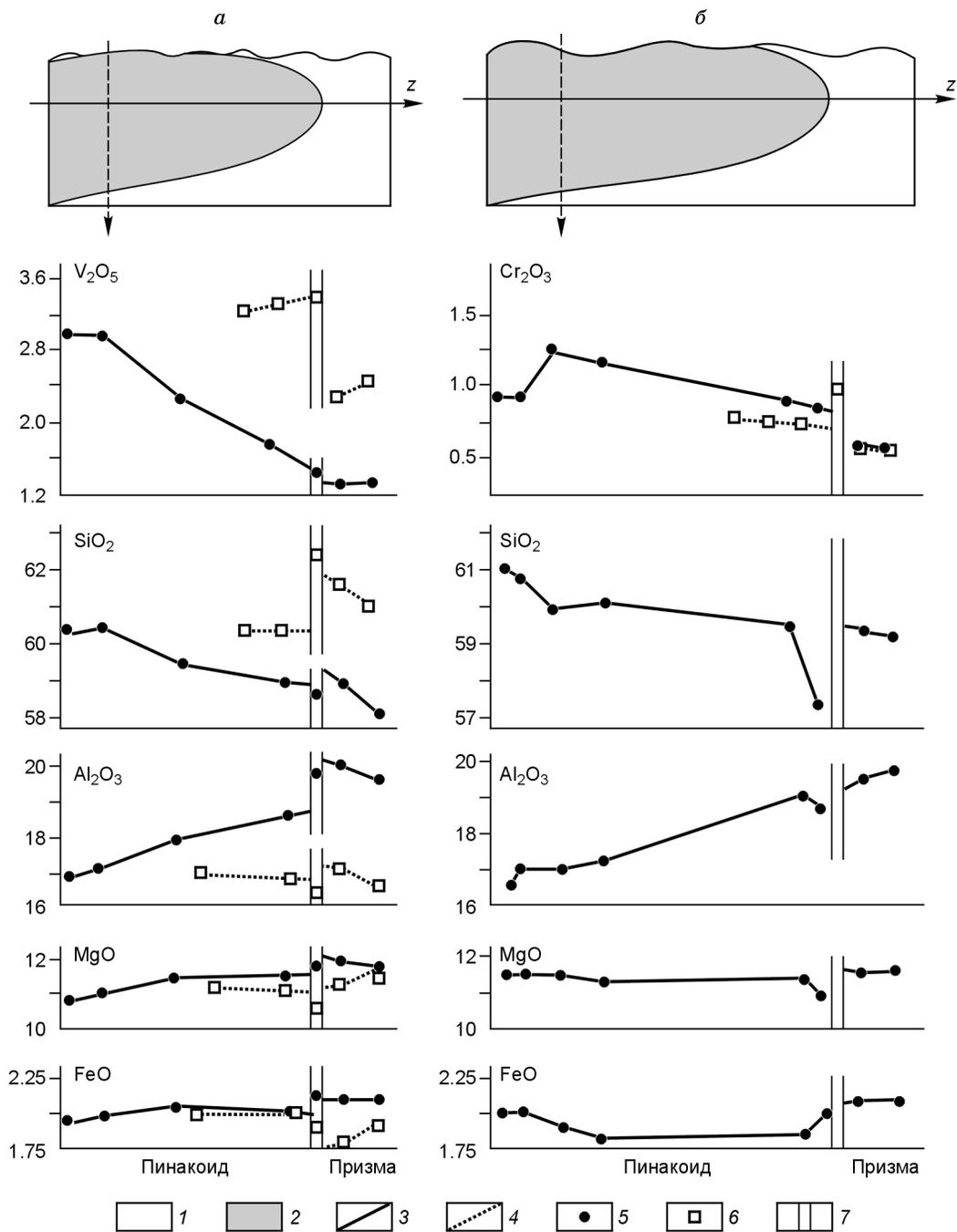


Рис. 3. Распределение химических элементов в пирамидах роста граней:

призмы (1) и пинакоида (2) по линиям сканирования параллельно оси z (3) и перпендикулярно ей (4) в V- (а) и Cr- (б) разновидностях бериллиевых индиалитов. На осях ординат — содержания компонентов (мас.%), на осях абсцисс — протяженность образца по линиям сканирования; 5, 6 — точки анализа на линиях сканирования (3) и (4) соответственно; 7 — граница между пирамидами роста граней призм и пинакоида.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Охарактеризуем особенности проявления эффекта грани в каждом соединении.

Кордиериты. В них изучен лишь заключительный этап роста. Видно (табл. 2, рис. 4), что в „опорном“* индивиде кордиерит-индиалита эффект грани проявился по Si, Al и Mg, в Ti-кордиерите — по Al, Ti и Fe, а в V-разности — только по примеси ванадия. Для других компонентов этот эффект не обнаружился

* „Опорными“ названы матрицы без специально введенных примесей.

Таблица 2.

**Содержания компонентов в изохронных слоях призмы
и пинакоида кордиеритов (мас. %); формулы образцов**

№ обр.	Примесь	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BeO	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	FeO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
1з	—	51.09	34.63	13.43	—	0.04**	—	0.03**	—	0.70	0.02**	0.22**	0.05**
1*з	—	48.58	35.16	13.57	—	0.04**	—	—	—	0.77	—	0.40**	0.45**
2з	TiO ₂	51.13	34.26	13.78	—	0.42	—	—	—	0.43	0.04**	0.20**	0.26**
2*з	—	50.15	34.33	13.64	—	0.65	—	—	—	0.42	—	—	—
3з	V ₂ O ₅	50.86	34.34	13.48	—	0.03**	—	0.03**	0.42	0.21	0.04**	0.24**	0.18**
3*з	—	50.30	34.42	13.43	—	0.03**	—	—	0.53	0.24	—	—	0.20**

1з: Mg_{1.96}Fe_{0.06}Al_{3.98}□_{0.01}Si_{4.99}O₁₈Na_{0.04}K_{0.01}; 2з: Mg_{2.00}Fe_{0.03}Ti_{0.03}Al_{3.93}□_{0.03}Si_{4.98}O₁₈Na_{0.04}K_{0.03};

3з: Mg_{1.97}Fe_{0.02}V_{0.03}Al_{3.97}□_{0.02}Si_{4.99}O₁₈Na_{0.04}K_{0.02};

1*з: Mg_{1.99}Fe_{0.06}Al_{4.08}Si_{4.88}O₁₈Na_{0.08}K_{0.06}; 2*з: Mg_{2.00}Fe_{0.04}Ti_{0.05}Al_{3.98}Si_{4.93}O₁₈Na_{0.04}K_{0.03};

3*з: Mg_{1.97}Fe_{0.02}V_{0.04}Al_{4.00}□_{0.02}Si_{4.95}O₁₈Na_{0.05}K_{0.03};

Примечание. Данные рентгеноспектрального микроанализа: без звездочки — призма; * — пинакоид; ** — данные получены методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (аналитик В.К. Халтуева, Институт геохимии СО РАН), □ — вакансия.

Таблица 3.

**Содержания компонентов в изохронных слоях призмы и пинакоида
бериллиевых индиалитов (мас. %); формулы образцов**

№ обр.	Примесь	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BeO	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	FeO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
4п	TiO ₂	59.40	21.63	11.97	4.42**	—	2.01	—	—	0.57	—	—	—
4*п	—	59.63	20.61	11.87	—	—	2.87	—	—	0.59	—	—	—
4з	—	60.18	20.80	11.73	—	—	2.22	—	—	0.65	—	—	—
4*з	—	60.06	20.70	11.82	—	—	2.15	—	—	0.85	—	—	—
5п	V ₂ O ₅	60.44	20.15	11.54	4.58**	0.05**	—	0.05**	1.04	2.05	—	0.07**	0.03**
5*п	—	60.17	19.88	11.54	»	—	—	—	1.63	1.99	—	—	—
5з	—	61.32	17.62	11.75	4.72**	—	—	—	2.03	1.86	—	—	—
5*з	—	61.75	17.52	11.45	»	—	—	—	2.74	2.03	—	—	—
6п	Cr ₂ O ₃	60.94	20.09	11.64	4.50**	0.07**	—	0.53	—	2.09	0.03**	0.06**	0.04**
6*п	—	60.84	19.97	11.56	—	—	—	0.89	—	2.05	—	—	—
6з	—	61.86	17.69	11.79	—	—	—	0.53	—	2.99	—	—	—
6*з	—	62.29	17.53	11.95	—	—	—	0.96	—	2.89	—	—	—
7п	FeO	62.10	18.78	12.08	4.91*	0.05**	—	He обн.**	—	1.99	—	0.07**	0.03**
7*п	—	62.41	18.48	12.08	—	—	—	—	—	1.97	—	—	—
7з	—	62.37	18.19	11.86	—	—	—	—	—	2.53	—	—	—
7*з	—	62.33	18.08	11.61	—	—	—	—	—	2.65	—	—	—

4п: Mg_{1.70}Ti_{0.16}Fe_{0.05}Be_{1.01}Al_{2.43}Si_{5.67}O₁₈; 4з: Mg_{1.67}Ti_{0.18}Fe_{0.05}Be_{1.01}Al_{2.34}Si_{5.75}O₁₈; 5п: Mg_{1.65}Fe_{0.16}V_{0.08}Be_{1.05}Al_{2.28}Si_{5.79}O₁₈Na_{0.01};

4*п: Mg_{1.69}Ti_{0.23}Fe_{0.05}Be_{1.02}Al_{2.32}Si_{5.71}O₁₈; 4*з: Mg_{1.68}Ti_{0.17}Fe_{0.07}Be_{1.02}Al_{2.33}Si_{5.74}O₁₈; 5*п: Mg_{1.65}Fe_{0.16}V_{0.13}Be_{1.06}Al_{2.25}Si_{5.77}O₁₈Na_{0.01};

5з: Mg_{1.69}Fe_{0.15}V_{0.16}Be_{1.09}Al_{2.00}Si_{5.91}O₁₈Na_{0.01}; 6п: Mg_{1.66}Fe_{0.17}Cr_{0.04}Be_{1.03}Al_{2.27}Si_{5.83}O₁₈Na_{0.01};

6з: Mg_{1.70}Fe_{0.24}Cr_{0.04}Be_{1.04}Al_{2.01}Si_{5.97}O₁₈Na_{0.01};

5*з: Mg_{1.63}Fe_{0.16}V_{0.21}Be_{1.09}Al_{1.98}□_{0.02}Si_{5.91}O₁₈Na_{0.01}; 6*п: Mg_{1.65}Fe_{0.16}Cr_{0.07}Be_{1.04}Al_{2.25}Si_{5.83}O₁₈Na_{0.01};

6*з: Mg_{1.71}Fe_{0.23}Cr_{0.07}Be_{1.04}Al_{1.98}□_{0.01}Si_{5.96}O₁₈Na_{0.01};

7п: Mg_{1.72}Fe_{0.16}Be_{1.12}Al_{2.11}Si_{5.91}O₁₈Na_{0.01}; 7з: Mg_{1.69}Fe_{0.20}Be_{1.13}Al_{2.05}Si_{5.95}O₁₈Na_{0.01};

7*п: Mg_{1.71}Fe_{0.16}Be_{1.12}Al_{2.07}Si_{5.94}O₁₈Na_{0.01}; 7*з: Mg_{1.66}Fe_{0.21}Be_{1.13}Al_{2.04}Si_{5.97}O₁₈Na_{0.01};

Примечание. Условные обозначения см. табл. 2.

или выявлен лишь на уровне тенденции. Итак, введение Ti и V в среду, питающую кордиерит, привело к сглаживанию эффекта грани по Si и Al (по отношению к опорному индивиду). Примечательны также: а) однотипность отношения Si/Al в паре призма—пинакоид во всех разновидностях; б) более стабильные содержания Si и Al в призмах разновидностей кордиерита относительно количеств этих элементов в пинакоидах.

Бериллиевые индиалиты. В них изучено распределение компонентов при развитии кристаллов. Отметим, что призмы бериллиевых индиалитов, как правило, в близкой к пинакоидам степени откликаются содержанием Si и Al на введение всех примесей при значительных изменениях химического состава их индивидов в процессе роста (табл. 3, см. рис. 4). Видно, что эффект грани редко проявлялся по отношению к видообразующим: по Al — лишь на промежуточной стадии роста в Ti- и Fe-разновидностях,

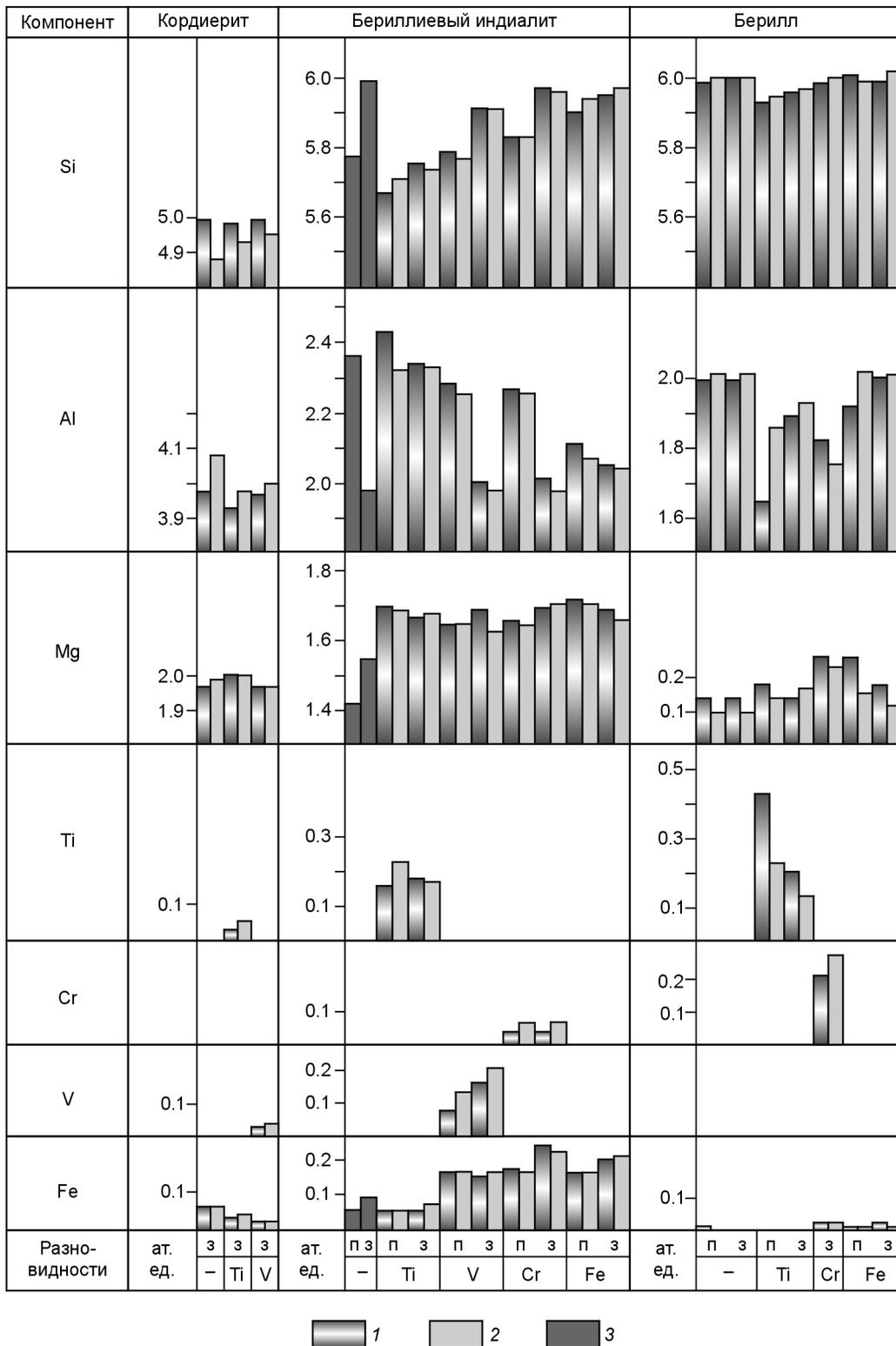


Рис. 4. Содержания химических элементов в одновременно образующихся слоях пирамид роста граней:

призмы (1) и пинакоида (2) на промежуточной (п) и заключительных (з) стадиях формирования индивидов; 3 — суммарные концентрации компонентов в опорном бериллиевом индиалите (без специально введенных примесей) на разных стадиях развития индивида. Прочерк — примесь специально не вводилась.

Таблица 4. Содержания компонентов в изохронных слоях призмы и пинакоида бериллов (мас. %); формулы образцов

№ обр.	Примесь	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BeO	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
8п	—	66.57	18.72	1.03	13.32**	0.03**	—	He обн.	0.14	0.01**	0.03**	0.02**
8п*		66.59	18.91	0.77					0.05**			
8з		66.61	18.71	1.01								
8з*		66.53	18.95	0.75								
9п	TiO ₂	64.88	15.23	1.25	12.91**	—	5.61	He обн.	He обн.	—	—	—
9*п		65.58	17.43	1.03			3.05					
9з		65.67	17.63	1.06			2.58					
9*з		66.00	18.16	1.26			1.67					
10з	Cr ₂ O ₃	65.65	16.92	1.89	12.32**	He обн.	—	2.88	0.27	0.01**	0.04**	0.02**
10*з		65.64	16.30	1.65				3.75	0.26			
11п	FeO	66.69	18.11	1.98	13.04**	—	—	—	0.17	—	—	—
11*п		67.01	19.12	1.20					0.11			
11з		66.28	18.78	1.33					0.21			
11*з		67.29	19.03	0.92					0.17			

8п: Al_{1.99}Mg_{0.14}Fe_{0.01}Be_{2.88}Si_{5.99}O₁₈Na_{0.01}; 8з: Al_{1.99}Mg_{0.14}Be_{2.87}Si_{6.00}O₁₈Na_{0.01}; 9п: (Al_{1.40}Ti_{0.43}Mg_{0.17})(Be_{2.84}Al_{0.24}Si_{5.94})O₁₈; 8*п: Al_{2.01}Mg_{0.10}Be_{2.87}□_{0.02}Si_{6.00}O₁₈Na_{0.01}; 8*з: Al_{2.01}Mg_{0.10}Be_{2.87}□_{0.02}Si_{6.00}O₁₈Na_{0.01}; 9*п: (Al_{1.63}Ti_{0.23}Mg_{0.14})(Be_{2.82}Al_{0.23}Si_{5.95})O₁₈; 9з: (Al_{1.66}Ti_{0.20}Mg_{0.14})(Be_{2.81}Al_{0.23}Si_{5.96})O₁₈; 10з: Al_{1.82}Cr_{0.21}Mg_{0.26}Fe_{0.02}Be_{2.70}Si_{5.99}O₁₈Na_{0.01}; 9*з: (Al_{1.70}Ti_{0.13}Mg_{0.17})(Be_{2.80}Al_{0.23}Si_{5.97})O₁₈; 10*з: Al_{1.76}Cr_{0.27}Mg_{0.23}Fe_{0.02}Be_{2.71}□_{0.01}Si_{6.00}O₁₈Na_{0.01}; 11п: Al_{1.92}Mg_{0.26}Fe_{0.01}Be_{2.82}Si_{6.01}O₁₈; 11з: Al_{2.00}Mg_{0.18}Fe_{0.02}Be_{2.82}Si_{5.99}O₁₈; 11*п: Al_{2.02}Mg_{0.16}Fe_{0.01}Be_{2.82}Si_{5.99}O₁₈; 11*з: Al_{2.01}Mg_{0.12}Fe_{0.01}Be_{2.82}□_{0.02}Si_{6.02}O₁₈.

Примечание. Условные обозначения см. табл. 2.

по Mg — в V- и Fe-разностях (на заключительных этапах развития), по Si — не выявлен ни в одном индивиде. По Cr же и V (а в Cr-разновидности и по Fe) эффект грани проявился на всех стадиях развития кристаллов, тогда как по Ti — исчез, а по Fe — наоборот возникал, как правило, на заключительных этапах их роста. Таким образом, из 38 исследованных случаев* этот эффект проявился лишь в 14. Причем в 6 случаях — эффект грани сохранялся на всех этапах, в 5 — возник по мере роста индивида, а в 3 — исчез. Подчеркнем, что этот эффект при проявлении на всех этапах реализовывался нормально (с сохранением типа отношения содержаний элемента в паре призма—пинакоид в процессе развития кристаллов).

Бериллы. В них изучено распределение элементов в процессе развития всех индивидов, кроме Cr-разности (табл. 4, см. рис. 4). По Si эффекты грани практически не обнаружались ни в одной разновидности, но проявились по Al в Ti-, Cr-бериллах и в Fe-разности (на промежуточном этапе), по Mg — во всех индивидах, по Ti и Cr (резко контрастные) — в Ti- и Cr-бериллах, по Fe — в опорной матрице и в Fe-разновидности. Причем призмы бериллов более обогащены Mg, чем пинакоиды (кроме Ti-разности, см. ниже). Итак, из 31 изученного случая эффект грани проявился в 16. Причем в 12 случаях этот эффект сохранялся на всех этапах роста индивида, в 2 — исчез по мере развития кристалла, а в 1 — возник. Важно отметить, что в опорном берилле и в Fe-разновидности рассматриваемый эффект по Mg развивался нормально, тогда как в Ti-разности по Al и Ti — нормально, а по Mg — с инверсией (с изменением типа отношения содержаний Mg в паре призма—пинакоид на обратный).

Таким образом, выявлено, что эффект грани для всех компонентов в каждом соединении имеет своеобразные черты несмотря на структурное подобие изученных матриц. И хотя очевидна разница степеней отчетливости и характеров отличий призм и пинакоидов исследованных кристаллов по накоплению видообразующих и примесных элементов, не обнаружено ни одного образца, где бы эффект грани не проявился вовсе. Отметим, что рассматриваемые эффекты проявились при скоростях роста берилла 0.003—0.02 мм/ч (1—6 эл. яч./с), бериллиевого индиалита — 0.02 мм/ч (6 эл. яч./с), кордиерита — 0.015—0.03 мм/ч (5—8 эл. яч./с).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде изложения представления общего характера, нужные при обсуждении.

К настоящему времени имеются следующие воззрения на причины возникновения эффекта грани. По *первой* точке зрения этот эффект — следствие кристаллографической индивидуальности свойств граней разных простых форм: различия их топологий (поверхностных атомных узоров, симметрии

* „Случай“ — отношение содержаний конкретного компонента в паре призма—пинакоид на определенном этапе развития одной разновидности соединения.

плоских сеток) и ориентационной неэквивалентности одинаковых полиэдров (или протопозиций) на их поверхностях [Леммлейн, 1973; Nakamura, 1973; Цинобер и др., 1977]. Большая часть авторов рассматривают действие топологии растущей грани кристалла на среду совместно со скоростью его роста. Полагают, что секториальность возникает при превышении скорости роста кристалла над скоростью диффузии атомов [Hollister, 1970; Nakamura, 1973; Wass, 1973] или „...при более значительных переохлаждениях или пересыщениях...“ [Чернов, 1980, с. 148]. В этом случае говорят „...о метастабильной природе вовлечения ... элементов в кристаллы...“ [Dowty, 1976, с. 468] с привлечением данных [Hollister, 1970; Wass, 1973] или о равновесности „...коэффициента распределения примеси между существенно переохлажденным раствором и поверхностной сеткой атомов данной грани..., отвечающего концентрации поверхностного двумерного твердого раствора, которая может в несколько раз отличаться от равновесной концентрации *объемного* трехмерного...“ [Чернов, 1980, с. 148]. Одни авторы констатируют, что избирательность адсорбции проявляется только по отношению к примесям [Дэна и др., 1966; Леммлейн, 1973; Цинобер, Самойлович, 1978; Чернов и др., 1980; Agrosi et al., 2002], другие — и к видообразующим компонентам [Hollister, 1970; Nakamura, 1973; Dowty, 1976; Воробьев и др., 1987; Попова и др., 1992; Попова, Попов, 1996; Henry et al., 1999].

По *второй* точке зрения секториальность может „...генерироваться в процессе роста и в условиях отсутствия какой-либо специфической адсорбции компонентов на гранях...“ [Таусон, 2005, с. 458]. Но экспериментальные данные, иллюстрирующие этот тезис, укладываются в первую точку зрения: лишь при повышении скорости роста пирамиды роста кристаллографически неэквивалентных граней (куба и тетраэдра) кристалла ZnS, выращенного автором, стали различаться по содержанию примеси (HgS).

Отметим также важные положения о кристаллообразующих системах. В растворе при переохлаждении из атомов или молекул растворенного вещества образуются предзародышевые образования (кластеры, кватероны), находящиеся в обменно-флуктуационном взаимодействии, устанавливается метастабильное распределение этих агрегатов по размерам [Чернов, 1980; Асхабов, 2002]. При некотором переохлаждении возникает критический зародыш, способный к росту [Краснова, Петров, 1997]. Составы кластеров критического и особенно малых докритических размеров отличаются от равновесных [Петровский, 1993]. Находящаяся в среде примесь может контролировать узор атомов в зародыше, мотив структуры, раз начавшись, продолжается вплоть до образования аномальной полиморфной модификации, и „...вся финальная структура ... метастабильна...“ [Bueger, 1961, с. 12]. На начальной стадии рост зародыша идет по всем кристаллографическим направлениям до проявления (из-за анизотропии структуры) гладких граней с наименьшей скоростью роста [Тимофеева, 1990]. По одной концепции роста кристаллов „... строительными единицами являются отдельные атомы (ионы) или молекулы. Вторая концепция предполагает ... присоединение готовых кристаллических блоков...“ [Асхабов, Галиулин, 1998, с. 513]. Причем ориентированное встраивание строительных блоков (модулей) в структуру кристалла совершается только при условии, если в них сформировалась „...система управления ростом — симметрия...“ [Смирнова, 2005, с. 17].

Итак, на основе изложенного выше, можно предположить, что проявление эффектов грани в выращенных нами кристаллах — следствие реализации ряда процессов:

I — самоорганизация атомов растворенного вещества в разные по размерам и составу предзародышевые ассоциации (кластеры), состоящие, по-видимому, из фрагментов структуры типа берилла (см. рис. 1) и осложненные изоморфными примесями;

II — образование трехмерных зародышей структурного типа берилла при критическом пересыщении и формирование потоков вещества, питающих кристалл; зародыши быстро (судя по захвату включений растворителя на начальном этапе) начинают расти во всех кристаллографических направлениях до покрытия наиболее медленно растущими гранями пинакоида и призмы;

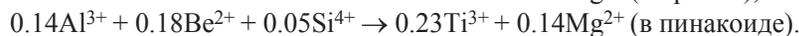
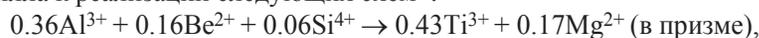
III — накопление разных количеств примеси перед растущими кристаллографически неэквивалентными гранями (из-за неодинаковой ее сорбции) и окончательное, характерное для каждого типа грани, изоморфное замещение видообразующий элемент → примесь непосредственно на грани кристалла и(или) прикрепляющегося модуля;

IV — изохронное разрастание (со скоростью, большей, чем скорость диффузии) слоев кристаллографически разных граней: ориентация и когерентное встраивание каждой гранью своих модулей специфического состава в процессе их диффундирования в адсорбционном слое раствора и формирование секториального кристалла.

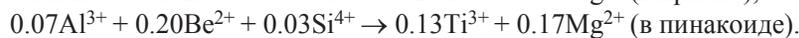
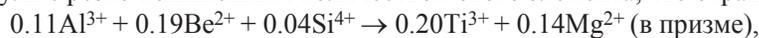
Кратко рассмотрим с учетом этих представлений выявленные нами закономерности проявления эффекта граней в различных матрицах структурного типа берилла.

Так, обнаруженная однотипность отношения Si/Al в паре призма—пинакоид кордиеритов расценивается как стойкость проявления структурных особенностей кристаллографически различных граней при взаимодействии со средой в интервале реализовавшихся скоростей роста. Контрастный эффект грани по Si и Al в опорном индиалит-кордиерите отвечает резкой диссимметричности последнего [Демина, Ми-

хайлов, 2003]. Снижение же диапазона различия призм и пинакоидов по Si-Al-составу в ряду опорный индиалит—кордиерит—Ti-разновидность—V-кордиерит достигается вовлечением пинакоидами модулей, меняющих свой состав, при стабильности составов блоков, питающих призмы кордиеритов в разных (по примесной специфике) средах. Выявленная в бериллиевых индиалитах близость отклика призм и пинакоидов содержанием Si, Al и Mg на введение каждой примеси при значительных изменениях химического состава их индивидов в процессе роста говорит о сходстве Si-Al-Mg-составов модулей, питающих эти грани при развитии в среде с конкретной примесью. Различие же составов призм и пинакоидов этих соединений в разных по примесной специфике средах определяется разницей степеней изоморфизма. Схемы изоморфизма выясняются сравнением реальных составов (см. табл. 2—4) и идеальных формул соединений. Опишем эффекты грани этими схемами на примере Ti-берилла, поскольку здесь выявлена инверсия эффекта по Mg. Так, введение Ti в среду привело на промежуточной стадии роста этого берилла к реализации следующих схем*:



Здесь в количественной форме представлены эффекты граней по Ti и Mg и противоположный по знаку — по Al. После этой стадии в охлаждающемся растворе произошло резкое увеличение количества рутила (TiO₂), раствор обеднился титаном, и на заключительном этапе роста бериллу пришлось извлекать модули с резко пониженным количеством этого элемента, что отражено в схемах изоморфизма:



Описание процесса этой эволюции кристаллохимическими формулами составов призм и пинакоидов Ti-берилла (обр. 9п, 9*п, 9з и 9*з, см. табл. 4) наглядно показало, что инверсия эффекта грани по Mg — результат инверсии степеней замещения $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ именно в октаэдрах на заключительной стадии по отношению к промежуточной, а не свидетельство отсутствия связи узор граней—эффект. Таким образом, распределение компонентов между призмой и пинакоидом в рассматриваемых соединениях можно охарактеризовать и на основе их кристаллохимических формул (см. табл. 2—4), соответствующих составам модулей, питающих эти грани.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффект грани установлен во всех индивидах бериллов, бериллиевых индиалитов и кордиеритов, образовавшихся при спонтанной кристаллизации в системах берилл—Mg, Ca/Cl, F-примесь и кордиерит—Mg, Ca/Cl, F — примесь. При этом выявлено различие степеней отчетливости и характера отличий вовлечения видообразующих и примесных элементов кристаллографически неэквивалентных граней изученных кристаллов. Однотипность отношения Si/Al в паре призма—пинакоид кордиерита отнесена к стойкости проявления структурных особенностей этих граней при взаимодействии со средой в интервале реализовавшихся скоростей роста. Близость отклика призм и пинакоидов бериллиевых индиалитов содержанием Si, Al и Mg на введение каждой примеси при значительных изменениях химического состава их индивидов в процессе роста указывает на сходство Si-Al-Mg-составов модулей, питающих эти грани при развитии в среде с конкретной примесью. Различие же составов призм и пинакоидов бериллиевых индиалитов в разных по примесной специфике средах определяется разницей схем изоморфизма в строительных блоках этих граней. На примере берилла показано, что инверсия эффекта грани по компоненту — результат инверсии степеней изоморфного замещения этим компонентом (из-за резкого изменения фазообразования в системе), а не свидетельство отсутствия связи узор грани—эффект. Дальнейшее развитие этой работы видится в установлении связи характеристик грани поверхностная энергия—скорость роста—эффект грани.

ЛИТЕРАТУРА

- Асхабов А.М.** Кватаронная концепция в кристаллографии, минералогии и смежных науках // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2002, № 7, с. 3—5.
- Асхабов А.М., Галиулин Р.В.** Кватаронный механизм образования и роста кристаллов // Докл. РАН, 1998, т. 363, № 4, с. 513—514.
- Бакакин В.В., Рылов Г.М., Белов Н.В.** Рентгенографическая диагностика изоморфных разновидностей берилла // Геохимия, 1970, № 11, с. 1302—1311.
- Булах А.Г.** Расчет формул минералов. М., Недра, 1964, 132 с.

* В схемах изоморфизма стрелка указывает на направление замещения: было → стало.

- Винчелл А.Н., Винчелл Г.** Оптические свойства искусственных минералов. М., Мир, 1967, 526 с.
- Воробьев Е.И., Конев А.А., Малышонок Ю.В.** Таусонит. Новосибирск, Наука, 1987, 142 с.
- Григорьев Д.П.** О законах анатомии кристаллов // Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 6, с. 1226—1229.
- Демина Т.В., Михайлов М.А.** Гексагональные соединения со структурой берилла: связь оптических аномалий с анатомией кристаллов // Зап. ВМО, 2000, № 5, с. 81—89.
- Демина Т.В., Михайлов М.А.** О понижении симметрии (упорядочении структуры) берилла // Труды 8-го междунар. симпозиума „Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах“ (ОМА-2005), Сочи, 12—16 сент. 2005 г. Ч. II. Ростов н/Д, Изд-во Рост. пед. ун-та, 2005, с. 14—18.
- Демина Т.В., Михайлов М.А., Белозерова О.Ю.** Синтетические минералы группы берилла: связь симметрии и упорядоченности структуры с химическим составом и анатомией кристаллов // Зап. ВМО, 2003, № 5, с. 1—21.
- Дымкова Г.А.** К онтогении ступенчато-пирамидальных кристаллов берилла // Генезис минеральных индивидов и агрегатов / Ред. В.П. Григорьев. М., Наука, 1966, с. 106—116.
- Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Фрондель К.** Система минералогии, Т. III: Минералы кремнезема. М., Мир, 1966, 430 с.
- Икорникова Н.Ю.** Кристаллографическое исследование кристаллов берилла Шерловой горы // Зап. ВМО, 1939, № 4, с. 534—555.
- Краснова Н.И., Петров Т.Г.** Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб., Невский курьер, 1997, 228 с.
- Леммлейн Г.Г.** Морфология и генезис кристаллов. М., Наука, 1973, 327 с.
- Минералы:** Справочник, Т. III, вып. 2 / Ред. Ф.В. Чухров. М., Наука, 1981, 613 с.
- Михайлов М.А., Демина Т.В., Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Богданова Л.А.** Синтез, рост из расплава и структура бериллиевого индиалита // Тр. междунар. конф. „Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов“ / Ред. В.М. Винокуров. Казань, Изд-во Казан. ун-та, 1997, с. 207—215.
- Петровский В.А.** О составе зародышей // Кристаллография, 1993, т. 38, вып. 1, с. 170—176.
- Попова В.И., Попов В.А.** Явление секториальности состава в гранатах // Уральский минералогический сб., 1996, № 6, с. 77—84.
- Попова В.И., Попов В.А., Толканов О.А., Клочкив И.К.** Гояцит-горсейскит в оловянных рудах Приморья // Минералы и минеральное сырье Урала. Свердловск, Изд-во УрО РАН, 1992, с. 118—124.
- Смирнова Н.Л.** О моделировании кристаллических структур и росте кристаллов // Кристаллография, 2005, т. 50, № 1, с. 16—18.
- Таусон В.Л.** О формировании ростовой секториальной неоднородности в изоморфно-смешанных кристаллах // Геохимия, 2005, № 4, с. 1—5.
- Тимофеева В.А.** Физико-химические и методические основы раствор-расплавного поиска новых технических кристаллов. М., ВИНТИ, 1990, 498 с.
- Ткаченко А.А.** Строение кристаллов изумруда, выращенных флюсовым методом // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств / Ред. А.А. Годовиков. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1980, с. 41—44.
- Фекличев В.Г.** Берилл. М., Наука, 1964, 124 с.
- Фекличев В.Г., Титова Л.С.** Кристаллохимическая классификация минеральных видов // Диагностика и диагностические свойства минералов. М., Наука, 1981, 248 с.
- Цинобер Л.И., Самойлович М.И.** Диссимметризация кристаллов в процессе роста, секториальное строение и структурная упорядоченность // Докл. АН СССР, 1978, т. 242, №6, с. 1337—1339.
- Цинобер Л.И., Самойлович М.И., Демина Т.В., Бобр-Сергеев А.А.** Влияние симметрии граней на структурное упорядочение алюминия в кристаллах кордиерита // Кристаллография, 1977, т. 22, вып. 2, с. 354—358.
- Чернов А.А.** Процессы кристаллизации // Современная кристаллография, Т. 3, гл. 1.: Образование кристаллов. М., Наука, 1980, с. 7—232.
- Юшкин Н.П.** Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, Ин-т геологии Коми филиала АН СССР, 1971, 52 с.
- Agrosi G., Schingaro E., Pedrazzi G., Scandale E., Scordari F.** A crystal chemical insight into sector zoning of a titanian andradite („melanite“) crystal // Eur. J. Miner., 2002, v. 14, p. 785—794.
- Buerger M.J.** Polymorphism and phase transformation // Forsch. Miner., 1961, v. 39, № 1, p. 9—24.
- Dowty E.** Crystal structure and crystal growth: II. Sector zoning in minerals // Amer. Miner., 1976, v. 61, № 5—6, p. 460—469.
- Henry D.J., Kirkland B.L., Kirkland D.W.** Sector-zoned tourmaline from the cap rock of a salt dome // Eur. J. Miner., 1999, v. 11, p. 263—280.

Hollister L.S. Origin, mechanism and consequences of compositional sector-zoning in staurolite // Amer. Miner., 1970, v. 55, p. 742—766.

Mikhailov M.A. Co-crystallization of beryl-structure compounds in $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ —Mg,Ca/F,Cl system // J. Crystal Growth, 2005, v. 275, № 1—2, p. 861—866.

Nakamura Y. Origin of sector-zoning of igneous clinopyroxenes // Amer. Miner., 1973, v. 58, p. 986—990.

Nassau K., Jackson K.A. Trapiche emerald from Chivor and Muzo, Colombia // Amer. Miner., 1970, v. 55, p. 416—427.

Scandale E., Lucchesi S. Growth and sector zoning in beryl crystal // Eur. J. Miner., 2000, v. 12, p. 357—366.

Wass S.Y. The origin and petrogenetic significance of hour-glass zoning in titaniferous clinopyroxenes // Miner. Mag., 1973, v. 39, № 302, p. 133—144.

*Рекомендована к печати 19 марта 2007 г.
В.В. Ревертто*

*Поступила в редакцию 27 февраля 2006 г.,
после доработки — 6 февраля 2007 г.*