

СФЕРОЛИТЫ И СФЕРОЛИТОВЫЕ ТАКТОИДЫ АНТРАКСОЛИТА**Ю.М. Дымков, Н.П. Юшкин*, А.И. Зубов, Е.Г. Павлов**, А.С. Савельев*, В.Н. Филиппов****Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии, 115409, Москва, Каширское шоссе, 33, Россия*** Институт геологии Коми научный центр, УрО РАН, 167610, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, Россия**** Российский государственный геолого-разведочный университет им. Орджоникидзе, 117997, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 23, Россия*

С помощью поляризационных металлографических и электронных (СЭМ и ПЭМ) микроскопов изучены текстурно-онтогенетические особенности гальки антраксолита, найденной С.И. Грошиным в бассейне р. Кендей, впадающей в Лену. Минерал в полированном шлифе характеризуется яркой анизотропностью в поляризованном отраженном свете и тонкой скульптурой микрорельефа ростовых и индукционных поверхностей сферолитов на изломе (фрактограммы). Проведенные морфогенетические наблюдения и исследование онтогенетических признаков зарождения, роста, фазовых превращений и других изменений антраксолита выявили типичный для сферолитовых дендритов механизм роста, обусловленный малоугловым расщеплением лучистых субиндивидов. В кристаллизационных пустотах между сферолитами обнаружены слоистые гравитационные текстуры — „минералогические уровни“, — сложенные упорядоченным равномерно-зернистым агрегатом сферокристаллов антраксолита с тактоидной структурой благородного опала. В тактоидных минералогических уровнях антраксолита установлена блоковая текстура микросферолитовых агрегатов, признаки деформации, двойникования и геометрического отбора блоков, элементы перекристаллизации. В сферолитовых дендритах антраксолита на индукционных поверхностях обнаружены ориентированные по концентрам роста зоны правильных сеток с эндотаксиальными включениями графита внутри ячеек сеток. Появление их рассматривается как признак фазовых превращений.

Кратко рассмотрены надмолекулярные структуры и их влияние на некоторые особенности морфологии антраксолита.

Антраксолит, сферолит, сфероидолит, полимер, тактоид.

SPHERULITES AND SPHERULITIC TACTOIDS OF ANTHRAXOLITE**Yu.M. Dymkov, N.P. Yushkin, A.I. Zubov, E.G. Pavlov, A.S. Savel'ev, and V.N. Filippov**

Pebbles of anthraxolite found in the basin of the Kendei River, a tributary of the Lena River, were examined under polarization metallographic and electron microscopes to get an insight into their structure and ontogeny. A polished section of the mineral demonstrates evident anisotropy in the polarized reflected light and finely sculptured microrelief of growth and induction surfaces of spherulites on the fracture (fractograms). The morphogenetic inspection and study of ontogenetic signs of origination, growth, phase transformations, and other changes of anthraxolite revealed a growth mechanism typical of spherulitic dendrites owing to low-angle splitting of radial subindividuals. Layered gravity structures ("mineralogical levels") have been found in crystallization voids. They are composed of an ordered even-grained aggregate of spherical crystals of anthraxolite with the tactoid texture of precious opal. The tactoid mineralogical levels of anthraxolite are characterized by the block structure of microspherulite aggregates, signs of deformation, twinning and geometrical selection of blocks, and elements of recrystallization. Growth-oriented zones of regular nets with endotaxial inclusions of graphite inside the cells have been observed on induction surfaces in spherulitic dendrites. Their appearance is considered an indicator of phase transformations. Supramolecular structures and their effect on the morphology of anthraxolite are discussed in short.

Anthraxolite, spherulite, spheroidolite, polymer, tactoid

При исследовании гальки антраксолита установлены необычные для природных битумов сферолитовые текстуры полимеров: в пространстве между сфероидолитовыми дендритами локализованы слоистые „минералогические уровни“ антраксолита, сложенные равномерно-зернистым агрегатом сферолитов, аналогичным структурам благородного опала [Балакирев и др., 1971; Darragh et al., 1976; Денискина и др., 1980]. Подобного рода структуры обычно определяются как квазикристаллические, но приставка квази- в последние десятилетия применяется и к совершенно иным кристаллическим объектам, например, к индивидам с элементами симметрии L_5 , L_7 и т. п. Поэтому здесь применен свободный от двойного толкования, хотя и малоупотребляемый, старый термин Г. Фрундлиха [1932] „тактоиды“, заимствованный из работы И.Ф. Ефремова [1971].

Известны многочисленные примеры сферолитной кристаллизации синтетических полимеров [Каргин, Слонимский, 1967; Keith, Padden, 1964; Keith, 1969; Bassett, 1984] и созданы различные модели их



Рис. 1. Дендритно-сфероидолитовая текстура антраколита.

Микрофотография участка полированного шлифа в отраженном свете. $\times 10$.

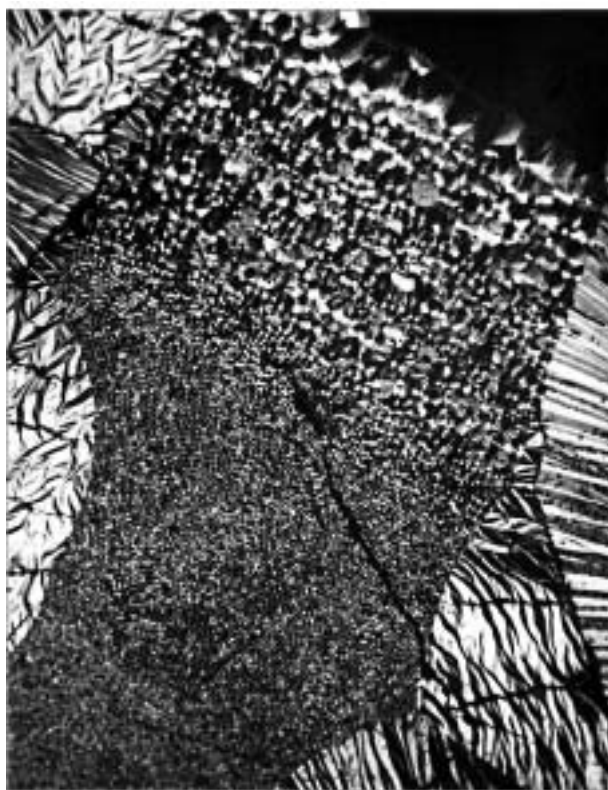


Рис. 2. Равномерно-зернистый квазикристаллический агрегат микроскопических сферолитов (тактоид) в минералогическом уровне, образовавшихся в кристаллизационных пустотах между крупными сферолитами.

Микрофотография полированного шлифа в отраженном поляризованном свете; поляроиды скрещены. $\times 70$.

роста. Менее изучены природные сферолитовые полимеры, если не считать работ В.Ф. Пенькова и В.Т. Дубинчука [Пеньков и др., 1975; Пеньков, 1996], возможно, по крошкам от изученного здесь образца, переданным на химанализ в ВИМС. В последнее время проявился интерес к антраколитам и другим твердым битумам как возможным источникам информации о добиологическом периоде развития жизни [Yushkin, 1996; Юшкин, 2004].

Образец найден в бассейне р. Кендей, впадающей в Лену справа, в 60 км выше о. Столб. Здесь в аллювии часто встречаются гальки твердого углеродистого вещества типа антраколита. В районе распространены известняки, содержащие выделения твердых битумов типа антраколита, а также кембрийские темно-серые и черные битумсодержащие известняки, среди них залегают межпластовые тела диабазов мощностью около 200 м, с выделением которых связывается перераспределение битумов в известняках и их метаморфизм*.

Галька антраколита распиlena. На отполированной поверхности распила четко видна дендритно-сфероидолитовая текстура антраколита (рис. 1) и многочисленные мелкие (до 1 мм в поперечнике) открытые поры, под которыми располагаются монолитные или слоистые равномерно-зернистые агрегаты микроскопических сферолитов (рис. 2). Такие текстуры известны [Григорьев, 1961] как „минералогические уровни“ или „отстойники“. Они позволяют, подобно тому, как это сделано по агатам Р. Широком [1950], определить положение текстуры антраколита по отношению к вектору силы тяжести и восстановить первичную (ростовую) ориентацию сфероидолитовых дендритов.

* С.И. Грошин наблюдал укрупнение скоплений твердых битумов в известняках у контакта с силлами.

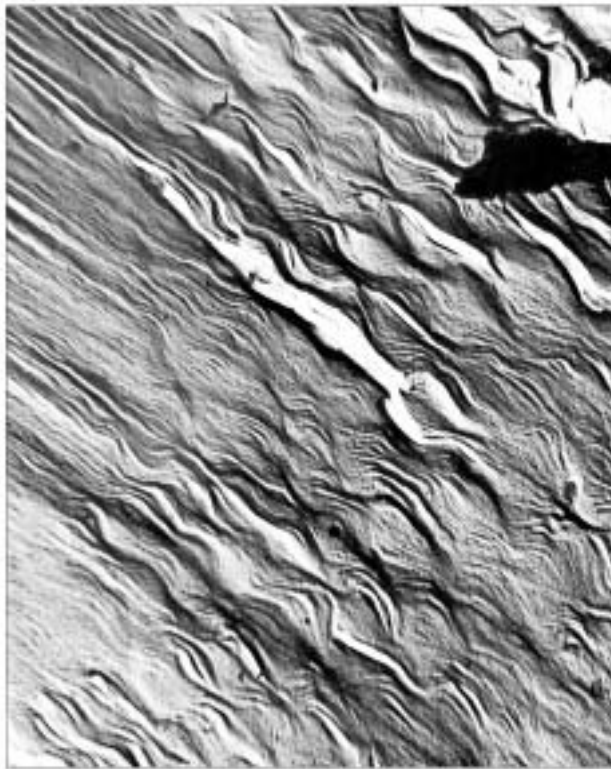


Рис. 3. Чешуйки графита в скрученных волокнах антраколита.

Целлюлозно-угольная реплика, оттененная хромом. Фрактogramма. $\times 16\ 000$.

Внешне антраколит черный с сильным стекляннм или полуметаллическим блеском. Бумагу царапает и оставляет бледно-серую прерывистую черту. Поскольку образец углеродистого вещества в целом является хорошим проводником электричества, цвет черты можно объяснить наличием многочисленных включений графита (рис. 3).

В пламени паяльной трубки антраколит не горит даже при длительном нагревании до ярко-красного каления. После остывания лучистое строение сохраняется, но блеск становится более металлическим. Минерал сгорает лишь в атмосфере кислорода.

Из образца для химического анализа, выполненного в ВИМСе, г. Москва, Л.П. Фисенко (табл. 1), отделены лучистые столбчатые корки (анализ АН¹) и основная масса зернистого строения (в полировках) сферолитовые дендриты (АН²). Плотность для всех навесок одинакова

$\rho = 1.734\ \text{г/см}^3$. По составу и плотности образец

близок к шунгитам I типа (с антраколитом) и может быть определен как кристаллический антраколит [Пеньков и др., 1975] с включениями графитоподобного минерала. Полуколичественный спектральный анализ Э.А. Мозолева (ВНИИХТ) показал наличие в антраколите ограниченного числа элементов примесей (мас.%): Si > 1, Al > 1, Fe \approx 1.0, Mg 0.n, Cu 0.00n, Zn — следы; остальные элементы, в том числе и ванадий, отсутствуют.

Соотношение изотопов $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ — 31.376 ‰ — среднее из трех измерений; стандартные отклонения в измерениях 0.061; анализы выполнены на масс-спектрометре Delta^{Plus} Advantage фирмы Termo Finnigan в Институте минералогии УрО РАН (аналитик С.А. Садыков). Столь облегченный углерод характерен для высокоструктурированных твердых углеводородов — конечных членов ряда Успенского—Радченко. Фиброкерит из Вольни, например, имеет состав $\delta^{13}\text{C}$ от –40.35 до –40.80 ‰, шунгиты — от 17.4 до –44.4 ‰.

Микродифракция антраколита не привела к существенному уточнению диагностики ни минерала, ни включений (табл. 2). Кольцевые электронограммы неполны и нет твердой уверенности в том, что все они принадлежат одной фазе; определить параметры элементарной ячейки частиц не представляется возможным.

На рентгеновских порошковых диффрактограммах антраколита отчетливо выделяется широкое мощное гало в области 2θ от 18 до 32°, его максимум отвечает межплоскостному расстоянию $\approx 3.5\ \text{Å}$. Кроме того, имеются два небольших поднятия фона с максимумами 2θ 43—44 и 52—54°.

Сканирование этого же материала по точкам ($\Delta 2\theta = 0.1^\circ$, $t = 20\ \text{с}$) дает максимумы, отвечающие межплоскостным расстояниям 3.46, 2.08 и 1.72 Å, причем можно отметить, третье из этих значений близко

Таблица 1. Состав антраколита, мас.%

Проба	Плотность	Навеска	H ^r	C ^r	N	Влага	Сумма
АН ¹	1.734	1	1.77	95.82	1.97	—	—
		2	1.62	96.88	1.93	—	—
		Среднее	1.69	96.35	1.95	0.28	100.57
АН ²	1.734	1	1.56	95.88	2.18	—	—
		2	1.46	95.09	2.16	—	—
		Среднее	1.51	95.48	2.17	0.33	99.52

Примечание. В составе антраколита золы и серы нет.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния (d , Å), измеренные по кольцевым электрограммам

№ 2949	№ 2954	№ 2981	№ 2947
—	—	4.26	—
2.65	—	—	—
—	—	2.37	—
2.29	—	—	—
1.98	1.99	—	2.01
1.71	1.72	—	1.73
1.61	—	—	—
—	—	1.56	—
1.35	—	1.34	—
1.32	—	—	—
1.23	—	1.22	1.22
1.18	1.20	1.18	—
1.05	1.03	—	1.04
0.93	—	—	—

Примечание. Аналитик Е.Г. Павлов (ВИМС, г. Москва).

сколах стереомикроскопически и на сканирующем электронном микроскопе. В полировках благодаря очень сильной анизотропии она особенно четко видна в поляризованном отраженном свете (см. рис. 2) на металлографическом микроскопе.

Основной текстурный элемент гальки антраксолита — сферолитовые дендриты. Резко подчиненное значение в сложении антраксолитового скопления имеют минералогические уровни с пустотами в верхней части и сферолито-зернистым агрегатом в придонной части, разного рода прожилки и поры. Текстуры другого порядка — субтекстуры — могут быть выявлены внутри дендритов и отдельных сферолитов — это зоны сеток и участки более позднего изменения. В деталях при исследовании на ПЭМе выявляются надмолекулярные структуры.

Сферолитовые дендриты по своей структуре соответствуют так называемым сфероидолитам и сфероидолитовым дендритам, известным для настурана [Дымков, 1973], тодорокита [Соколова и др., 1971], арагонита и многих других минералов и отличающихся от обычных радиально-лучистых сферолитов изгибом волокон (сферолиты II рода, по Д.П. Григорьеву [1961]). Текстура антраксолита выявляется в полированных шлифах при скрещенных поляроидах в отраженном свете.

Сфероидолитовые дендриты первоначально разрастались в открытом (ветви не соприкасаются между собой), а затем в закрытом варианте. В последнем случае границы между ними (рис. 4) в срезе прямолинейные или плавно изгибаются (криволинейные), в зависимости от соотношения скоростей роста ветвей. В продольном срезе центральной части ветвей сфероидолитового дендрита представляет собой сильно вытянутые последовательно разрастающиеся по типу *con-in-con* острые радиальные пучки столбчатых субиндивидов. В процессе роста радиальные пучки плавно изгибаются. В связи с почти вертикальной (малоугловой) ориентировкой субиндивидов вблизи оси дендритных ветвей, в поперечном срезе наблюдаются своего рода „мелкозернистые“ или „тонкозернистые“ ядра, постепенно переходящие в лучистые сферолиты. Зерна имеют угловатые очертания, некоторые из них имеют форму ромбов или треугольников и ориенти-



Рис. 4. Ветви сфероидолитового дендрита (фрагмент трех ветвей).

Криволинейные следы индукционных поверхностей. В левом нижнем углу часть лучистых пучков в поперечном сечении. Микрофотография полированного шлифа в поляризованном отраженном свете при скрещенных поляроидах. $\times 70$.

к удвоенному порядку первого отражения. Межплоскостное расстояние, отвечающее среднему значению 2θ мощного гало (3.46 Å), находится вблизи значения $d_{0,002}$ графита (3.35 Å).

Микродифракционное изучение антраксолита проводилось методом суспензий и на извлеченных на реплику частицах. Кольца на электрограммах, как правило, штриховые, что указывает на текстурированность материала. Наиболее полная кольцевая электрограмма № 2949 (см. табл. 2). Хорошо согласуются с ней электрограммы № 2954 и № 2947. Из шести значений d электрограммы № 2981 только три совпадают с № 2949. Из точечных анализов наибольший интерес представляют электрограммы с сеткой рефлексов, близких к гексагональной. Измеренное межплоскостное расстояние по ним равно 4.37 ± 0.04 Å. По другим точечным электрограммам получены следующие значения d : 3.43 , 3.29 , 2.96 и 2.65 Å.

Текстура антраксолита выявляется на ра-



Рис. 5. Скрученные ленты в сферолитах антракосолита (поперечный разрез).

Микрофотография полированного шлифа в поляризованном отраженном свете при скрещенных поляроидах $\times 70$.

рованы в пределах „ядра“ в двух или нескольких направлениях. В поляризованном свете на светлом фоне выделяются темные ромбы, по которым можно представить двойниковое строение ядра ветви и определить в некоторых случаях, что ветвь состоит из нескольких взаимно прорастающих (возможно, сдвойникованных) субветвей.

Судя по взаимоотношениям темных и светлых срезов лучей (см. рис. 4), их пучки состоят из одного или нескольких двойников, что, возможно, послужило одной из причин малоуглового лучистого расщепления.

При последующем росте, как это видно по продольным разрезам ветвей (см. рис. 4), лучистые пучки расширяются и плавно изгибаются, что характерно для сфероидолитов. Ветви сфероидолитовых дендритов в продольных сечениях, так же как дендриты в целом, плотно соприкасаются друг с другом. Их контакты прямолинейны либо слабо изогнуты, что свидетельствует об одновременном росте ветвей с одинаковой скоростью (см. рис. 1 и 4).

Лучистые субиндивиды в каждой ветви закрытого дендрита у основания прилегают к осевой части („агрегатной“) ветви под острым углом (малоугловое расщепление), затем постепенно выполаживаются и, расширяясь по направлению индукционной поверхности одновременного роста с другой ветвью, увеличивают угол встречи до $45\text{—}90^\circ$. Вершины (головки) ветвей имеют сферические ростовые поверхности, перпендикулярно которым ориентированы постепенно выклинивающиеся лучи, в одних случаях радиально прямолинейные, в других — слабоизогнутые. В поляризованном свете по направлению к ядрам головок ветвей резкая контрастная анизотропия сменяется облачной.

В участках соединения сферолитовых головок дендритных ветвей образуются пустотки, дно которых заполнено зернистыми агрегатами мельчайших сферолитов (см. рис. 2).

В поперечном срезе радиальные пучки волокон в поляризованном свете выглядят как системы субпараллельных темных и светлых плавно изгибающихся лент. Такого рода рост может свидетельствовать о расщеплении сдвойникованных пластинчатых кристаллов. При выключенном анализаторе наблюдается отчетливое двуотражение, связанное с рельефом волокон: продольные срезы, параллельные ребрам пластинок, более устойчивы по отношению к полировке. В пределах одного лучисто расщепленного сферолита ленты скручиваются, сливаются или пересекают друг друга (рис. 5). Но между такими сферолитами границы ровные, плавно изгибающиеся или прямолинейные (см. рис. 1), что свидетельствует об одновременном росте сферолитов с равными скоростями. Срезы верхних частей сферодендритов антракосолита имеют менее четкие границы между лучами, которые затем сменяются облачно угасающими участками.

На сканирующем микроскопе можно видеть, что лучи сложены столбчатыми блок-кристаллами с чешуйчатой формой блоков (рис. 6). На индукционных поверхностях столбчатых блок-кристаллов видна ступенчатость, отражающая зональный рост сферолитов. В полированных шлифах среди пятнисто-угасающих в поляризованном свете участков можно найти реликты первичной зональной структуры сферолитов. В световых микроскопах здесь удается увидеть следы первичной тончайшей концентрической зональности сферолитов и тонковолнистую структуру лучей и блок-кристаллов. Идеально правильные концентры показывают, что первичный рост сферолитов происходил равными по толщине (около 1 мкм) слоями, подобно сферокристаллам неорганических минералов. В связи с этим возникает предположение, что чешуйчатые блоки в столбчатых кристаллах, слагающих лучи (одноименно угасающие радиальные группы кристаллов), представляют собой вторичные образования, связанные с фазовыми превращениями при охлаждении или старении.

Минералогические уровни — так назвал Д.П. Григорьев [1961] минеральные агрегаты, частично заполняющие придонную часть открытых полостей и обычно имеющие горизонтальную поверхность (уровень жидкости). Во многих случаях в верхних частях полостей остается незаполненное пространство.

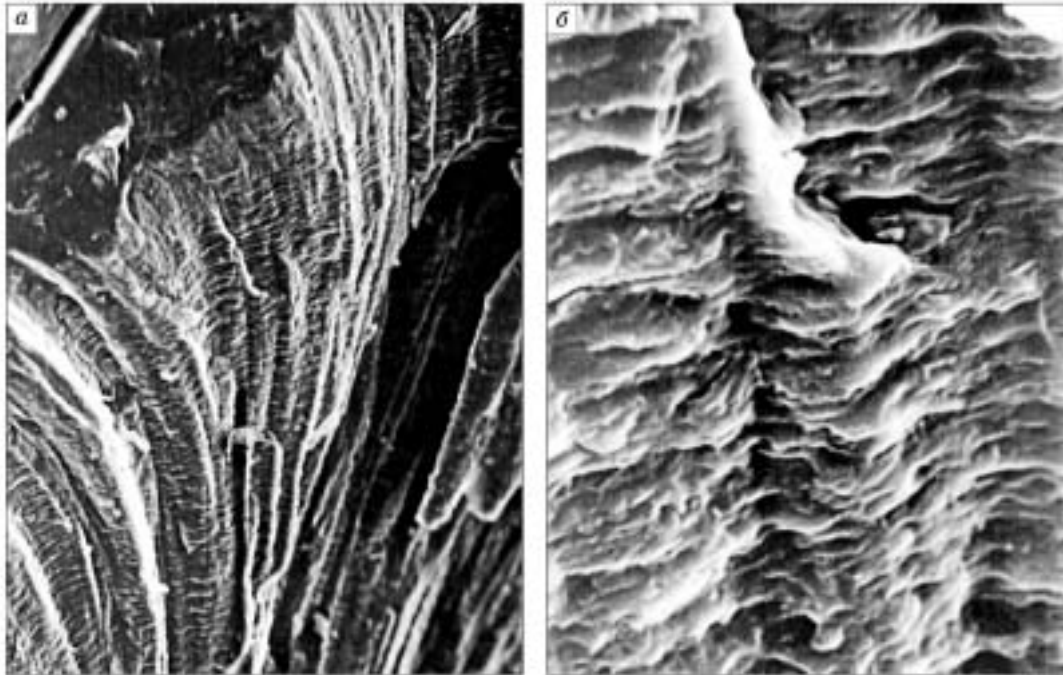


Рис. 6. Сфероидитовые дендриты: структура и морфология ветвей и отдельных волокон.

Фото на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). *a* — продольный скол лучистого пучка. $\times 700$. *b* — деталь. Скульптура отдельных волокон. $\times 5000$.

Широко известным примером таких „уровней“ могут служить многие агаты [Годовиков и др., 1987]. В полированном срезе антраксолита можно видеть значительное число мелких пустот и пор размером от долей до нескольких миллиметров в поперечнике. На дне таких пустот обнаруживаются плоские параллельные слои микросферолитов антраксолита, причем во всех разобщенных (в срезе) пустотах внешние, верхние поверхности слоев параллельны друг другу, т. е. отражают гравитационный уровень жидкой фазы в пустотах. Это позволяет ориентировать в целом весь образец относительно вектора силы тяжести. Ориентировав таким образом гальку антраксолита, мы видим, что сфероидитовые дендриты росли снизу вверх, а мелкие пустотки образовались между ними и имеют „остаточную“ кристаллизационную природу.

Агрегат сферокристаллов, включающих придонную часть „уровней“, может быть сплошным (массивным), равномерно-зернистым, состоящим из соприкасающихся сферокристаллов равного диаметра (см. рис. 2, 7). Более часто придонный агрегат имеет слоистую текстуру: выделяются равномерно-зернистые слои из мелких (несколько микрометров в диаметре) сферокристаллов и слои (обычно верхние) из сферокристаллов на порядок более крупных.

В пределах слоя или массивного сферокристаллического агрегата сферокристаллы сгруппированы в объемные (трехмерные) блоки, по своей структуре мало отличающиеся от благородного опала [Darragh et al., 1976]. Блоки сложены пачкой плотноупакованных слоев, аналогично атомным кристаллическим решеткам, и рассматриваются как квазикристаллы (см. рис. 7, 8). Детальное изучение структур природных [Балакирев и др., 1971] и синтетических благородных опалов [Денискина



Рис. 7. Блоковая текстура равномерно-зернистого микросфероидитового агрегата (тактоида) антраксолита.

Микрофотография полированного шлифа в отраженном поляризованном свете; поляроиды скрещены. $\times 70$.

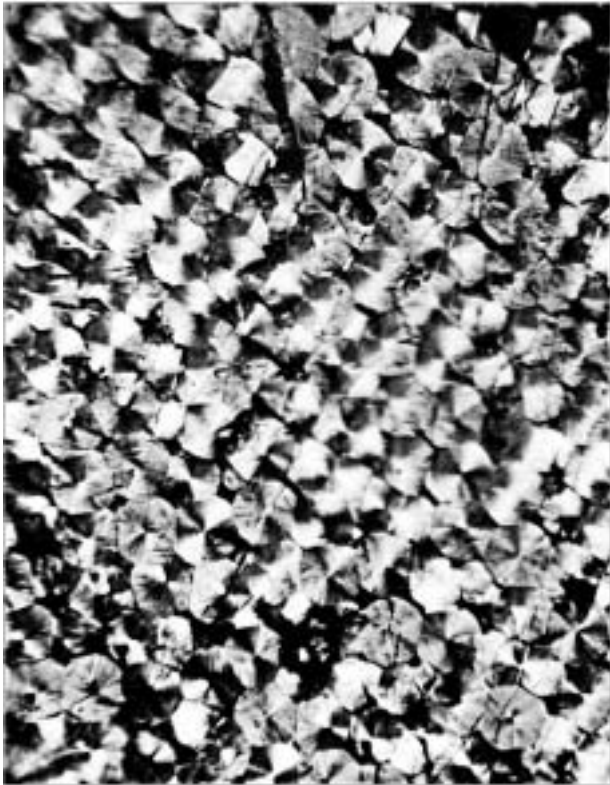


Рис. 8. Блок упорядоченного микросферолитового осадка (тактоида) из слоистого минералогического уровня (отстойника) в пустотах между сферолитами антраколита.

Микрофотография полированного шлифа в отраженном поляризованном свете; поляроиды скрещены. $\times 1350$, иммерсия.

и др., 1980] показало, что сферические или изометрические частицы в них имеют плотнейшую гексагональную или кубическую упаковку.

Плотноупакованные слои сферокристаллов в пределах квазикристаллического „зерна“ (см. рис. 8) обычно строго параллельны, но есть уровни или отдельные слои в уровнях, в которых тактоидные „зерна“ имеют изогнутую квазикристаллическую решетку; причем их деформация не связана с внешними механическими воздействиями. Текстуры квазикристаллических агрегатов разнообразны. Отдельные уровни представляют собой единый блок-кристалл, другие — своего рода двойники или тройники прорастания. Есть признаки геометрического отбора среди квазикристаллических тактоидных блоков.

В зернистом квазикристаллическом, тактоидном агрегате изредка встречаются блоки с неупорядоченной структурой (аналогия — обычный

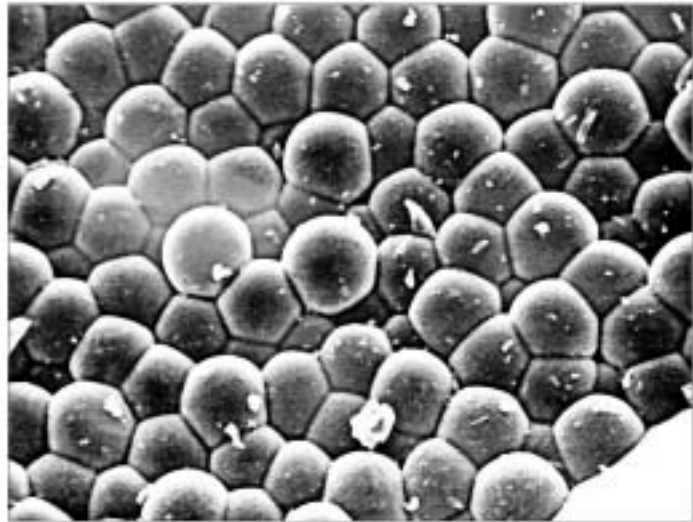
опал). Встречаются дефектные квазикристаллические зерна с нарушениями в упаковке. Обычны точечные нарушения в связи с появлением сферокристаллов в иной кристаллографической ориентации. Группы таких сферокристаллов создают эффект мозаичности — „зернистости“ квазикристаллов. К точечным дефектам относятся сферолиты с более крупным (в 1.5—2 раза) диаметром в плотноупакованных равномерно-зернистых слоях. Цепочки из таких более крупных сферокристаллов приурочены к границам квазикристаллических зерен (межзеренные дефекты). Отсутствие дислокаций в плотноупакованных рядах квазикристаллов вокруг более крупных сферолитов, так же как отсутствие их деформации, рассматривается как признак более позднего укрупнения (роста) одного из сферокристаллов в слое за счет межсферокристаллитного цемента (расплава), иногда наблюдаемого при очень больших (для светового микроскопа) увеличениях.

Структуры, аналогичные охарактеризованным здесь структурам антраколита или благородного опала, хорошо известны в коллоидной химии. Дисперсии, обладающие анизотропными областями с хорошо выраженной периодичностью в расположении ориентированных относительно друг друга коллоидных частиц, названы тактоидами [Ефремов, 1971]. К тактоидам относятся пленки из высокостабилизированных частиц латекса, вирусы мозаики табака, золь гидроксида железа. Среди минералов аналогичные структуры, помимо благородного опала, известны для железистого молибденита-фемолита из Мо-рудопоявления Беяк-сай (флюоритовое месторождение Карбагата, Узбекистан) [Федорова и др., 1984]. Сообщения о подобных структурах антраколита нам не известны.

Кристаллизация антраколита осложнялась проявлениями объемных изменений и возникновением трещиноватости; трещины заполнялись таким же антраколитом, образуя **прожилки**, которые возникали неоднократно, пересекая основную массу сферолитовых дендритов. Ранние прожилки имеют значительное протяжение; прямолинейно или извилисто с уступами, они проходят через всю гальку (тело антраколита) и сложены антраколитом, заметно не отличающимся по физическим свойствам от основной массы. Прожилки четко выделяются по своей структуре, выделяемой по угасанию в поляризованном свете. Другое важное отличие прожилков антраколита — отсутствие в них признаков фазовых превращений. Ранние прожилки имеют крустификационное сферолитокорковое или столбчатое строение и в отдельных участках принимают ориентировку лучей пересекаемых более ранних сферолитов. Есть зональные прожилки: на ориентировку лучей в приконтактных зонах в них кристаллизационное влияние оказывали стенки трещины; центральные зоны имеют собственную ориентацию сферолитов. Крустификационные прожилки содержат центральные кристаллизационные пустоты, на стенках которых видны внешние (ростовые) поверхности сферолитов (рис. 9). В редких случаях центральная часть выполнена

Рис. 9. Почковидная поверхность стенок кристаллизационных пустот антраксолита, покрытая, по данным энергодисперсионного анализа, пленкой серы.

Фото СЭМ. Напыление алюминием. $\times 700$.



тактоидным агрегатом (рис. 10). Более поздние прожилки пересекают микросферолитовые тактоидные агрегаты минералогических уровней, и в редких случаях выстилают поры в уровнях, автоэпитаксиально дорастивая верхний зернистый слой и поверхности сферолитов в сводах полости.

Более поздние, тонкие, не всегда уловимые под микроскопом прожилки, сложены антраксолитом, принимающим ориентировку ранее образованных сферолитов.

Совместно с ними встречены мельчайшие включения кварца, кальцита и халькопирита. Энергодисперсионным анализом установлены пленки серы, по-видимому, в самородном состоянии.

Прожилки могут быть секущими прямолинейными или слабо изогнутыми и извилистыми, „послойными“, плейчатыми, когда они образовались за счет заполнения трещин отслаивания вдоль столбчатости дендритов. В структурах секущих прожилков (см. рис. 10) есть признаки параллельно-столбчатого и сферолитового роста, признаки влияния гравитации (появления новых зарождений сферокристаллов только в нижней половине корки), признаки перекристаллизации. В монокристаллических блоках, иногда захватывающих весь прожилок, сохраняются следы зональности, параллельной стенкам (зальбандам). Многие прожилки имеют участки с различной структурой. Одни участки представлены монокристаллическими блоками, но в некоторых из них в определенном положении поляроидов выделяется тончайшая волокнистость. Другие участки сложены сильно вытянутыми сферокристаллическими

пучками. Наблюдаются все переходные структуры, вплоть до появления в „монокристаллическом“ блоке единичных сферокристаллических пучков и даже полусфер. Центры сферокристаллических пучков лежат на нескольких уровнях, что указывает на наличие нескольких зарождений.

Решетчатые зоны сферолитов. В нижних частях сфероидолитов, представляющих собой нормальные сферолиты, встречены сравнительно широкие, строго выдержанные по ширине концентрические зоны (сетчатой) решетчатой микротекстуры (рис. 11). Ширина решетчатых центров колеблется от нескольких микрометров до сотых миллиметра. Они могут быть единичными или сгруппированными в пояса, состоящие из группы сближенных решетчатых центров, разделенные зонами без решеток. Решетки геометрически относительно правильные, составляющие их нити (в срезах, объемно — пластины) двух направлений, прямолинейны или слабоволнисты, рав-



Рис. 10. Крустификационный прожилок антраксолита с тактоидным квазикристаллическим микросферолитовым агрегатом в центральной части.

Рассекаемый прожилком антраксолит претерпел структурные изменения (участок в правом верхнем секторе снимка). Микрофотография полированного шлифа в отраженном поляризованном свете; поляроиды скрещены. $\times 500$.



Рис. 11. Сетчатая зона в кристаллическом волокне сферолита антраколита.

Сетка и волокна вытянуты в вертикальном направлении; угасают одновременно. Микрофотография полированного шлифа в поляризованном отраженном свете; поляриды скрещены. $\times 1350$, иммерсия.

ной толщины немногим более 1 мкм, образуют равные (в пределах центра или группы центров) по размерам ячейки в виде ромбов с углами стенок ромба по отношению к удлинению волокна — примерно $45\text{--}50^\circ$ (тупые углы ромба — $90\text{--}100^\circ$ почти квадраты) и заметно колеблются для различных участков, что, возможно, связано с ориентировкой среза или скола. Решетчатые центры могут быть мелкоячеистыми (до 1 мкм) и крупноячеистыми (несколько микрометров), но в большинстве случаев равноячеистыми в пределах зоны.

Решетчатые (в срезах — сетчатые) центры двухфазны: нити решеток косо ориентированы по отношению к пересекаемым ими лучам сферолитов, но угасают совместно с лучом или определенной пачкой лучей. Фазы, выполняющие все ячейки, угасают в пределах луча как единый блок, однако имеют иную ориентировку в пределах сетки или

луча. Вместе с тем, судя по одновременному угасанию или просветлению фаз, есть определенные общие кристаллографические направления, т. е. вторая фаза в ядрах ячеек эндотаксиальна по отношению к сетке и лучу сферолита.

Фаза, образующая решетку, близка по свойствам и кристаллографической ориентации к основному веществу, слагающему безрешетчатую основу, т. е. к антраколиту. Фаза эндотаксиальных ядер менее устойчива к полировке, в определенных срезах более мягкая, ярко анизотропная и не исключено, что она представлена графитом. Судя по угасанию в поляризованном отраженном свете, отдельные блоки графитовых ядер в сетках имели иную (по отношению к сферолиту) закономерную кристаллографическую ориентировку (эндотаксия).

Некоторые участки решеток дефектны: появляются более крупные ядра и нити сеток вокруг них изгибаются. Есть признаки появления более поздних решетчато-нетекстурированных зон, признаки уничтожения зональности в сферолитах, „размыва“ сеток при изменении в иные внешне малоотличимые от основного антраколита битумы. Поскольку ядра сеток (решеток) сгруппированы в кристаллографически одноименно ориентированные блоки в первично-лучистых сферокристаллах, само появление двухфазных решеток вторично и связано с фазовыми превращениями или переходами.

Надмолекулярные текстуры. Часть радиального субиндивида сферокристалла (луча), изображенная на рис. 12, интерпретируется как фрагмент спайной поверхности скола их тонкорешетчатой зоны. Однородный луч сферолита сложен волокнами толщиной около 1 мкм, которые представляют собой цепочки изометрических включений и пор ромбической формы. Стенки пор (решетки) имеют толщину прядка 0.2 мкм, ромбические поры — 0.6—1 мкм. Ромбические включения (поры) имеют в пределах плоскости луча общую ориентировку. Таким образом, лучистый кристалл

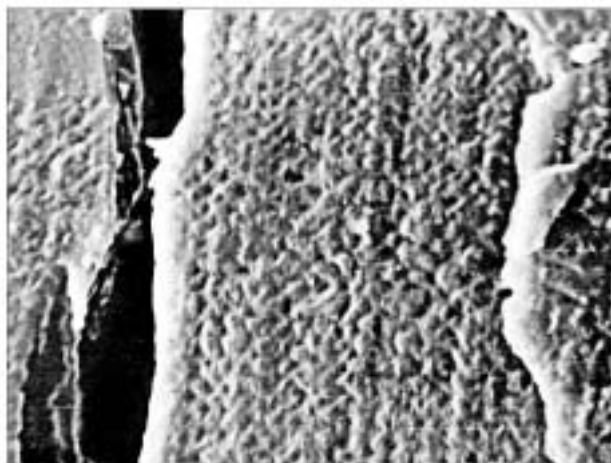


Рис. 12. Глобулярная надмолекулярная структура кристаллического волокна (луча) сферолита антраколита.

Фото СЭМ. Фрактограмма. $\times 5000$.

имеет цепочечное строение. Форма ромбических звеньев в цепочках — по существу это надмолекулярные структуры — соответствует и предопределяет структуры последующей перекристаллизации или фазовых превращений текстуры решеток. Согласно ранним исследованиям кристаллического антракосолита [Пеньков и др., 1975], основные надмолекулярные структуры его — фибриллы и микроглобулы.

На некоторых целлюлозно-угольных репликах, оттененных хромом, удастся увидеть надмолекулярные структуры кристаллического антракосолита. На поверхности скола четко различимы „ленты“, имеющие зональное строение: по краям они ограничены тонкими гладкими или бугристыми микроглобулярными (цепочки плотно сросшихся микроглобул) валиками, их центральные части выглядят как цепочки „пор“ или микроглобул. Ширина таких лент 30—40 нм (0.03—0.04 мкм). На изгибах лент можно видеть, что они представляют собой срез плавно изогнутых пластин, стенки которых представляют собой двухмерные регулярные квазикристаллические агрегаты плотно упакованных в параллельные ряды изометричных микроглобул — свернутых в сферу макромолекул. Четко форму микроглобул определить не удастся, так как диаметр их не превышает 10 нм. По мельчайшим дефектам устанавливается общая тончайшая штриховка поверхности скола под углом примерно 70—72° к направлению лент. В плоскости — это тончайшая равномерно-глобулярная сетка, подобная более грубым сеткам (решеткам), отмеченным выше. В объеме создается квазикристаллическая решетка из плотноупакованных равномерно-глобулярных слоев — структура, моделью которой могла бы служить тактоидная „структура благородного опала“ или микросферолитового квазикристаллического агрегата в минералогических уровнях. В рельефе сколов ленты на первый взгляд доминируют, и сетку удастся разглядеть лишь при очень внимательном рассмотрении фотоснимков в условиях хорошего освещения их при дополнительном оптическом увеличении в 10 раз и более. Таким образом, кристаллы антракосолита представляют собой трехмерные решетчатые регулярные агрегаты монодисперсных свернутых макромолекул, в котором роль каркаса играют плотноупакованные пластины.

Изменения отчетливо выявляются в сферолитах антракосолита, однако их химическую природу установить не удалось. В кристаллографическом плане — это деполимеризация или реполимеризация сферокристаллических агрегатов. Появляются „размытые“ облачно угасающие в поляризованном свете участки внутри сферолитов, теряется память об их лучистой первичной сферокристаллической природе, размываются или совсем исчезают признаки фазовых превращений (сетчатые текстуры распада) в сферокристаллах (см. рис. 11). В поляризованном свете отчетливо видно, что в отдаленных участках радиальные элементы сферолитов (сферокристаллов) размываются, появляется пятнистое (облачное) угасание. Тангенциальные, зональные элементы сферолитов в целом более консервативны и сохраняются при фазовых превращениях. В процессе изменения исчезают структуры пластических деформаций, появившихся, по-видимому, в начальные стадии первичных фазовых превращений*. Изменения сами могут быть отнесены к наиболее поздним фазовым превращениям антракосолитов, связанным с процессами старения и окисления при воздействии поздних растворов.

В (круговом) поперечном срезе индукционного гиперболоида наблюдался очень редкий тонкий (десятые миллиметра) прожилок кварца, делящий срез на две части. Одна из них сохранила сферолитовую структуру, другая вместе с близлежащими сферолитами приобрела размытую, однако равномерно-ячеистую сетку с ромбическими ячейками. Это — прямое указание на существование механических деформаций, предшествовавших изменениям. В деформированных сферолитах появляются пятна более грубых (на два порядка) решеток, различно ориентированных по отношению к первичной сферолитовой структуре (рис. 11), по-видимому, отражает объемную скульптуру таких решеток на изломе деформированного сферолита.

В процессе пятнистого разупорядочения (десферолитизации), когда четкий тонкий радиально-лучистый рисунок исчезает, а на месте сферолита видна пятнистая анизотропия (с радиально вытянутыми пятнами), решетчатая структура незначительно искажается (линии сетки становятся слабоволнистыми), а затем пятнисто исчезает.

Реликтовые пятна с сетчатой текстурой по размерам на порядок превышают анизотропные пятна. При дальнейшей перекристаллизации мелкие пятна приобретают форму ромбических (в срезе ромбы и параллелограммы) кристаллов, вытянутых по удлинению волокон. Реликты сеток могут занимать лишь часть кристаллов; размеры реликтов уменьшаются. Ядра ячеек сеток приобретают рельеф, но в пределах реликтовых участков угасают одновременно.

* Взаимное пересечение пластинчатых лучей-лент может иметь перекристаллизационную природу, связанную с фазовыми превращениями, так как наблюдается во внутренних зонах крупных крустификационных прожилков, не имеющих механических повреждений.

В целом изменение, связанное с метасоматизмом и перекристаллизацией полимеров, происходит эндотаксиально. Сетка — наиболее консервативная часть антраксолитовых сферолитов — сохраняет кристаллическую ориентацию.

Судя по одноименному угасанию сетчатых зон и сферолитов, в пределах которых они находятся, и одноименному просветлению в отраженном поляризованном свете, сетчатые зоны ориентированы в лучистых сферолитах эндотаксиально. Они плавно изгибаются в пределах сферолита с радиально изогнутыми лучами и являются прямым указанием на сферокристаллическую природу сферолитов в понимании Б. Попова (образуются за счет расщепления зародышевого кристалла) [Poroff, 1934].

ВЫВОДЫ

Обнаружен и онтогенически расшифрован пример сфероидолитовой дендритной текстуры антраксолита.

Выявлены гравитационные седиментационные текстуры структурно упорядоченных сферолито-зернистых агрегатов — тактоидов антраксолита в кристаллизационных полостях между сфероидолитовыми дендритами („минералогические уровни“, по Д.П. Григорьеву [1961]), свидетельствующие об остаточной кристаллизации антраксолита из слабовязкой жидкой фазы.

Впервые установлена тактоидная структура в минералогических уровнях антраксолита (структура благородных опалов), блочная текстура тактоидов, геометрический отбор между тактоидными блоками.

Определена связь между надмолекулярной структурой и структурой кристаллических волокон природного полимера-антраксолита.

Выявлены и охарактеризованы микротекстурные признаки фазовых изменений и перекристаллизации сферолитов антраксолита с образованием эндотаксиальных сетчатых микротекстур.

Не исключено также, что полученные материалы о тактоидах антраксолита могут представлять интерес для аналогий и развития минералогических представлений о механизмах зарождения жизни на Земле [Юшкин, 1997, 2004].

Работа выполнена при частичной поддержке гранта государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2250.2003.5.

ЛИТЕРАТУРА

Балакирев В.Г., Бутузов В.П., Гусельников Ю.В., Цинобер Л.И. Исследование благородного опала методом электронной микроскопии // Проблемы кристаллологии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1971, с. 220—228.

Годовиков А.А., Рипинен О.И., Моторин С.Г. Агаты. М., Недра, 1987, 368 с.

Григорьев Д.П. Онтогения минералов. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1961, 284 с.

Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. Новосибирск, Наука, 1980, 64 с.

Дымков Ю.М. Природа урановой смоляной руды. Вопросы генетической минералогии. М., Атомиздат, 1973, 240 с.

Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л., Химия, 1971, 192 с.

Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., Химия, 1967, 232 с.

Пеньков В.Ф. Генетическая минералогия углеродистых веществ. М., Недра, 1996, 224 с.

Пеньков В.Ф., Дубинчук В.Т., Успенский В.А. Надмолекулярные структуры антраксолитов // Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 5, с. 1156—1158.

Соколова Е.А., Степанов В.И., Брито А., Коутин Д.П. Текстуры и структура стратиформных тодоритовых руд формации Эль Кобре (Куба) // Геология рудных месторождений, 1971, № 1, с. 76—87.

Федорова И.Ю., Дымков Ю.М., Преображенский А.Н. Вопросы онтогенезиса настуран-фемолитовых агрегатов // Онтогения минералов в практике геологических работ. Свердловск, Ур. НЦ АН СССР, 1984, с. 42—55.

Шрок Р. Последовательность в свитах слоистых пород. М., Изд-во иностр. лит., 1950, 564 с.

Юшкин Н.П. Белковые аминокислоты в битумах: абиогенный синтез // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 1997, № 6, с. 1—3.

Юшкин Н. Рожденные из кристаллов? // Наука из первых рук. Новосибирск, Изд-во „Инфолио“, 2004, с. 43—54.

Bassett D.C. Electron-microscopy and spherulitic organization in polymers // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences (CRC CRSO), 1984, v. 12, № 2, p. 97—163.

Darragh P.J., Gaskin A.J., Sanders J.V. Opals // Sci. Amer., 1976, v. 243, № 4, p. 84—95.

Freundlich H. Kapillarchemie, Bd. II. Leipzig, 1932, 55 S.

Keith H.D. Crystallization of polymers from the melt and the structure of bulk semicrystalline polymers // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 1969, B.231, № 1—2, S. 421—430.

Keith H.D., Padden F.J. Spherulitic crystallization from the melt. Pt. 2. Influence of fractionation and impurity segregation on the kinetics of crystallization // J. Appl. Phys., 1964, v. 36, p. 1286—1296.

Popoff B. Sphärolithenbau und Strahlungskristallisation // Latv. farm. zurn. 1934, S. 1—48.

Yushkin N.P. Natural polymer crystals of hydrocarbons as models of prebiological organisms // J. Crystal Growth, 1996, v. 167, № 1—2, p. 237—247.

*Рекомендована к печати 30 января 2007 г.
А.Э. Конторовичем*

*Поступила в редакцию
30 июня 2005 г.*