

УДК 549.0

ОЧЕРКИ ПО ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ: 5. МИНЕРАЛЬНЫЕ ВИДЫ И МЕТАСТАБИЛЬНОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

Б.Е. Боруцкий

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва,
borutzky@igem.ru*

Обсуждаются проблемы выделения самостоятельных минеральных видов в случае метастабильного образования минералов и конвергентности процессов минералообразования.

В статье 4 рисунка и список литературы 41 название.

Ключевые слова: фундаментальная и генетическая минералогия, минеральный вид, метастабильное минералообразование, конвергентность.

В предыдущих очерках (Боруцкий, 2005; 2006; 2008; 2009) автор попытался убедить читателей в том, что, во-первых, минералогия нуждается в систематизации *реальных* изучаемых ею *объектов* (минералов), а не отвлеченных абстрактных их образов (*понятий о минералах*), и, во-вторых, если минералогии изучают минеральное вещество в рамках *геологической науки*, то *минеральные виды* должны выделяться и систематизироваться ими в соответствии с законами геологии — *естественно-исторической науки*, в отличие от официально насаждаемых ныне исключительно химического или кристаллохимического подходов. Поскольку минералы являются геологическими телами, образующимися в *естественных*, то есть независимых от нашей воли, природных процессах и существующими затем в тех или иных конкретных физико-химических условиях, то совокупности индивидов с характерными вариациями химического состава и структурными особенностями, должны объединяться в виды по *естественным*, выявляемым при изучении геологических объектов и процессов критериям, а не по *формальным* признакам, принятым в химии и кристаллохимии, но далеким от реальных соотношений, наблюдаемых в природе, во всей их сложности и многообразии.

В первом очерке данной серии (Боруцкий, 2005), путем сравнения принципов систематизации минералов с объектами изучения в другой естественно-исторической науке — биологии, автор показал, что, несмотря на первостепенную важность и необходимость таких фундаментальных характеристик минералов, как их химический состав и кристаллическая структура, основополагающим, *видообразующим* критерием при обосновании выделения минеральных видов, по аналогии с биологией, должна стать *генетическая* их характеристика, определяющая саму воз-

можность образования и дальнейшего существования соединения данного химического состава и структуры при конкретных физико-химических параметрах, в конкретных геологических условиях. Автор полагает, что таким критерием, прежде всего, является *уверенность* в том, что кандидат на присвоение данному соединению статуса самостоятельного минерального вида имеет *собственное поле стабильности*, отделенное от полей стабильности других минеральных видов *естественными границами*. В пределах этого поля химический состав и некоторые структурные характеристики минеральных индивидов могут меняться в тех или иных пределах *непрерывно*. Границы поля стабильности (и, следовательно, данного минерального вида) определяются как фазовые границы — линии солидуса, фазовых превращений, сольвуса, где свойства и строение минерального вещества меняются скачкообразно — индивиды данного минерального вида разрушаются, преобразуются или замещаются индивидами других минеральных видов.

Практическое применение данных идей показано нами во втором очерке (Боруцкий, 2006) на примере опыта разработки *«естественно-генетической»* номенклатуры и систематизации щелочных полевых шпатов. При этом показано, что минеральные виды не являются закостеневшими в своей постоянности понятиями — состав и свойства представляющих их индивидов меняются в соответствии с изменением характера минералообразующей среды. Так, высокотемпературные санидин и анортоклаз являются членами практически *полного* изоморфного ряда между калиевым и натриевым полевыми шпатами, в котором данные виды разделяются границей реконструктивного фазового превращения с изменением симметрии $C2/m \rightarrow C1$ при составах $Ab_{63}Or_{37}$ (при ком-

натной температуре) и около $Ab_{80}Or_{20}$ (на кривой сольвуса около $650^{\circ}C$), но не $Ab_{50}Or_{50}$, как того требует «химически» обоснованное «правило 50%», рекомендованное Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА). Низкотемпературные полевые шпаты микроклин и низкий альбит, наоборот, разделены областью сольвуса, и примесь натриевой составляющей в микроклине не превышает 10 отн.%, а калиевого минала в альбите — 5 отн.% (о применении «правила 50%» здесь не может идти даже и речи). Принципиально важным является подтверждение ряда высказанных ранее минералогами-геологами положений, а также исправление некоторых бытующих среди исследователей недоразумений. Так, мы полностью согласны с Е.К. Лазаренко (Лазаренко, 1963), что *непрерывный* изоморфный ряд не нужно делить на формальные виды, соответствующие его крайним членам, именно в силу его непрерывности — это один (единый) минеральный вид. В щелочных полевых шпатах изоморфный ряд между $KAlSi_3O_8$ и $NaAlSi_3O_8$ становится не только полным, но и непрерывным с исчезновением точки фазового превращения выше $980^{\circ}C$, при давлении воды 1 кбар; на всем его протяжении полевые шпаты остаются моноклинными. С другой стороны, нельзя согласиться с А.Г. Булахом (Булах, 2004), что микроклин и санидин — один минеральный вид, так как эти образования различаются якобы только степенью упорядочения Si и Al в тетраэдрическом каркасе (минеральные образования, возникшие вследствие упорядочения, не утверждаются КНМНК ММА в качестве самостоятельных видов). Это недоразумение, так как процесс Si/Al-упорядочения в данном случае сопровождается еще и фазовой трансформацией $C2/m \rightarrow C1$, в результате чего поле стабильности микроклина четко отграничивается от санидинового. Ну, а если учесть генетическую информацию — существенные различия в условиях образования и нахождения данных минералов, то нет никаких сомнений, что это разные минеральные виды.

Соотношение *видов* и *разновидностей* минералов подробно обсуждалось нами ранее (Боруцкий, Урусов, 2008). Различия их заключаются в оценке *существенности* рассматриваемых признаков сопоставляемых совокупностей минеральных индивидов. В соответствии с принципом «Бритвы Оккама» не следует «плодить» понятия, как это происходит в современной минералогии, если в этом нет острой необходимости. То, что аме-

тист или морион — разновидности кварца, очевидно всем. В более сложных и запутанных случаях, как это практикуется сейчас, например, в «группе» эвдиалита или лабунцовита, необходимо проявить осторожность и пользоваться более существенными критериями, чем насаждаемое КНМНК ММА формальное «правило доминантности» («правило 50%») или формальная констатация изменения симметрии (пространственной группы), без выяснения и объяснения причин этого изменения. Причины изменения пространственной группы многообразны. Часто это всего лишь незначительное, не существенное, смещение атомов, как это наблюдается, например, в анортите. В других случаях, различия в симметрии «задаются» уже самим исследователем при уточнении кристаллической структуры в зависимости от числа вовлекаемых в анализ рефлексов, в особенности более слабых от «рыхлых», слабо закрепленных атомов. Бывает, что исследователи этого не понимают, что приводит к дальнейшей спекуляции вокруг пространственных групп с появлением «новых» минеральных видов. Наконец, для адекватного сопоставления минералов между собой исследователи умышленно часто отходят от строгого анализа, выбирая более крупную ячейку или высоко симметричную пространственную группу. Примером, опять-таки могут служить полевые шпаты, в которых примитивные ячейки триклинного альбита или микроклина сравниваются с примитивной ячейкой моноклинного санидина и удвоенной объемноцентрированной ячейкой анортита. Учитывая сказанное, В.С. Урусов считает, что наиболее существенным, то есть видообразующим, структурным признаком должна быть не пространственная группа, а *структурный тип*, отражающий структурное подобие кристаллических решеток минералов.

Обращает на себя внимание и тот факт, что при охватившей современную минералогию эпидемии «размножения» минеральных видов рассматриваются мнимые псевдоизоморфные ряды. Ярким примером подобной спекуляции может служить детально рассмотренный нами эвдиалит (Боруцкий, 2007; 2008; 2009). Так, настырно внедряемый иностранными исследователями «*эвдиалит-кентбрукситовый*» (взаем традиционного классического *эвдиалит-эвколитового*) изоморфный ряд (Johnsen *et al.*, 1998; Johnsen, Grice, 1999; Johnsen *et al.*, 2003) основывается на замещении в *кентбруксите* *дополнительного* атома Si в кремнекислородном каркасе до-

полнительном ниобием. Замещение происходит в одной из 22 дополнительных позиций кристаллической структуры (позиции кислорода и каркасного кремния — не в счет), и замещается она всего на 55% от единицы в формуле, что не помешало авторам «вывести» формулу гипотетического крайнего члена данного изоморфного ряда с $Nb = 1.00$. Однако даже если допустить возможность такого полного замещения (хотя во всех известных структурных анализах оно не превышает $Nb = 0.80$), что соответствует содержанию Nb_2O_5 3.60–3.80 мас.%, это не превышает 1 ат.% от суммарного химического состава минерала, и можно согласиться с А.Г. Булахом (Булах, 2004) о несущественности влияния данной микропримеси на топологию структуры минерала и его свойства. Заметим, что в данную дополнительную позицию кремния одновременно обычно входят также титан и цирконий, то есть предполагаемый изоморфный ряд является не двойным, а комплексным: $Si \leftarrow Nb, Ti, Zr$. Аналогичная ситуация и с новым эвдиалитовым минералом — хомяковитом, в котором кремний в данной позиции на 56% замещается вольфрамом. В целом же, эвдиалит является сложным аналогом цеолитов, ионообменником, в состав которого в виде микропримесей в разные позиции может войти одновременно до трех элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева, но индивидуальных изоморфных рядов в чистом виде при этом не образуется. Комплексное одновременное вхождение разнообразных компонентов в одни и те же позиции приводит к частичному искажению структуры, перестройке координационных многогранников, смещению атомов, что сказывается на снижении симметрии, удвоении параметра с ячейки, изменении физических и спектроскопических свойств минерала. Однако все эти изменения могут быть рассмотрены внутри единого поля стабильности одного минерального вида — эвдиалита. В отличие от решений КНМНК ММА, характер данных химических и кристаллохимических особенностей эвдиалита не позволяет нам рассматривать их в качестве существенных признаков, достаточных для выделения самостоятельных минеральных видов. Эвдиалит и подобные ему минералы мы рассматриваем как *минералы переменного состава с переменной структурой («МПСПС»)* — то есть, один (единый) минеральный вид.

Не исключено, что какие-либо из подобных соединений (которые мы пока рассматриваем как химические и структурные разновидности эвдиалита) со временем «заслу-

жат» присвоения им статуса минерального вида. Но для этого необходимо выполнение главного основополагающего условия — доказательства существования для них самостоятельного поля стабильности, в конкретных минералообразующих процессах. Мы полагаем, что перспективными в данном отношении являются исследования типоморфизма тех или иных разновидностей эвдиалита (Боруцкий, 2009).

Метастабильное состояние и метастабильная кристаллизация минералов

*«Полна чудес могучая природа!»
А.Н. Островский*

Как мы видели выше, наличие поля стабильности в общем случае является необходимым условием для выделения самостоятельного минерального вида. Но поле стабильности присуще только *равновесной* кристаллизации минерала, а процессы минералообразования в природе далеко не всегда равновесны. Означает ли это, что мы должны «признать своё поражение», отказаться от *генетических видообразующих* критериев и вернуться к «формализму» химиков? Ни в коем случае. Минералогия должна изучать реальные природные минералы, а не «выдуманные» их образы. Необходимо учесть все особенности образования минералов в природе и попытаться найти им место в минералогической номенклатуре и систематике.

Вообще говоря, *метастабильное состояние* — не исключение, а *обычная форма существования* минералов в природе. Практически, всё, что мы имеем возможность наблюдать (кроме, может быть, продуктов современного минералообразования, происходящего у нас на глазах), не соответствует первоначальному равновесным условиям, при которых минерал образовался, но еще не пришло в равновесие с современными условиями его существования, то есть, находится в метастабильном состоянии.

Типичным, наиболее простым примером этих соотношений являются полиморфы SiO_2 (Putnis, McConnell, 1980; Патнис, Мак-Коннелл, 1983). Априори, расположение атомов в кристаллической структуре при высокой температуре имеет более высокую термодинамическую вероятность, чем при низкой, и внутренняя энергия при охлаждении, при любых превращениях уменьшается. То есть, чтобы прийти в равновесие с новыми низкотемпературными условиями

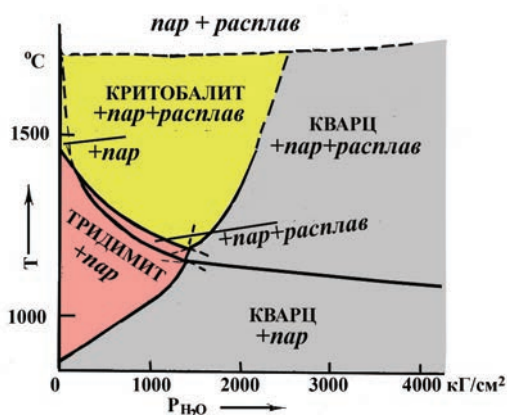
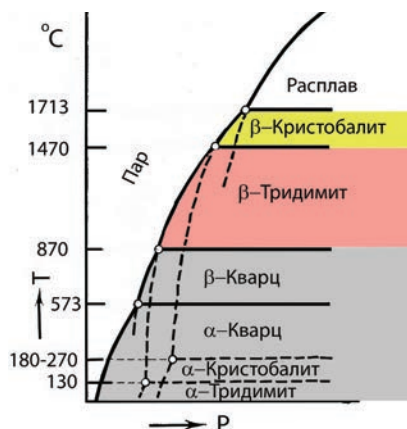


Рис. 1. Система $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при повышенном давлении. По И.А. Островскому и др., 1959.

Рис. 2. Схема полиморфных превращений SiO_2 в сухих условиях, при нормальном давлении. По К.Н. Феннеру (Fenner, 1913; Феннер, 1937).



структура должна перестроиться с потерей внутренней энергии. Однако эта перестройка происходит по-разному: в одних случаях с существенной реорганизацией структуры (*структурно-реконструктивные*, «скачкообразные» переходы), в других — лишь с незначительным смещением атомов, искажением структуры (*постепенные превращения*). Первый тип сопоставляется с термодинамическими *переходами первого рода* — при этом при температуре перехода наблюдается разрыв в изменении первых производных функции свободной энергии: энтропия, объем, а также энтальпия (скрытая теплота превращения) при температуре перехода. Второй тип соответствует *переходам второго рода* — все указанные функции непрерывны, а разрывы характерны только для вторых производных функции свободной энергии (это, например, удельная теплота перехода). Структурно-реконструктивные переходы являются более энергоёмкими — чтобы такой переход состоялся, веществу должна быть добавлена дополнительная энергия активации, преодолен некий *энергетический барьер*, поэтому реальные процессы сильно зависят ещё и от кинетики условий минералообразования. Если энергетический барьер не преодолен, то вещество может сохраняться в «чужом» поле стабильности, то есть находиться в метастабильном состоянии.

Полиморфы кремнезема

Полиморфы SiO_2 зависят как от температуры, так и от давления (рис. 1 и 2). Не будем

сейчас рассматривать высокобарические модификации: коэсит (моноклинный, $C2/c$ или Cs) и стишовит (тетрагональный, $P4_2/mnm$) с плотными структурами, характерными, возможно, только для глубинных зон Земли. Кварц существует в более широкой области температур и давления: при 40 кбар он переходит в коэсит при 1300°C , при 40–80 кбар — при $1000-700^\circ$ и при 100 кбар вновь при повышении температуры (1200°C), а при 100–140 кбар и 1000° кварц превращается в стишовит. Кристаллит и тридимит при высоком давлении неустойчивы. Высокотемпературный β -кристаллит при нормальном давлении существует в пределах $1710-1470^\circ\text{C}$. При охлаждении до 1470° он переходит в высокотемпературный β -тридимит, устойчивый до 870° , который при этой температуре переходит в высокотемпературный β -кварц.

Структура кубического β -кристаллита ($Fd3m$ или $P2_13$; $a = 7.11 \text{ \AA}$) (Wuycokoff, 1925) может быть представлена как чередование двумерных тетраэдрических слоев, параллельных (111), с тетраэдрами, развернутыми в разные стороны от этой плоскости; атомы кислорода при этом образуют кубическую плотнейшую упаковку $ABCABC\dots$. Структура гексагонального β -тридимита ($P6_3/mmc$ или $P6_2c$; $a = 5.04$, $c = 8.24 \text{ \AA}$) представляет собой трехмерный каркас, внутри которого кремнекислородные тетраэдры образуют шестерные кольца; основания тетраэдров во всех этих кольцах параллельны (0001), а вершины ориентированы попеременно вверх или вниз, слагая параллельно (0001) двухслойную структуру с последовательностью $ABAB\dots$

Структура гексагонального β -кварца ($P6_222$ — правый и $P6_122$ — левый; $a = 4.999$, $c = 5.457$ Å) также каркасная, но SiO_4 -тетраэдры расположены на разных уровнях, закручиваясь направо или налево по двухходовому винту вокруг шестерной оси. Переходы между высокотемпературными модификациями являются структурно-реконструктивными, так как требуют значительной дополнительной энергии. Например, теплота превращения β -кристобалита в β -кварц равна 29 кал/г — немного меньше, чем теплота плавления β -кварца, равная 39 кал/г. Наблюдается и метастабильная кристаллизация высокотемпературных форм SiO_2 за пределами полей их стабильности с последующими частичными переходами: β -кристобалит \rightarrow β -тридимит, β -кристобалит \rightarrow β -кварц, активизируемые при наличии различных минерализаторов. При обратном сухом отжиге кварца при 1000–1200°, то есть в поле стабильности тридимита, образовывался, тем не менее, метакристобалит, который затем частично превращался в тридимит.

Но кроме высокотемпературных существуют низкотемпературные модификации этих минералов. Наиболее известен и широко распространен обычный тригональный низкотемпературный α -кварц ($P3_121$ — правый и $P3_221$ — левый; $a = 4.913$, $c = 5.405$ Å). При нормальном давлении инверсия $\beta \rightarrow \alpha$ кварц происходит при 573°C. При увеличении давления температура перехода возрастает до 599° при 1000 бар и до 704° при 5000 бар. Данный $\beta \rightarrow \alpha$ переход обратим и растянут по температуре (555–574°) в зависимости от типа кварцсодержащих пород и присутствия примесей в кварце: германий повышает температуру перехода, алюминий и литий — понижают. При этом атомы Si в структуре лишь незначительно смещаются, то есть по своему характеру данная трансформация может быть охарактеризована как переход второго рода. С другой стороны, переход этот явно не является постепенным: теплоемкость кварца возрастает, обнаруживая пик в интервале 550–577° с максимумом при 574.1°, а затем заметно снижается: теплота превращения в этом интервале составляет 9.2 кал/г. (хотя всего 1.5 кал/г непосредственно при самом $\beta \rightarrow \alpha$ превращении). Параметры ячейки также скачкообразно меняются (при 575–570°: $a = 4.993 \rightarrow 4.983$, $c = 5.430 \rightarrow 5.400$ в β -кварце; $a = 5.027 \rightarrow 4.983$, $c = 5.580 \rightarrow 5.400$ в α -кварце). Учитывая выше сказанное, а также важность низкотемпературного кварца для анализа геологических объектов, целесообразно рассматривать его

в качестве самостоятельного минерального вида группы кремнезема.

Сложнее дело обстоит с низкотемпературными модификациями кристобалита и тридимита, являющимися примером *альтернативного поведения* минералов кремнезема (Putnis, McConnell, 1980; Патнис, Мак-Коннелл, 1983). β -кристобалит может перейти в β -тридимит, но может альтернативно превратиться и в низкотемпературный α -кристобалит (тетрагональный $P4_12_12$ или $P4_22_12$; $a = 4.9709$, $c = 6.9278$ Å, см. Pluth *et al.*, 1985). Переход $\beta \rightarrow \alpha$ кристобалит также обратимый, при 180–270°, в зависимости от степени кристалличности образцов, с максимумом около 220°C. На характер перехода влияют также микропримеси, стабилизирующие высокотемпературную β -фазу, в результате чего $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{M}_{x/2}\text{O}_2$, где $\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} и La^{3+} (Perrotta *et al.*, 1989; Saltzberg *et al.*, 1992; Thomas *et al.*, 1994). Данный переход характеризуется также заметным гистерезисом, то есть различием температуры превращения при нагревании ($\alpha \rightarrow \beta$) и охлаждении ($\beta \rightarrow \alpha$); так например, в ванадиевой системе ($\text{Si}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{Na}_{0.15}\text{O}_2$) $\alpha \rightarrow \beta$ переход наблюдался при 246°, а $\beta \rightarrow \alpha$ — при 231°C (Bruhns, Fischer, 2000), хотя осталось неясным, входит ли ванадий в кристобалит или оказывается только каталитическое действие на его формирование. Теплота превращения $\alpha \rightarrow \beta$ кристобалита ещё меньше, чем кварца (4.4 кал/г). Но наиболее настораживающим фактом является то, что α -кристобалит не имеет самостоятельного поля стабильности, точнее — оно находится внутри поля стабильности α -кварца. То есть и β - и α -кристобалиты могут метастабильно образоваться внутри поля стабильности α -кварца.

Особенности кристаллических структур — α - и β -кристобалитов и структурные аспекты $\beta \rightarrow \alpha$ превращения детально исследовались (Wyckoff, 1925; Nieuwenkamp, 1937; Peacor, 1973; Wright, Leadbetter, 1975; Hatch, Ghose, 1991). Исследователем не устраивала идеальная кубическая модель β -кристобалита «C9-типа» (Wyckoff, 1925), обозначенная позднее как $Fd\bar{3}m$, так как она не могла объяснить в деталях сжатие структуры с жестким углом Si-O-Si = 180° вдоль оси [111] и расстоянием Si-O = 1.540 Å при превращении её в структуру α -кристобалита, где этот угол становится равным 146°, а Si-O = 1.609 Å. В новой 6-кратной модели (Nieuwenkamp, 1937; Peacor, 1973; Wright, Leadbetter, 1975) 16 атомов кислорода занимают 96(h) систему точек с 1/6 заселенностью в

каждой шестерной позиции, связанной вращением на 60° по небольшому кругу с радиусом 0.45 \AA вокруг оси Si-Si, обеспечивая в результате Si-O = 1.609 \AA и угол Si-O-Si = 146° . Структура β -кристобалита интерпретируется как усреднение 6 доменов вокруг осей $[111]$ кубической фазы «С9». Предполагалось также, что суммарная симметрия этих двойников снижается от $Fd\bar{3}m$ до $I\bar{4}2d$, которая не является супергруппой $P4_32_12$ или $P4_22_12$ (Wright, Leadbetter, 1975; O'Keefe, Hyde, 1976), и переход в α -фазу ($I\bar{4}2d \rightarrow P4_22_12$) представляет собой дальнейшее вращение SiO_4 -тетраэдров. Наконец, Д.М. Хатч и С. Госсе (Hatch, Ghose, 1991) отмечают, что параметр a β -кристобалита при 205°C (7.195 \AA) несколько меньше, чем в исходной кубической структуре $Fd\bar{3}m$ (7.432 \AA), и, хотя при этой температуре угол Si-O-Si еще равен 180° , расстояние Si-O становится равным 1.609 \AA , то есть соответствующим α -кристобалиту. Применив формализацию Ландау, они показали, что при $\beta \rightarrow \alpha$ переходе возможно образование 12 доменов: 1) трансформационных двойников с потерей тройной оси вращения $[111]$, 2) энантиоморфных двойников с потерей центра симметрии и 3) антифазных доменов с потерей трансляционного вектора $\frac{1}{2}[110]$ ($F \rightarrow P$). Эта структурная модель соответствует рентгеновской модели Д.Р. Пикора (Peacor, 1973), хотя истинная внутренняя симметрия структуры этих доменов в высокотемпературной β -фазе — $P4_32_12$ (или в энантиоморфной группе — $P4_22_12$), но не $I\bar{4}2d$, как это предполагали другие исследователи (Wright, Leadbetter, 1975; O'Keefe, Hyde, 1976). В β -фазе эти P -до-

мены — микроскопические и динамические, имитирующие более высокую симметрию, а в α -фазе — макроскопические и статичные.

Такой достаточно сложный механизм $\beta \rightarrow \alpha$ трансформации интерпретируется как флуктуационно-обусловленный переход первого рода. При переходе в α -кристобалит SiO_4 -тетраэдры одновременно вращаются и транслируются вдоль осей x и y , что связано с постепенным отклонением угла Si-O-Si от 180° в идеальной структуре (Pluth *et al.*, 1985). Однако дисплавивный скачок резко ограничен по температуре ($\sim 220^\circ\text{C}$), тогда как явления флуктуации и упорядочения прослеживаются в большем интервале, сопровождаясь изменением таких свойств, как например эластичные параметры C_{11} - C_{12} . То есть, мы, как бы, имеем комбинацию термодинамических переходов первого и второго рода.

Похожие, но менее изученные явления характерны и для перехода $\beta \rightarrow \alpha$ тридимит, наблюдающегося в интервале 117 – 163°C . Выявлены три фазы α -тридимита, устойчивые при комнатной температуре: орторомбическая (или триклинная, но с $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) с $a = 9.932$, $b = 17.216$, $c = 81.854 \text{ \AA}$ (Konner, Appleman, 1978), моноклиная Cc (Dollase, Baur, 1976) и моноклиная с некомпенсированной суперструктурой MX-1 (Graetsch, Topalovich-Dierdorf, 1996). Кроме того установлены ещё две «промежуточные» структуры (Wennemer, Thompson, 1984; Pryde, Dove, 1998). Теплота превращения $\beta \rightarrow \alpha$, рассчитанная суммарно ($\alpha \rightarrow \beta_1$ 0.43 кал/г; $\beta \rightarrow \beta_1$ 0.23 кал/г) не превышает 0.66 кал/г. Аналогично α -кристобалиту α -тридимит не имеет

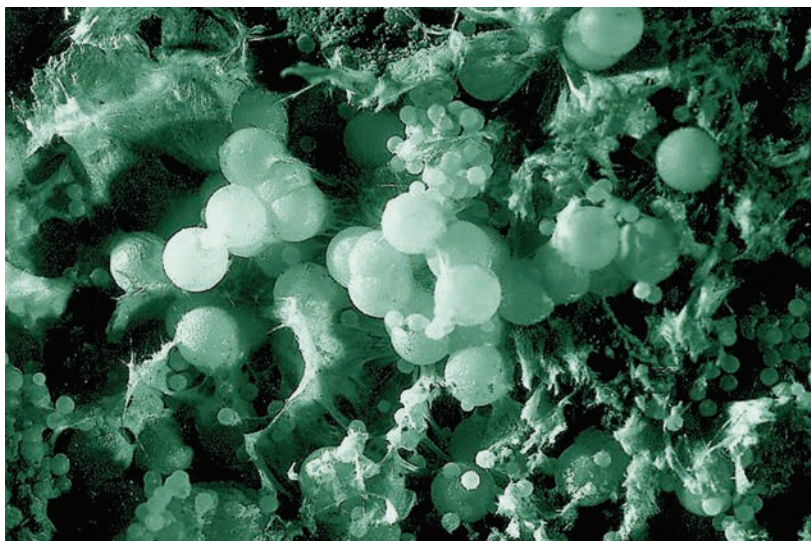


Рис. 3. Глобулы и микроглобулы опала с кристобалитом на Помачском агатовом месторождении в Грузии. $\times 30$. По Л.М. Лебеву, 1965.

собственного поля стабильности, образуясь в поле стабильности α -кварца.

Низкотемпературные формы кристобалита и в меньшей степени тридимита характерны для опаловых, хацедоновых, агатовых месторождений среди вулканиитов, нарастают на кристаллы цеолитов в пустотах среди базальта, наблюдаются также в осадочных породах — опоках, трепелах, диатомитах. α -кристобалит часто встречается вместе с глобулами и микроглобулами опала (рис. 3). Нередко α -кристобалит наблюдается совместно с β -кристобалитом, что указывает на метастабильную кристаллизацию высокотемпературной формы вне поля ее стабильности с последующим частичным переходом в низкотемпературную форму. Попытка минералогической классификации опалов предпринята Дж.Б. Джонсоном и Е.Р. Сегнитом (Jones, Segnit, 1971; 1972), выделившими три их основных типа: 1) «опалы-К» (*opal-C*) — с упорядоченным α -кристобалитом, образующим горизонтальные слои в придонной части агатовых модулей и жеод агатов Уругвайского типа, 2) «опалы-КТ» (*opal-CT*) — с разупорядоченным α -кристобалитом и тридимитом в виде чешуйчато-сферолитовых агрегатов, где кристобалит нередко образуется в виде шестоватого волокнистого люссатита, и 3) «опал-А» (*opal-A*) — в виде аморфного нераскристаллизованного гиалита. В опалах-КТ В.Г. Балакиревым с соавторами (Балакирев и др., 1977) установлены три типа пластинок: гексагональные или псевдогексагональные пластинки 100-200 Å, сросшиеся в ажурные агрегаты, уплотненные волокна толщиной 100-200 Å (в прозрачных опалах) и крупные волокна 300-1000 Å в поперечнике (в молочно-белых опалах). С помощью микродифракции в образцах диагностированы кристобалит и тридимит. Опыты по гидротермальному отложению кристобалита (Flörke *et al.*, 1990) показали, что различные формы SiO_2 (гиалит, кварц, кристобалит) образуются совместно, хотя тридимит кристаллизовался только при высокой температуре (750°C) в β -форме. Кристобалит также кристаллизовался выше 250° и переходил затем в α -форму с различной скоростью в зависимости от упорядоченности образцов.

Учитывая выше сказанное, следует признать, что вопрос о номенклатуре низкотемпературных форм кристобалита и тридимита неясен. Отсутствие самостоятельных полей стабильности, неясный характер «скачкообразно-растянутых» сложных переходов, не позволяющий четко классифицировать их как термодинамические переходы первого

или второго рода, слабые энергетические эффекты заставляют нас рассматривать их в качестве *разновидностей*, связанных постепенными изменениями, а не самостоятельными *минеральными видами*. Однако по мере изучения этих образований ситуация может измениться, как это произошло с α -кварцем, который в природе безусловно является более стабильной и широко распространенной модификацией кварца.

Щелочные полевые шпаты

Реставрируя условия кристаллизации и посткристаллизационных превращений минералов с помощью физико-химического моделирования мы сталкиваемся с совокупностью кинетически различных параллельно идущих процессов. Если взаимоотношения между полиморфами SiO_2 были относительно простым случаем, так как менялась только структура при постоянном химическом составе, то в минералах переменного состава может меняться и то, и другое.

Обратимся к примеру хорошо изученных щелочных полевых шпатов (рис. 4), на основе которых нами ранее была предложена естественно-генетическая номенклатура минералов (Боруцкий, 2006). При закалке изливающейся на поверхность лавы обычно сохраняется реликтовое их состояние, наиболее близкое к исходному, тогда как при медленной раскристаллизации расплава и структурное состояние, и химический состав полевого шпата меняются, приходя в равновесие с более поздними низкотемпературными стадиями становления горной породы. В последнем случае в результате диффузии в полевошпатовой решетке компоненты могут перераспределяться, упорядочиваться. При этом диффузия Na и K в полостях каркаса идет с существенно более высокой скоростью, чем Si и Al в самом каркасе. В следующую стадию упорядочение щелочей достигает начальных стадий «фазового распада»: сперва, спиноподального, затем, когерентного. Фазовый распад не случайно взят нами в кавычки, так как эти образования весьма специфические: при спиноподальном распаде образуются волнообразные флуктуации состава от K- до Na-полевого шпата без наличия фазовых поверхностей раздела; когерентные «фазы» существенно калиевые и существенно натриевые в едином Si/Al-каркасе, они фиксируются на рентгенограммах как ячейки с различными параметрами *a*, одинаковыми *b*, *c* и углами, резко отличающимися от углов ячейки калишпата и альбита. Подоб-

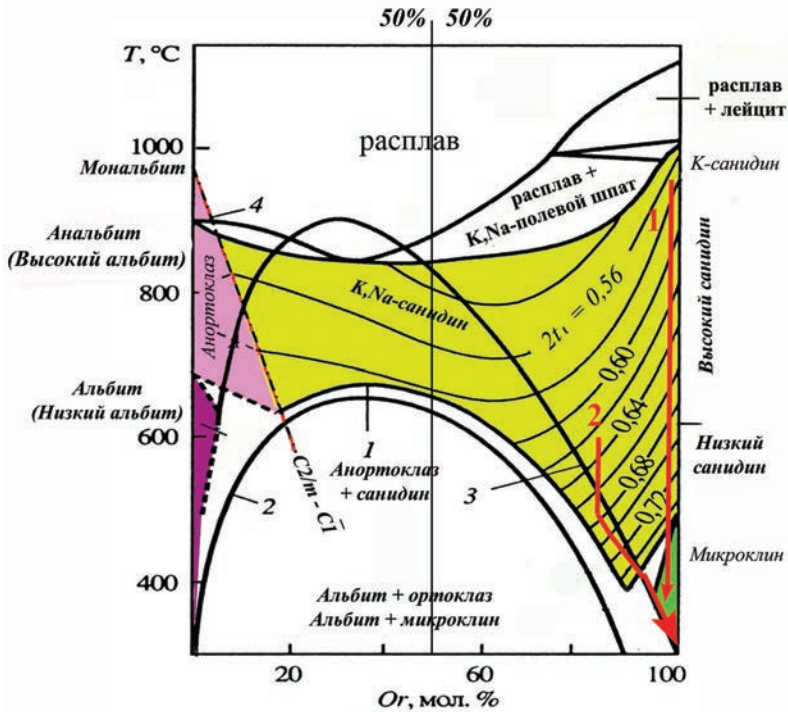


Рис. 4. Диаграмма «Т-х» Э.Э. Сендерова (1990), составленная для $P = P(H_2O) = 1$ кбар, с учетом степени Si/Al-упорядоченности фаз, привлеченная для объяснения естественно-генетической номенклатуры щелочных полевых шпатов (Боруцкий, 2006).

Объяснение естественно-генетической номенклатуры щелочных полевых шпатов:

1 – истинно-равновесная бинадаль (по Сендерову), 2 – сольвус анальбит (высокий альбит) – санидин, 3 – сольвус альбит (низкий альбит) – микроклин, 4 – незакаливающаяся фазовый переход между моноклинными и триклинными полевыми шпатами. Красными стрелками выделены: 1 – метастабильная кристаллизация агуляра; 2 – метастабильное образование «твигового» ортоклаза.

ная морфология ячеек позволяет им приспособиться друг к другу ещё в едином кристаллическом пространстве результирующая решетка напряжена, то есть имеет избыточную внутреннюю энергию. К аналогичному результату приводит и Si/Al-упорядочение. Например, в чисто К-полевым шпате (то есть без влияния натриевой составляющей) возникает наблюдаемая под электронным микроскопом псевдомикроклиновая решетка – *твиговая структура ортоклаза*, одновременно и моноклинная, и триклинная, с постепенными переходами между ними, то есть также без поверхностей раздела.

Основные черты (принципы) поведения полевых шпатов прекрасно изложены в фундаментальной работе (Putnis, McConnell, 1980; Патнис, Мак-Коннелл, 1983). Мы знаем, что стабильными низкотемпературными структурными формами щелочных полевых шпатов являются *микроклин* (ниже $500 \pm 50^\circ\text{C}$) и *низкий альбит* ($680 \pm 20^\circ\text{C}$). Однако прямой переход в эти формы из санидина и анортоклаза (или анальбита) далеко не всегда возможен по кинетическим ограничениям, так как при том или ином температурном режиме может быть не преодолена энергия активации перехода в стабильную форму, и минеральное вещество сохранится как метастабильное состояние или будет переходить в конечную устойчивую форму постепенно,

через промежуточных, более близких состояний в соответствии с «правилом ступенчатых переходов В. Оствальда». Равновесие может достигаться для кинетически более быстрых процессов, но не достигаться для медленных, поэтому распад на К- и Na-фазы значительно опережает процесс Si/Al-упорядочения в распавшихся фазах, и Na-фаза всегда более упорядочена и чище, чем калиевая. Если мы будем недостаточно критически использовать равновесные фазовые диаграммы, скажем, для оценки температурного режима посткристаллизационной истории полевых шпатов, то «по натрию» мы всегда получим более низкую температуру, чем «по калию».

Стабильные низкотемпературные формы щелочного полевого шпата все же образуются, так как температуры переходов достаточно высоки, и тепловые флуктуации способны преодолеть энергетические барьеры. Как известно, в зависимости от геологической истории объектов образуются либо гомогенные микроклин или низкий альбит, либо закономерные их сростки в виде крипто-, микро- или макропертитов. В их образовании участвует не только процесс фазового распада, но и последующая *собирательная перекристаллизация* продуктов распада, проходящая при возрастающей роли воды – постмагматических растворов в первично-магматической си-

стеме. В пределах полей стабильности микроклина и альбита вариации химического состава продолжают меняться в соответствии с изменением физико-химических параметров вплоть до практически чистых $KAlSi_3O_8$ с примесью Na-компонента не более 10 отн.% и $NaAlSi_3O_8$ с примесью K-компонента не более 3–5 отн.%, с четкими фазовыми границами и изменением внутренней морфологии структур распада — от периклиновых к альбитовым двойникам в Na-фазе и альбит-периклиновым (*гвойниковая решетка*) в K-фазе.

Таким образом, наряду с «щелочным K,Na-полевым шпатом», «санидином», «анортоклазом», «микроклином» и «альбитом», образующими самостоятельные поля стабильности, разграниченные объективно устанавливаемыми естественными границами, минералами которые мы обоснованно можем выделить как отдельные минеральные виды, в природе возникает ряд метастабильных состояний полевошпатового вещества, существование которых мы, как естествоиспытатели, не можем проигнорировать, но положение которых в минералогической номенклатуре и классификациях менее определено. Такими понятиями прежде всего являются *адуляр* и *ортоклаз*.

Адуляр, как известно, образуется в низкотемпературных гидротермальных условиях — в жилах «альпийского» типа, золоторудных месторождениях, в цеолитовую стадию формирования пегматитов и т.п. Судя по характеру минеральных ассоциаций и непосредственному сонахождению с низким альбитом и микроклином, он кристаллизуется метастабильно в поле стабильности микроклина, что подтверждается обычной стерильностью его в отношении микропримесей и специфической морфологией кристаллов. Тем не менее, по структурному состоянию адуляр обычно соответствует санидину, даже «высокому». В свое время этот факт даже поражал исследователей, так как «высокие санидины» (наиболее Si/Al-неупорядоченные калиевые полевые шпаты) были описаны не из вулканитов, а из адулярных жил. Заметим также, что «санидины», возникшие в результате диагенеза в осадочных морских отложениях — строго говоря, должны диагностироваться тоже как адуляры, а не санидины. Таким образом, мы вновь сталкиваемся с уже известной нам проблемой — кристаллизацией высокотемпературной модификации вне поля её стабильности, а точнее — отсутствием самостоятельного поля стабильности. В то же время, генетически — это вполне определенное, важное для геологических ис-

следований образование с характерными типоморфными особенностями. Можно ли выделять адуляр как самостоятельный минеральный вид? Представляется, что нет — это разновидность калиевого полевого шпата. Генетически важная разновидность! И в связи с этим, необходимо еще раз напомнить, о чем мы писали ранее (Боруцкий, 2005; 2006): понятие *разновидность* — не менее важная для систематизации минералов категория, чем *вид*, и пора прекратить массовую акцию превращения уже известных разновидностей минералов в самостоятельные виды.

Об *ортоклазе* уже упоминалось выше. Заметим только, что ортоклаз — это не синоним калиевого полевого шпата, а специфическое его образование, оптически (и часто рентгеновски) моноклинное, но построенное из триклинных блоков, то есть переходное образование между санидином и микроклином. Ортоклаз также, по-видимому, не следует выделять как самостоятельный минеральный вид, но это, строго говоря, и не разновидность, и не агрегат минералов — минералогии еще не придумали, как систематизировать подобные природные минералогические объекты.

О конвергенции процессов минералообразования и «конвергентных» минералах

В связи с рассматриваемой проблемой необходимо остановиться на конвергенции процессов минералообразования, то есть возникновении одних и тех же минералов или минеральных ассоциаций при различных геологических условиях. обстоятельный обзор такой конвергенции и конвергентности типоморфных признаков минералов проведен Ф.В. Чухровым в монографии «Типоморфизм минералов и его практическое значение» (1972). Согласно Чухрову, можно выделить *конвергенцию первого порядка*, в случае, когда минералы одного и того же вида (или ассоциации) образуются как при эндогенных, так и при гипергенных процессах, и *конвергенцию второго порядка*, когда они образуются либо только при эндогенных, либо только при гипергенных процессах. При этом конвергентные минералы могут различаться также диапазоном термодинамических условий образования — более широким или узким. Наиболее характерна конвергенция I-рода для кварца. Пирит и халькопирит образуются, начиная со стадии ранней магматической кристаллизации и кончая процессами гипергенеза. Оксиды ти-

тана — рутил, брукит и анатаз кристаллизуются и при высоких температурах и образуются в гипергенных условиях при лейкоксенизации первичных титансодержащих минералов. Конвергентными могут быть даже минералы сложного состава, такие как щелочные полевые шпаты, эгирин, рибекит, ридмержерит, эльпидит, лабунцовит и другие; хотя они характерны для щелочных гранитов, сиенитов и пегматитов, их обнаружили, например, в ассоциации с аутигенными минералами в озерных отложениях третичной формации Грин-Ривер в США. В указанной выше монографии приведены также многочисленные примеры минералов разных классов, диапазон образования которых более узок. Приведены примеры и конвергентных образований II-рода, но, по нашему мнению, они уже менее убедительны, так как речь идет о конвергентности минералов не отдельных видов, а, скорее, их разновидностей, которые, естественно, образуются при менее широких вариациях температуры, давления и химизма минералообразующей среды. Сопоставление конвергентности гипергенных и гипогенных минералообразующих процессов дается и в более поздних работах Ф.В. Чухрова (Чухров, 1979; 1980), причем анализируются различия не столько в физико-химических условиях, сколько в источниках растворов: «из охлажденных термальных растворов могут отлагаться те же минералы, которые характерны и для процессов гипергенеза, что позволяет говорить о конвергенции минералообразования из восходящих термальных растворов и растворов зоны гипергенеза, не подвергшихся воздействию глубинного тепла» (Чухров, 1980, с. 102).

Анализируя во вступлении к монографии (Типоморфизм..., 1972) данные о конвергентности типоморфных признаков минералов, Ф.В. Чухров очень точно сформулировал проблему (см. с. 14): «Важным вопросом проблемы типоморфизма является сходство или совпадение признаков минералов, образовавшихся в различных условиях. Это явление может быть названо конвергенцией типоморфных признаков (особенностей)». Действительно, нет «конвергентных минералов» есть *конвергентные* (совпадающие) их признаки, природу которых необходимо понять, чтобы настаивать на их типоморфности, то есть характерности для данного типа геологических образований. Ф.В. Чухровым приведены описанные в литературе убедительные примеры образования коллоидных агрегатов касситерита и фрамбо-

идальных агрегатов пирита, возникших при раскристаллизации гелей, как в приповерхностных условиях, так и в гидротермальных месторождениях более глубинных зон, когда растворы попадали в открытые трещины и полости; показано, что изотопный состав серы, кислорода и углерода может быть одним и тем же в минералах изверженных пород, осадочных пород, подвергнутых метаморфизму, и некоторых диагенетических образований; то же касается полиптии слюды, молибденита и т.п. Однако это совершенно не означает, что минералы тождественны, конвергентны и по остальным признакам.

Опасаясь быть назойливым, рассмотрим это обстоятельство еще раз на примере щелочных полевых шпатов, которые, как известно, образуются при самых разных вариациях температуры и давления. Первоначально, при высокой температуре из расплава кристаллизуется моноклинный санидин с максимально неупорядоченным распределением Si и Al в четырех тетраэдрических позициях кристаллической структуры: 0.25:0.25:0.25:0.25 (%Al от единицы) (*высокий санидин*) при стехиометрии: Si:Al = 3:1. При остывании Al перераспределяется в полевом шпатовом каркасе с преимущественным обособлением в двух тетраэдрических позициях (T_1) из четырех: 0.50:0.50:0:0 (*низкий санидин*). По этой причине мы не наблюдаем высоких санидинов — они не сохраняются даже в резко охлажденных вулканитах и воспроизведены только экспериментально. Однако, как указывалось выше, K-полевые шпаты со столь высокой степенью Si/Al-неупорядоченности были обнаружены в жилах альпийского типа и диагенетически преобразованных осадках, причем, нередко в ассоциации с максимально упорядоченным K-полевым шпатовым — триклинным *микроклином*, в котором весь Al концентрируется лишь в одной позиции (T_1). Как мы уже выяснили, такие «санидины» образуются метастабильно в поле стабильности микроклина. Конвергентным их признаком является максимально неупорядоченное структурное состояние (Si/Al-разупорядоченность). Но по другим признакам они существенно отличаются от «настоящего» санидина — стерильным, практически чистым от примеси натрия химическим составом и отличающейся морфологией кристаллов с преимущественным развитием призм (110). Как известно, такие полевые шпаты получили в литературе специальное название — *агуляр*. Генетически — это четко индивидуализированные минеральные образования, выделяющиеся специ-

фическим сочетанием главных своих характеристик — химического состава, структуры и морфологии, типоморфные для конкретного типа геологических образований, и было бы неправильным отождествлять их с такими минеральными видами К-полевого шпата, как санидин или микроклин.

Аналогичные примеры описаны Ф.В. Чухровым (Типоморфизм..., 1972). Так, в качестве *ложной* конвергенции рассматривается внешнее сходство кристаллов «дипирамидального» кварца — высокотемпературного гексагонально-дипирамидального из некоторых эффузивов и ложнодипирамидального (с двумя равномерно развитыми ромбоэдрами), найденного в низкотемпературных гидротермальных месторождениях. Можно рассматривать этот конвергентный морфологический признак как ложный или не ложный, но очевидно, что другие их характеристики различны — в частности, данные образования относятся к различным структурным модификациям: — α - и β -кварцам. Понимание того, что конвергенция является не полной, а всего лишь конвергенцией отдельных признаков, то есть фактически *ложной* относительно понятия минеральный вид, обусловило появление самостоятельных названий для подобных образований. Например, волокнистый низкотемпературный кварц выделен как *хилцедон*, коллоидно-аморфный молибденит был назван *иоргазитом*, осадочный флюорит — *ратовкином*, гипергенный касситерит — *варламовитом*.

Минерал или минеральный агрегат?

Обсуждая наше предложение о необходимости принятия в качестве главного видообразующего критерия уверенности в наличии для выделяемого минерального вида самостоятельного *поля стабильности*, В.С. Урусов предложил заменить понятие *поле стабильности* на понятие *поле существования* (Урусов, 2009). В принципе, с этим можно согласиться, хотя в общем случае это вносит в определение минерального вида нежелательную неконкретность. Русский эквивалент «стабильности» «устойчивость». Замена «устойчивости» на «существование» невольно поддерживает критику наших предложений некоторыми оппонентами, которые обосновывают справедливость утверждения КНМНК ММА многочисленных *клонированных* «новых» минеральных видов именно тем, что они реально *существуют* в природе (не задаваясь вопросом, являются ли они новыми видами или разновидностями уже из-

вестных видов). С другой стороны, предложение В.С. Урусова позволяет на законных основаниях включить нестабильные и метастабильные минералы, а также некоторые минеральные образования, утратившие стабильность за геологическое время (вспомним, что минералогия — *естественно-историческая наука*) в научную систематизацию объектов минералогии. О нестабильных и метастабильных минералах речь шла выше. Примером образований, утративших стабильность, могут служить пертиты и их плагиоклазовые аналоги, о которых мы также вскользь упомянули выше.

Ранее (Боруцкий, 2006) было показано, что на диаграмме $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - T между анортотоклазом и санидином, а затем (при еще более низкой температуре) между альбитом и микроклином образуется область несмесимости (сольвуса). Казалось, о чем здесь можно говорить: в данном поле сосуществуют два минерала (два минеральных вида) с отчетливыми фазовыми границами, то есть это минеральный агрегат. Да, но это касается только макро- и микропертитов — сростаний низкого альбита с микроклином, с соответствующими химическими составами и параметрами ячейки. Однако в криптопертитах межфазовые границы отсутствуют: пертитовый «агрегат» представляет собой единый алюмокремнекислородный каркас с одинаковыми параметрами ячейки b и c для Na- и K-фаз и меняющимся параметром ячейки a , отражающим вхождение в единую решетку этих щелочных металлов; при этом межосевые углы искажаются таким образом, чтобы объем ячейки имел минимальное отклонение от объема исходного нераспавшегося K,Na-полевого шпата. В этом случае внутри поля, ограниченного равновесным сольвусом, может быть отстроена соответствующая область, ограниченная когерентным сольвусом. Наконец, на ещё более ранней стадии фазового распада внутри гомогенного K,Na-полевого шпата возникают волнообразные модуляции составов — когерентная спинодаль; при этом рентгеновская картина образца не отличается от гомогенной, то есть у нас есть все основания диагностировать данный «агрегат», как мономинерал и отнести его к определенному минеральному виду.

Аналогичная ситуация наблюдается и в плагиоклазах. В так называемых, промежуточных плагиоклазах (от олигоклаза до битовнита) кристаллическая решетка построена из сосуществующих доменов альбита и анортита, присутствие которых устанавливается лишь по появлению дополнительных

(«надструктурных») рефлексов. В практике минералого-петрологических исследований такие плагиоклазы считаются гомогенными и описываются суммарными порошкограммами, хотя на электронно-микроскопическом уровне их гетерогенность может быть установлена. В тех же случаях, когда промежуточные плагиоклазы обнаруживают эффект иризации (лунные камни — перистериты, лабрадоры), фазовый распад становится очевидным, но они по-прежнему считаются гомогенными, соответствующими отдельным минеральным видам или (по предпочтению других исследователей) разновидностям. Как не вспомнить в связи с этим, что аналогичные структурные эффекты в более сложных минералогических объектах, таких как эвдиалиты или лабунцовиты, спекулятивно используются для размножения новых минеральных видов.

Выводы

1. Обычно считают, что причиной всех терминологических и классификационных недоразумений в минералогии является отсутствие, нечеткость или искуственность (формальность) видообразующих критериев. Они обсуждаются различными комиссиями, где сталкиваются разные мнения, подходы и школы, и большинством голосов принимаются решения, которые не понятны исследователям, изучающим природное вещество, или устраивают меньшинство, использующее их в своих спекулятивных целях. Мы полагаем, что не менее важной причиной таких недоразумений является «пренебрежение» к объектам минералогического исследования — минералам, которые рассматриваются «выхваченными» из конкретной геологической обстановки: фактически систематизируются не конкретные объекты, а представления о них. Сами же объекты более сложные и многообразные, и их химический состав, структурные особенности и свойства напрямую зависят от различий в условиях образования, что необходимо учитывать при их систематизации.

2. В предыдущих очерках автора на эту тему было показано, что в общем случае, при выделении самостоятельного минерального вида необходимы доказательства (или веские обоснования) наличия для него отдельного поля стабильности, в пределах которого в зависимости от изменения условий образования (и сохранения) данного минерала его химический состав, структурные особенности и свойства могут меняться постепенно, не-

прерывно, без резких скачков, приводящих к образованию минералов уже других видов.

3. Однако в определенных условиях в природе образуются нестабильные фазы, метастабильные фазы, образования, утратившие равновесные соотношения с окружающей минералообразующей (или минералосохраняющей) средой, «минералогические гибриды» «смешанные» образования нескольких минеральных видов, «закаленные» «промежуточные» состояния и т.п., которые, с одной стороны, мы не можем не признать минералами, а, с другой — не можем адекватно отождествить с уже известными видами.

4. Вопрос о признании таких образований самостоятельными видами открыт и, по-видимому, должен решаться конкретно в каждом отдельном случае. В одних случаях, кристаллизация минерала вне поля его стабильности может быть описана той или иной областью существования, в других — может быть определено поле стабильности для данной его формы, в-третьих — еще недостаточно для этого экспериментальных данных и природных наблюдений. Не вполне определенным является и понятие «скачкообразного» перехода: кроме четких трансформаций «первого» и «второго» рода, энергетическое различие между которыми не является веским критерием, существуют, по-видимому, более сложные, комплексные трансформации, с чертами переходов, как первого, так и второго типа.

5. Не вполне определенным является и понятие о конвергентности минералов. Наверное, корректнее говорить не о конвергентных минералах, а о конвергентных свойствах минералов, поскольку воспроизводятся либо одинаковые структуры, либо одинаковые составы и т.п., но в то же время сопоставляемые объекты существенно различаются по морфологии и другим свойствам, которые можно рассматривать как типоморфные для их различения и понимания связи с особенностями геологической обстановки.

Литература

- Балакирев В.Г., Цинобер Л.И., Коваленко В.С., Свириденко А.Ф., Леров Г.Д. Электронно-микроскопическое исследование кристаллит-тридимитовых опалов // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 672—674.
- Боруцкий Б.Е. Очерки по фундаментальной и генетической минералогии. 1. Что же такое «минерал» и «минеральный вид»? //

- Новые данные о минералах. **2005**. Вып. 40. С. 159–166. (на английском языке: *Boris Ye. Borutzky. Essays on Fundamental and Genetic Mineralogy*. 1. What are the «Mineral» and «Mineral Species»? // *New Data on Minerals*. **2005**. Vol. 40. P. 159–166.)
- Боруцкий Б.Е.* Очерки по фундаментальной и генетической минералогии: 2. Опыт разработки «естественно-генетической» классификации минералов (на примере систематики полевых шпатов) // Новые данные о минералах. **2006**. Вып. 41. С. 162–171. (на английском языке: *Boris Ye. Borutzky. Essays on Fundamental and Genetic Mineralogy*: 2. The practice of working out «natural genetic» systematic of minerals: an example of feldspars // *New Data on Minerals*. **2006**. P. 162–171).
- Боруцкий Б.Е.* Фундаментальные проблемы древнейшей науки // *Природа*. **2007**. № 2. С. 5–14.
- Боруцкий Б.Е.* Очерки по фундаментальной и генетической минералогии: 3. Минералы переменного состава с переменной структурой и проблемы видообразования в минералогии. Эвдиалит-эвколиты // Новые данные о минералах. **2008**. Вып. 43. С. 149–174 (на английском языке: *Boris Ye. Borutzky. The essays on fundamental and genetic mineralogy*: 3. Minerals of variable composition with variable structure and problems of species formation in mineralogy. Eudialyte-eucolites // *New Data on Minerals*. **2008**. Vol. 43. P. 149–174)
- Боруцкий Б.Е.* Очерки по фундаментальной и генетической минералогии: 4. Эвдиалит-эвколиты и проблемы типоморфизма минералов // Новые данные о минералах. **2009**. Вып. 44. С. 97–111. (на английском языке: *Boris Ye. Borutzky. The essays on fundamental and genetic mineralogy*: 4. Eudialyte-eucolites and problems on typomorphism of minerals // *New Data on Minerals*. **2009**. Vol. 44. P. 97–111).
- Боруцкий Б.Е., Урусов В.С.* Нарушения принципа «Бритвы Оккама» в современной минералогии // *Природа*. **2008**. № 6. С. 21–32.
- Буха А.Г.* Химические, структурные и химико-структурные разновидности минералов // *ЗВМО*. **2004**. Ч. 133. № 5. С. 1–9.
- Классические работы по физико-химии силикатов. ОНТИ. **1937**. 185 с.
- Лазаренко Е.К.* Основы генетической минералогии. Львов: Изд-во Львовск. ун-та. **1963**. 410 с.
- Лебедев Л.М.* Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. М.: Наука. **1965**. 311 с.
- Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра. **1972**. 260 с. (см. раздел: «Конвергенция в минералообразовании». Ф.В. Чухров. С. 16–26).
- Островский И.А., Мишина Г.П., Повилайтис В.М.* РТ-проекция системы кремнезем – вода. // *Докл. АН СССР*. **1959**. Т. 126. № 3. С. 645–646.
- Патнис А., Мак-Коннелл Дж.* Основные черты поведения минералов. М.: Мир. **1983**. 304 с.
- Сендеров Э.Э.* Процессы упорядочения карбонатных силикатов. М.: Наука. **1990**. 205 с.
- Урусов В.С.* Еще раз о фундаментальном понятии минералогии – «минеральный вид» // *Бюл. Моск. о-ва Испытателей природы. Отд. Геол.* **2009**. Т. 84. Вып. 6. С. 36–44.
- Чухров Ф.В.* О конвергенции некоторых гипергенных и гипогенных процессов минералообразования // *Геология рудных месторождений*. **1979**. Т. 21. № 4. С. 3–15.
- Чухров Ф.В.* О конвергенции некоторых гипергенных и гипогенных процессов минералообразования // *Проблемы теории образования коры выветривания и экзогенные месторождения*. М.: Наука. **1980**. С. 101–115.
- Bruhns P., Fischer R.X.* Crystallization of cristobalite and tridymite in the presence of vanadium // *Eur. J. Mineral*. **2000**. Vol. 12. P. 615–624.
- Dollase W.A., Baur W.H.* The superstructure of meteoritic low tridymite solved by computer simulation // *Amer. Miner*. **1976**. Vol. 61. P. 971–978.
- Flörke O.W., Graetsch H., Jones J.B.* Hydrothermal deposition of cristobalite // *Neues Jb. Miner., Monatsh*. **1990**. H. 2. S. 81–95.
- Graetsch H., Topalovich-Dierdorf I.* ²⁹Si MAS NMR spectrum and superstructure of modulated tridymite L3-T₀(MX-1) // *Eur. J. Mineral*. **1996**. Vol. 8. P. 103–113.
- Hatch D.M., Ghose S.* The $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition in cristobalite, SiO₂. Symmetry analysis, domain structure, and the dynamical nature of the β -phase // *Phys. Chem. Minerals*. **1991**. Vol. 17. P. 554–562.
- Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* Kentbrooks site from the Kangerdlugssuaq intrusion, East Greenland, a new Mn-REE-Nb-F end-member in a series within the eudialyte group: Description and crystal structure // *Eur. J. Mineral*. **1998**. Vol. 10. № 2. P. 207–219.
- Johnsen O., Grice J.D.* The crystal chemistry of the eudialyte group // *Canad. Miner*. **1999**. Vol. 37. Pt. 4. P. 865–891.

- Johnsen O., Ferraris G., Gault R.A., Grice J.D., Kampf A.R., Pekov I.V.* The nomenclature of eudialyte-group minerals // *Canad. Mineral.* **2003**. Vol. 41. Pt. 3. P. 785–794.
- Jones J.B., Segnit E.R.* The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases // *J. Geol. Soc. Australia.* **1971**. Vol. 18. P. 57–67.
- Jones J.B., Segnit E.R.* Genesis of cristobalite and tridymite at low temperatures // *J. Geol. Soc. Australia.* **1972**. Vol. 18. P. 419–422.
- Konnert J.H., Appleman D.E.* The crystal structure of low tridymite // *Acta Crystallogr.* **1978**. Vol. B-34. P. 391–403.
- Nieuwenkamp W.* Über die Struktur von Hoch-Cristobalite // *Zs. Kristallogr.* **1937**. Bd. 96. S. 454–458. (на нем. языке)
- O'Keefe M., Hyde B.G.* Cristobalites and topologically-related structures // *Acta Crystallogr.* **1976**. Vol. B-32. P. 2923–2936.
- Perrotta A.J., Grubbs D.K., Martin E.S., Dando N.R., McKinstry H.A., Huang C.Y.* Chemical stabilization of β -cristobalite // *J. Amer. Ceram. Soc.* **1989**. Vol. 72. P. 441–447.
- Peacor D.R.* High-temperature single crystal study of the cristobalite inversion // *Zs. Kristallogr.* **1973**. Bd. 138. S. 274–298.
- Pluth J.J., Smith J.V., Faber J. Jr.* Crystal structure of low cristobalite at 10, 293 and 473 K: variation of framework geometry with temperature // *J. Appl. Phys.* **1985**. Vol. 57. P. 1045–1049.
- Pryde A.K.A., Dove M.T.* On the sequence of phase transitions in tridymite. // *Phys. Chem. Miner.* **1998**. Vol. 26. P. 171–179.
- Putnis A., McConnell J.D.C.* Principles of mineral behaviour. Oxford *et al.*: Blackwell Scientific Publications. **1980**.
- Saltzberg M.A., Bors S.L., Bergna H., Winchester S.C.* Synthesis of chemically stabilized cristobalite // *J. Amer. Ceram. Soc.* **1992**. Vol. 75. P. 89–95.
- Thomas E.S., Thompson J.G., Withers R.L., Sterns M., Xiao Y., Kirkpatrick R.J.* Further investigation of the stabilization of β -cristobalite // *J. Amer. Ceram. Soc.* **1994**. Vol. 77. P. 49–56.
- Wennemer M., Thompson A.B.* Tridymite polymorphs and polytypes // *Schweiz. Mineral petrogr. Mitt.* **1984**. Vol. 64. P. 335–353.
- Wright A.F., Leadbetter A.J.* The structures of the β -cristobalite phases of SiO_2 and AlPO_4 // *Philos. Magaz.* **1975**. 31. P. 1391–1401.
- Wyckoff R.W.G.* Die Kristallstruktur von beta-Cristobalite SiO_2 // *Zs. Kristallogr.* 1925. Bd 62. S. 189–200. (на нем. языке).