

Применение  
методов  
физической  
химии  
в петрологии  
и геохимии

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
• НАУКА •



1685

Применение методов  
физической химии в  
петрологии и геохимии.  
М., 1972. Ир. 47к.

110	5/11/87		
110	6/11/87		
110	3/11/87		

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ

550.84; 552.11:550.4

1685

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
В ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1972



Сборник объединяет статьи двух методических направлений. Одно из них представлено работами с качественным физико-химическим анализом минеральных парагенезисов в гранитоидах, щелочных породах и карбонатитах Восточной Сибири. Второе – работами, в которых показаны различные возможности использования геологических данных как источников количественной термодинамической информации.

Сборник отражает основные современные тенденции приложения физико-химии к проблемам геохимии в теоретических и прикладных аспектах. Рассчитан на широкие круги геохимиков, петрологов и минералогов.

Редакционная коллегия:

С.Б. Брандт (главный редактор),  
И.К. Карпов, В.И. Коваленко,  
Л.В. Таусон

Предлагаемый вниманию читателей сборник статей по применению физико-химических методов в геохимии содержит работы, представительные для основных течений в этой области. Весьма плодотворными оказались исследования методом парагенетического анализа минералов, разработанного академиком Д. С. Коржинским. Этим методом удалось выделить минералогические фации и оценить физико-химические условия их образования для карбонатитов и связанных с ними щелочно-карбонатных метасоматитов и плюмазитовых редкометальных апогранитов. Использование парагенетического аппарата в сочетании с кинетической теорией диффузии, вязкости и вспомогательным экспериментом позволило наметить своеобразный механизм образования контактовых сиенитов при участии аляскитовой магмы и оценить ряд физико-химических и временных параметров рассмотренных процессов. А. С. Павленко одним из первых применил метод парагенетического анализа к аксессуарным минеральным ассоциациям. В сборнике представлен также метод расчетной термодинамики, который в последнее время получает все большее распространение в геохимии.

Физико-химические категории получили применение в геохимии лишь сравнительно недавно. Круг вопросов и методов непрерывно расширяется. В настоящее время трудно предвидеть наиболее плодотворные направления. Однако создание форума ученых, использующих физико-химические методы в геохимии, является необходимым.

Предлагаемые материалы, как мы надеемся, могут оказаться полезными геохимикам, минералогам и петрологам, как исследователям, так и производственникам.

# МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КАЛЬЦИТ-ДОЛОМИТОВЫХ КАРБОНАТИТОВ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Л. К. Пожарицкая

Как уже отмечалось рядом исследователей (Гайдукова и др., 1962) карбонатиты Восточной Сибири – образования многостадийные. В ранние стадии карбонатитового процесса формируются кальцитовые разновидности с форстеритом и пироксеном. По мере развития процесса кальцитовые карбонатиты сменяются кальцит-доломитовыми, а затем анкеритовыми.

В предлагаемой работе исследованы минеральные парагенезисы кальцит-доломитовых карбонатитов. Последние в большинстве изученных массивов Восточной Сибири относятся к III стадии карбонатитового процесса.

Карбонатиты III стадии в изученных массивах представляют собой метасоматические образования, развивающиеся в основном путем замещения ранних карбонатитов с форстеритом и пироксеном и в значительно меньшей степени за счет силикатных пород щелочных – ультраосновных комплексов. В дальнейшем для краткости карбонатиты III стадии, развившиеся по ранним пироксеновым карбонатитам, называются апопироксеновыми, а карбонатиты, образовавшиеся за счет ранних форстеритовых карбонатитов – апофорстеритовыми.

В состав карбонатитов III стадии входят следующие породообразующие минералы: кальцит, доломит, хондродит, серпентин, тальк, щелочные амфиболы, эгирин, магнетит, пирротит, пирит, флогопит, апатит. Изредка встречаются клиногумит, альбит.

В качестве акцессорных минералов присутствуют сфен, ильменит, рутил, анатаз, циркон, пирохлор. Из приведенного списка породообразующих минералов характерную для карбонатитов III стадии ассоциацию составляют кальцит, доломит, хондродит, серпентин, тальк, щелочные амфиболы, магнетит, флогопит, апатит. Среди щелочных амфиболов различаются две разновидности, между которыми, как правило, отсутствуют промежуточные разновидности. Первая разновидность – бесцветный, почти безжелезистый существенно натровый амфибол, по составу близ-

кий к рихтериту (табл. 1). Вторая разновидность — голубоватый или синеватый амфибол эккерманитового состава (табл. 1).

Обычно в породе присутствует шестиминеральная ассоциация, включающая кальцит, апатит, флогопит, магнетит и два магнезиальных минерала. Если в породе присутствует более двух магнезиальных минералов, между ними обычно наблюдаются реакционные взаимоотношения. При продвижении от внешних частей тел Ш стадии к внутренним наблюдается закономерная смена магниевых минералов, без изменения общего числа минералов. В то же время кальцит, флогопит, магнетит и апатит являются постоянными членами ассоциации во всех частях карбонатитовых тел.

В карбонатитах Саянского массива намечается следующая схема последовательной смены магниевых минералов от периферии к центру тел: для апопироксеновых разностей карбонатитов: рихтерит + эккерманит → эккерманит + доломит; для апофорстеритовых разностей карбонатитов: серпентин + хондродит → серпентин + доломит → рихтерит + доломит → эккерманит + доломит.

В Алданском массиве в апопироксеновых карбонатитах смена минералов такая же, как в Саянском. В апофорстеритовых разностях смена несколько иная: серпентин + хондродит → тальк + хондродит тальк + доломит → рихтерит + доломит → эккерманит + доломит. Из приведенных схем видно, что карбонатиты Ш стадии Саянского массива отличаются присутствием серпентин-доломитового парагенезиса, не характерного для пород Алданского массива и почти полным отсутствием талька. Кроме того, следует отметить, что для апофорстеритовых карбонатитов Ш стадии Саянского массива характерно преобладание амфиболсодержащих парагенезисов; хондродит в них отмечается изредка и только в наиболее краевых частях тел. В Алданском массиве преобладают парагенезисы с серпентином, хондродитом и тальком, и только в локальных участках, вдоль тектонических зон, появляются амфиболсодержащие парагенезисы.

Парагенетический анализ минеральных ассоциаций кальцит-доломитовых карбонатитов позволяет качественно оценить факторы, определившие возникновение отмеченных закономерностей. Для парагенетического анализа взята система несколько упрощенная по сравнению с природной по следующим соображениям. Фосфор входит только в состав апатита; его можно рассматривать как обособленный компонент и, соответственно, исключить апатит при анализе парагенезисов, тем более, что он не принимает никакого участия в наблюдаемых реакциях. Если пренебречь небольшим количеством алюминия, входящим в амфиболы, то единственным минералом кальцит-доломитовых карбонатитов, содержащим алюминий является флогопит. Поскольку состав слюды остается постоянным, и она не принимает участие в реакциях, обуславливающих смену остальных магнезиальных минералов, ее в первом приближении также можно принять за обособленный минерал и не включать в парагенезис при анализе последнего.

Таким образом, анализируемая парагенетическая ассоциация включает восемь минералов: кальцит, доломит, хондродит, серпентин, тальк,

Таблица 1

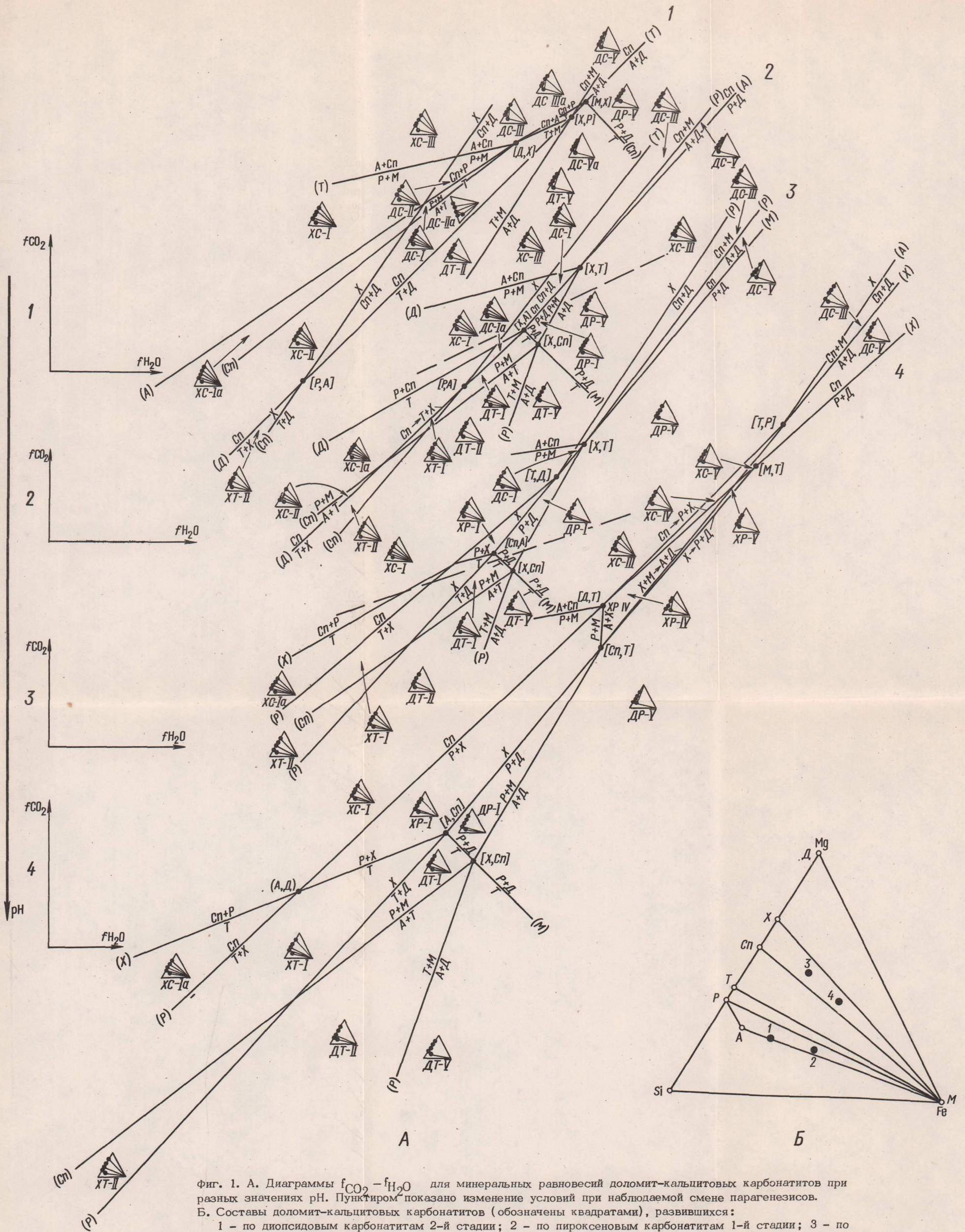
## Составы минералов кальцит-доломитовых карбонатитов

Минерал	Символ	Формула	Молекулярный объем, см <sup>3</sup> /моль
Кальцит	<i>K</i>	CaCO <sub>3</sub>	37
Доломит	<i>D</i>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64
Серпентин	<i>Cn</i>	Mg <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	218
Хондрит	<i>X</i>	Mg <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub>	111
Тальк	<i>T</i>	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	136
Рихтерит	<i>P</i>	Na <sub>2</sub> CaMg <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	272
Эккерманит	<i>A</i>	Na <sub>5</sub> CaMg <sub>7</sub> Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>44</sub> (O,OH) <sub>3</sub>	536
Магнетит	<i>M</i>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	44,5

рихтерит, эккерманит и магнетит, причем наиболее распространены парагенезисы, состоящие из четырех минералов, в число которых входят кальцит и магнетит.

Изучение всех типов карбонатитов дает основания считать, что последние представляют собой изохорическую систему, в которой роль вполне подвижного избыточного минерала играет кальцит, т. е. углекислота и кальций в этой системе являются вполне подвижными компонентами. В состав остальных минералов, кроме этих компонентов, входят SiO<sub>2</sub>, MgO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O. Сравнивая химический

состав карбонатитов, содержащих разные парагенетические ассоциации, можно видеть, что при переходе от внешних частей тел к внутренним соотношение кремния, железа и магния в породах (за вычетом слюды) остается в общем постоянным и, примерно, соответствует соотношению этих элементов в исходных карбонатитах (также за вычетом слюды). Эти соотношения показаны на фиг. 1, Б, где точки 1 и 2 соответствуют составам апопироксеновых карбонатитов, развившихся по двум типам пироксеновых разностей, а точки 3 и 4 – апофорстеритовых, развившихся по двум типам фостеритовых. Почти не меняется и соотношение окисного и закисного железа, поскольку в эккерманите это соотношение такое же, как и в магнетите. Содержание и соотношение осталь-



Фиг. 1. А. Диаграммы  $f_{CO_2} - pH$  для минеральных равновесий доломит-кальцитовых карбонатов при разных значениях  $pH$ . Пунктиром показано изменение условий при наблюдаемой смене парагенезисов. Б. Составы доломит-кальцитовых карбонатов (обозначены квадратами), развившихся: 1 - по диопсидовым карбонатам 2-й стадии; 2 - по пироксеновым карбонатам 1-й стадии; 3 - по форстеритовым карбонатам 2-й стадии; 4 - форстеритовым карбонатам 1-й стадии. Объяснение символов см. в табл. 1

ных компонентов широко варьируют в зависимости от минерального состава пород. Эти данные позволяют считать инертными компонентами данной системы кремний, магний и железо, а подвижными - натрий, кальций, уголекислоту и воду. Постоянное соотношение закисного и окисного железа свидетельствует о постоянстве окислительного потенциала в системе. Характер смены минеральных парагенезисов показывает, что наиболее вероятными виртуальными подвижными компонентами являются вода и уголекислота. В ходе реакции минералообразования возможно также независимое изменение щелочности растворов.

Активность натрия и кальция в растворе, вероятнее всего, является функцией щелочности. Если допустить, что преобладающая форма натрия и кальция в растворе ионная и окислы их диссоциированы почти полностью, то изменение щелочности скажется в основном на активности их окислов, в то время как активность их ионных форм при изменении щелочности будет меняться очень незначительно и в первом приближении может быть принята за постоянную величину. В соответствии с этим предположением в расчетах реакций минералообразования для натрия и кальция принята ионная форма и введен протон как показатель щелочности.

Поскольку в системе установлено три возможных виртуальных подвижных компонента: вода, уголекислота и протон, была рассчитана пространственная диаграмма, за исходные данные для которой были приняты следующие. Система состоит из семи главных минералов: доломита, хондродита, серпентина, талька, рихтерита, эккерманита и магнетита. Кроме того, постоянно присутствует избыточный вполне подвижный минерал - кальцит.

Нонвариантным ассоциациям отвечают парагенезисы из шести минералов и кальцита. Постоянны внешние факторы  $\mu\text{Ca}^{2+}$  и  $\mu\text{Na}^{1+}$ . Виртуальные вполне подвижные компоненты -  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}^+$ ; причем  $f_{\text{CO}_2}$  и  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ , возможно, являются функциями температуры и давления в растворе. Инертные компоненты - Si, Mg, Fe. Расчеты произведены при условии сохранения постоянства объема. В такой диаграмме возможно существование семи нонвариантных точек и 21 моновариантной линии. Анализ рассчитанной диаграммы показал, что наблюдаемые в природе парагенезисы отвечают такому положению плоскостей равновесия, при котором в диаграмме присутствуют только три стабильные нонвариантные точки и соответственно только 14 стабильных моновариантных линий.

Пространственная диаграмма очень неудобна для изображения. Более наглядное представление о строении этой диаграммы можно получить, рассматривая ряд последовательных сечений этой диаграммы при определенных постоянных значениях одного из параметров.

Наиболее наглядно все свойства диаграммы проявляются при сравнении сечений, отвечающих постоянным значениям  $\mu\text{H}^+$ . Относительные величины  $\mu\text{H}^+$  соответствующих сечений выбраны таким образом, чтобы между последовательными сечениями располагалась одна из нонвариантных точек системы. Таким способом получено четыре сечения

пространственной диаграммы, характеризующие изменение строения последней при постепенном возрастании  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ . Они представляют собой плоскостные диаграммы в координатах  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$ ; для которых взята единая точка отсчета, соответствующая условному началу координат пространственной диаграммы (фиг. 1).

На этих плоскостных диаграммах моновариантные линии пространственной диаграммы изображены в виде невариантных точек, соответствующих пятиминеральным парагенезисам (+ кальцит), а дивариантные плоскости — в виде моновариантных линий, соответствующих четырехминеральным равновесиям. Дивариантные поля в плоскостных диаграммах представляют собой одно из сечений тривариантного пространства в пространственной диаграмме и соответствуют трехминеральным парагенезисам (+ кальцит). Трехминеральные парагенезисы могут быть изображены в треугольниках состав — парагенезис, компонентами которых являются Si, Mg и Fe. Расчеты реакций, соответствующих дивариантным плоскостям в пространственной диаграмме или моновариантным линиям изображаемых сечений, приведены в табл. 2. Составы минералов в расчетах реакций приняты неизменными, что соответствует данным об их составе по химическим анализам и оптическим измерениям.

Сравнение изображенных на фиг. 1, А сечений пространственной диаграммы показывает, что с изменением одного из параметров (в данном случае pH) меняется триангуляция в плоскостных сечениях: парагенезисы, стабильные при одних значениях, становятся нестабильными при других. При высоких значениях pH (сечение 4) стабильны семь невариантных пятиминеральных (+ кальцит) парагенезисов [A, D], [A, Cn], [X, Cn] [D, T], [Cn, T] [M, T] [T, P].

При снижении pH четыре последних парагенезиса становятся неустойчивыми; их сменяют парагенезисы [T, A], [X, T] (сечение 3). Дальнейшее снижение pH приводит к исчезновению парагенезисов [D, A], [Cn, A], [T, A] и появлению вместо них пятиминеральных ассоциаций [P, A], [X, A] (сечение 2). При наиболее низких значениях pH парагенезисы [X, T], [X, Cn], [X, A] сменяются парагенезисом [X, M] (сечение 1) и, кроме того, появляется пятиминеральная ассоциация [D, X]. В связи с этим в полях сечения 4, отвечающего наиболее высокой щелочности, исчезают ассоциации серпентин + доломит; в полях сечения 1 (с наиболее низкой щелочностью) отсутствует парагенезис рихтерит + доломит.

Поскольку в карбонатитах III стадии обоих массивов, как правило, наблюдается ассоциация рихтерита с доломитом, можно утверждать, что щелочность системы не опускалась ниже значений, отвечающих сечению 2 диаграммы.

При высоких значениях щелочности относительно широкое развитие должна получить ассоциация рихтерит + хондродит. В то же время, хотя такой парагенезис и встречается иногда в карбонатитах Алданского массива, он в целом не характерен для изученных карбонатитов. Поэтому можно предположить, что верхний предел щелочности системы соответствует сечению 3 диаграммы.

При анализе смены парагенезисов в сечениях 2 и 3 видно, что наблюдаемой в Алданском массиве смене парагенезисов апофорстеритовых

## Реакции четырехминеральных равновесий

Пятиминеральные парагенезисы	Четырехминеральные равновесия	$\text{tg} \alpha = \frac{\Delta H_2O}{\Delta CO_2}$
[A, P]	$2X + 9,8K = T + 7Д - 4,2CO_2 + 3,8H_2O - 5,6H^+$	19/21
*	$Cn + 3K = T + 3Д - 3CO_2 + 3H_2O$	1
	$2X + 6,8K = Cn + 4Д - 1,2CO_2 + 0,8H_2O - 5,6H^+$	2/3
	$7Cn = 6X + 4T + 8,4K - 8,4CO_2 + 9,6H_2O - 16,8H^+$	24/21
[A, X]	$7T + 2,25K = Cn + 3P + 2,25CO_2 + 3,75H_2O - 7,5H^+$	-5/3
*	$8T + 7K + 4P + 4Д - CO_2 + 9H_2O - 10H^+$	9
	$4Cn + 15,5K = 2P + 14Д - 12,5CO_2 + 16,5H_2O - 5H^+$	33/25
	$Cn + 3K = T + 3Д - 3CO_2 + 3H_2O$	1
[A, Cn]	$15T + 2,45K = 7A + 2X + 2,45CO_2 + 5,55H_2O + 23,1H^+$	-111/49
*	$8T + 7K = 4P + 4Д - CO_2 + 9H_2O - 10H^+$	9
	$4X + 21,35K = P + 15Д - 8,65CO_2 + 7,35H_2O - 8,7H^+$	147/173
	$2X + 9,8K = T + 7Д - 4,2CO_2 + 3,8H_2O - 5,6H^+$	19/21
[A, T]	$15Cn = 4P + 14X + 16,6K - 16,6CO_2 - 17,4H_2O + 49,2H^+$	87/83
*	$4Cn + 15,5K = 2P + 14Д - 12,5CO_2 + 16,5H_2O - 5H^+$	33/25
	$4X + 21,35K = P + 15Д - 8,65CO_2 + 7,35H_2O - 8,7H^+$	147/173
	$2X + 6,8K = Cn + 4Д - 1,2CO_2 + 0,8H_2O - 5,6H^+$	2/3
[A, Д]	$7T + 2,25K = Cn + 3P + 2,25CO_2 + 3,75H_2O - 7,5H^+$	-5/3
*	$15T + 2,45K = 7P + 2X + 2,45CO_2 + 5,55H_2O + 23,1H^+$	-111/49
	$15Cn = 4P + 14X + 16,6K - 16,6CO_2 + 17,4H_2O + 49,2H^+$	87/83
	$7Cn = 6X + 4T + 8,4K - 8,4CO_2 + 9,6H_2O - 16,8H^+$	24/21
[M, X]	$7T + 2,25K = Cn + 3P + 2,25CO_2 + 3,75H_2O - 7,5H^+$	-5/3
* *	$8T + 7K = 4P + 4Д - CO_2 + 9H_2O - 10H^+$	9
	$4Cn + 15,5K = 2P + 14Д - 12,5CO_2 + 16,5H_2O - 5H^+$	33/25
	$Cn + 3K = T + 3Д - 3CO_2 + 3H_2O$	1
[X, P]	$Cn + 3K = T + 3Д - 3CO_2 + 3H_2O$	1
	$17T + 3M + 6K = 5Cn + 3A + 6CO_2 - 12H_2O - 9H^+$	2
	$4T + M + 7K = A + 5Д - 3CO_2 + H_2O + 3H^+$	1/3
	$4Cn + M + 19K = A + 17Д - 15CO_2 + 13H_2O + 3H^+$	13/15
[X, Д]	$7T + 2,25K = Cn + 3P + 2,25CO_2 + 3,75H_2O - 7,5H^+$	-5/3
	$17T + 3M + 6K = 5Cn + 3A + 6CO_2 - 12H_2O - 9H^+$	2
	$17P + 7M + 1,25K = 7A + 6Cn + 1,25CO_2 - 6,75H_2O + 21,5H^+$	27/5
	$5P + M = A + 6T + 1,75K - 1,75CO_2 + 2,25H_2O - 9,5H^+$	9/7

Таблица 2 (продолжение)

Пятиминеральные парагенезисы	Четырехминеральные равновесия	
[X, T]	$4Cn + 15,5K = 2P + 14L - 12,5CO_2 + 16,5H_2O - 5H^+$ $17P + 7M + 1,25K = 7A + 6Cn + 1,25CO_2 - 6,75H_2O + 21,5H^+$ $2P + M + 3,5K = A + 3L - 2,5CO_2 + 1,5H_2O - 2H^+$ $4Cn + M + 19K = A + 17L - 15CO_2 + 13H_2O + 3H^+$	33/25 27,5 3/5 13/15
[X, Cn]	$8T + 7K = 4P + 4L - CO_2 + 9H_2O - 10H^+$ $5P + M = A + 6T + 1,75K - 1,75CO_2 + 2,25H_2O - 9,5H^+$ $2P + M + 3,5K = A + 3L - 2,5CO_2 + 1,5H_2O - 2H^+$ $4T + M + 7K = 4 + 5L - 3CO_2 + H_2O + 3H^+$	9 9/7 3/5 1/3
[T, P]	$2X + 6,8K = Cn + 4L - 1,2CO_2 + 0,8H_2O - 5,6H^+$ $33Cn + 4M = 34X + 4A + 39,6K - 39,6CO_2 + 38,4H_2O + 107,2H^+$ $4Cn + M + 19K = A + 17L - 15CO_2 + 13H_2O + 3H^+$ $8X + M + 42,6K = A + 33L - 19,8CO_2 + 16,2H_2O + 19,4H^+$	2/3 32/33 13/15 -9/11
[M, T]	$15Cn = 4P + 14X + 16,6K - 16,6CO_2 + 17,4H_2O + 49,2H^+$ $4Cn + 15,5K = 2P + 14L - 12,5CO_2 + 16,5H_2O - 5H^+$ $4X + 21,35K = P + 15L - 8,65CO_2 + 7,35H_2O - 8,7H^+$ $2X + 6,8K = Cn + 4L - 1,2CO_2 + 0,8H_2O - 5,6H^+$	87/83 33/25 147/173 2/3
[L, T]	$15Cn = 4P + 14X + 16,6K - 16,6CO_2 + 17,4H_2O + 49,2H^+$ $17P + 7M + 1,25K = 7A + 6Cn + 1,25CO_2 - 6,75H_2O + 21,5H^+$ $11P + 5M = 4X + 5A + 3,85K - 3,85CO_2 + 0,15H_2O - 1,3H^+$ $33Cn + 4M = 34X + A + 39,6K - 39,6CO_2 + 38,4H_2O + 107,2H^+$	87/83 27/5 3/77 32/33
[Cn, M]	$4X + 21,35K = P + 15L - 8,65CO_2 + 7,35H_2O - 8,7H^+$ $11P + 5M = 4X + 5A + 3,85K - 3,85CO_2 + 0,15H_2O - 1,3H^+$ $2P + M + 3,5K = A + 3L - 2,5CO_2 + 1,5H_2O - 2H^+$ $8X + M + 42,6K = A + 33L - 19,8CO_2 + 16,2H_2O - 19,4H^+$	147/173 3/77 3/5 -9/11

Примечание. В парагенезисах, отмеченных звездочкой, магнетит - индифферентный минерал, присутствующий во всех ассоциациях.

В парагенезисах, отмеченных двумя звездочками, эккерманит - индифферентный минерал, присутствующий во всех ассоциациях.

Значения  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  для сокращения в уравнениях опущены, так как химические потенциалы этих компонентов приняты постоянными.

карбонатитов  $Cn + X \rightarrow T + X \rightarrow T + D \rightarrow P + D \rightarrow A + D$  соответствует последовательная смена полей в сечении 3:  $XC = I, XC = I^a \rightarrow XT = I \rightarrow DP = I \rightarrow DP = V$ , которая происходит при одновременном возрастании химических потенциалов воды и углекислоты.

Наблюдаемая в Саянском массиве смена парагенезисов апофорстеритовых карбонатитов  $Cn + X \rightarrow Cn + D \rightarrow P + D \rightarrow A + D$  соответствует смене полей в сечении 2:  $XC = T \rightarrow DC = I \rightarrow DP = I \rightarrow DP = V$ , которая также происходит при одновременном возрастании химических потенциалов воды и углекислоты. Можно также отметить, что наблюдаемые в Саянском массиве парагенезисы отвечают полям, характеризующим более высокие значения химических потенциалов воды и углекислоты по сравнению с Алданским массивом. Особенно это касается парагенезисов внешних частей тел.

На более высокие химические потенциалы воды и углекислоты при развитии процессов Ш стадии в Саянском массиве (по сравнению с Алданским) указывает широкое развитие в Саянских карбонатитах эккерманит-доломитовых парагенезисов. Площадь развития этой ассоциации значительно превышает площадь развития всех остальных ассоциаций, вместе взятых, в то время, как в Алданском массиве относительная роль эккерманит-доломитовых парагенезисов в составе тел Ш стадии значительно меньше.

Наблюдаемая в Саянском массиве смена парагенезисов мало вероятна при значениях рН, соответствующих сечению 3, поскольку в этих условиях существование серпентин-доломитовых и рихтерит-доломитовых парагенезисов в апофорстеритовых карбонатитах и одновременно не содержащих талька ассоциаций в апопироксеновых карбонатитах возможно только в очень узком интервале значений химических потенциалов воды и углекислоты.

С другой стороны, мало вероятно развитие парагенезисов Алданского массива при значениях рН, соответствующих сечению 2. 1. В этих условиях существование парагенезиса тальк + хондродит возможно только в очень узком интервале значений химических потенциалов углекислоты. 2. Наблюдаемая смена парагенезисов соответствует в этом сечении смене полей  $XC = I^a \rightarrow XT = I, DT = I \rightarrow DP = I \rightarrow DP = V$ , которая может происходить только в очень узком интервале соотношений химических потенциалов воды и углекислоты. Незначительное изменение этого соотношения в пользу углекислоты должно привести к появлению в апопироксеновых карбонатитах талька (поле  $DT - II$ ), который в таких карбонатитах никогда не наблюдается.

Таким образом, анализ сечений пространственной диаграммы, построенный в координатах  $\mu H_2O, \mu CO_2, \mu H^+$ , позволяет сделать следующие выводы:

1. Минеральные ассоциации кальцит-доломитовых карбонатитов Саянского и Алданского массивов развивались в относительно узком диапазоне изменений щелочности растворов, в условиях широких вариаций химических потенциалов воды и углекислоты.

2. В обоих массивах смена парагенезисов кальцит-доломитовых карбонатитов от периферии тел к центру указывает на одновременное про-

порциональное возрастание химических потенциалов воды и углекислоты в этом направлении.

3. Минеральные ассоциации карбонатитов Саянского массива развивались при более высоких химических потенциалах воды и углекислоты и пониженной щелочности по сравнению с минеральными ассоциациями карбонатитов Алданского массива.

Выше было отмечено, что изменение активности воды и углекислоты может быть связано с изменением температуры или давления в растворе. Изменение температуры не может привести к одновременно и пропорциональному возрастанию активности воды и углекислоты. Более вероятно предположение, что такое возрастание этих параметров — следствие возрастания давления в паровой фазе при постоянной температуре.

Наиболее интенсивное проявление процессов Ш стадии приурочено к тектоническим зонам, как правило, представляющим собой системы сколовых нарушений. Вдоль этих зон обычно наблюдается интенсивная перекристаллизация пород и превращение их в ориентированные минеральные агрегаты, сопровождающиеся разлинзованием до расщепления и уменьшением пористости карбонатитов. Возможно, именно возникновение ориентированных напряжений, вызвавшее пластические деформации кальцита и уменьшение пористости, явилось причиной возрастания давления раствора в этих участках. Если учесть, что явления стресса и связанные с ним перекристаллизация и сколовые нарушения в карбонатитах Ш стадии в Саянском массиве проявлены значительно шире и интенсивнее, чем в Алданском, высказанное предположение объясняет и тот факт, что в Саянском массиве развиты преимущественно парагенезисы эккерманит + доломит + магнетит, а хондрит встречается редко и только в самой периферической части тел Ш стадии, в то время как в Алданском массиве широко развиты тальк-хондритовые и тальк-доломитовые парагенезисы.

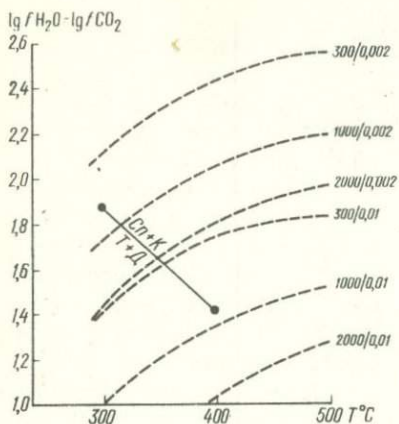
Трудно сказать, что обусловило несколько более высокую щелочность при формировании карбонатитов Ш стадии Алданского массива по сравнению с карбонатами Саянского массива. Можно отметить, что судя по составу петрогенных минералов, и ранние карбонатиты (I и II стадии) Алданского массива являются несколько более щелочными по сравнению с саянскими. Возможно, здесь сыграла роль различная тектоническая обстановка или глубина формирования массивов.

Относительно условий формирования кальцит-доломитовых карбонатитов можно сказать следующее. Основным отличием кальцит-доломитовых карбонатитов Ш стадии от более ранних карбонатитов является смена безводных силикатов магния (пироксена, форстерита) водными (серпентином, тальком, амфиболом). Экспериментальные исследования Боуэна и Туттла (Bowen, Tuttle, 1949) показали, что переход форстерита в серпентин в ходе реакции форстерит +  $H_2O$  → брусит + серпентин при разных давлениях воды (500 – 3000 атм) происходит в сравнительно узком интервале температур: 410 – 425°C. Это дает основания считать, что температура формирования кальцит-доломитовых карбонатитов ниже 400°C. Присутствие в парагенезисе с серпентином таких сравнительно высокотемпературных минералов, как флогопит, фторапа-

Таблица 3

Термодинамические константы, использованные при расчете равновесия  
 серпентин + кальцит  $\rightleftharpoons$  тальк + доломит

Минерал	Расчетная формула	$\Delta H^{\circ}$ ккал/ моль (из окислов)	$S_{298}$ ,	$C_p$	Источник
			ккал моль · град		
Серпентин	$Mg_3Si_2O_5(OH)_2$	$39,53 \pm 0,35$	53,8	$123,7 + 89,04 \cdot 10^{-3} T - 17,96 \cdot 10^{-5} T^{-2}$	Bennington, 1956, Olsen, 1963 Robie, Stout, 1963
Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	$43,6 \pm 2$	62,34	$84,58 + 41,68 \cdot 10^{-3} T - 17,96 \cdot 10^{-5} T^{-2}$	
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	74,16	37,9	$46,87 + 14,60 \cdot 10^{-3} T - 11,56 \cdot 10^{-5} T^2$	Николаев, Доливо-Доб- ровольский, 1961
Кальцит	$CaCO_3$	43,50	22,2	$24,98 + 5,25 \cdot 10^{-3} T - 6,20 \cdot 10^{-5} T^2$	
Вода (пар)	$H_2O$	57,79	45,10	$72 + 2,7 \cdot 10^{-3} T$	
Углекисло- та (газ)	$CO_2$	94,05	51,06	$10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3} T - 2,04 \cdot 10^{-5} T^2$	



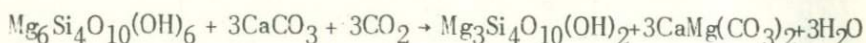
Фиг. 2. Положение линии равновесия реакции серпентин + кальцит + тальк + доломит в зависимости от температуры и соотношения фугитивностей воды и углекислоты.

Пунктирные линии - изоконцентра-  
ты  $\text{CO}_2$  при различных давлениях.

Цифры у линий означают

$$\frac{1000}{0,01} = \frac{\text{общее давление, атм}}{\text{CO}_2 \text{ мольн. доли}}$$

тит и пироклор позволяет предположить наиболее вероятным при формировании кальцит-доломитовых карбонатитов температурный интервал 300–400°C. Наблюдаемый переход серпентина в тальк в результате реакции



позволяет сделать расчет соотношения давлений воды и углекислоты на основании константы равновесия этой реакции в интервале температур 300–400°C.

Для расчета использованы данные, приведенные в табл. 3. Расчет, произведенный обычным методом (Николаев и Доливо-Добровольский, 1961), дает следующие результаты:

T °C	$\lg f\text{H}_2\text{O} - \lg f\text{CO}_2$
400	1,43
300	1,88

На графике (фиг. 2), построенном на основании данных об изменении коэффициента активности воды и углекислоты в зависимости от давления и температуры (Holser, 1954; Majumdar, Roy, 1956) видно, что в интервале давлений 300–2000 атм это соотношение отвечает концентрации углекислоты порядка 0,01 мольной доли. Следует отметить, что такая же величина концентрации углекислоты для того же интервала давлений получена автором при термодинамических расчетах равновесных соотношений в ранних, более высокотемпературных, карбонатитах (Пожарицкая, 1966). Таким образом, анализ минеральных парагенезисов доломит-кальцитовых карбонатитов позволяет считать, что они образовались при температуре 300–400°C. Концентрация углекислоты в поступавшем растворе составляла примерно 0,01 мольной доли. Форми-

рование карбонатитов могло происходить в достаточно широком интервале давлений. Минеральный состав кальцит-доломитовых карбонатитов зависит от состава исходных пород, который определяет количественное соотношение кремния, магния и алюминия в новообразующихся карбонатитах. По соотношению этих компонентов выделяются фации доломит-кальцитовых карбонатитов по исходным породам. В каждой из таких фаций наблюдается закономерная смена парагенезисов породообразующих минералов от центра тел к периферии, обусловленная снижением давления раствора в этом направлении, т. е. в пределах каждой фации по исходным породам выделяются еще субфации давления раствора.

### Литература

- Гайдукова В. С., Здорик Т. Б., Лавренев Ю. Б. и др. Геологическое строение и минералого-геохимические особенности редкометалльных карбонатитов. В сб. "Геология месторождений редких элементов", т. 17, 1962.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Пожарицкая Л. К. О генезисе карбонатитов. В сб. "Особенности петрологии, минералогии и геохимии карбонатитов Восточной Сибири. Изд-во "Наука", 1966.
- Bennington K.O. Role of shearong stress and pressure in differentiation as illustrated by some mineral reactions in the system  $MgO-SiO_2-H_2O$ .-J.Geol., 1956, 64.
- Bowen N.L., Tuttle O.F. The system  $MgO-SiO_2-H_2O$ .-Geol.Soc.Amer.Bull., 1949, 60.
- Holser W.T. Fugacity of water at high temperatures and pressure.-J.Chem.Phys., 1954, 58.
- Majumdar A.J., Roy R. Fugacities and free energies of  $CO_2$  at high pressures and temperatures.-Geochim. <sup>2</sup> Cosmochim.Acta, 1956, 10.
- Olsen E. Equilibrium calculations in the system Mg, Fe, Si, O, H and Ni.-Amer.J.Sci., 1963, 261.
- Robie R.A., Stout J.W. Heat capacity from 12 to 305<sup>0</sup>K, and entropy of talk and tremolite.-J.Phys.Chem., 1963, 67.

## К ПЕТРОЛОГИИ ШЕЛОЧНЫХ И ШЕЛОЧНО-КАРБОНАТНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ, ГЕНЕТИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ С ФОРМИРОВАНИЕМ МАССИВОВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ШЕЛОЧНЫХ ПОРОД И КАРБОНАТИТОВ

В. С. Самойлов, Л. К. Пожарицкая, Г. С. Гормашева

Комплексные массивы ультраосновных - щелочных пород и карбонатитов уже в течение ряда лет привлекают внимание геологов страны. Подобный интерес обусловлен, в первую очередь, их своеобразной металлогенической специализацией. К комплексным массивам приурочены редкометальное оруденение (ниобий-танталовое, урановое, редкоземельное), месторождения железных руд, апатита, флогопита (вермикулита); для них характерны повышенные содержания титана, циркония, стронция и других элементов.

Разнообразие пород, слагающих комплексные массивы, сочетание в пределах последних гипербазитов, ультращелочных пород, нефелиновых сиенитов, карбонатитов; широкое развитие в экзоконтактных ореолах массивов процесса фенитизации - все это представляет особый интерес для петрологов и геохимиков.

Малый саянский массив имеет ряд особенностей, отличающих его от других комплексных массивов. В пределах массива слабо распространены породы ультраосновной и ультращелочной серий (пироксениты, ийолит-мельтейгиты), относительно широкое развитие получили нефелиновые сиениты и генетически связанные с ними фениты.

В современном эрозионном срезе вскрыта апикальная часть массива, тогда как для большинства изучаемых комплексных массивов характерны более глубокие срезы.

Карбонатиты массива развивались по породам разнообразного исходного состава, начиная от ультраосновных - щелочных и кончая вмещающими массив кварц-слодяными сланцами и кварцевыми песчаниками. Это усложняет состав карбонатитов и дает широкий набор фациальных типов карбонатных образований. Массив имеет в плане форму, близкую к овальной, и вытянут согласно простиранию контролирующего его разлома. Общая площадь массива около 3 км<sup>2</sup>. Наиболее распространены здесь карбонатиты и сопряженные с ними альбититы, слагающие большую часть массива. Значительно меньше распространены нефелино-пироксеновые породы, фениты, нефелиновые сиениты. Эти породы обычно изменены и замещены щелочно-карбонатными метасоматитами. Очень редки пироксениты, являющиеся наиболее ранними образования-

ми среди пород, слагающих массив. Во времени они сменяются ийолит-мельтейгитами. Более молодыми по отношению к ийолит-мельтейгитам являются нефелиновые сиениты. Самые поздние образования среди пород массива представлены карбонатитами и сопряженными с ними альбититами. Щелочно-карбонатный метасоматоз наложен на все более ранние породы и в значительной степени "маскирует" докарбонатитовую картину строения массива.

Для карбонатитов устанавливается следующий временной ряд (от ранних к поздним): кальцитовые - доломит-кальцитовые - анкеритовые.

В настоящей работе изложены данные, полученные при изучении интрузивных нефелиновых сиенитов и сопряженных с ними фенитов, а также - щелочно-карбонатных метасоматитов наиболее ранней стадии карбонатитообразования.

### Нефелиновые сиениты и сопряженные с ними фениты

Нефелиновые сиениты прослеживаются на всей площади массива, слагая многочисленные тела жильной или дайкообразной формы, ориентированные в целом согласно общему простиранию массива. Мощность отдельных жил (даек) - от нескольких сантиметров до первых десятков метров, длина до 300-400 м.

Главная фация интрузивных нефелиновых сиенитов представлена лейкократовыми трахитоидными биотитовыми разностями. Для них характерно присутствие порфиридных, часто обладающих линейной ориентировкой вкрапленников калиевого полевого шпата в мелкозернистой трахитоидной основной массе биотит-нефелин-калишпатового состава. Вкрапленники полевого шпата обычно двояковыпуклые, пластинки биотита обладают линейно-плоскостной ориентировкой, совпадающей с ориентировкой порфиридных вкрапленников полевого шпата. Последний количественно преобладает над нефелином и биотитом, составляя до 75-85% объема породы. В некоторых участках жильных тел нефелиновых сиенитов исчезает нефелин. Сиениты имеют здесь калишпат-биотитовый состав, но обладает теми же текстурно-структурными признаками, что и нефелинсодержащие разности.

В эндоконтактных участках тел биотитовых нефелиновых сиенитов появляются биотит-пироксеновые нефелиновые сиениты. Для этих пород также характерны трахитоидность и порфиридность, причем среди вкрапленников иногда отмечается нефелин (в контактах с ийолит-мельтейгитами).

Вдоль контактов с интрузивными нефелиновыми сиенитами во вмещающих породах наблюдаются щелочно-метасоматические преобразования (фенитизация). Выделяется два типа метасоматитов: а) метасоматиты (фениты) по кварц-мусковитовым сланцам; а) метасоматиты (фениты) по ийолит-мельтейгитам.

Апсланцевые фениты представлены большей частью породами, по составу соответствующими щелочным сиенитам. Только непосредственно на контакте со сланцами появляются кварцсодержащие метасоматиты.

Темноцветные минералы в фенитах представлены биотитом и щелочным пироксеном, значительно реже отмечаются магнетитсодержащие разновидности (в этом случае обычно безбиотитовые).

Для апосланцевых метасоматитов характерны пойкилитовая и диаблостовая структуры; отмечается полосчатая до тонкополосчатой, текстура, унаследованная от сланцев и особенно характерная для фенитов, непосредственно примыкающих к неизмененным сланцам (табл. 1). Для фенитов внутренних зон более типична массивная текстура. От сланцев к интрузивным нефелиновым сиенитам прослеживается закономерная смена щелочных метасоматитов разного состава, что показано в табл. 1.

Апоийолитовые фениты по составу соответствуют щелочным и нефелиновым сиенитам. Темноцветные минералы в этих породах обычно представлены биотитом и щелочным пироксеном; значительно реже наблюдается магнетит (в этом случае породы, как правило, не содержат биотита). Для апоийолитовых фенитов характерна только массивная текстура, но, как и в примере с апосланцевыми метасоматитами, обычны пойкилитовая и диаблостовая структуры.

От ийолит-мельтейгитов к интрузивным нефелиновым сиенитам прослеживается закономерная смена щелочных метасоматитов разного состава, показанная в табл. 2. Между зонами биотитовых и пироксен-нефелиновых фенитов может располагаться либо зона нефелин-биотитовых, либо зона биотит-пироксеновых фенитов. Первые образуются при замещении пород, обогащенных первоначально нефелином по отношению к пироксену; вторые развиваются, наоборот, по породам, в которых пироксена больше, чем нефелина.

На контакте с интрузивными нефелиновыми сиенитами отмечаются также равномернозернистые разновидности нефелин-пироксен-калишпатовых пород с гипидиоморфнозернистой или трахитоидной структурой. В этих породах наблюдается идиоморфизм калиевого полевого шпата по отношению к нефелину; пироксен представлен короткопризматическими, обычно двойникованными кристаллами, идиоморфными по отношению к нефелину и калиевому полевому шпату.

#### Темноцветные минералы из фенитов массива

Щелочные пироксены в фенитах представлены эгирин-диопсидом (табл. 3, 4), причем пироксены из апоийолитовых фенитов более магнезиальны, нежели пироксены из апосланцевых фенитов. Биотиты в фенитах обоих типов представлены железистыми разновидностями ( $f_{\text{Би}} - 63 - 73$ )<sup>1</sup>. Данные о составе магнетита отсутствуют. В дальнейшем состав минерала принимается теоретическим -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Изучение темноцветных минералов из фенитов показывает, что состав этих минералов меняется как по типам щелочных метасоматитов, так и по зонам колонок фенитизации (фиг. 1). Анализ вариаций железистости пироксена и биотита позволяет сделать следующие выводы:

<sup>1</sup>  $f$  - общая железистость темноцветных минералов.

Строение зоны контакта между нефелиновыми сиенитами и сланцами

## А. Биотитсодержащие фации фенитов

Главная фация	Фация эндоконтакта	Фация экзоконтакта ( фениты)			Вмещающие породы
		Пироксеновый фенит	Биотит-пироксеновый фенит	Кварц-биотитовый фенит	
Биотитовый нефелиновый сиенит	Пироксен-биотитовый нефелиновый сиенит	Пироксеновый фенит	Биотит-пироксеновый фенит	Кварц-биотитовый фенит	Мусковит-кварцевый сланец
Не + Би + КПШ *	Не + Би + Пир + КПШ	Пир + КПШ	Би + Пир + КПШ	Кв + КПШ + Би	Кв + Муск + Мт

## Б. Магнетитсодержащие фации фенитов

Главная фация	Фация эндоконтакта	Фация экзоконтакта ( фениты)		Вмещающие породы
		Магнетит-пироксеновый фенит	Кварц-магнетитовый фенит	
Биотитовый нефелиновый сиенит	Пироксен-биотитовый нефелиновый сиенит	Магнетит-пироксеновый фенит	Кварц-магнетитовый фенит	Мусковит-кварцевый сланец
Не + Би + КПШ	Не + Би + Пир + КПШ	Мт + Пир + КПШ	Кв + Мт + КПШ	Кв + Муск + Мт

<sup>x</sup> Здесь и далее в тексте даны следующие сокращенные обозначения минералов: Не - нефелин, КПШ - калиевый полевой шпат, Канкр - канкринит, Аб - альбит, Кв - кварц, Муск - мусковит, Пир - пироксен, Эг - эгирин, Ди - диопсид, Жад - жадеит, Гед - геденбергит, Би - биотит, Фл - флогопит, Ист - истонит, Сдф - сидерофиллит, Ан - аннит, Мг - магнетит, Ка - кальцит

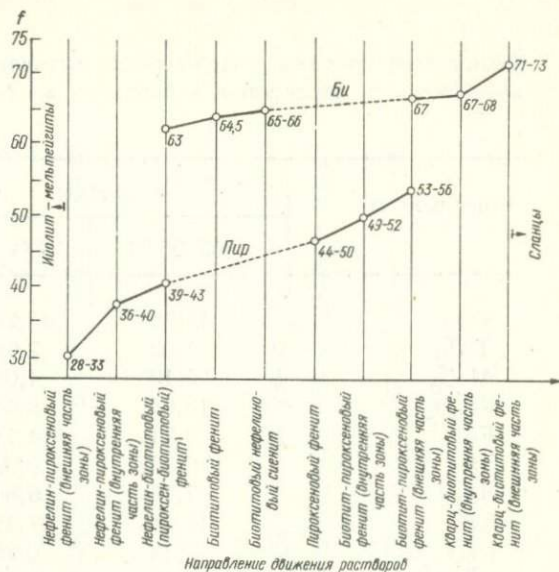
Строение зоны контакта между интрузивными нефелиновыми сиенитами и ийолит-мельтейгитами

А. Биотитсодержащие фации фенитов

Главная фация	Фация эндоконтакта	Фация экзоконтакта ( фениты)		Пироксен-нефелиновый фенит	Вмещающие породы
		Биотитовый фенит	Биотит-нефелиновый или пироксен-биотитовый фенит		
Биотитовые нефелиновые сиениты	Биотит-пироксеновый нефелиновый сиенит	Биотитовый фенит	Биотит-нефелиновый или пироксен-биотитовый фенит	Пироксен-нефелиновый фенит	Ийолит-мельтейгиты
Би + Не + КПШ	Би + Пир + Не + КПШ	Би + КПШ	Пир + Би + КПШ	Пир + Не + КПШ	Не + Пир + Мт

Б. Магнетитсодержащие фации фенитов

Главная фация	Фация эндоконтакта	Фация экзоконтакта ( фениты)		Пироксен-нефелиновый фенит	Вмещающие породы
		Магнетитовый фенит	Магнетит-нефелиновый или магнетит-пироксеновый фенит		
Биотитовые нефелиновые сиениты	Биотит-пироксеновый нефелиновый сиенит	Магнетитовый фенит	Магнетит-нефелиновый или магнетит-пироксеновый фенит	Пироксен-нефелиновый фенит	Ийолит-мельтейгиты
Би + Не + КПШ	Би + Пир + Не + КПШ	Мт + КПШ	Мт + Пир + КПШ	Пир + Не + КПШ	Не + Пир + Мт



Фиг. 1. Характер изменения железистости биотитов (Би) и пироксенов (Пир) по зонам колоннок фенитизации (39-43 и т.д. - вариации железистости)

1. Темноцветные минералы из апоийолитовых фенитов более магnezиальные, чем пироксены и биотиты из апосланцевых фенитов (табл. 4, фиг. 1). Биотит из интрузивных биотитовых нефелиновых сиенитов по значению железистости занимает положение, промежуточное между биотитами из двух типов фенитов (см. табл. 4).

2. Железистость темноцветных минералов в апоийолитовой колонке увеличивается от контакта с интрузивными нефелиновыми сиенитами. В апосланцевой колонке же железистость темноцветных минералов к контакту с нефелиновыми сиенитами убывает.

3. По мере приближения к контактам с интрузивными нефелиновыми сиенитами намечается тенденция к выравниванию железистости темноцветных минералов из обоих типов фенитов.

В четырехминеральном парагенезисе кварц + мусковит + калиевый полевой шпат + биотит (у контакта с неизмененными сланцами) железистость биотита 73. По оптическим свойствам этот биотит практически не отличается от биотита из ассоциации кварц + мусковит + калиевый полевой шпат + биотит + магнетит. В дальнейшем биотит с железистостью 73, принимается для расчета реакций на границе сланцев и апосланцевых фенитов.

В четырехминеральном парагенезисе кварц + биотит + калиевый полевой шпат + пироксен темноцветные минералы имеют следующую железистость:  $f_{\text{Би}} = 67$ ,  $f_{\text{Пир}} = 54$ . В дальнейшем для расчета реакций на границах фациальных разностей апосланцевых фенитов принимается биотит с железистостью 67 и щелочной пироксен с железистостью 54. В четырех- и пятиминеральных парагенезисах нефелин + калиевый полевой шпат + биотит + пироксен и нефелин + калиевый полевой шпат + биотит +

Таблица 3

Химические составы, структурные формулы и железистость пироксенов и биотитов из фенитов массива

Компоненты	Пироксены		Биотиты	
	55/58 П	29/4 П	29/25	55/58 Б
SiO <sub>2</sub>	49,55	48,29	35,02	35,87
TiO <sub>2</sub>	1,02	2,78	3,57	2,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,19	4,03	12,29	12,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,84	3,01	4,26	6,04
FeO	3,71	4,71	22,70	22,10
MnO	0,29	0,52	0,46	0,22
MgO	7,79	9,84	8,96	7,59
CaO	14,14	17,30	н/о	0,54
K <sub>2</sub> O	0,19	0,24	3,98	9,11
Na <sub>2</sub> O	5,45	3,75	0,45	0,27
П.п.п.	1,02	0,46	3,31	3,89
Сумма	99,19	99,93	100,00	100,09
Si	1,91	1,82	2,78	2,90
Ti	0,03	0,08	0,22	0,12
Al	0,10	0,18	1,14	1,18
Fe <sup>3+</sup>	0,40	0,23	0,25	0,37
Fe <sup>2+</sup>	0,12	0,15	1,55	1,51
Mg	0,45	0,56	1,06	0,92
Ca	0,57	0,69	-	0,04
Na	0,41	0,28	0,07	0,04
K	0,01	0,01	0,90	0,92
$f = \frac{Fe}{Fe+Mg} \%$	54	40	63	67

55/58 Б и 55/58 П - соответственно биотит и пироксен из биотит-пироксенового апосланцевого фенита (контакт с Кв-Би фенитом); 29/25 и 29/4П - соответственно биотит и пироксен из апоийолитового фенита (участок контакта между Не-Би и Пир-Не фенитами).

+ пироксен + магнетит темноцветные минералы имеют следующую железистость:  $f_{\text{Би}} = 63$ ,  $f_{\text{пир}} = 40$ . Эти составы принимаются далее для расчета реакций на границах между фаціальными разностями апоийолитовых фенитов.

Свойства биотитов и пироксенов из фенитов и интрузивных нефелиновых сиенитов массива

Породы		Свойства пироксенов					Железистость биотита	
		с $\wedge$ N <sub>p</sub> °	2V °	Минимальный состав				Железистость пироксена
				Эг+Жад	Ди	Гед		
Апофидитовые фениты	Нефелин-пироксеновые фениты (внешняя часть зоны)	-37-42	+67-68	17-18	61-67	16-21	28-33	-
	То же (внутренняя часть зоны)	(-)29-34	(+)73-75	26-31	55-58	14-16	36-40	-
	Биотит-пироксеновые (нефелин-биотитовые фениты)	(-)26-31	(+)73-78	28-36	51-56	13-16	39-43	63
	Биотитовые фениты	-	-	-	-	-	-	64,5 x)
	Интрузивные биотит-нефелиновые сиениты	-	-	-	-	-	-	65-66 x)
Апосланцевые фениты	Пироксеновые фениты	(-)24-30	(+)74-81	30-39	48-53	13-17	44-50	-
	Биотит-пироксеновые фениты (внутренняя часть зоны)	(-)23-27	(+)78-85	36-44	44-48	12-16	49-52	-
	То же (внешняя часть зоны)	(-)20-23	(+)85-86	41-47	42-45	11-14	53-56	67
	Кварц-биотитовые фениты (внутренняя часть зоны)	-	-	-	-	-	-	67-68 x)
	То же (внешняя часть зоны)	-	-	-	-	-	-	71-73 x)

x Данные получены при пересчете валовых химических анализов породы.

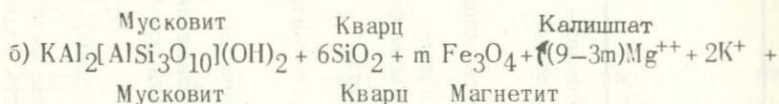
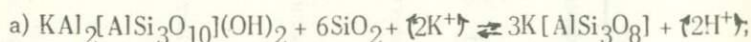
Нефелиновые сиениты образовались путем кристаллизации из расплава. Об этом свидетельствуют структурные взаимоотношения минералов сиенитов, указывающие на определенную последовательность кристаллизации; постоянство составов и структурно-текстурных особенностей нефелиновых сиенитов; относительная многоминеральность этих пород. Метасоматические преобразования сланцев и ийолит-мельтейгитов пространственно приурочены к контактам с интрузивными нефелиновыми сиенитами и, несомненно, генетически связаны с формированием последних. Сами же нефелиновые сиениты не подвергались метасоматическим изменениям в ходе процесса фенитизации. Калишпатизация, столь широко развитая во вмещающих породах, совершенно не затронула нефелиновые сиениты. Это, вероятно, связано с тем, что нефелиновые сиениты находились в расплавленном состоянии.

И. П. Тихоненков, Р. П. Тихоненкова (1962) и Р. М. Яшина (1965) к фенитам относят метасоматиты магматического этапа, возникающие в контактовых ореолах щелочных интрузий за счет вмещающих пород любого исходного состава. В соответствии с этим щелочные метасоматиты, описанные выше, определяются как фениты, а процесс изменения вмещающих пород — как фенитизация.

#### Парагенетический анализ минералов фенитов

Кварц-биотитовые фениты, которые замещают сланцы, обычно значительно обогащены кварцем по отношению к мусковиту. При замещении участков сланцев (прослоев, полос), относительно обогащенных слюдястым минералом, кварцсодержащие фениты не образуются. Но при этом более широко развит калиевый полевой шпат, иногда и биотит.

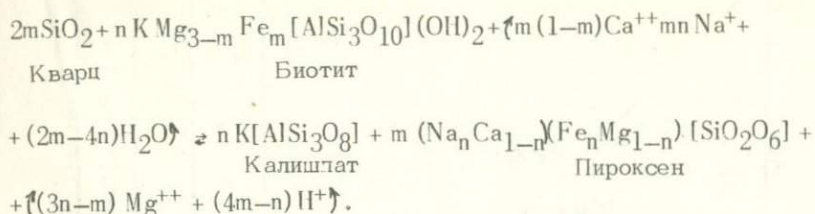
Очевидно, при замещении сланцев фенитами (с кварцем или без него) имеют место реакции:



Биотит

Пироксенсодержащие фениты в обычном случае сменяют кварц-биотитовые, в которых биотит преобладает над кварцем. При этом отмечается полное исчезновение кварца, некоторое уменьшение количества биотита и увеличение количества микроклина. Значительно реже можно наблюдать смену пироксенсодержащими фенитами относительно обедненных биотитом кварцсодержащих фенитов. При этом исчезают кварц и биотит.

Очевидно, при смене зоны кварц-биотитовых фенитов зоной пироксен-содержащих метасоматитов ведущей является реакция



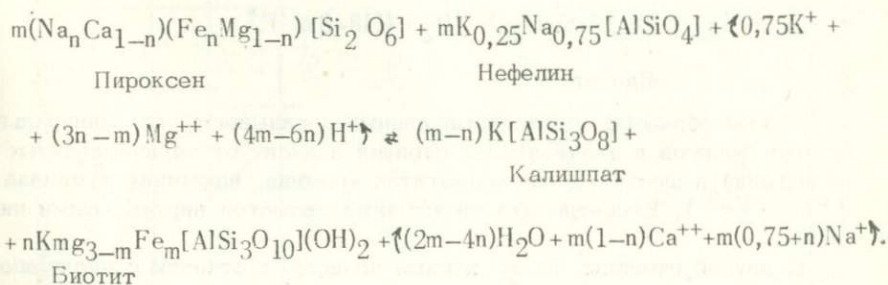
Избыточный, не принявший участия в реакции биотит устойчив в равновесии с пироксеном и калиевым полевым шпатом.

В ийолит-мельтейгитах и замещающих их пироксен-нефелиновых фенитах отмечаются вариации в количественных отношениях пироксена и нефелина. При смене зоны пироксенсодержащих апоийолитовых фенитов зоной биотитсодержащих фенитов фиксируется два случая.

1. Пироксен-нефелиновые фениты обогащены нефелином по отношению к пироксену (более частный случай). В процессе замещения исчезает пироксен, увеличивается количество калиевого полевого шпата, уменьшается количество нефелина в породе (но он полностью не исчезает).

2. Пироксен-нефелиновые фениты обогащены пироксеном по отношению к нефелину. В ходе замещения этих пород биотитсодержащими фенитами полностью исчезает нефелин, но пироксен, несмотря на уменьшение его количества, остается устойчивым в равновесии с новообразованным биотитом и калиевым полевым шпатом. Количество последнего в породе при этом возрастает.

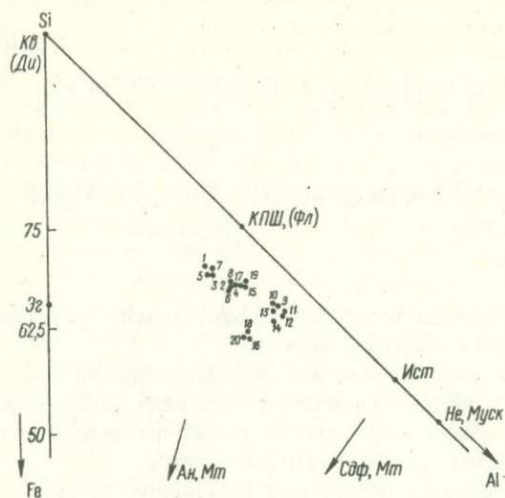
Оба случая замещения пироксен-нефелиновых фенитов биотитсодержащими, очевидно, обусловлены реакцией:



Избыточный нефелин (или пироксен) замещаемой породы, не принявший участия в реакции, устойчив в равновесии с калиевым полевым шпатом и биотитом. В силу этого можно наблюдать на контакте с зоной пироксен-нефелинового фенита либо нефелин-биотитовые, либо пироксен-биотитовые фениты (см. табл. 2, А).

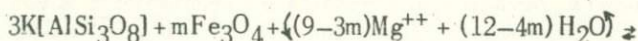
Выше, при описании фенитов, было отмечено, что биотит и магнетит находятся в реакционных взаимоотношениях и одновременно, как правило, не образуются.

На контакте биотит- и магнетитсодержащих фенитов наблюдается

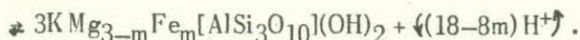


Фиг. 2. Диаграмма Si-Al-Fe. Положение точек составов фенитов, ийолит-мельтейгитов, сланцев и нефелиновых сиенитов. 1-20 - номера анализов табл. 5

замещение магнетита биотитом с образованием более меланократовых метасоматитов, что связано с частичным вовлечением в реакцию калиевого полевого шпата:



Калишпат Магнетит



Биотит

Таким образом, приведенные данные показывают, что минеральный состав фенитов в значительной степени зависит от количественных соотношений в щелочных метасоматитах кремния, алюминия и железа ( $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ ). Вероятно эти компоненты являются виртуальными инертными.

С другой стороны, те же данные позволяют отнести к числу вполне подвижных компонентов ионы калия, натрия, магния и кальция, протон ( $H^+$ ), воду.

Две группы компонентов с качественно различным поведением четко выделяются и при рассмотрении химических анализов фенитов (табл.5).

По данным табл. 5 на диаграмму кремний - алюминий - железо (фиг. 2) нанесены точки составов сланцев, нефелиновых сиенитов, ийолит-мельтейгитов и фенитов. Номера на этой диаграмме соответствуют номерам анализов горных пород табл. 5. Точки 1, 3, 5, 7, 9, 11 (раз-

Таблица 5

Химические составы сланцев, нефелиновых сиенитов, фенитов и ийолит-мельтейгитов

Компоненты	Сланцы				Фенитизированные сланцы				Кварц-биотитовые фениты			
	1		2		3		4		5		6	
	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.
SiO <sub>2</sub>	60,82	1012	59,18	986	59,49	991	58,26	970	60,48	1007	58,18	969
TiO <sub>2</sub>	0,96	12	0,88	11	1,04	13	0,84	10	1,09	14	0,89	11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,31	300	17,27	339	15,60	305	17,12	336	15,39	301	16,88	332
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,74	97	6,46	81	2,92	36	2,32	28	3,20	40	2,44	31
FeO	3,52	49	3,90	54	7,06	98	6,91	96	8,04	112	7,59	106
MgO	2,80	69	2,47	61	2,22	55	1,77	44	2,04	51	2,44	60
CaO	0,22	4	0,42	7	0,51	9	0,62	11	0,70	13	1,16	21
Na <sub>2</sub> O	0,56	18	0,62	20	0,75	24	0,92	31	0,89	30	1,09	36
K <sub>2</sub> O	5,42	114	5,79	124	6,72	142	7,12	150	7,27	154	7,98	170
П. п. п.	1,91	-	2,22	-	3,10	-	3,26	-	2,44	-	2,12	-
Сумма	99,26	-	99,21	-	99,43	-	99,14	-	100,45	-	100,17	-
№ пробы	55/1	-	36/28	-	55/2	-	36/28а	-	55/1У'	-	36/29	-

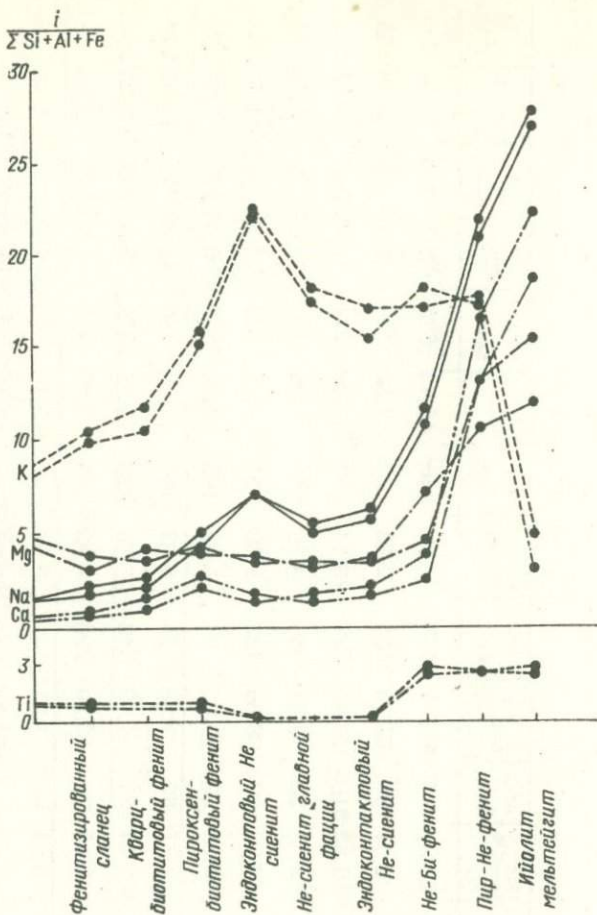
\* Контакты

\*\* Контакты с ийолит-мельтейгитами

\*\*\* Объяснение номерам см. фиг. 2 и текст.

Компоненты	Биотит-пироксеновые фениты				Эндоконтактные нефелиновые сиениты				Биотитовые нефелиновые сиениты			
	7		8		9		10		11		12	
	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.
SiO <sub>2</sub>	56,22	936	56,01	932	51,15	852	51,99	866	52,76	879	53,14	885
TiO <sub>2</sub>	0,99	13	0,73	9	0,34	4	0,30	4	0,39	5	0,42	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,52	284	16,36	321	19,41	380	19,31	378	20,95	411	21,20	416
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,43	56	4,07	51	2,41	30	2,66	33	2,12	26	1,71	22
FeO	5,45	76	4,75	66	3,52	49	3,46	48	4,54	63	4,46	62
MgO	2,17	54	2,15	54	1,93	48	2,02	50	1,89	47	1,85	46
CaO	1,71	30	2,12	38	1,16	21	1,29	23	1,40	25	1,27	22
Na <sub>2</sub> O	1,73	55	2,17	69	2,92	94	3,01	96	2,18	70	2,43	78
K <sub>2</sub> O	10,38	220	10,78	230	13,66	289	13,94	297	11,42	242	11,92	252
П. п. п.	2,19	-	1,73	-	2,46	-	1,44	-	2,04	-	1,48	-
Сумма	99,79	-	99,87	-	99,96	-	99,42	-	99,69	-	99,88	-
№ пробы	55/58 а	-	36/31	-	55,6	-	36/49 а	-	55/95	-	28/5 а	-

Компоненты	Эндоконтактовые нефелиновые сиениты				Нефелин-биотитовые фениты				Пироксен-нефелиновые фениты				Ийолит-мельтейгиты			
	13		14		15		16		17		18		19		20	
	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.
SiO <sub>2</sub>	54,23	903	52,62	876	50,27	837	46,73	778	43,01	716	40,43	673	43,86	730	40,66	677
TiO <sub>2</sub>	0,42	5	0,38	5	2,91	36	2,63	33	2,33	29	2,32	29	2,61	33	2,44	30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,36	399	20,11	394	15,83	310	16,46	323	13,14	257	14,02	274	13,75	269	14,07	275
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,56	57	5,09	64	2,12	26	3,71	46	4,36	55	8,26	103	2,07	25	6,70	84
FeO	2,91	40	3,33	46	4,97	69	8,85	123	2,20	31	2,61	36	3,72	51	4,71	65
MgO	2,05	51	1,97	49	2,32	57	3,68	94	5,83	145	4,80	119	6,95	172	5,49	136
CaO	1,76	31	1,44	26	2,77	49	1,88	34	9,37	167	8,22	146	13,89	248	11,98	214
Na <sub>2</sub> O	2,52	81	2,72	88	4,24	137	4,50	146	7,06	228	7,41	238	8,87	287	9,25	298
K <sub>2</sub> O	10,30	218	11,08	236	10,73	228	10,39	220	8,82	186	9,07	193	1,87	39	2,68	58
П. п. п.	1,41	-	1,36	-	3,01	-	1,91	-	2,96	-	2,18	-	1,75	-	1,49	-
Сумма	100,52	-	100,10	-	99,17	-	100,74	-	99,08	-	99,32	-	99,34	-	99,47	-
№ пробы	28/7а	-	29/33а	-	28/35а	-	29/25	-	28/676	-	29/4	-	28/726	-	29-1	-



Фиг. 3. График изменения по разрезам отношений атомных количеств титана, магния, кальция, натрия и калия к сумме атомных количеств кремния, алюминия и железа.

Двойные линии проведены соответственно для разрезов 1, 2 (нефелиновый сиенит - сланец) и 3, 4 (нефелиновых сиенит - ийолит-мельтейгит)

рез 1) и точки 2, 4, 6, 8, 10, 11 (разрез 2) характеризуют разрез от сланцев к нефелиновым сиенитам (см. табл. 1, А). Соответственно точки 19, 17, 15, 13, 12 (разрез 3) и точки 20, 18, 16, 14, 12 (разрез 4) характеризуют разрез от ийолит-мельтейгитов к нефелиновым сиенитам (см. табл. 2, А).

Видно (см. фиг. 2), что состав фенитов по соотношению между крем-

нием, алюминием и железом полностью зависит от состава замещаемых пород.

Таким образом, результаты изучения химического состава фенитов подтверждают вывод об инертном поведении кремния, алюминия и железа в процессе формирования щелочных метасоматитов.

Состав эндоконтактовых нефелиновых сиенитов, хоть и в незначительной степени, но меняется. Эти изменения тесно связаны с разницей в составе вмещающих пород, особенно по соотношению между кремнием, алюминием и железом. Эндоконтактовые нефелиновые сиениты в этом отношении наследуют специфические черты химизма вмещающих пород. Магма этих сиенитов представляла собой, вероятно, магму нефелиновых сиенитов главной фации, "загрязненную" кремнием, алюминием и железом вмещающих пород.

Между составами интрузивных нефелиновых сиенитов главной фации и вмещающих пород связи не наблюдается. Нефелиновые сиениты главной фации имеют одинаковый состав и в контактах с ийолит-мельтейгитами, и в контактах со сланцами (см. ан. 11, 12 табл. 5).

По данным табл. 5 рассчитаны отношения атомных количеств титана, магния, кальция, натрия и калия к сумме атомных количеств кремния, алюминия и железа. На основании этих данных построена диаграмма (фиг. 3), характеризующая поведение Ti, Mg, Ca, Na и K в ходе процесса. Подтверждается вывод о вполне подвижном поведении магния, кальция, натрия и калия при фенитизации. В то же время, можно говорить об инертном поведении титана. Содержания последнего полностью зависят от содержаний титана в исходных породах.

В качестве вполне подвижного компонента принимается также электрон. Это связано с тем, что в ходе метасоматических преобразований пород идут реакции окисления - восстановления, приводящие к изменению  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в системе при инертном поведении железа ( $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ ).

#### Об условиях формирования фенитов

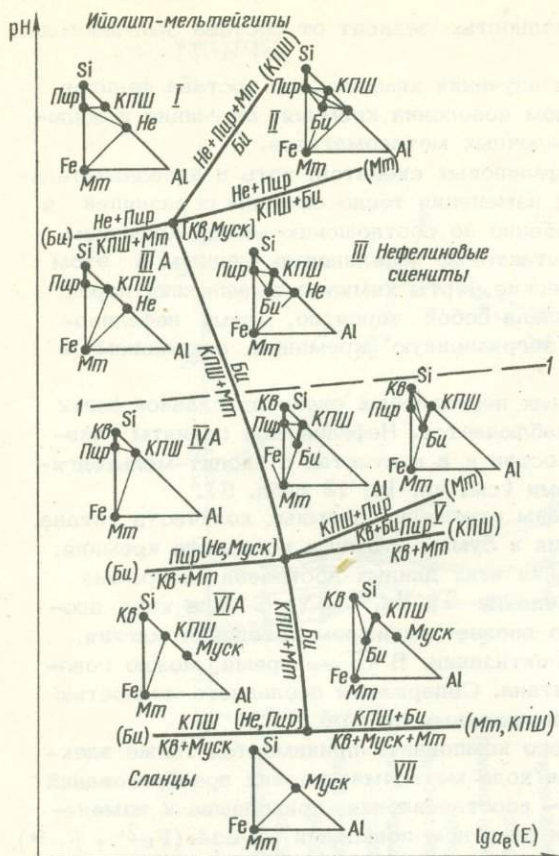
Выше было показано, что образование фенитов массива проходило при инертном поведении кремния, алюминия и железа и вполне подвижном поведении остальных главных компонентов.

Полагая, что давление при формировании нефелиновых сиенитов было постоянным, а виртуальными интенсивными параметрами были температура, щелочность (pH) и восстановительный потенциал (E), уравнение смещенного равновесия в нашем случае примет следующий вид:

$$-\Delta S dT + 2,3RT \Delta n_H + dpH - 2,3RT \Delta n_e \lg a_e = 0, \quad (1)$$

где S - энтропия,  $a_e$  - активность электрона.

Исходя из (1) и учитывая данные о составах биотита и щелочного пироксена, входящих в парагенезисы фенитов, построили диаграмму



Фиг. 4. Диаграмма  $pH - \lg a_e(E)$ . Зависимость изменения минеральных парагенезисов фенитов от изменения щелочности и восстановительного потенциала.

1-УП - поля диаграммы. Линия 1-1 разделяет условно поля устойчивости нефелин- и кварц-содержащих парагенезисов

$pH - \lg a_e(E)$  (фиг. 4), позволяющую качественно оценить некоторые условия формирования фенитов массива.

На диаграмме четко обособляются фации фенитов, развившихся по ийолит-мельтейгитам (поля 1 - Ша), и фации фенитов, возникающих при замещении мусковит-кварцевых сланцев (поля 1У - У1а). Пунктирная линия 1-1 на диаграмме условно разделяет поля кварц- и нефелин-содержащих парагенезисов.

Диаграмма (фиг. 4) показывает, что при понижении щелочности фации фенитов должны сменяться следующим образом (к фациям наименьшей щелочности):

1. Ийолит-мельтейгит → нефелин-пироксеновый фенит → нефелин-биотитовый фенит (пироксен-биотитовый фенит), или ийолит-мельтейгит пироксено-нефелиновый фенит → нефелино-магнетитовый (пироксен-магнетитовый) фенит.

Подобная последовательность полностью соответствует обычной смене фациальных зон в апоийолитовой колонке (см. табл. 2, А). Минеральные ассоциации фенитов внутренних зон (He+Би+КПШ или Пир+Би+

+КПШ) устойчивы в поле Ш, где стабилен парагенезис нефелиновых сиенитов главной фации. Можно допустить, что щелочность фенитов внутренних зон апоийолитовой колонки приближалась к щелочности интрузивных нефелиновых сиенитов.

2. В контактах со сланцами: пироксен-биотитовый фенит → кварц-биотитовый фенит → сланец или пироксен-магнетитовый фенит → кварц-магнетитовый фенит → сланец.

Подобная последовательность соответствует смене фациальных зон в апосланцевой колонке (см. табл. 1, А). Щелочность фенитов внутренних зон, очевидно, приближалась к щелочности интрузивных нефелиновых сиенитов.

Таким образом, диаграмма  $pH - \lg a_e (E)$  (фиг. 4) показывает, что формирование фациальной зональности в процессе фенитизации в значительной степени обусловлено изменением щелочности фенитизирующих растворов в ходе взаимодействия последних с вмещающими породами. При этом щелочность фенитов внешних фациальных зон приближается к щелочности исходных пород (ийолит-мельтейгитов или сланцев), а щелочность фенитов внутренних фациальных зон — к щелочности интрузивных нефелиновых сиенитов.

Подобное заключение подтверждается и данными по изменению железистости темноцветных минералов, от контакта со сланцами, уменьшающейся, а от контакта с ийолитами увеличивающейся в сторону интрузивных нефелиновых сиенитов (см. фиг. 1, табл. 3, 4).

Подобное изменение железистости темноцветных минералов, вероятно связано с повышением щелочности фенитизирующих растворов. Как видно из диаграммы  $pH - \lg a_e (E)$  (фиг. 4), ийолит-мельтейгиты являются значительно более щелочными образованиями, чем сланцы. Нефелиновые сиениты и фенитизирующие растворы занимали по значению щелочности промежуточное положение между сланцами и ийолит-мельтейгитами, т. е. являлись по отношению к последним кислыми, а по отношению к первым основными образованиями. Поэтому кислотно-основной эффект реакций взаимодействия фенитизирующих растворов с исходными породами должен быть различным. При взаимодействии растворов с ийолит-мельтейгитами формировались фениты повышенной щелочности, а при взаимодействии со сланцами — фениты пониженной щелочности (по отношению к щелочности воздействующего раствора).

Приведенные выше данные со всей очевидностью показывают, что щелочность фенитизирующих растворов была близка (или равна) щелочности нефелиновых сиенитов, т. е. нефелин-сиенитовая магма находилась в равновесном состоянии с этими растворами. Это подтверждает вывод о генетической связи явлений фенитизации с внедрением нефелин-сиенитовой магмы.

В настоящее время отсутствуют данные о свободных энергиях образования и энтропиях слюд ряда флогопит-аннит и пироксенов ряда эгирин-диопсид, что не позволяет построить непосредственно диаграмму типа  $T - pH$ . Однако для выяснения зависимости минеральных парагенезисов фенитов от температуры можно использовать диаграмму типа  $pH - \lg a_{H_2O}$  (см. фиг. 5). При этом полагается, что активность





Таблица 6

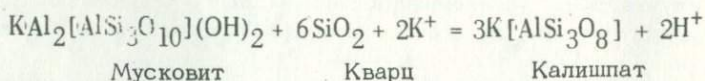
Термодинамические константы веществ, использованные при расчете теплового эффекта реакций фенитизации

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	$\Delta Z_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ , ккал/град·моль	$C_{p,298}^{\circ}$ , ккал/град·моль	Источник
Нефелин	-490,9	-463,4	29,1	28,38	(1) <sup>x</sup>
Диопсид	-741,8	-700,7	35,8	37,4	(1)
Калиевый полевой шпат	-912,9	-865,7	-	49,2	(1; 2)
Мусковит	-1392,1	-1305,8	-	-	(2)
Кварц	-209,9	-196,95	10,0	10,62	(1; 3; 4)
Вода	-68,32	-56,69	16,72	17,996	(1)
K <sup>+</sup>	-60,04	-67,46	24,5	31	(1; 5)
Na <sup>+</sup>	-57,28	-62,59	14,4	37	(1; 5)
Ca <sup>++</sup>	-129,77	-132,18	-13,2	54	(1; 5)
Mg <sup>++</sup>	-110,41	-108,99	-28,2	62	(1; 5)
H <sup>+</sup>	0	0	9	28	(1; 5)

<sup>x</sup> 1 - В.А.Николаев, Доливо-Добровольский (1961), 2 - И.К.Карпов, В.Д.Пампура (1965), 3 - Chipman (1961), 4 - Kelley (1950), 5 - Criss, Cobble (1964).

Видно, что даже при весьма высоких температурах рассматриваемая реакция является резко экзотермической. Для сравнения можно указать, что  $\Delta H$  плавления диопсида = 7,5 ккал/моль, а  $\Delta H$  плавления карнегиита = 11,5 ккал/моль.

Реакцию калишпатизации (фенитизации) сланцев можно представить следующим образом:



По данным табл. 6 рассчитываем  $\Delta H_{298}$  этой реакции.

$$\Delta H_{298 \text{ реак}} = 27 \text{ ккал}$$

Положительное значение  $\Delta H_{298}$  реакции свидетельствует о ее эндотермическом характере при интересующих нас температурах, так как повышение температуры в соответствии с принципом Ле-Шателье должно повышать эндотермический эффект реакций. Таким образом, замещение на контактах со сланцами и ийолит-мельтейгитами имеет качественно различный характер. На контакте со сланцами реакция фенитизации имеет эндотермический характер, а на контакте с ийолит-мельтейгитами — резко экзотермический. Последнее обстоятельство могло способствовать частичному расплавлению фенитизированных пород и образованию пироксен-нефелиновых сиенитов.

#### Щелочно-карбонатные метасоматиты ранней стадии карбонатитообразования

В пределах массива преобладают щелочно-карбонатные метасоматиты, сформировавшиеся за счет апосланцевых фенитов. Альбититы и карбонатиты, развившиеся по интрузивным нефелиновым сиенитам, ийолит-мельтейгитам и апоийолитовым фенитам, распространены менее широко. Щелочно-карбонатный метасоматоз метаморфических пород (сланцев, песчаников) получил незначительное развитие. Тела ранних щелочно-карбонатных метасоматитов в общем ориентированы согласно простиранию массива, имеют крутое падение. В то же время границы их обычно неправильные, что, очевидно, связано как с метасоматическим характером процесса, так с наложением более поздних процессов.

Щелочно-карбонатный метасоматоз ранней стадии приводит в конечном итоге к замещению пород любого исходного состава двухминеральными и даже мономинеральными кальцитовыми карбонатитами. Но развитие последних приурочено только к наиболее ослабленным тектоническим зонам. Поэтому значительно шире распространены трехминеральные метасоматиты — альбититы и карбонатиты с биотитом, эгирином, щелочным амфиболом и магнетитом.

Геологические наблюдения показывают, что альбитизация повсеместно развивается на фронте карбонатизации. Альбитизация, автономная от карбонатизации и характерная для многих массивов щелочных пород, в пределах массива не отмечается. Альбититы располагаются во внешних частях тел щелочно-карбонатных метасоматитов, как бы отделяя собственно карбонатиты от исходных пород (Самойлов, Гормашева, 1966).

Зональность метасоматических тел, включающих альбититы и карбонатиты, отображена в табл. 7.

Появление щелочно-силикатных метасоматитов на фронте карбонатизации, вероятно, характерно для карбонатного метасоматоза, генетически связанного с щелочными интрузиями. Так, на Кольском полуострове в экзоконтактовом ореоле ряда массивов ультраосновных — щелочных пород и карбонатитов (Озерная Варака, Ковдорский, Вуори-Ярви) постоянно отмечается развитие альбита в связи с процессом карбонатизации фенитов. Альбит появляется и при карбонатизации нефелиновых сиенитов (Кухаренко и др., 1965).

Метасоматическая зональность в щелочно-карбонатных метасоматитах ранней стадии

Замещаемые породы и их парагенезисы	Зоны метасоматических колонок и их парагенезисы			
	I	II	III	IV
Ийолит-мельтейгиты He + Пир	Биотит-пироксен-канкринитовая порода с кальцитом Би+Пир+Канкр+Ка	Биотит-пироксеновый кальцитовый карбонатит Би+Пир+Ка	Биотитовый кальцитовый карбонатит Би+Ка	Мономинеральный кальцитовый карбонатит Ка
Нефелин-биотитовый фенит He + Би + КПШ	Канкринит-биотитовый альбитит с кальцитом Канкр+Би+Аб+Ка	Биотитовый альбитит с кальцитом Би+Аб+Ка	Биотитовый кальцитовый карбонатит Би+Ка	Мономинеральный кальцитовый карбонатит Ка
Интрузивный биотит-нефелиновый сиенит He + Би + КПШ	Канкринит-биотитовый альбитит с кальцитом Канкр+Би+Аб+Ка	Биотитовый альбитит с кальцитом Би+Аб+Ка	Биотитовый кальцитовый карбонатит Би+Ка	Мономинеральный кальцитовый карбонатит Ка

Замещаемые породы и их парагенезисы	Зоны метасоматических колонок и их парагенезисы			
	I	II	III	IV
Биотит-пироксеновый фенит Би+Пир+КПШ или Пироксеновый фенит Пир+КПШ	Биотит-эгириновый альбитит с кальцитом Би+Эг+Аб+Ка	Биотит-эгириновый кальцитовый карбонатит Би+Эг+Ка	Эгириновый кальцитовый карбонатит Эг+Ка	Мономинеральный кальцитовый карбонатит Ка
	Амфибол-эгириновый альбитит с кальцитом Амф+Эг+Аб+Ка	Амфибол-эгириновый кальцитовый карбонатит Амф+Эг+Ка	Эгириновый кальцитовый карбонатит Эг+Ка	Мономинеральный кальцитовый карбонатит Ка
	Магнетит-эгириновый альбитит с кальцитом Мт+Эг+Аб+Ка	Магнетит-эгириновый кальцитовый карбонатит Мт+Эг+Ка	Эгириновый кальцитовый карбонатит Эг+Ка	Мономинеральный кальцитовый карбонатит Ка
Кварц-биотитовый фенит Кв+Би+КПШ	Кварц-биотитовый альбитит с кальцитом Кв+Би+Аб+Ка	Биотитовый альбитит с кальцитом Би+Аб+Ка	Биотитовый кальцитовый карбонатит Би+Ка	Мономинеральный кальцитовый карбонатит Ка
Существенно кварцевые породы Кв(+Муск, Мт)	Кварц-амфибол-эгириновый кальцитовый карбонатит Кв+Амф+Эг+Ка	Амфибол-эгириновый кальцитовый карбонатит Амф+Эг+Ка	Эгириновый кальцитовый карбонатит Эг+Ка	Мономинеральный кальцитовый карбонатит Ка

На Вишневогорском массиве, где самостоятельно проявлены и стадии альбитизации и стадии карбонатизации, около карбонатных прожилков фиксируется метасоматическая зональность (Роненсон, 1966). Внешняя зона сложена плагиоклаз-биотит-кальцитовый породой. Плагиоклаз здесь новообразованный и представлен альбит-олигоклазом 10-12. Более внутренние зоны сложены последовательно биотит-кальцитовый и кальцитовый породами.

Б. С. Кинг (King, 1965) при изучении африканских массивов карбонатитов наблюдал развитие калишпатизации на фронте карбонатизации.

Альбититы и карбонатиты массива — существенно метасоматические образования. О метасоматическом происхождении этих пород свидетельствуют следующие факты. Вмещающие породы (любого исходного состава) подверглись карбонатизации и альбитизации. Среди щелочно-карбонатных образований повсеместно наблюдаются в той или иной степени измененные реликты вмещающих пород. Всегда можно установить, по каким породам развиваются альбититы или карбонатиты. При этом, особенно во внешних зонах метасоматоза, характерно унаследование текстурно-структурных особенностей исходных пород. Сравнительно часто отмечаются псевдоморфозы более поздних минералов по ранним (эгирина по эгириин-диоксиду, альбита по калишпату, канкринита по нефелину и т. д.). И, наконец, зональность в щелочно-карбонатных образованиях типично метасоматическая с уменьшением числа ассоциирующихся фаз на единицу от зоны к зоне (Коржинский, 1951).

Магматическое происхождение в принципе могут иметь только мономинеральные карбонатиты тыловой зоны; но пока нет данных, свидетельствующих о подобной природе этих пород.

В табл. 8 приведены данные о минеральном составе и текстурно-структурным особенностям альбититов и карбонатитов, слагающих самую внешнюю зону метасоматоза (зона 1 табл. 7).

Из табл. 8 видно, что эти щелочно-карбонатные метасоматиты наследуют текстурно-структурные особенности исходных пород. Минеральный состав альбититов и карбонатитов внешних зон также зависит от минерального состава замещаемых пород. Парагенетические ассоциации минералов в метасоматитах четко различаются по присутствию или отсутствию в них канкринита, альбита и кварца. На основании этого отличия все щелочно-карбонатные метасоматиты, слагающие внешнюю зону метасоматоза, могут быть подразделены на пять основных типов (табл. 9).

По занимаемой площади в пределах массива наиболее распространены альбититы и карбонатиты внешних зон (зоны I-II, табл. 7). В меньшей степени развиты кальцитовые карбонатиты с одним темноцветным минералом (зона III, табл. 7) и очень редко отмечаются мономинеральные кальцитовые карбонатиты.

Минеральный состав и структурно-текстурные особенности щелочно-карбонатных метасоматитов ранней стадии (внешняя зона метасоматоза)

Исходные породы	Щелочно-карбонатные метасоматиты	Структуры	Текстуры	Прочая минерализация
Ийолит-мельтейгиты (крупнозернистые, массивные)	Канкринит-биотит-пироксеновые породы с кальцитом (наиболее распространены) Магнетит-биотит-пироксеновые кальцитовые карбонатиты Магнетит-биотит-амфиболовые кальцитовые карбонатиты Магнетит-канкринит-пироксеновые породы с кальцитом	Крупнозернистая, пойкилитовая, реже коррозийная	Массивная	Апатит, сфен, циркон, гатчеттолит, пирротин, редко гранат
Пироксен-нефелиновые фениты (крупнозернистые, массивные)	Биотит-пироксен-канкринитовые альбититы с кальцитом (наиболее распространены) Биотит-пироксеновые альбититы с кальцитом Магнетит-пироксеновые альбититы с кальцитом	Крупнозернистая, пойкилитовая	Массивная	Апатит, сфен, циркон, пирротин, гатчеттолит
Нефелин-биотитовые и биотитовые-фениты (крупнозернистые, массивные)	Канкринит-биотитовые альбититы с кальцитом Эгирин-биотитовые альбититы с кальцитом Канкринит-эгирин-биотитовые альбититы с кальцитом Биотитовые альбититы с кальцитом	Крупнозернистая	Массивная	Апатит, циркон, реже пирротин, сфен, гатчеттолит
Интрузивные нефелиновые сиениты (мелкозернистые, трахитоидные)	Канкринит-биотитовые альбититы с кальцитом Эгирин-биотит-канкринитовые альбититы с кальцитом Магнетит-канкринитовые альбититы с кальцитом	Средне- и мелкозернистая	Полосчатая	Апатит, циркон, сфен, пирротин, гатчеттолит

Исходные породы	Щелочно-карбонатные метасоматиты	Структуры	Текстуры	Прочая минерализация
Биотит-пироксеновые и пироксеновые фениты (крупнозернистые, массивные или среднезернистые, полосчатые)	Биотит-эгириновые альбититы с кальцитом (наиболее распространены) Амфибол-эгириновые альбититы с кальцитом Магнетит-эгириновые альбититы с кальцитом Амфибол-биотитовые альбититы с кальцитом (очень редки) Магнетит-амфиболовые альбититы с кальцитом (очень редки) Биотитовые альбититы с кальцитом (очень редки)	Крупнозернистая, пойкилитовая, реже среднезернистая	Массивная, реже полосчатая	Апатит, циркон, пирротин, рутил, гатчеттолит
Кварц-биотитовые фениты и сланцы (мелкозернистые, полосчатые)	Биотит-кварцевые альбититы с кальцитом Эгирин-кварцевые альбититы с кальцитом Амфибол-кварцевые альбититы с кальцитом Магнетит-кварцевые альбититы с кальцитом Эгирин-биотитовые альбититы с кальцитом (редки) Эгирин-амфиболовые альбититы с кальцитом (редки) Биотит-амфиболовые альбититы с кальцитом (редки) Амфибол-кварцевые породы с кальцитом	Мелкозернистая	Полосчатая	Апатит, циркон, пирротин, реже рутил, астрофиллит
Кварцевые песчаники и кварцевые обособления в сланцах (среднекрупнозернистые, массивные)	Кварц-амфибол-эгириновый кальцитовый карбонатит Кварцево-амфибол-биотитовый кальцитовый карбонатит Кварц-биотит-эгириновый кальцитовый карбонатит Амфибол-кварцевая порода с кальцитом	Средне- и крупнозернистая	Массивная	Апатит, пирротин

Основные типы щелочно-карбонатных метасоматитов ранней стадии (внешняя зона метасоматоза)

Типы щелочно-карбонатных метасоматитов	Определяющие минералы парагенезисов <sup>x</sup>			Характерные акцессорные минералы <sup>xx</sup>
	Канкри- нит	Аль- бит	Кварц	
По ийолит-мельтейгитам	+	-	-	Сфен, циркон, иногда гранат
По породам нефелин-сиенитового состава (интрузивным и метасоматическим)	+	+	-	Циркон, сфен, гатчеттолит
По породам сиенитового состава (безнефелиновым фенитам)	-	+	-	Циркон, рутил, гатчеттолит
По породам гранитоидного состава (кварцсодержащим фенитам и сланцам)	-	+	+	Циркон, рутил, астрофиллит
По существенно кварцевым породам	-	-	+	-

<sup>x</sup> Знак + означает присутствие, а знак - отсутствие в парагенетических ассоциациях соответствующего минерала.

<sup>xx</sup> Кроме того, во всех типах метасоматитов отмечены апатит и пирротин.

#### Темноцветные минералы щелочно-карбонатных метасоматитов

Темноцветные минералы в альбититах и карбонатитах представлены биотитом, щелочным пироксеном, магнетитом, щелочным амфиболом.

Ниже приведены данные по химизму и оптическим свойствам щелочных пироксенов, биотитов и щелочных амфиболов из различных типов щелочно-карбонатных метасоматитов. Все химические анализы темно-

цветных минералов выполнены в Институте геохимии СО АН СССР. Железистость и минеральный состав щелочных пироксенов определяли также по оптическим свойствам на основании диаграммы состав - свойства изоморфной серии эгиринов - диопсид - геденбергит, построенной Л. Л. Перчуком (1962). При этом сравнение данных, полученных по этой диаграмме, и данных химических анализов дает весьма хорошую сходимость. Кроме того, минеральный состав и железистость темно-цветных минералов иногда рассчитывали по валовым химическим анализам щелочно-карбонатных метасоматитов (когда в последних содержится только один темноцветный минерал). Сходимость данных, полученных этим способом, с данными химических анализов мономинеральных фракций также очень хорошая. Поэтому данные, приведенные ниже, с достаточным основанием используются далее в расчетах.

Щелочные пироксены в щелочно-карбонатных метасоматитах, как видно из табл. 10, 11, представлены в основном эгиринами и диопсид-эгиринами. Значительно реже отмечаются разности, обогащенные диопсидовой и геденбергитовой составляющими, а также глиноземом. Эти пироксены встречаются в метасоматитах, развившихся по ийолит-мельтейгитам и нефелинсодержащим фенитам (см. табл. 10, 11). Пироксены из метасоматитов этого типа, кроме того, несколько обогащены марганцем.

Весьма редки в метасоматитах ранней стадии диопсиды, отмечаются лишь в самых внешних зонах метасоматического изменения ийолит-мельтейгитов и быстро сменяющиеся пироксенами, обогащенными эгириновым миналом.

Сравнение пироксенов из различных типов метасоматитов позволяет говорить о закономерном изменении железистости минерала в зависимости от состава исходных пород, что выражается в следующем (см. табл. 11 и фиг. 6):

1. Железистость пироксена во внешних зонах метасоматитов увеличивается от апоийолитовых метасоматитов (И) к породам, развившимся по существенно кварцевым образованиям (К)<sup>1)</sup>.
2. Железистость пироксенов из внутренних зон метасоматитов практически не меняется (железистость пироксена 78-83).
3. Железистость пироксенов из метасоматитов, заместивших нефелинсодержащие породы (И, Нф, Нс), увеличивается от внешних частей метасоматических колонок к внутренним. Железистость же пироксенов из метасоматитов, развившихся по кварцсодержащим породам (Сл, К), - от внешних к внутренним частям метасоматических колонок уменьшается.
4. Железистость пироксенов из щелочно-карбонатных пород, сформировавшихся при замещении апсоланцевых биотит-пироксеновых фенитов (Ф), практически не меняется как по зонам метасоматических колонок, так и по различным фаціальным разностям метасоматитов.

Таким образом, в области пироксенов этого типа фиксируется инвер-

---

1) См. фиг. 6.

## Химические составы пироксенов из метасоматитов ранней стадии карбонатитообразования

Компоненты	Содержание окислов, вес, %										
	14-1	14-А	14-П	14-У1	14-Ш	14-УШ	14-У	37-1	37к/а	37к-П	28-Ш
SiO <sub>2</sub>	51,02	50,58	51,88	50,58	51,40	49,84	51,00	50,32	48,24	49,92	49,22
TiO <sub>2</sub>	0,64	1,18	0,89	1,12	1,28	1,29	0,80	0,94	1,62	1,18	1,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,41	0,76	0,47	2,08	1,05	1,95	1,55	1,95	4,16	4,82	2,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,07	23,82	26,62	22,88	25,74	24,13	27,88	24,48	5,92	6,78	13,04
FeO	0,96	2,78	1,95	2,50	1,26	1,80	0,07	1,73	7,30	6,58	4,57
MnO	0,22	0,20	0,20	0,22	0,22	He опр.	0,14	0,09	0,41	0,48	0,44
MgO	2,88	3,04	1,44	3,00	3,84	3,35	3,12	3,09	8,91	8,48	7,35
CaO	4,77	6,60	3,77	6,15	4,09	5,13	4,77	5,40	20,94	18,63	15,14
Na <sub>2</sub> O	9,81	9,72	10,13	10,09	10,19	9,99	10,26	10,53	2,50	2,97	4,86
K <sub>2</sub> O	0,12	0,14	0,18	0,54	0,12	0,53	0,19	0,24	0,12	0,18	0,55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,25	0,08	0,43	0,12	0,36	0,14	0,36	0,21	0,21	0,48
П.п.п.	0,76	0,88	0,95	0,70	0,59	0,99	0,96	1,11	0,47	0,57	1,10
Сумма	98,80	99,95	98,56	100,21	99,90	99,36	100,88	100,24	100,85	100,80	99,88

Число атомов в кристаллохимической формуле минерала

Таблица 10 (продолжение)

Компоненты	Содержание окислов, вес, %										
	14-1	14-А	14-П	14-У1	14-Ш	14-УШ	14-У	37-1	37к/а	37к-П	28-Ш
Si	1,99	1,96	1,95	1,93	1,97	1,93	1,95	1,93	1,83	1,90	1,91
Ti	0,01	0,03	0,05	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03	0,05	0,03	0,03
Al	0,06	0,03	0,02	0,09	0,05	0,09	0,06	0,09	0,19	0,21	0,10
Fe <sup>3+</sup>	0,77	0,70	0,79	0,68	0,74	0,71	0,80	0,71	0,17	0,20	0,39
Fe <sup>2+</sup>	0,03	0,09	0,03	0,08	0,04	0,05	0,01	0,05	0,23	0,21	0,15
Mg	0,17	0,18	0,19	0,17	0,20	0,19	0,18	0,18	0,51	0,48	0,42
Ca	0,20	0,27	0,17	0,25	0,18	0,21	0,19	0,21	0,82	0,75	0,61
K	0,01	-	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	-	0,01	0,02
Na	0,76	0,73	0,79	0,74	0,78	0,76	0,78	0,79	0,18	0,22	0,37
S <sub>пир</sub>	82	81	82	81	80	80	81	81	43	46	55

x) Номер образца

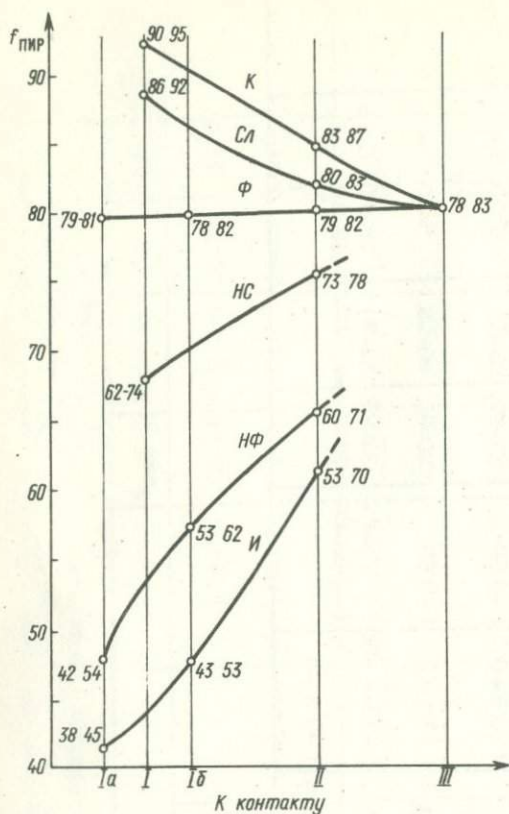
Оптические свойства и железистость щелочных пироксенов из метасоматитов ранней стадии

Исходные породы	Щелочно-карбонатные метасоматиты	Свойства пироксенов			Состав пироксенов (в миналах)			Номер образца
		CA Np°,	2V°,	S <sub>пир</sub>	Эг+Жад	Ди	Гед	
Ййолит-мельтейгиты	Биотит-пироксен-канкринитовые породы с кальцитом (внешняя часть зоны)	(-) 26-35	(+) 69-78	38-45	22-36	46-54	18-24	37к/1а
	То же (внутренняя часть зоны)	(-) 18-28	(+) 75-88	49-53	30-47	39-48	14-22	37к-П
	Магнетит-биотит-пироксеновые кальцитовые карбонатиты	(-) 44-48	(+) 58-65	12-25	4-13	76-88	8-12	Н/а <sup>x</sup>
	Биотит-пироксеновые кальцитовые карбонатиты	(-) 8-21	(-) 78-86	53-70	41-65	29-43	6-16	28-Ш
Нефелин-пироксеновые нефелиты	Биотит-пироксен-альбит-канкринитовые породы с кальцитом (внешняя часть зоны)	(-) 18-27	(+) 77-87	42-54	34-46	40-48	14-18	Н/а
	То же (внутренняя часть зоны)	(-) 14-21	(+) 85-86	53-62	43-54	34-42	12-15	Н/а
	Биотит-пироксеновые кальцитовые карбонатиты	(-) 7-13	(-) 77-85	60-71	54-68	28-36	6-10	

Исходные породы	Щелочно-карбонатные метасоматиты	Свойства пироксенов			Состав пироксенов (в миналах)			Номер образца
		Сл №°,	2V°,	S <sub>пир</sub>	Эг+Жад	Ди	Гед	
Интрузивные нефелиновые сиениты	Биотит-пироксеновый альбитит с кальцитом	(-) 6-11	(-) 76-85	62-74	56-66	26-34	8-10	Н/а
	Биотит-пироксеновый кальцитовый карбонатит	(-) 2-5	(-) 66-72	73-78	71-78	18-22	4-7	14/Ш
Биотит-пироксеновые апосланцевые фениты	Биотит-пироксеновый альбитит с кальцитом (внешняя часть зоны)	(-) 3-4	(-) 65-68	79-81	74-77	19-21	4-8	Н/а
	То же (внутренняя часть зоны)	(-) 2-4	(-) 61-67	80-82	75-79	18-20	3-6	Н/а
	Биотит-пироксеновый кальцитовый карбонатит (внешняя часть зоны)	(-) 2-4	(-) 65-67	80-81	75-78	19-20	3-8	14-У, 37-1
	То же (внутренняя часть зоны)	(-) 2-4	(-) 61-68	79-82	74-78	18-21	4-9	14-У1
	Пироксеновый кальцитовый карбонатит (колонка с биотитом)	(-) 2-4	(-) 61-67	80-82	75-79	18-20	3-6	Н/а
	Амфибол-пироксеновый альбитит с кальцитом	(-) 2-5	(-) 62-70	78-81	73-78	19-22	3-5	Н/а
	Амфибол-пироксеновый кальцитовый карбонатит (внешняя часть зоны)	(-) 2-5	(-) 61-69	79-82	74-78	18-21	4-7	14-Ш
	То же (средняя часть зоны)	(-) 2-5	(-) 62-67	80-82	72-77	18-20	3-9	14-П
	То же (внутренняя часть зоны)	(-) 2-4	(-) 61-68	79-82	74-79	18-21	3-5	14-А
	Пироксеновый кальцитовый карбонатит (колонка с амфиболом)	(-) 2-4	(-) 61-67	80-82	75-79	18-20	3-5	Н/а
	Магнетит-пироксеновый альбитит с кальцитом	(-) 2-5	(-) 62-68	79-82	74-80	18-21	2-5	Н/а

	Магнетит-пироксеновый кальцитовый карбонатит	(-) 2-3	(-) 61-65	80-83	76-80	17-20	2-4	14-1
	Пироксеновый карбонатит (колонка с магнетитом)	(-) 2-4	(-) 61-67	80-82	75-80	18-20	2-5	Н/а
Кварц-биотитовые фениты и сланцы	Кварц-эгириновый альбитит с кальцитом	(-) 2-(+) 2	(-) 60	86-91	82-86	9-14	3-5	Н/а
	Эгириновый альбитит с кальцитом	(-) 2-3	(-) 60-62	80-83	77-80	17-20	3-4	"
	Амфибол-эгириновый альбитит с кальцитом	(+) 3-0	(-) 60	87-92	85-88	8-13	2-4	"
Кварцевые обособления в сланцах	Кварц-амфибол-эгириновый кальцитовый карбонатит	(+) 3-7	(-) 60	90-95	90-95	5-10	-	"
	Амфибол-эгириновый кальцитовый карбонатит	(-) 2-(+) 2	(-) 60-61	83-87	82-84	13-17	До 4	"
	Эгириновый кальцитовый карбонатит	(-) 3-4	(-) 65-68	79-81	75-77	19-21	4-5	"

х) Не анализировался



Фиг. 6. Характер изменения железистости пироксена ( $f_{\text{пир}}$ ) по зонам метасоматических колонок

1-Ш - зоны метасоматических колонок от внешней (1) и внутренней (Ш); 1а, 1б - соответственно внешняя и внутренняя части зоны 1. 38-45 и т. д. - вариации железистости пироксена. Типы метасоматитов: К - по преимуществу кварцевым породам, Сл - по сланцам и кварц-биотитовым фенитам, Ф - по апсланцевым биотит-пироксеновым фенитам, НС - по нефелиновым сиенитам, НФ - по пироксен-нефелиновым фенитам, И - по ийолит-мельтейгитам

сия в характере изменения железистости пироксена по зонам метасоматических колонок.

Слюды из метасоматитов ранней стадии близки к ряду флогопит-аннит (см. табл. 12) и представлены в основном железистыми разновидностями биотита. Очень редки флогопиты, встречающиеся только в самых внешних участках изменения ийолит-мельтейгитов. Для флогопита характерна ассоциация с диопсидом и магнетитом. Слюды из метасоматитов, развившихся по нефелинсодержащим породам, отличаются несколько более высоким содержанием титана и глиноземистой (сидерофиллитовой) составляющей.

Железистость слюд закономерно меняется в зависимости от состава исходных пород, что выражается в следующем (табл. 12, 13, фиг. 7):

1. Железистость биотитов во внешних зонах метасоматитов увеличивается от апойолитовых (И) к апсланцевым (Сл) фациям.
2. Железистость биотитов из метасоматитов, слагающих тыловую зону Ш метасоматических колонок различного фациального типа, практически остается на одном уровне ( $f_{\text{Би}} = 54-57$ ).
3. В метасоматических колонках, развившихся по нефелинсодержащим

Таблица 12

Химические составы биотитов из метасоматитов ранней стадии карбонатитообразования

Компо- ненты	Содержание окислов, вес, %									
	13-1	29/40	28-III	28-1	14-УШ	14-IX	14-У	14-У1	37-1	38/a
SiO <sub>2</sub>	38,26	38,48	36,12	35,97	35,18	34,82	35,92	36,49	36,20	35,96
TiO <sub>2</sub>	0,89	0,99	3,06	3,27	2,74	3,28	2,43	2,62	2,28	1,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,19	10,23	12,57	13,85	12,61	15,41	11,20	11,60	11,64	10,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42	3,61	4,38	5,28	5,50	1,38	7,32	6,10	3,26	5,19
FeO	10,94	12,29	17,66	17,08	16,51	19,97	17,66	19,13	22,21	20,54
MnO	0,20	0,27	0,54	0,20	0,27	0,26	0,35	0,34	0,34	0,36
MgO	19,34	19,31	11,73	11,09	12,01	10,13	10,77	9,70	10,25	11,06
CaO	0,86	0,22	0,64	1,36	1,08	0,84	0,60	1,53	0,38	0,92
Na <sub>2</sub> O	0,47	0,38	0,42	0,34	0,26	0,28	0,15	0,34	0,16	0,54
K <sub>2</sub> O	9,28	9,52	9,03	9,03	8,90	9,03	9,03	9,03	9,03	9,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,38	0,37	0,24	0,09	0,38	0,27	0,31	0,06	0,12	0,36
П. п. ц	5,02	3,30	2,37	3,71	4,46	4,40	4,72	3,91	4,50	4,54
F	-	-	-	0,22	-	-	-	0,29	-	-
O <sub>2</sub> ~F	-	-	-	0,09	-	-	-	0,12	-	-
Сумма	100,25	98,97	98,76	100,40	99,90	99,84	100,46	101,02	100,37	100,86

Число атомов в кристаллохимической формуле минерала

Si	2,89	2,90	2,82	2,81	2,79	2,75	2,86	2,92	2,88	2,89
Ti	0,05	0,06	0,18	0,19	0,18	0,19	0,14	0,16	0,13	0,10
Al	1,00	0,91	1,16	1,27	1,17	1,42	1,06	1,09	1,08	1,00
Fe <sup>3+</sup>	0,19	0,20	0,27	0,31	0,32	0,09	0,44	0,36	0,20	0,31
Fe <sup>2++</sup>	0,70	0,79	1,19	1,13	1,12	1,35	1,21	1,31	1,51	1,39
Mg	2,17	2,14	1,38	1,29	1,42	1,20	1,29	1,16	1,21	1,31
Ca	0,06	0,02	0,05	0,06	0,08	0,07	0,05	0,04	0,03	0,07
Na	0,06	0,06	0,06	0,05	0,03	0,04	0,02	0,05	0,02	0,03
K	0,90	0,91	0,90	0,89	0,90	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
f <sub>Би</sub>	26	31	50	54	50	55	56	59	58	56

x) Номер образца

породам, железистость слюды увеличивается от внешней зоны I к тыловой зоне III.

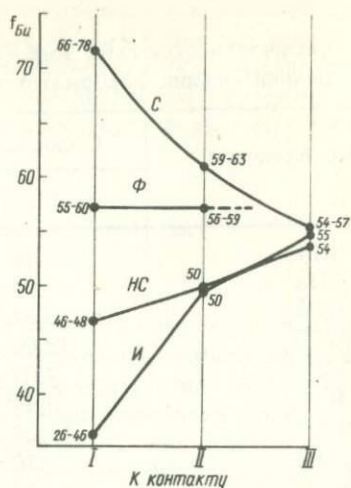
В колонках же, сформировавшихся при замещении кварцсодержащих пород, железистость биотита уменьшается в том же направлении.

4. Железистость биотитов из щелочно-карбонатных пород, заместивших апсоланцевые биотит-пироксеновые фениты, по зонам метасоматической колонки не меняется. В области биотитов этого типа фиксируется инверсия в характере изменения железистости биотита по зонам метасоматических колонок.

## Железистость биотитов из щелочно-карбонатных метасоматитов ранней стадии

Исходные породы	Щелочно-карбонатные метасоматиты	Номер проанализированных образцов	Железистость биотитов
	Магнетит-биотит-пироксеновые кальцитовые карбонатиты	13-1 29/40	26-31
Ийолит-мельтейгиты	Биотит-пироксен-канкринитовые породы с кальцитом	Н/а	40-46
	Биотит-пироксеновый кальцитовый карбонатит	28-Ш	50
	Биотитовый кальцитовый карбонатит	28-1	54
Интрузивные нефелиновые сиениты	Биотит-пироксеновый альбитит с кальцитом	Н/а	46-48
	Биотит-пироксеновый кальцитовый карбонатит	14-УШ	50
	Биотитовый кальцитовый карбонатит	14-1Х	55
Биотит-пироксеновые апосланцевые фениты	Биотит-пироксеновый альбитит с кальцитом	Н/а	55-60
	Биотит-пироксеновые кальцитовые карбонатиты	37-1 14-У 14-У1	56-59
	Магнетит-биотит-пироксеновый карбонатит с альбитом	38-А	56
Кварц-биотитовые фениты	Кварц-биотитовый альбитит с кальцитом	Н/а	66-74
	Биотитовый альбитит с кальцитом	Н/а	59-63
Кварц-мусковитовый сланец	Биотитовый кальцитовый карбонатит	Н/а	54-57
	Кварц-биотитовый альбитит с кальцитом	Н/а	78

х) Не анализировался



Фиг. 7. Характер изменения железистости биотитов по зонам метасоматических колонок. Обозначения — см. фиг. 6.

Щелочные амфиболы в щелочно-карбонатных метасоматитах ранней стадии наблюдаются значительно реже, чем пироксены и биотиты. Наиболее часто амфиболы отмечаются в метасоматитах, развившихся по кварцосодержащим породам (кварц-биотитовым фенитам, сланцам, существенно кварцевым породам). Менее характерны щелочные амфиболы для альбититов и карбонатитов, заместивших апосланцевые биотит-пироксеновые фениты, и очень редки в метасоматитах, образовавшихся по нефелинсодержащим породам.

Представлены амфиболы в основном магнезиоарфведсонитами с характерной схемой плеохроизма: по  $N_p$  — синяя, светло-синяя до зеленовато-синей, по  $N_m$  — сиреневая до сине-лиловой, по  $N_o$  — светло-желтая до желтой. При этом интенсивность окрасок (синих по  $N_p$  и лиловых по  $N_m$ ) увеличивается с уменьшением угла  $\angle AN_p$ . Последний меняется в пределах  $25-45^\circ$ ; причем углы  $\angle AN_p$ , равные  $25-35^\circ$ , характерны для амфиболов из метасоматитов, развившихся по кварцосодержащим породам. Углы  $\angle AN_p$ , равные  $36-45^\circ$ , характерны для магнезиоарфведсонитов из альбититов и карбонатитов, сформировавшихся при замещении апосланцевых биотит-пироксеновых фенитов. В табл. 14 приведены химические анализы двух магнезиоарфведсонитов этого типа. Амфибол 14-п из внешней части зоны амфибол-эгириновых карбонатитов (см. табл. 14) имеет железистость, равную 48. Железистость амфибола 14-III (из внутренней части этой же зоны) равна 50.

Принимая во внимание данные В. Е. Трегера (1958) по амфиболам ряда эккерманит — арфведсонит, можно предположить, что щелочные амфиболы с углами  $\angle AN_p = 25-35^\circ$  более железисты и их железистость, вероятно,  $> 50$ . Амфибол из метасоматитов, развившихся по ийолит-мельтейгитам (обр. 29/75а, табл. 14) обладает четким плеохроизмом: по  $N_g$  — коричневая, по  $N_p$  — светло-коричневая;  $\angle AN_g = 24-27^\circ$ ; железистость амфибола 36.

Химические составы амфиболов из метасоматитов  
ранней стадии карбонатитообразования

Компоненты	Содержание окислов (в весовых процентах)		
	14-π	14- III	29/75 а
SiO <sub>2</sub>	52,16	52,54	35,90
TiO <sub>2</sub>	0,61	0,61	3,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84	1,67	14,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,09	15,22	4,52
FeO	7,07	5,55	7,92
MnO	0,44	0,30	-
MgO	11,28	10,80	12,03
CaO	1,70	2,38	13,19
Na <sub>2</sub> O	7,76	7,57	2,77
K <sub>2</sub> O	1,81	1,81	2,43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,16	0,28
П. п. п.	2,48	2,51	2,35
Сумма	99,37	100,92	99,88

Число атомов в кристаллохимической формуле минерала

Si	7,90	7,82	5,56
Ti	0,07	0,07	0,39
Al	0,15	0,31	2,71
Fe <sup>+++</sup>	1,38	1,71	0,52
Fe <sup>++</sup>	0,89	0,69	1,03
Mg	2,54	2,40	2,79
Ca	0,28	0,39	2,13
K	0,35	0,34	0,53
Na	2,29	2,17	0,73
f <sub>амф</sub>	48	50	36
СЛ N	СЛ N <sub>p</sub> = 38-43°	СЛ N <sub>p</sub> = 36-43°	СЛ N <sub>g</sub> = 24-27°

Имеющиеся данные позволяют, следовательно, предположить, что железистость амфиболов из метасоматитов, слагающих наиболее внешние зоны метасоматических колонок, увеличивается от апоийолитовых метасоматитов к метасоматитам, заместившим кварцсодержащие породы. Характерно, что оптические свойства щелочных амфиболов из колонки, образовавшейся по апсланцевым биотит-пироксеновым фенитам, практически не меняются по разрезу. Вероятно, это связано с постоянством состава амфиболов и, в частности, их железистости. В пользу этого говорит сравнение железистости амфиболов 14-π и 14-III.

Магнетит отмечается в метасоматитах ранней стадии довольно редко. Обычно присутствие в породах биотита исключает наличие в них магнетита; эти минералы являются явно реакционными. В контактах

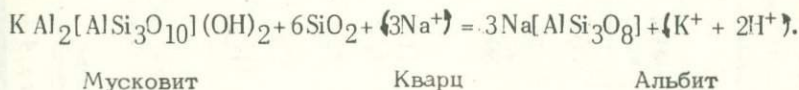
между биотит- и магнетитсодержащими метасоматитами наблюдается замещение магнетита биотитом или наоборот. Равновесные ассоциации этих минералов встречаются только в магнетит-биотит (флогопит)-диопсидовых апоийолитовых карбонатитах и многоминеральных метасоматитах, где наряду с альбитом и кальцитом присутствует более двух темноцветных минералов.

Парагенетический анализ минералов щелочно-карбонатных метасоматитов ранней стадии

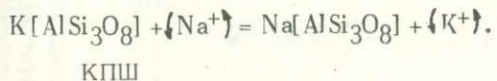
Альбит во внешней зоне метасоматических колонок появляется при развитии метасоматоза по породам нефелин-сиенитового, сиенитового и гранитоидного составов (сланцам и кварцсодержащим фенитам). При замещении ийолит-мельтейгитов или существенно кварцевых пород альбит за счет нефелина или кварца не образуется. Это может говорить об инертном поведении кремния и алюминия во внешних зонах метасоматоза, что следует из реакций:

- а)  $He + (Si) = Ab$  (необходим привнос кремния),
- б)  $He - (Al) - (Na) = Ab$  (необходим вынос алюминия),
- в)  $Kv + (Al) + (Na) = Ab$  (необходим привнос алюминия).

Кварцсодержащие метасоматиты образуются при замещении пород, обогащенных первоначально этим минералом. При замещении же участков в сланцах, обогащенных слюдистым материалом, кварцсодержащие метасоматиты не образуются, но более широко развит альбит - очевидно, за счет реакции

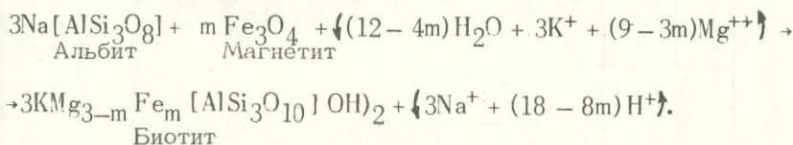


В калишпатсодержащих породах альбит развивается по калиевому полевому шпату, что возможно, связано с реакцией



При этом количество калиевого полевого шпата в исходных породах прямо определяет количество альбита в метасоматитах.

На границе между магнетит- и биотитсодержащими альбититами отмечается замещение магнетита биотитом. В ходе замещения магнетит полностью исчезает, уменьшается количество альбита и образуются более меланократовые биотитовые альбититы. Подобная смена фациальных разновидностей метасоматитов, очевидно, идет в ходе реакции



Химические анализы замещаемых пород и метасоматитов, развивающихся по ним во внешней зоне 1 метасоматических колонок

Компо- ненты	1		2		3		4		5		6		7	
	вес%	ат. кол.	вес.%	ат. кол.	вес.%	ат. кол.	вес.%	ат. кол.	вес.%	ат. кол.	вес.%	ат. кол.	вес.%	ат. кол.
SiO <sub>2</sub>	60,82	1012	62,01	1032	60,48	1007	60,98	1016	56,22	936	57,81	962	55,17	918
TiO <sub>2</sub>	0,96	12	1,09	14	1,09	14	1,06	14	0,99	13	0,93	12	1,04	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,31	300	15,08	296	15,39	301	14,94	293	14,52	284	14,96	293	13,86	271
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,74	97	2,46	31	3,20	40	7,04	88	4,43	56	6,87	86	7,71	96
FeO	3,52	49	8,74	121	8,04	112	3,70	51	5,45	76	2,76	39	2,59	36
MgO	2,80	69	1,73	43	2,04	51	1,18	29	2,17	54	1,16	29	0,98	24
CaO	0,22	4	1,34	24	0,70	13	1,84	33	1,71	30	3,56	63	4,13	74
Na <sub>2</sub> O	0,56	18	3,06	98	0,89	30	5,07	163	1,73	55	8,82	285	8,45	272
K <sub>2</sub> O	5,42	114	2,23	47	7,27	154	0,97	21	10,38	220	1,14	25	1,96	41
П.п.п.	1,91	-	2,37	-	2,44	-	3,09	-	2,19	-	2,86	-	3,42	-
Сумма	99,26	-	100,11	-	100,45	-	99,87	-	99,79	-	100,88	-	99,31	-

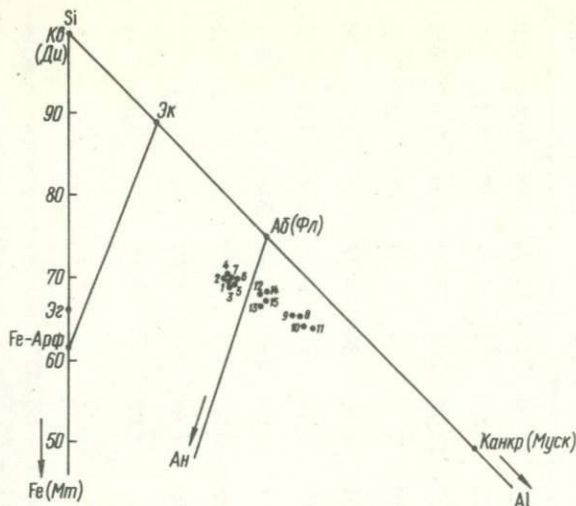
Аналитики А. М. Семенова и А. П. Галанова

1 - 55/1 - кварц-мусковитовый сланец; 2 - 55/2а - кварц-биотитовый альбитит с кальцитом (по сланцу - 55/1); 3 - 55-1У - кварц-биотитовый фенит; 4 - 55-У - амфибол-эгириновый альбитит с кальцитом (по кварц-биотитовому фениту - 55-1У; 5 - 55/58а - апосланцевый биотит-пироксеновый фенит; 6 - 55/58 - биотит-пироксеновый альбитит с кальцитом (по биотит-пироксеновому фениту - 55/58а; 7 - 55/А - то же, что и в 55/58;

Таблица 15 (окончание)

Компо-	8		9		10		11		12		13		14		15	
	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.	вес. %	ат. кол.
SiO <sub>2</sub>	51,55	852	53,76	895	52,76	879	53,34	888	43,01	716	43,08	718	43,86	730	40,86	680
TiO <sub>2</sub>	0,34	4	0,28	4	0,39	5	0,28	4	2,33	29	1,91	24	2,61	33	2,13	27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,41	380	20,11	394	20,95	411	21,46	421	13,14	257	13,40	262	13,75	269	12,67	249
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,41	30	2,92	36	2,12	26	1,47	18	4,36	55	5,11	64	2,07	25	3,89	48
FeO	3,52	49	3,70	51	4,54	63	3,75	52	2,20	31	2,46	34	3,72	51	2,62	36
MgO	1,93	48	1,04	26	1,89	47	1,48	37	5,83	145	3,12	77	6,95	172	4,11	102
CaO	1,16	21	3,09	55	1,40	25	3,38	61	9,37	167	13,28	237	13,89	248	17,44	311
Na <sub>2</sub> O	2,92	94	9,11	294	2,18	70	9,44	305	7,06	228	9,94	321	8,87	287	9,38	303
K <sub>2</sub> O	13,66	289	2,31	48	11,42	242	1,76	37	8,82	186	2,85	61	1,87	39	2,48	53
П. п. п.	2,46	-	3,49	-	2,04	-	3,22	-	2,96	-	4,62	-	1,75	-	3,76	-
Сумма	98,96	-	99,81	-	99,69	-	99,58	-	99,08	-	99,77	-	99,34	-	99,34	-

8 - 55/6 - эндоконтактовый нефелиновый сиенит (контакт со сланцами); 9 - 55/65 - альбитизированный нефелиновый сиенит (см. 55/6); 10 - 55/95 - биотит-нефелиновый сиенит; 11 - 55/95а - альбитизированный и карбонатизированный биотит-нефелиновый сиенит (см. 55/95); 12 - 28/67б - пироксен-нефелиновый фенит; 13 - 28/68 - биотит-пироксен-канкринитовый альбитит с кальцитом (по пироксен-нефелиновому фениту - 28/67б); 14 - 28/72б - нефелин-пироксеновая порода (ийолит); 15 - 28/71 - биотит-пироксен-канкринитовая порода с кальцитом (по ийолиту - 28/72б).

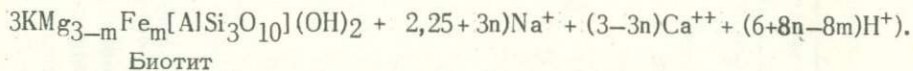
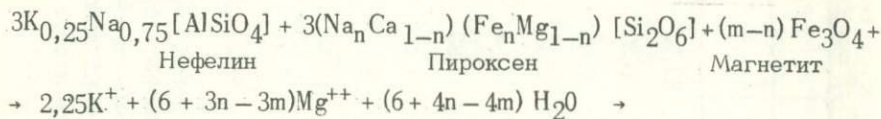


Фиг. 8. Диаграмма Si-Al-Fe

Положение точек составов исходных пород и замещающих их метасоматитов (ранняя стадия карбонатитообразования).

1-15 - номера анализов табл. 16

При замещении ийолит-мельтейгитов местами проявлена биотитизация этих пород с образованием вместо исходного парагенезиса нефелин + пироксен + магнетит парагенезиса биотит + кальцит + пироксен. При этом количество пироксена в метасоматитах значительно меньше, чем в исходных породах. Биотитизация ийолит-мельтейгитов связана с реакцией



Все отмеченные случаи замещения магнетитсодержащих парагенезисов биотитсодержащими могут говорить об инертном поведении железа в процессе щелочно-карбонатного метасоматоза.

Приведенные данные показывают, что минеральный состав метасоматитов ранней стадии зависит от количественных соотношений в этих породах кремния, алюминия и железа. Вероятно, эти компоненты являются виртуальными инертными.

Те же данные позволяют отнести к числу вполне подвижных компонентов  $H_2O$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $H^+$ .

Две качественно различные группы компонентов выделяются и при рассмотрении химических составов щелочно-карбонатных метасоматитов. В табл. 15 приведены химические анализы исходных пород и замещающих их метасоматитов, слагающих наиболее внешнюю зону 1 метасоматических колонок.

По данным табл. 15 рассчитаны отношения атомных количеств кремния, алюминия и железа (в процентах) в замещаемых и замещающих породах и на диаграмму Si-Al-Fe (фиг. 8) нанесены точки составов проанализированных образцов.

Видно, что состав щелочно-карбонатных метасоматитов по соотношению кремния, алюминия и железа полностью зависит от состава замещаемых пород. Это подтверждает вывод об инертном поведении Si, Al и Fe в процессе формирования щелочно-карбонатных метасоматитов.

На основании данных табл. 15 рассчитаны отношения атомных количеств титана, магния, кальция, натрия и калия к сумме атомных количеств кремния, алюминия и железа. По полученным данным построена диаграмма (фиг. 9), характеризующая поведение Ti, Mg, Ca, Na и K в ходе процесса щелочно-карбонатного метасоматоза.

Из табл. 15 и фиг. 9 следует, что в процессе метасоматического преобразования исходных пород происходил привнос натрия и кальция. Калий и магний при этом выносились. Только в апоийолитовой фации наблюдается некоторый привнос калия. Метасоматоз ранней стадии был, следовательно, натриево-кальциевым или, учитывая привнос углекислоты, связанной с кальцием в виде кальцита, - натриево-карбонатным.

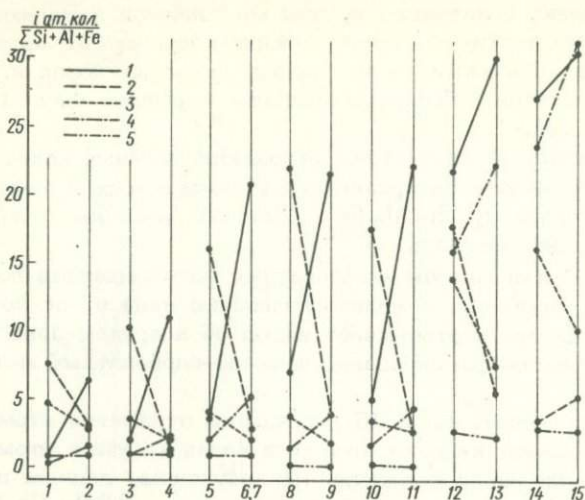
Данные табл. 15 и фиг. 9 позволяют подтвердить вывод о вполне подвижном поведении щелочей (Na и K) и щелочных земель (Ca и Mg) в ходе процесса щелочно (натриево)-карбонатного метасоматоза.

В то же время можно говорить об инертном поведении титана. Содержание последнего в метасоматитах полностью зависит от содержания титана в исходных породах (см. табл. 15 и фиг. 9).

В качестве вполне подвижного компонента принимается также электрон. Это связано с тем, что в ходе метасоматических преобразований пород при инертном поведении железа ( $Fe^{2+}$  +  $Fe^{3+}$ ) идут реакции окисления - восстановления, приводящие к изменению отношения  $Fe^{3+}$  в системе.

Для метасоматитов, слагающих внешнюю зону 1 метасоматических колонок характерны трехминеральные парагенезисы (см. табл. 7). Значительно реже в этих зонах отмечаются четырех- или пятиминеральные (без учета кальцита) парагенезисы, обычно наблюдаемые при развитии щелочно-карбонатного метасоматоза в участках контакта между различными исходными породами.

Состав темноцветных минералов из различных многоминеральных парагенезисов изменяется в довольно широких пределах. Данные о составе биотитов, щелочных пироксенов и щелочных амфиболов из многоминеральных парагенезисов приведены в табл. 16.



Фиг. 9. Графики изменения отношений атомных количеств титана (5), магния (3), кальция (4), натрия (1) и калия (2) к сумме атомных количеств кремния, алюминия и железа. 1-15 - номера анализов табл. 16.

#### Об условиях формирования щелочно-карбонатных метасоматитов ранней стадии

Выше было показано, что образование щелочно-карбонатных метасоматитов ранней стадии проходило при инертном поведении кремния, алюминия, железа (и титана) и вполне подвижном поведении калия, натрия, кальция, магния, углекислоты, протона и электрона. Полагая, что метасоматоз осуществлялся при постоянных объеме<sup>1)</sup> и температуре, а виртуальными интенсивными параметрами при этом были щелочность (pH) и восстановительный потенциал (E), уравнению смещенного равновесия можно придать следующий вид:

$$2,3RT\Delta nH^+ = dpH - 2,3RT\Delta n_e d\lg a_e = 0.$$

Согласно уравнению (2) с учетом данных о составах биотита и щелочного пироксена, входящих в парагенетические ассоциации минералов метасоматитов ранней стадии, построена диаграмма  $pH - \lg a_e$  (фиг. 10), позволяющая качественно оценить некоторые условия формирования щелочно-карбонатных пород.

На диаграмме (фиг. 10) четко обособляются парагенезисы, соответствующие основным типам щелочно-карбонатных метасоматитов, наблю-

<sup>1)</sup> Кальцит принимается в качестве вполне подвижного избыточного минерала.

Таблица 16

Многоминеральные парагенезисы в щелочно-карбонатных метасоматитах и свойства темноцветных минералов в этих парагенезисах

Типы метасоматитов	Многоминеральные парагенезисы	Свойства пироксенов						Свойства амфиболов		Железистость (f) биотита
		СЛN <sub>p</sub> , °	2V, °	Минимальный состав			f <sub>Пир</sub>	СЛN <sub>p</sub> <sup>ol</sup>	f <sub>Амф</sub>	
				Эг+Жад	Ди	Гед				
Канкринитовые фации	Канкр+Би+Пир+Мт+(Ка)	(-) 29	+76	41	48	11	42	-	-	36
Канкринит-альбитовые фации	Канкр+Аб+Би+Пир+(Ка)	(-) 14-27 (+) 77-86		34-54	34-48	12-18	42-62	-	-	44
	Канкр+Аб+Би+Пир+Мт+(Ка)	(-) 22	+85	41	50	9	50	-	-	40
Альбитовые фации	Аб+Би+Мт+Пир+Амф+(Ка)	(-) 4-5	(-) 67-69	75	20	5	80	38-42	48	60
	Аб+Эг+Амф+Би+(Ка)							36-43	48-50	55-60
	Аб+Эг+Би+Мт+(Ка)	(-) 2-5	(-) 61-68	74-80	18-21	5-8	78-82			55-60
	Аб+Эг+Амф+Мт+(Ка)							36-43	48-50	
Кварц-альбитовые фации	Кв+Аб+Эг+Би+(Ка)	(-) 2-(+) 3	(-) 60-62	77-86	9-14	3-5	86-91	-	-	74
	Кв+Аб+Эг+Амф+(Ка)	0-(+) 3	-60	85-88	8-13	2-4	87-92	27-32	59-62	-
	Кв+Аб+Амф+Эг+Мт+(Ка)	0-(+) 2	-60	87	10	3	90	28-31	60	-
Кварцевые фации	Кв+Эг+Амф+Би+(Ка)	(+) 6-7	-60	95	5	-	95	23-28	63-68	78



давшихсья в природных условиях (см. табл. 9). Пучки [Кб, Ам] и [Кб, Мт] соответствуют природным парагенезисам минералов метасоматитов, замесивших нефелинсодержащие породы. Пучок [Кб, Канкр] отвечает метасоматитам, развившимся по безнефелиновым фенитам (породам сиенитового состава).

Метасоматитам, образовавшимся при замещении сланцев и кварцсодержащих фенитов, соответствуют пучки [Канкр, Би], [Канкр, Пир].

Пучок [Канкр, Аб] отвечает породам, сформировавшимся в ходе метасоматических преобразований существенно кварцевых пород (кварцевых песчаников, кварцевых обособлений в сланцах).

На диаграмме (фиг. 10) проведены две пунктирные линии, условно разделяющие: 1-1 - поля канкринитсодержащих и полевошпатовых пород, 2-2 - поля кварцсодержащих и полевошпатовых пород.

Из диаграммы следует, что смена кварцсодержащих метасоматитов полевошпатовыми и далее канкринитсодержащими происходит при повышении щелочности (pH) системы.

Отмеченное соответствие между природными метасоматитами и данными диаграммы (фиг. 10) позволяет сравнить основные пять типов щелочно-карбонатных пород (см. табл. 9) по относительной величине щелочности (pH).

Поля И-1+4 - фации метасоматитов, развившихся по нефелин-пироксеновым породам (ийолит-мельтейгитам) и нефелин-пироксеновым фенитам, характеризуются максимальными значениями щелочности.

Поля НС-1+3 - фации щелочно-карбонатных метасоматитов, образовавшиеся при замещении интрузивных нефелиновых сиенитов и апоийолитовых биотитсодержащих фенитов, характеризуются меньшими, чем фации полей И-1+4, но также высокими значениями относительной щелочности (pH).

Поля С-1+5 - фации щелочно-карбонатных метасоматитов, развившиеся по безнефелиновым фенитам (апсланцевым биотит-пироксеновым фенитам и другим породам сиенитового состава), характеризуются средними значениями относительной щелочности (pH), меньшими, чем фации двух предыдущих типов (поля И-1+4 и НС-1+3).

Поля Г-1+7 - фации метасоматитов, образовавшиеся при замещении кварцсодержащих пород (сланцев, кварц-биотитовых фенитов, кварцевых песчаников и т. п.), характеризуются наиболее низкими значениями относительной щелочности (pH) среди всех типов щелочно-карбонатных метасоматитов ранней стадии. При этом фации метасоматитов, развившихся по существенно кварцевым породам, формировались в более восстановительной обстановке, чем фации метасоматитов, замесивших сланцы и кварц-биотитовые фениты.

Рассмотрение природных парагенезисов минералов показывает, что щелочно-карбонатные метасоматиты ранней стадии формировались, очевидно, в широком интервале относительных значений pH.

Наблюдавшиеся в природных условиях парагенезисы минералов включают обычно биотит. На диаграмме их поля расположены правее ломаной линии  $Mt + Ab = Bi + Pir + Kankr + Mt = Bi$ . В то же время в природных парагенезисах очень редка ассоциация биотита с амфиболом. Слабо

распространены также магнетитсодержащие метасоматиты с парагенетическими ассоциациями минералов типа канкринит + альбит + магнетит, канкринит + пироксен + магнетит, амфибол + магнетит, кварц + альбит + магнетит.

Вероятно, формирование щелочно-карбонатных метасоматитов ранней стадии проходило в более узком интервале относительных значений активности электрона (восстановительного потенциала) по сравнению с интервалом относительных изменений щелочности (рН).

Сравнение данных о щелочности метасоматитов ранней стадии (см. фиг. 10) и щелочности исходных пород (см. фиг. 4) показывает, что относительное изменение щелочности в ряду последних и замещающих их метасоматитов направлено в одну сторону.

Трудно предположить, что растворы, производившие метасоматоз, при вступлении в исходные породы имели различные состав и щелочность (в случае нефелинсодержащих пород — более щелочные, в случае кварцсодержащих пород — более кислые). Более вероятно, что на характер эволюции щелочности первичного раствора большое влияние оказывает состав реагирующих с ним пород.

Любая химическая реакция — это реакция кислотно-основного взаимодействия, суть которой состоит в образовании продуктов с щелочностью, промежуточной между щелочностью исходных реагирующих веществ. Поэтому при воздействии растворов на какие-либо породы должна образоваться одна зона (или несколько зон) промежуточной щелочности. В случае, когда в ходе метасоматоза формируется несколько зон, щелочность пород, слагающих самую внешнюю зону, должна приближаться к щелочности исходной, замещаемой породы. Щелочность же тыловых зон будет приближаться к щелочности воздействующего раствора.

Очевидно, и в нашем случае эффект кислотно-основного взаимодействия играл исключительно важную роль. Именно этим можно объяснить относительное соответствие щелочности замещенных пород и развивающихся по ним метасоматитов.

Железистость темноцветных минералов тесно связана со щелочностью среды. При увеличении последней в состав минеральных парагенезисов входят более магнезиальные разновидности биотита, пироксена, амфибола, и наоборот.

Указанное соотношение позволяет объяснить закономерное изменение железистости темноцветных минералов по фациям и метасоматическим колонкам щелочно-карбонатных пород (см. фиг. 6, 7). Уменьшение магнезиальности темноцветных минералов от парагенезисов апоийолитовых фаций к парагенезисам фаций, заместивших кварцсодержание породы, связано с уменьшением щелочности метасоматитов в том же направлении.

Увеличение железистости биотита и пироксена от внешних зон 1 к внутренним зонам Ш в колонках, развившихся по нефелинсодержащим породам, может говорить о том, что раствор был более кислым, чем эти исходные породы.

С другой стороны, в колонках, сформировавшихся при замещении кварцсодержащих пород, железистость биотита и пироксена уменьшается от внешних зон 1 к внутренним зонам Ш. Это связано, вероятно,

с тем, что раствор по отношению к кварцсодержащим породам был более щелочным.

В зонах колонок, развившихся по апсланцевым биотит-пироксеновым фенитам, железистость темноцветных минералов практически не меняется. В области метасоматитов этого типа наблюдается инверсия в характере изменения железистости темноцветных минералов по зонам метасоматических колонок (фиг. 6, 7).

Это свидетельствует о том, что щелочность первичного раствора была близка к щелочности апсланцевых биотит-пироксеновых фенитов.

Щелочность пород, слагающих тыловые зоны Ш различных фациальных типов метасоматических колонок в значительной степени приближались к щелочности воздействующего раствора. Железистость биотитов и щелочных пироксенов здесь практически не меняется, так что устойчивыми в зоне Ш являются парагенезисы  $Ka + \text{Пир}_{79-82}$  или  $Ka + \text{Би}_{54-57}$ . Можно предположить, что щелочность  $\text{Би}_{55}$  равна щелочности  $\text{Пир}_{80}$  (где  $\text{Пир}_{80}$  и  $\text{Би}_{55}$  - пироксен и биотит с железистостью, соответственно, 80 и 85).

## Литература

- Карпов И. К., Пампура В. Д. Расчет термодинамических свойств мусковита и калиевого полевого шпата на основании экспериментальных данных. - Докл. АН СССР, 1965, 162, № 5.
- Коржинский Д. С. Общие свойства инфильтрационной метасоматической зональности. Докл. АН СССР, 1951, 78, № 1.
- Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г. и др. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. Изд-во "Недра", 1965.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Перчук Л. Л. Эффект кислотно-основного взаимодействия компонентов в системе эгирин-геденбергит-диопсид. Докл. АН СССР, 1962, 147, № 6.
- Роненсон Б. М. Происхождение миаскитов и связь с ними редкометаллового оруденения. В сб. "Геология месторождений редких элементов", вып. 28. Изд-во "Недра", 1966.
- Самойлов В. С., Гормашева Г. С. О физико-химических условиях щелочно-карбонатного метасоматоза. В сб. "Особенности петрологии, минералогии и геохимии карбонатитов Восточной Сибири". Изд-во "Наука", 1966.
- Тихоненков И. П., Тихоненкова Р. П. К минералогии контактовой зоны Ловозерского массива. - Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 9.
- Трегер В. Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. - Госгеолтехиздат, 1958.

Яшина Р. М. О контактово-реакционном взаимодействии нефелин-ситовой интрузии с габброидами на примере зонально-кольцевой структуры Коргеретабинского массива Юго-Восточной Тувы. - В кн. "Щелочной магматизм складчатого обрамления юга Сибирской платформы". Изд-во "Наука", 1965.

Chipman J. The free energy of silica. - J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, N 7.

Criss C.M., Cobble J.W. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. - J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 24.

Kelley K.K. Contributions to the data on teoretical metallurgy. XI. Entropies of inorganic substances. - U.S. Bur. Mines, Bulletin, 1950, N 477.

King B.C. Petrogenesis of the alkaline igneous rock of the volcanic and intrusive centres of Eastern Uganda. - J. Petrol., 1965, 6, N 1.

# ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ НА СОСТАВ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ АКЦЕССОРНЫХ МИНЕРАЛОВ МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

А. С. Павленко

Редкие элементы, образующие акцессорные минералы, представляют большой интерес для петрологии и геохимии, являясь своего рода связующим звеном между рассеянными и породообразующими элементами. Появление акцессорного минерала редкого элемента можно рассматривать, как переход этого элемента из состояния рассеяния в состояние концентрации, и изучение процесса этого перехода имеет отношение к теории рудообразования.

Опыт минералогии и петрографии показывает, что глубокое познание процессов образования минералов и пород возможно лишь с привлечением методов физико-химического анализа природных систем. Однако, до последнего времени "акцессорная минералогия" находилась вне поля зрения такого анализа и акцессорные минералы не рассматривались с позиции выделения факторов состояния природных систем. Наиболее совершенный аппарат физико-химического анализа парагенезисов минералов Д. С. Коржинского предусматривает только самый общий подход к акцессорным минералам, компоненты которых относятся к избыточным или обособленным. При этом по существу все редкие компоненты и соответствующие им акцессорные минералы считаются обособленными, т. е. такими, "каждый из которых выделяется в чистом виде или в соединении с вполне подвижными компонентами в виде одного особого минерала и не входит в состав остальных минералов данной группы парагенезисов или, если и входит в несущественном количестве, то не изменяет их парагенетических отношений" (Коржинский, 1957, стр. 91). Этим самым редкометальные акцессорные минералы исключаются из дальнейшего анализа влияния интенсивных и экстенсивных факторов равновесия на парагенетические отношения минералов и их состав.

В настоящей работе, делается попытка рассмотреть некоторые особенности и свойства литофильных редких элементов и соответствующих акцессорных минералов в парагенезисах магматических и метасоматических пород. Главное внимание при этом уделяется выяснению зависимости состава и распределения редкометальных акцессорных минералов от щелочности, являющейся важнейшим петрогенетическим фактором. Основой для настоящей работы послужило изучение таких элементов, как

TR, Y, Th, Nb, Ta, Zr, Hf и их акцессорных минералов в гранитоидах, нефелиновых сиенитах и алмосиликатных щелочно-метасоматических породах Восточной Тувы, Минусинских котловин, Северного Кавказа с привлечением материалов по Уралу, Армении и другим регионам (Павленко и др., 1957, 1958, 1960, Павленко 1959, 1963, Шевалеевский и др. 1960, Тугаринов и др., 1960).

В поведении литофильных редких элементов в магматических и постмагматических метасоматических процессах устанавливается ряд аналогий. Акцессорные минералы редких элементов и химическая обстановка, в которой они образовались, оказываются сходными для магматических и метасоматических пород. Такие минералы, как ильменит, сфен, чевкинит, рамзаит, ринколит, велерит, ловенит, циркон и его редкоземельные и радиоактивные разновидности, эвдиалит, бадделеит, апатит и силикофосфаты редких земель, ортит, гадолинит, пироклор и его разновидности, эвксенит, фергусонит, монацит, ксенотим, торрианит, торит и ряд других, встречаются как в магматических, так и метасоматических породах. И в тех и в других появление редкометалльных акцессориев типично при наиболее кислотных и наиболее щелочных условиях: для магматических пород это пересыщенные глиноземом лейкократовые гранитоиды, с одной стороны, и агпайтовые породы, с другой, для щелочно-метасоматических пород это грейзеновые и щелочно-метасоматические формации.

Естественно, что в равновесных системах (парагенезисах) любого типа - и магматических, и метасоматических - появление акцессорного минерала какого-либо редкого компонента возможно лишь при концентрации насыщения им всех сосуществующих минералов, и низкая "изоморфная емкость" главных породообразующих минералов в отношении редкого компонента будет благоприятствовать появлению акцессорного минерала. Среди породообразующих элементов "общепризнанными" изоморфными носителями редких являются для Ti-Mg и Fe, для TR, Y, Th, U - Ca, для Zr, Hf - Fe<sup>3+</sup> и, возможно, Ti<sup>1)</sup>, для Nb, Ta - Ti и отчасти Fe. Обоеднение породообразующих минералов этими элементами-носителями при прочих равных условиях будет способствовать появлению соответствующих акцессорных минералов.

Наконец, следует отметить одно важное обстоятельство, которое нередко опускается из виду исследователями акцессорной минералогии. При строгом выделении парагенезисов в минеральных ассоциациях магматических и метасоматических пород в каждом парагенезисе не более чем по одному акцессорному минералу-концентратору каждого из редких компонентов, которые, таким образом, являются классическими представителями минералогического правила фаз ( $f \leq K$ ). Поскольку по-

1) По своим содержаниям (кларкам) в породах титан занимает промежуточное положение между породообразующими и редкими элементами; в связи с этим он может рассматриваться то как редкий, акцессорный, элемент, то как элемент-носитель.

роды обычно содержат несколько парагенезисов, отвечающих различным условиям в ходе петрогенетического процесса, то в них может встречаться и по несколько акцессорных минералов каждого из редких компонентов. Так, например, широко известны следующие ассоциации акцессорных минералов в магматических породах: анатаз (рутил) - ильменит; рамзаит - сфен; энigmatит - ильменит - астрофиллит; ринколит - лопарит (Ti); монацит - ксенотим - эвксенит; ортит - монацит (TR)<sup>1)</sup>; эвксенит - фергюсонит; пироклор - колумбит<sup>2)</sup> (Nb-Ta); реже бадделейт - циркон (Zr); ториянит - торит (Th). Без достаточно тщательного структурно-петрографического изучения пород с выделением структурных групп отмеченная выше закономерность стирается и метод парагенетического анализа не может быть применен для выяснения условий образования акцессорных минералов.

Перейдем к рассмотрению факторов, определяющих состав редкометалльных акцессорных минералов в магматических и щелочно-метасоматических породах.

При кристаллизации магмы условием образования акцессорного минерала редкого компонента является накопление этого компонента в расплаве по мере падения температуры. Это возможно, если концентрация редкого компонента по отношению к ведущему в образующихся минералах будет ниже, чем в расплаве. В случаях кристаллизации магмы в соответствии с диаграммами Ш и У типа по Розенбуму (полная и неполная растворимость компонентов с минимумом), которые наиболее широко распространены в природе, указанное условие будет осуществляться во всех случаях независимо от соотношений температур плавления ведущего и редкого компонента, поскольку содержание первого всегда неизмеримо выше. Если допустить кристаллизацию по диаграммам I и IУ типов, то накопление редкого компонента в расплаве будет осуществляться при условии более низкой температуры его плавления по сравнению с ведущим компонентом. Как показывают приводимые ниже цифры более высокими температурами плавления из рассматриваемых редких компонентов по сравнению с ведущими обладают только ThO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>. Не исключено, что именно с этим связано появление в некоторых случаях ранних генераций и ториянита. Остальные литофильные редкие элементы даже в случае допущения кристаллизации по I и IУ типам диаграмм Розенбума должны накапливаться в остаточном расплаве. Эта физико-химическая закономерность была отмечена В. С. Соболевым (1949), а вытекающее из нее правило позднего выпадения редкометалльных акцессорных минералов эмпирически установлено и подчеркнуто В. С. Контевым-Дворниковым и Е. А. Кузнецовым (1931).

1) Следует отметить, что в некоторых случаях группа TR-Y может рассматриваться как два независимых компонента:  $\Sigma Ce$  и  $\Sigma Y$ , и соответственно в парагенезисе будет два редкоземельных акцессорных минерала, например, монацит и ксенотим.

2) Последняя в гранитоидах с наложенной автосоматической альбитизацией.

Оксиды редких элементов	T <sub>плав</sub> °C	Породообразующие оксиды	T <sub>плав</sub> °C
ThO <sub>2</sub>	3050	MgO	2800
ZrO <sub>2</sub>	2517	CaO	2580
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2410		
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2340		
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2330	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2300	SiO <sub>2</sub> kp	1710
UO <sub>2</sub>	2176	TiO <sub>2</sub>	1640
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1520	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1565
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1470		

Отсюда в свою очередь следует очень важный для дальнейшего обсуждения вывод: количественный и качественный состав аксессуарных минералов редких элементов определяется их концентрацией в поздних эвтектических расплавах и составом последних в отношении породообразующих компонентов. Обычные, наиболее распространенные породы (гранодиориты, граниты, сиениты, нефелиновые сиениты) являются анхивтектическими, и, следовательно, их петрохимический состав будет определять состав аксессуарных минералов. Взаимосвязь петрохимического состава пород с составом аксессуарных минералов была впервые подмечена В. И. Вернадским, который выделил граниты монацитового и сфен-ортитового типа, и в дальнейшем подтверждена многими исследователями (А. Е. Ферсман, В. В. Шербина, С. Д. Попов, И. Х. Хамрабаев, А. С. Павленко, Сяо-Чжун-Ян, Л. Н. Морозов, А. И. Тугаринов, И. В. Александров и др.).

При равновесной изотермической кристаллизации магмы (эвтектической или котектической) существует определенное соответствие между химическим и нормативно-минералогическим составом, которое сложным образом зависит от соотношений кислотности — основности компонентов (ионов и радикалов). На этом положении основаны системы петрохимических пересчетов, среди которых наиболее совершенной является система А. Н. Заварицкого (1946), подразделяющая магматические породы на нормальные ( $K+Na < Al < K+Na+2Ca$ ), пересыщенные глиноземом ( $Na+K+2Ca < Al$ ) и пересыщенные щелочами ( $Na+K > Al$ ) с подгруппой сильно пересыщенных щелочами ( $[Na+K] = Al > Fe^{3+} + Fe^{2+}$ ). Известно, что для каждой из этих групп характерны определенное соотношение анортитовой составляющей со щелочными полевыми шпатами и определенный состав темноцветных минералов. Именно в нормальных породах развиты кальцийсодержащие темноцветные минералы разнообразного состава — авгиты и роговые обманки, в пересыщенных глиноземом — глиноземистые биотиты, в пересыщенных щелочами — железистые щелочьсодержащие темноцветные — эгирин, щелочные амфиболы, астрофиллит,

энигматит и т. п. Различия в изоморфной емкости этих минералов в отношении редких элементов сказываются прежде всего на появлении редкометалльных аксессуариев в определенных петрохимических группах пород. Так, высокая изоморфная емкость авгитов, роговых обманок и малоглиноземистых биотитов обуславливает практически полное отсутствие собственно редкометалльных аксессуарных минералов в нормальных породах. Последние характерны для пересыщенных глиноземом или щелочами петрохимических типов, породообразующие минералы которых обеднены элементами-носителями редких элементов и обладают по отношению к ним низкой изоморфной емкостью.

Далее, состав редкометалльных аксессуариев так же, как и состав породообразующих минералов, определяется общими содержаниями и соотношениями породообразующих компонентов. Характерные аксессуарные минералы главных петрохимических типов анхизэвтектических пород приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Типоморфные редкометалльные аксессуары главных типов магматических пород

Редкий элемент	$Al > K + Na + 2Ca$	$K + Na < Al < K + Na + 2Ca$	$K + Na > Al$ $[Na + K] - Al > Fe^{3+} + Fe^{2+}$
	1	2	3
TR	Монацит	Ортит	Ортит
	Ксенотим	Апатит	Бритолит
Ti	Ильменит	Сфен	Чевкинит
	Анатаз	Перовскит	Лопарит
			Рамзаит
			Ринколит
Nb-Ta	Эксенит	Пирохлор	Астрофиллит
	Фюргюсонит	"	Пирохлор
	Эшинит	"	Мурманит
Zr	Циркон	Циркон	Валерит
	(Бадделеит)	"	Ловенит
Th	Торит	Торит	Эвдиалит
	(Торианит)	"	Стенструпин

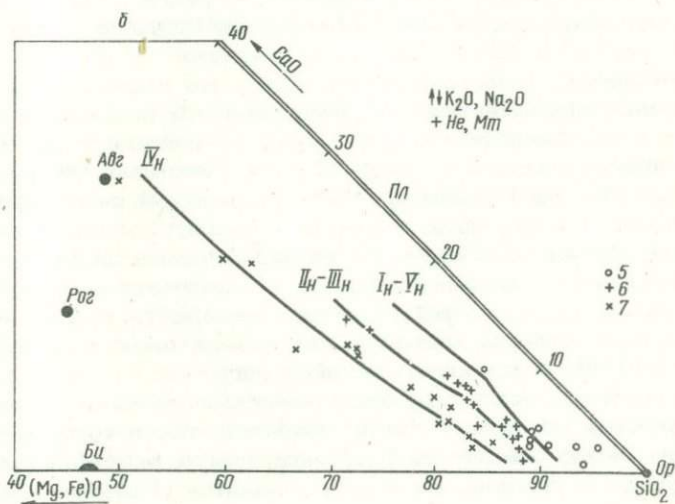
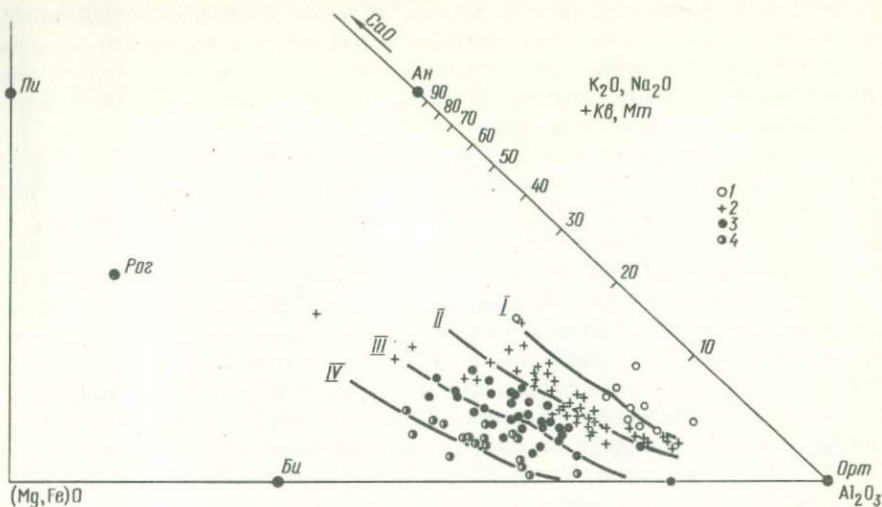
Нетрудно заметить, что для пересыщенных глиноземом пород характерны окислы титана, а также фосфаты и ниобаты редких земель; в нормальных породах развиты кальцийсодержащие минералы и в пересыщенных щелочами — щелочьсодержащие, в том числе своеобразные титано- и цирконосиликаты. Весьма примечательно, что такие минералы, как циркон и торит, не являются типоморфными в данной классификации и могут встречаться во всех трех перечисленных группах. Их появление обуславливается достаточной насыщенностью пород кремнекислотой по отношению к сильным пороодообразующим катионам.

Количественный учет многих петрохимических характеристик ( $Q$ ,  $a$ ,  $c$  и  $\bar{c}$ ,  $a'$ ,  $c'$ ,  $p$ ,  $t$  и т. д.) позволяет более тонко различать химический типоморфизм акцессорных минералов и соответственно создавать более точные классификации. Примером такой классификации может быть выделение петрохимических групп гранитоидов с акцессорными тантало-ниобатами (Павленко и др., 1960). Она связывает появление ряда акцессорных минералов (колумбита, фергюсонита, эвксенита, пирохлора, астрофиллита и др.) со значениями характеристик  $a$ ,  $c$ ,  $a'$ ,  $c'$ ,  $t$ .

Детали состава акцессорных минералов или появление некоторых специфических видов могут быть обусловлены параметрами и компонентами, которые вообще не учитываются системой А. Н. Заварицкого, но которые принципиально могут быть введены в расчет (например  $Li$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Be$ ,  $Mn$ ,  $V$ ,  $Cl$ ,  $F$  и т. п.).

Необходимо еще раз подчеркнуть, что однозначное соответствие между петрохимическим и нормативно-минералогическим составами, и в том числе составом акцессорных минералов, справедливо лишь для равновесных минеральных ассоциаций, близких к котектическим или анхизвтектическим. Наличие в породе нескольких структурных групп, образованных парагенезисами разных стадий кристаллизации, естественно, исключает соответствие между валовым химическим и минералогическим составом породы.

Рассмотрим теперь зависимость петрохимического типа пород, определяющего состав акцессорных минералов, от условий щелочности, при которых происходит кристаллизация магмы. Как показано Д. С. Коржинским (1946), условия щелочности могут быть описаны при помощи величины и соотношений химических потенциалов  $K_2O$  и  $Na_2O$ , являющихся в магматических процессах виртуальными вполне подвижными компонентами. В соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах щелочность определяет потенциалы (или валовые коэффициенты активности) компонентов и, следовательно, составы сосуществующих минералов и пути кристаллизации расплава (Коржинский, 1959). В формациях гранитоидов (Коржинский, 1946) и нефелиновых сиенитов (Коваленко и др., 1965) в зависимости от  $\mu K_2O$  и  $\mu Na_2O$  выделяется по пяти полей — серий щелочности, каждая из которых характеризуется особыми парагенетическими отношениями минералов и особыми схемами кристаллизации. Эмпирически установленные, схематические котектики гранитоидов 1-1У полей среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы представлены на фиг. 1,а. Аналогичные изменения в путях кристаллизации выявлены и для нефелиновых сиенитов (фиг.1,б) (Павленко, 1963).



Фиг. 1. Котектические линии кристаллизации гранитоидов (а) и нефелиновых сиенитов (б) среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы  
 а: 1-4 - составы гранитоидов (1-IV поля диаграммы парагенезисов гранитоидных пород) в зависимости от  $\mu_{K_2O}$  и  $\mu_{Na_2O}$ ; б: 5-8 - составы нефелиновых сиенитов по полям аналогичной диаграммы, соответственно:  $Y_H - I_H$  - мариуполитов и миаскитов,  $II_H - III_H$  - фойяитов и эссекитов,  $IV_H$  - шонкинитов

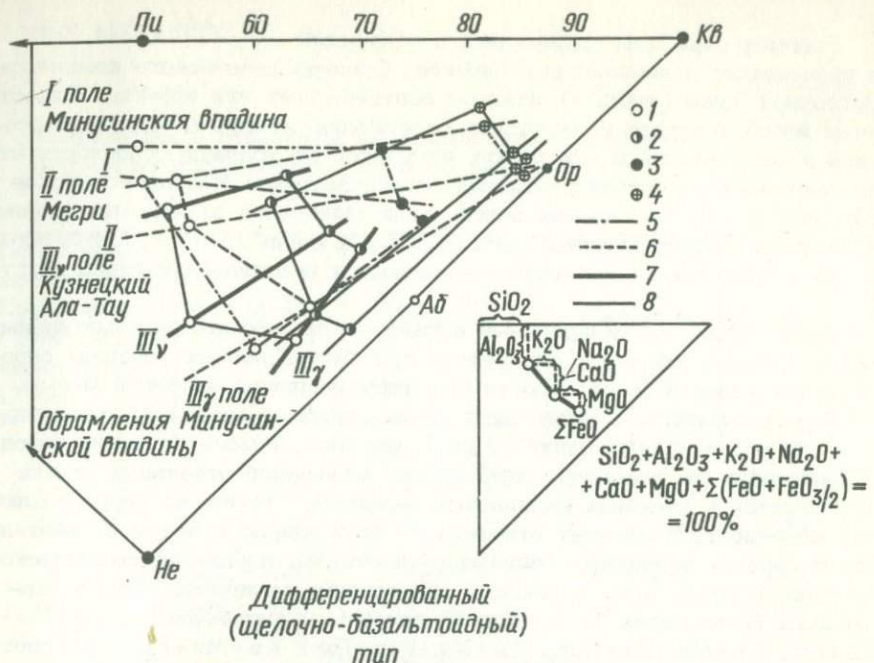
Эти диаграммы показывают, что по мере повышения щелочности расширяются поля кристаллизации щелочных полевых шпатов и кальцийсодержащих темноцветных за счет сужения полей кристаллизации плагиоклаза и магнезиальножелезистых темноцветных. В результате, котектические и эвтектические составы обогащаются наименее основным магнезиальножелезистым компонентом.

Однако, трехкомпонентные диаграммы не позволяют судить о петрохимическом типе пород, определяющим, как мы видели выше, качественный состав аксессуариев. Петрохимическую эволюцию магматических серий в отношении главных породообразующих компонентов удобно проследить с помощью диаграммы Л. В. Лодочникова. Как видно из дополнительного рисунка на фиг. 2, семикомпонентный состав на этой диаграмме изображается ломаным вектором. Рой составов магматической серии образует комплементарный ряд, в левой части которого располагаются бедные  $\text{SiO}_2$  ранние дифференциаты, а в правой - лейкократовые, богатые  $\text{SiO}_2$  - поздние. Диаграмма (фиг. 2) отчетливо показывает различия в петрохимической эволюции базальтоидных магматических серий I-III полей щелочности. В серии I поля (Минусинская котловина) происходит накопление щелочей и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет резкого снижения  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  в конечных членах дифференциации. Напротив, в серии III поля (обрамление Минусинской котловины) в этом направлении наблюдается сильное уменьшение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при незначительном обеднении щелочами,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  и резком возрастании  $\Sigma\text{FeO}$ .

Из приведенного сопоставления очевидно, что плюмазитовые разности в конечных анхивтектических дифференциатах принципиально могут возникнуть в низкощелочной серии I поля, а пересыщенные и сильно пересыщенные щелочами - в сериях III поля. Последние наблюдались также в сериях IV поля (Павленко, 1963). Нормальный петрохимический тип характерен для интервала основных и средних составов (по кремнекислотности) во всех сериях, а для конечных членов дифференциации он типичен в серии II поля. Аналогичные закономерности петрохимической эволюции базальтоидных серий различной щелочности, правда без использования парагенетических критериев щелочности, были установлены А.Н. Заваришким (1946) в его классической монографии.

Можно полагать, что в силу кислотно-основного взаимодействия компонентов условия щелочности будут определять также концентрации и соотношения редких элементов. Сравнение электроотрицательностей породообразующих и литофильных редких элементов (Бацанов, 1962) показывает низкую основность последних по сравнению с соответствующими элементами-носителями, а также следующие существенные различия в основности между самими редкими элементами:

Элемент	K	Na	Ca	Mg	Ce	Ng	Er	Th	U <sup>4+</sup>	Hf	Zr	Al
Э. О.	0,8	0,9	1,0	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5
Элемент	Ti	Fe <sup>2+</sup>	Nb	Ta	Fe <sup>3+</sup>	U <sup>6+</sup>	Si	B	P			
Э. О.	1,6	1,7	1,7	1,7	1,8	1,8	1,9	2,0	2,1			



Дифференцированный  
(щелочно-базальтоидный)  
тип

фиг. 2. Семикомпонентная диаграмма составов дифференциальных серий различной щелочности (а), и способ ее построения (б).

Штрих-пунктирные линии - серия I поля, штриховые линии - серия II поля, сплошные линии - серии III поля ( $III_{\gamma}$  - базальтоидная серия,  $III_{\gamma}$  - гранитоидная серия).

1 - габброиды; 2 - нефелиновые сиениты; 3 - диориты; 4 - граниты; 5 - габбро-плагиигранитная серия I -поля щелочности Минусинской впадины; 6 - габбро-диорит-гранитная серия  $II_{\gamma}$  - поля щелочности Мегринского плутона; 7 - габбро-эссекситовая серия  $III_{\gamma} = III_{\gamma}$  - полей щелочности Кузнецкого Ала-Тая; 8 - нефелин-сиенитовая щелочно-гранитоидная серия  $III_{\gamma} = III_{\gamma}$  - полей щелочности обрамления Минусинских котловин. Для удобства чтения на диаграмме оставлены только типичные составы начальных и конечных членов серий

В процессе дифференциации такое различие в основностях должно вызвать следующие эффекты:

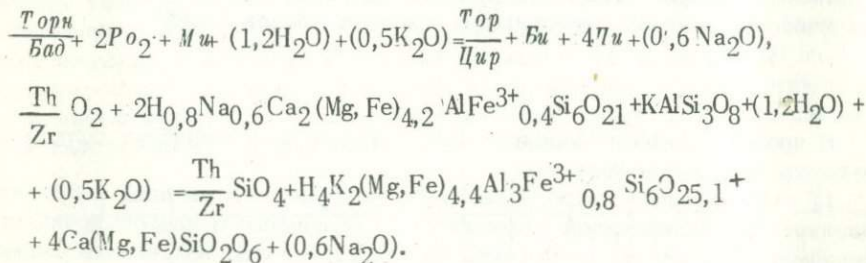
1) относительное накопление редких элементов в поздних дифференциатах серий повышенной щелочности по сравнению с низкощелочными сериями; 2) в ранних дифференциатах относительное накопление более основных аналогов в парах и группах редких элементов будет наблюдаться в сериях повышенной щелочности.

Рассмотрение цифр содержаний и отношений Th,  $\Sigma$ TR, Ce/Nd, Zr/Nf в гранитоидах и нефелиновых сиенитах Среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы (табл. 2) целиком подтверждают эти эффекты. Следствием этого является зависимость содержания редкометалльных аксессуариев и соотношений в них редких элементов от условий щелочности, что подтверждается соответствующими исследованиями. Наиболее высокие содержания редкометалльных аксессуарных минералов отмечаются именно в конечных дифференциатах высокощелочных серий Ш и 1У полей, особенно в гранитоидах 2-й фазы сиенитовых и нефелин-сиенитовых интрузий.

Таким образом, минеральный и химический составы редкометалльных аксессуариев, а также их содержания при прочих равных условиях определяются условиями щелочности при дифференциации исходной магмы.

Возникает вопрос: существуют ли аксессуарные минералы, характерные для определенных фаций (серий) щелочности магматических пород, и происходит ли изменение аксессуарных минералов отдельных редких компонентов в реакциях фациальных переходов? Изучение серий различной щелочности позволяет ответить на этот вопрос в целом отрицательно. В породах различных фаций щелочности, но одного петрохимического типа, встречаются одинаковые аксессуарные минералы. Так, в нормальных гранитоидах 1, П, Ш и 1У полей (с парагенезисами  $Kв+Ми+Пл+Би$ ;  $Kв+Ми+Пл+Рог$ ;  $Kв+Ми+Рог+Пи$  и  $Kв+Ми+Би+Пи$ <sup>1)</sup> соответственно) наблюдалась одна и та же ассоциация аксессуариев: сфенортит-апатит. Для пересыщенных глиноземом гранитоидов в сериях 1 и П полей Восточной Тувы (парагенезисы  $Kв+Ми++Пл+Би$  и  $Kв+Ми+Би+Рог$  соответственно) типична ассоциация ильменит-монацит-эвксенит. Ассоциация пироклор-чевкинит-бритоцит встречается в пересыщенных щелочами гранитоидов Ш и 1У полей ( $Kв+Ми+Риб+Эг$  и  $Kв+Ми+Леп+Эг$  соответственно). Аналогичные примеры можно привести и для нефелиновых сиенитов.

Только в некоторых специфических случаях изменение аксессуарных минералов можно объяснить их участием в реакциях, вызванных изменением щелочности. Примерами может служить смена торрианита и бадделита торитом и цирконом при переходе пуласкитов Ш поля в ларвикиты - 1У<sup>2)</sup>:



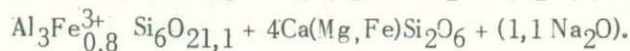
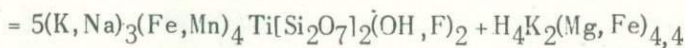
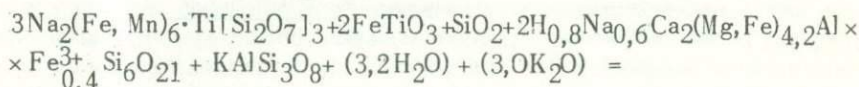
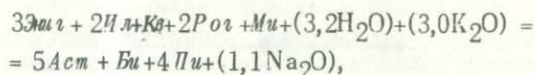
1) Список принятых сокращений приводится в конце статьи.

2) Этот процесс можно предположить на основании данных по массиву Кызыл-Омпул, которые устно были сообщены нам Л. Погибловой.

Содержания и отношения некоторых редких элементов в магматических породах различной щелочности

Поля (фазии) щелочности по Коржинскому (1946), Коваленко и др. (1965)	$\Sigma R \cdot 10^{-2}$	$Th \cdot 10^{-3}$	Ce/Nd	Zr/Hf
	Гранитоиды			
I	2,0 - 2,7	1,0 - 1,8	1,25 - 1,35	40 - 50
II	2,7 - 4,2	1,3 - 1,5	1,3 - 1,7	38
III	4,8 - 5,5	2,2 - 3,0	1,9 - 2,6	34
IV	6,4 - 7,0	3,0 - 3,8	2,6 - 3,7	20 - 34
	Нефелиновые сиениты			
	1,9	0,75	1,35	62
I	2,7	-	1,6	-
II	1,8 - 3,1	0,9 - 1,2	1,9 - 2,2	100-43
III	3,4 - 6,4	1,4 - 1,9	2,7 - 3,1	41-30
IV	8,4	2,8 - 3,2	3,4 - 4,9	28

В аналогичной реакции перехода экеритов в грорудиты (щелочные граниты III и IV полей соответственно) нами наблюдалась смена энigmatита и ильменита астрофиллитом:



Первая реакция объясняется отсутствием в сиенитах свободной  $\text{SiO}_2$ ; избыток ее, образующийся при замещении роговой обманки и микроклина биотитом и пироксеном, может реагировать с недосыщенными минералами – торианитом и бадделейтом. Вторая реакция непосредственно связана с повышением потенциала  $\text{K}_2\text{O}$ . Интересно отметить, что процесс замещения энigmatита и ильменита астрофиллитом наблюдался также В. П. Волковым, А. И. Поляковым, М. Т. Кархановой, Л. П. Ворониной (1961) в амфибол-эгириновых фойяитах Ловозерского массива.

Таким образом, за немногими исключениями, обособленные редкие компоненты и соответствующие им акцессорные минералы в магматических системах во многом аналогичны избыточным компонентам-минералам – таким, например, как кварц и магнетит в гравитоидах. И те и другие не изменяются и не исчезают при реакциях фациальных переходов. Но в то же время имеются существенные различия. При исчезновении избыточного минерала, в случае, когда он целиком расходуется в какой-либо реакции, устойчивым становится другой минерал и общее число минералов в парагенезисе остается постоянным. С точки зрения правила фаз этот процесс представляет собой переход избыточного инертного компонента в виртуальный – инертный. Примером и может служить образование 4-х минеральных парагенезисов в сиенитах при нехватке кварца и микроклиновых гранитов IY поля с тремя темноцветными при нехватке магнетита. В то же время исчезновение обособленного минерала-компонента не связано с появлением нового минерала, хотя вариантность системы в отношении главных компонентов остается неизменной, т. е. обособленный компонент переходит в изоморфный или в компонент-примесь.

Все изложенное позволяет уточнить и конкретизировать понятие "обособленный компонент-минерал" в магматических системах. Согласно определению Д. С. Коржинского (1957, стр. 91) избыточными компонентами являются "компоненты, представляющие существенную составную часть нескольких минералов и присутствующие во всех парагенезисах данной группы (в том числе и в группе фаций А. Павленко) в избытке, в виде общего для всей группы парагенезисов минерала, сложенного данным компонентом одним или в соединении с вполне подвижными компонентами". Поэтому, исчезновение избыточного минерала сопровождается появлением нового минерала. Иными словами при определенных условиях избыточный компонент системы становится виртуальным инертным. Для компонентов, образующих редкометалльные акцессорные минералы, мы предлагаем название "обособленные избыточные компоненты". Такой компонент образует минерал, общий для группы парагенезисов и не изменяющийся при фациальных переходах; но исчезновение этого минерала не ведет к появлению нового. Иными словами, при определенных условиях обособленный избыточный компонент становится компонентом-примесью.

Перейдем к рассмотрению редкометалльных аксессуаров в некоторых типах метасоматических пород. В отличие от магматических систем, где минералообразование идет путем кристаллизации из гомогенной жидкой фазы, метасоматические реакции протекают между твердыми

фазами через посредство порового раствора, объем которого и, следовательно, содержание в нем инертных компонентов пренебрежимо малы. Метасоматические реакции – результат изменения факторов состояния, т. е. набора или содержаний инертных компонентов в случае образования обычной метасоматической зональности или изменения интенсивных параметров – температуры и концентраций вполне подвижных компонентов. Оставляя в стороне рассмотрение метасоматических колонок и температурных фаций, остановимся на анализе поведения редкометалльных аксессуариев при изменении химических условий, а именно – условий щелочности.

Среди многочисленных щелочно-метасоматических формаций наибольшей распространенностью, а так же богатством и разнообразием редкометалльных аксессуариев отличается формация аломосиликатных щелочно-метасоматических пород, обедненных кальцием. Она охватывает метанефелиниты, микроклиниты и альбититы, а также щелочные метакварциты, образующиеся по исходным породам, химические составы которых варьируют от габброидов и нефелиновых сиенитов до гранитов. (Павленко и др. 1961, Павленко, 1963). Следует отметить, что именно с этой формацией связан ряд важнейших типов редкометалльных месторождений (редкометалльные нефелиниты, альбититы, микроклиниты, пироклоносные и колумбитоносные граниты и т. п.).

Диаграмма фаций щелочности аломосиликатных обедненных кальцием пород в зависимости от  $\mu K_2O$  и  $\mu Na_2O$  представлена на фиг. 3. Каждая из фаций характеризуется определенным набором и парагенетическими отношениями породообразующих минералов: *Кс*, *Аб*, *Ми*, *Не*, *Би*, *Амф*, *Эп*. Не останавливаясь на детальном анализе формаций, что было сделано в упомянутых выше работах, отметим только следующую важную особенность: развитие фациальной зональности идет в направлении падения щелочности, т. е. замещающие фации отвечают меньшим значениям потенциалов щелочей по сравнению с замещаемыми. На фиг. 3 штрихпунктирными стрелами обозначены некоторые типичные направления фациальных переходов.

Изучение аксессуариев литофильных редких элементов в ряде щелочно-метасоматических проявлений Восточной Тувы и Саяна с привлечением материалов по Минусинским котловинам, Уралу, Украине и Армении позволяет установить ряд закономерностей в отношении их состава и ассоциаций.

Прежде всего в метасоматических породах отсутствует зависимость между составом аксессуарных минералов и петрохимическим составом пород, что наблюдалось при магматическом минералообразовании, идущем по закону эвтектической кристаллизации. Последнее обуславливает строгое соответствие между минеральным и химическим составами в каждой магматической фации (серии) при определенной температуре. Напротив, в метасоматических породах, формирующихся при ограниченной миграции инертных компонентов, химический и количественно-минеральный составы каждой минеральной фации с определенными парагенетическими отношениями минералов могут варьировать в самых широких пределах в зависимости от состава исходных пород. Положение еще более осложняется присутствием в метасоматических породах ( $V = \text{const}$ )

вполне подвижных минералов. (в рассматриваемых породах это в большинстве случаев кальцит и флюорит), которые обуславливают незакономерные колебания химического состава пород в отношении ряда вполне подвижных компонентов. В силу этого породы, содержащие, например, апатитовые минералы, могут иметь нормальный петрохимический состав.

Далее, в метасоматических породах по сравнению с магматическими существует значительно более строгое соответствие между составом аксессуарных минералов и щелочностью фаций. В общем случае каждый редкий компонент образует в определенной фации вполне определенный аксессуарный минерал, изменяющийся при переходе к другой фации. При этом состав аксессуарных минералов каждого редкого компонента изменяется не только в отношении вполне подвижных компонентов, но и по содержанию инертных. Последнее может объясняться большой "жесткостью" метасоматических систем в отношении инертных компонентов, валовое содержание которых при фациальных переходах остается неизменным, что и приводит к их перераспределению не только между главными, но и второстепенными минералами. В магматических системах наличие расплава, играющего роль "избыточной фазы", содержащей все компоненты обеспечивает постоянство состава второстепенных минералов при фациальных переходах, и в большинстве случаев все инертные породообразующие компоненты ведут себя по отношению к второстепенным редким как избыточные.

Наблюдаемое распределение редкометалльных аксессуариев по фациям щелочности нанесено на парагенетической диаграмме формации (фиг.3). Если проанализировать ряды минералов отдельных редких компонентов в направлении фациальной зональности, идущей, как указывалось, в сторону понижения щелочности, то оказывается, что в этом же направлении понижается и основность редкометалльных минералов. Это выражается в уменьшении содержания в них сильных оснований и замещений их более слабыми.

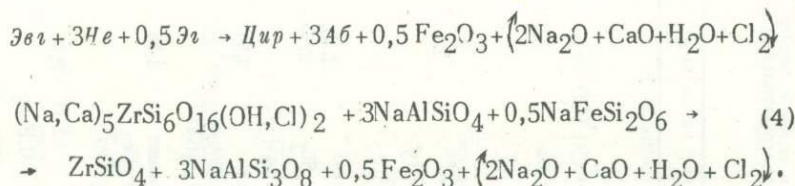
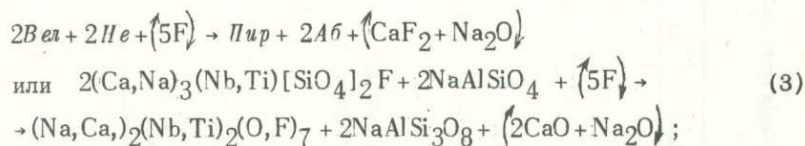
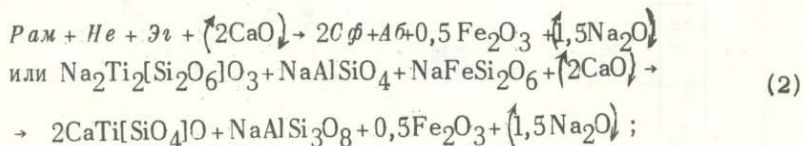
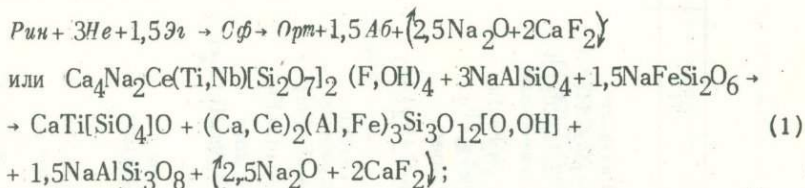
Более объективно основность минералов можно оценить с помощью их среднегеометрической электроотрицательности по методу, предложенному Сандерсоном (Sanderson, 1954). Этот метод, основанный на предположении, что все ионы в химическом соединении приобретают некоторую среднюю электроотрицательность, был использован для оценки основности силикатов Г. Б. Бокием и С. С. Бацановым (1965). Табл. 3 показывает, что во всех рядах редкометалльных аксессуарных минералов возрастает электроотрицательность (т. е. понижается основность) в направлении от нефелинсодержащих фаций к метакварцитам. Уместно здесь также отметить следующее интересное обстоятельство. Электроотрицательности парагенных аксессуариев отдельных редких компонентов и ведущих породообразующих минералов оказываются весьма близкими. Является ли это общей закономерностью или случайным совпадением, пока что решить нельзя. Однако падение основности аксессуарных и породообразующих минералов в направлении понижения щелочности фаций безусловно.

Характер изменения редкометалльных аксессуариев ярко выявляется при рассмотрении соответствующих реакций. Все реакции замещения

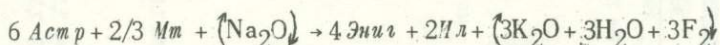


низкоэлектроотрицательных минералов высокоэлектроотрицательными сопровождаются выделением оснований. При этом важно еще раз подчеркнуть отмечавшуюся выше закономерность: в реакциях фациальных переходов акцессорные минералы принципиально изменяются в отношении состава и содержания инертных компонентов, причем эти изменения закономерно совмещены с реакциями между породообразующими минералами. Внутри фаций изменение акцессориев происходит в пределах изоморфных рядов или близких минеральных видов с незначительным изменением состава. Ниже приводятся некоторые типичные реакции фациальных переходов (моновариантные реакции) с участием редкометалльных минералов.

Замещение метанефелинитов нефелин-альбитовыми и полевошпатовыми породами (В-2 В-1; В-3 Б-3; В-3 Б-4, см. фиг. 3) сопровождается следующими переходами:



Характерной реакцией при замещении микроклинов альбититами В-4, Б-3 является реакция перехода астрофиллита в энigmatит:



Электроотрицательность редкометалльных минералов щелочных метасоматитов

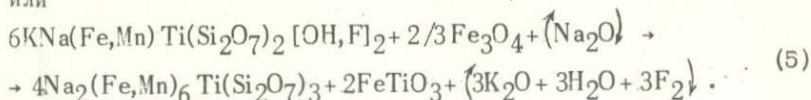
Фация	ЭО*	TR = Y	ЭО	Th = U	ЭО	Zr = Hf	ЭО	Ti	ЭО	Nb = Ta	ЭО
В-2 (В-1)	Не 2,32					Эвдиалит (Na, Ca) <sub>5</sub> Zr ·[Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ] ·(OH)Cl <sub>2</sub>	2,39	Ринколит Ca <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> Ce(Ti, Nb) [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> (OH, F) <sub>4</sub> Лампрофиллит Na <sub>4</sub> Sr <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Tu <sub>4</sub> [Si <sub>6</sub> K <sub>25</sub> ]F <sub>2</sub>	2,3 2,36		
В-3		(Апатит)** Ca <sub>5</sub> [PO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> ·(F, OH)	2,44		Ловенит	2,42		Рамзаит Na <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]O <sub>3</sub>	2,43	Валерит (Ca, Na) <sub>3</sub> (Zr, Nb, Ti) ·[SiO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> F	2,43
В-4а***	-	(Перит) (Ca, Ce) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> ·(O, OH, F) <sub>9</sub>	2,48, 2,50					Астрофиллит (K, Na) <sub>2</sub> (Fe, Mn) <sub>4</sub> Ti [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> (OH, F) <sub>2</sub>	2,47	Пироклор (Na, Ca) <sub>2</sub> (Nb, Ti) <sub>2</sub> (F, O) <sub>7</sub>	2,47
В-3		Бритоцит (Na, Ca, Ce) <sub>5</sub> [(Si, P)O <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (OH, F)	2,50					Энигматит Na <sub>2</sub> (Fe, Mn) <sub>6</sub> Ti·[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>3</sub>	2,51		
В-1а	Ми 2,54	Се-гадолинит (Ce, Y) <sub>2</sub> FeBe <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub> ]	2,56					Сфен CaTi[SiO <sub>7</sub> ]O	2,53	(Лопарит) (Ce, Na, Ca) <sub>2</sub> ·(Ti, Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,56
	Аб 2,56 Эр 2,53	Ортит (Ca, Ce) <sub>2</sub> (Al, Fe) <sub>3</sub> ·[Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> ](OH)	2,58								
В-2	Арф. 2,52 Би 2,55							Чевкинит (Ca, Ce)Ti[SiO <sub>4</sub> ]O	2,55	Гатчетолит (Ce, U, Ca)(Ti, Nb) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,56
В-4б		Кейльхаулит (Ca, Ce, Y)(Al, Ti) ·[SiO <sub>4</sub> ]O	2,59	Торманит ThO <sub>2</sub>	2,58			Ильменит FeTiO <sub>3</sub>	2,59	Ферсмит CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,59
				Ураног- анит (U, Th)O <sub>2</sub>	2,60					Эшинит (Ca, Ce, Th) ·(Ti, Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,63
В-16		Иттриалитгале- нит (Th, Y) <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	2,62			Циртолит (Zr, TR) [SiO <sub>4</sub> ]nH <sub>2</sub> O	2,70	(Давидит) FeTi <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	2,65	Фюргюсонит Y <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Эвксенит (Ca, Y, U)(Nb, Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,63 2,66
А-3	-	Монашит CePO <sub>4</sub>	2,69	Коффинит U(Si, H <sub>4</sub> )O <sub>4</sub>	2,72	Малакон (Zr, U) [SiO <sub>4</sub> ]·nH <sub>2</sub> O	2,73	Браннерит (U, Fe) <sub>3</sub> (Ti, Si) <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	2,70	Блометран- дитбет афит (Ca, TR, U) <sub>0,7</sub> (Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,76
А-2	Кв 2,77	Ксенотим YPO <sub>4</sub>	2,72	Торит ThSiO <sub>4</sub>	2,72	Циркон ZrSiO <sub>4</sub>	2,75	Рутил TiO <sub>2</sub>	2,70	Колумбит (Fe, Mn)(Ta, Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,76
А-1		Паризит Ca(La, Ce) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> F	2,75					(Ильмено-рутил) (Ti, Nb, Fe)O <sub>2</sub>	2,73		

\* ЭО — электроотрицательность

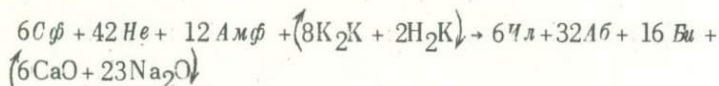
\*\* В скобках — минералы, не являющиеся в полном смысле концентраторами данного редкого элемента, а также минералы, малохарактерные для данной формации.

\*\*\* Символами "а" и "б" обозначены подфации, сильно различающиеся в петрохимическом и геохимическом отношениях. На диаграмме рис. 3 подфации "а" занимают высокое положение, а подфации "б" — более низкое.

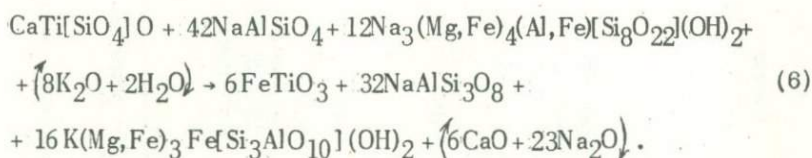
или



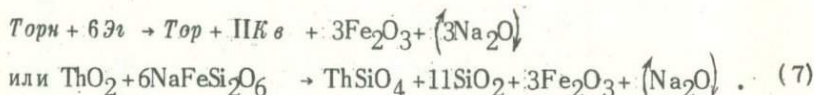
Очень интересен переход фаций со сфеном, например альбитовых нефелинитов (Б-1) в альбититы (Б-3) с ильменитом, который сопровождается появлением целого ряда своеобразных аксессуариев, например тантало- и титано ниобатов редких земель:



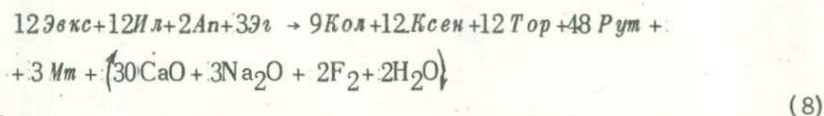
или



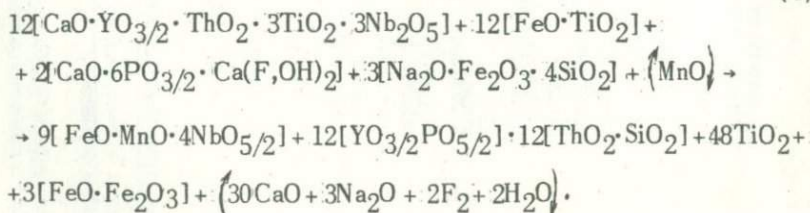
При переходе полевошпатовых фаций в кварцсодержащие происходит замещение ториянита торитом:



Аналогичной реакцией описывается образование аксессуарной ассоциации кварцевых щелочных метасоматитов типа колумбитоносных апогранитов (А-3): Кол+Ксен+Тор+Рут при замещении ими полевошпатовых фаций с титано ниобатами Ca, TR-Y, Th=U, ильменитом и апатитом:



или



Эта реакция до некоторой степени идеализирована, но принципиально она соответствует наблюдаемым природным фактам.

Приведенные реакции, действительно показывают, что фациальные переходы сопровождаются существенным изменением состава редкометалльных аксессуариев, которые обмениваются инертными компонентами между собой и с породообразующими минералами и вполне подвижными компонентами с метасоматическим раствором. При всех реакциях в составе редкометалльных аксессуариев, действительно, уменьшается содержание основных компонентов и увеличивается роль кислотных.

Рассмотренные реакции с участием аксессуарных минералов "совмещены" с соответствующими моновариантами реакциями, т. е. качественно описываются теми же породообразующими компонентами. Однако сравнение однотипных реакций с участием различных аксессуариев, например (1), (2), (3) и (4); (7) и (8), а также сравнение их с соответствующими моновариантными реакциями между породообразующими минералами (Павленко и др. 1961) показывает, что коэффициенты в уравнениях реакций оказываются различными. Это вполне понятно и обусловлено участием дополнительных редких компонентов и их минералов. Но такие "совмещенные" реакции, очевидно, могут быть полностью справедливы лишь для рудных образований, где редкометалльные минералы находятся в количествах, соизмеримых с породообразующими. В обычных породах с ничтожными содержаниями редких "обособленных" компонентов последние не могут повлиять на реакции фациальных переходов, изменяя количественные соотношения породообразующих компонентов при их перегруппировках. Эти положения расширяют наши представления об обособленных компонентах в метасоматических системах. Их можно рассматривать как "невиртуальные инертные компоненты", т. е. как компоненты, которые участвуют в реакции фациальных переходов с изменением аксессуарных минералов, но не влияют на парагенезисы породообразующих минералов и не меняют количественных отношений между породообразующими компонентами в моновариантных реакциях. В этом их существенное отличие от избыточных компонентов-минералов. Последние не изменяются в реакциях фациальных переходов, но их исчезновение или появление влияет на число и состав породообразующих минералов в парагенезисах.

Соотношения реакций фациальных переходов с "совмещенными" реакциями, в которых участвуют "невиртуальные инертные компоненты", требует дальнейшего изучения и уточнения.

В заключение следует отметить, что величина щелочности отражается не только на общем составе аксессуариев метасоматических пород, но и на соотношениях элементов, входящих в них пар и групп. Так дисперсия  $Zr/Hf$  в цирконах эндо- и экзоконтактных метасоматитов резко возрастает с повышением щелочности фаций (Шевалеевский и др. 1960). Аналогичная зависимость отношений в группе редких земель от щелочности была установлена в фергюсонитах (Павленко, 1963). Это яркое подтверждение неравномерного роста активностей элементов с различающимися основными свойствами при изменении щелочности.

## Краткие выводы

1. Редкие "обособленные" компоненты и соответствующие им акцессорные минералы могут изучаться методами физико-химического анализа парагенезисов минералов. В магматических системах они имеют свойства "обособленных избыточных компонентов", минералы которых не изменяются в реакциях фациальных переходов, но исчезновение которых (переход в рассеянное состояние) не ведет к появлению новых фаз. В метасоматических системах они имеют свойства "невиртуальных инертных компонентов", минералы которых изменяются в реакциях фациальных переходов, но отсутствие которых не изменяет этих реакций.

2. Щелочность - важнейший фактор, регулирующий качественный и количественный составы редкометалльных акцессориев. В магматических системах щелочность действует на появление определенных акцессориев и их ассоциаций опосредствованно, определяя состав эвтектических расплавов и кристаллизующихся из них минералов. В метасоматических системах щелочность непосредственно определяет состав и основность редкометалльных акцессориев. Реакции изменения акцессориев качественно совмещены с реакциями фациальных переходов, т. е. в них участвуют те же породообразующие компоненты и минералы, что и в соответствующих моновариантных реакциях без редкометалльных акцессорных минералов.

3. Принцип кислотно-основного взаимодействия полностью применим к редким элементам как в формах их концентрации, так и в формах рассеяния.

### Список принятых сокращенных названий минералов

Мт - магнетит	Арф - арфведсонит	Бад - бадделейт
Кв - кварц	Риб - рибекит	Цир - циркон
Ми - микроклин	Би - биотит	Рин - ринколит
Ор - ортоклаз	К - карбонат	Рам - рамзаит
Пл - плагиоклаз	Фл - флюорит	Аст - астрофиллит
Аб - альбит	Ап - апатит	Эниг - энигматит
Не - нефелин	Орт - ортит	Сф - сфен
Пи - пироксен	Мон - монацит	Ил - ильменит
Авг - авгит	Ксен - ксенотим	Рут - рутил
Эг - эгирин	Торн - торрианит	Вел - велерит
Рог - роговая обманка	Тор - торит	Пир - пироксид
Амф - амфибол	Эвд - эвдиалит	Эвкс - эвксенит
		Кол - колумбит

- Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962.
- Бокий Г. Б., Бацанов С. С. Оксисиликаты, их химическая природа и положение среди других силикатов - Записки Всес. мин. об-ва, 1965, 85, № 2.
- Волков В. П., Поляков А. И., Караханова М. И., Воронина Л. П. Петрохимические особенности и ассоциации акцессорных минералов нефелиновых сиенитов дифференцированного комплекса Ловозерского щелочного массива. - Геохимия, 1961, № 8.
- Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию изверженных горных пород. Изд-во АН СССР, 1946.
- Коваленко В. И., Окладникова Л. В., Павленко А. С. и др. Петрология среднепалеозойского комплекса гранитоидов и щелочных пород Восточной Тувы. - В сб. "Геохимия и петрология магматических и метасоматических образований". Изд-во "Наука", 1965.
- Коптев-Дворников В. С., Кузнецов Е. А. Борзовское месторождение корунда. - Труды Ин-та прикладной минералогии, 1931, 47.
- Коржинский Д. С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях. - В сб. "К 60-летию акад. Д. С. Белянкина", Изд-во АН СССР, 1946.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Павленко А. С. Особенности метасоматоза в одном из районов Северного Криворожья. Изв. АН СССР, серия геол, 1959, № 1.
- Павленко А. С. 1. Поведение породообразующих и некоторых редких элементов в процессах формирования щелочных пород. В сб. "Химия земной коры", т. 1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Павленко А. С. 2. Щелочные метасоматиты контактового типа. В сб. "Геохимия щелочного метасоматоза". Изд-во АН СССР, 1963.
- Павленко А. С., Вайнштейн Э. С., Шевалеевский И. Д. В соотношении гафния и циркония в цирконах изверженных и метасоматических пород. - Геохимия, 1957, № 2.
- Павленко А. С., Вайнштейн Э. С., Кахана М. М. О соотношении Nb и Ta в некоторых минералах изверженных и метасоматических пород. - Геохимия, 1958, № 6.
- Павленко А. С., Вайнштейн Э. С., Туранская Н. В. О некоторых закономерностях поведения редких земель и иттрия в магматических и постмагматических процессах. - Геохимия, 1959, № 4.
- Павленко А. С., Сяо-Чжун-Ян, Морозов Л. Н. Сравнительная геохимическая характеристика гранитоидов с акцессорными танталониобатами. - Геохимия, 1960, № 2.

- Павленко А. С., Коваленко В. И. Зависимость парагенезисов щелочных метасоматитов в алюмосиликатных обедненных кальцием породах от потенциалов щелочей. - *Геохимия*, 1961, № 11.
- Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов. - Изд-во Львовск. Ун-та, 1949.
- Тугаринов А. И., Павленко А. С., Александров И. В. Геохимические черты щелочнометасоматических явлений. Междунар. геол. конгресс. XXI сессия. Докл. сов. геол. Проблема 1. Геохимические циклы. Госгеолтехиздат, 1960.
- Шевалеевский И. Д., Павленко А. С., Вайнштейн Э. С. Зависимость поведения циркония и гафния от петрохимических особенностей магматических и метасоматических пород. - *Геохимия*, 1960, № 3.
- Sanderson R. Electronegativities in inorganic chemistry, 2.- *J. Chem. Educat.*, 1953, 31.

## О ГРАНИТИЗАЦИИ ГАББРО И МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЭНДОКОНТАКТОВЫХ СИЕНИТОВЫХ ПОРОД ИЗ АЛЯСКИ-ТОВОЙ МАГМЫ

В. И. Коваленко, С. Б. Брандт, В. А. Писарская,  
Э. И. Пополитов, Л. П. Фролова

Взаимодействие магм с вмещающими породами изучается уже много лет. Имеется большое количество различных гипотез, основанных на влиянии вмещающих пород на магматический петрогенезис (Daly, 1910, Nockolds, 1934; Shand, 1945; Левинсон-Лессинг, 1949; Коптев-Дворников, 1959).

В последнее время Д. С. Коржинский на основе принципа кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах показал влияние вмещающих пород на активность щелочей в магмах, на пути их кристаллизации и на состав образующихся магматических пород (Коржинский, 1956, 1957, 1959, 1960).

Вслед за этим появилось много работ, которые с таких позиций рассматривали процессы образования различных контактово-реакционных пород, а также предлагали механизм контактово-реакционного взаимодействия интрузивных и вмещающих пород (Жариков, 1960; Маракушев, 1958; Перчук, 1963; Коваленко, 1964; Коваленко и др., 1965). Предлагалось использовать представления Д. С. Коржинского для объяснения возможных взаимных переходов магматических пород разного состава в некоторых регионах (Павленко, 1963; Омеляненко 1959; Перчук, 1964).

Для объяснения происхождения щелочных пород Северо-Восточной Тувы из гранитной магмы путем ее взаимодействия с карбонатными и основными породами встретились трудности (Коваленко и др. 1965), поскольку такая гипотеза вступала в противоречие с некоторыми геологическими, геохимическими и теоретическими данными. Поэтому была предложена гипотеза независимого палингенного возникновения гранитной и щелочной магм. Предполагалось, что сиенитовые расплавы возникали при расплавлении в процессе прогрессивного метаморфизма гранитизированных габброидных пород. Физическая вероятность такого процесса доказывалась появлением кварцевых сиенитов в эндоконтактах при взаимодействии гранитов и вмещающих габбро (Коваленко, 1964; Чумаков 1956). Похожий механизм возникновения трахитов при взаимодействии риолитовой магмы с базальтами предложен для вулкана Мессум (Cott, 1953).

В связи с этим встала проблема детального петрологического и

геохимического исследования взаимодействия гранитов и габбро. Решение этой проблемы даст возможность создать комплексную модель процесса такого взаимодействия, процесса возникновения кварцевых сиенитов именно из аляскитовой магмы при взаимодействии ее с габбро. Такая модель должна иметь конкретные геохимические черты, с которыми должны сравниваться особенности пород, генезис которых, например, может интересовать тех или иных исследователей.

Настоящая статья посвящена петрологическому анализу процесса взаимодействия аляскинтов и габбро. В дальнейшем предполагается представить данные по геохимии редких элементов в таком процессе (Li, Rb, Be, Sn, Nb, Ta, Zr, Hf, TR, Y).

#### Краткая геологическая характеристика аляскинтов и габбро в Северо-Восточной Туве

Аляскиты широко распространены среди пород Сютхольского, или Среднепалеозойского, комплекса Тувы. Они прорывают габбро, диориты и плагиограниты Таннуольского комплекса. Контакты между аляскитами и габбро бывают резкими без видимых изменений в контактовых породах, но чаще отмечается интенсивная гранитизация габброидов (зоны мощностью до сотен метров) без изменений в эндоконтактовых породах. В некоторых случаях удавалось наблюдать образование эндоконтактовых кварцевых сиенитов и граносиенитов при гранитизации габброидов. Мощность зон таких сиенитов редко превышала метры. Эти явления, особенно широко развитые в районе правобережья р. Ак-Суг, впервые наблюдались здесь Л. В. Дмитриевым.

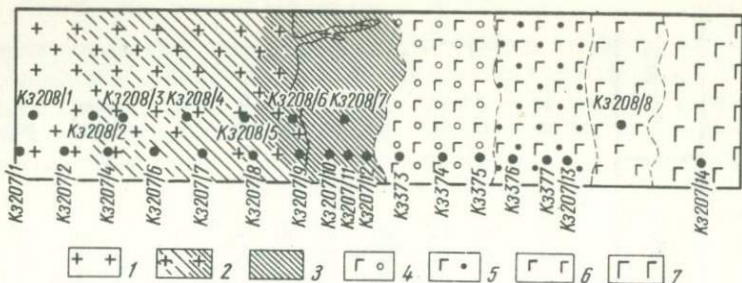
На фиг. 1 показана зарисовка контактово-реакционных зон, образующихся при взаимодействии аляскинтов и габбро-диоритов, сделанная в верховьях правого притока р. Ак-Суг - ключа Ак-Суг-Кызыл-Чарык. Как следует из этого рисунка, по направлению к контакту происходит постепенный переход аляскинтов с биотитом в амфибол-биотитовые граносиениты. В некоторых случаях отмечалась четкая граница между аляскитами и граносиенитами, и обычно четкий контакт наблюдается между экзоконтактовыми метасиенитами и эндоконтактовыми граносиенитами.

Очень резкие границы оказываются между различными зонами экзоконтактовых пород: метасиенитами, фельдшпатизированными габбро, роговиками и амфиболовыми габбро. Нередко эндоконтактовые граносиениты и в особенности аляскиты инъецируют экзоконтактовые породы, в том числе метасиениты.

#### Петрография контактовых пород

##### Эндоконтактовые породы

Краткое описание аляскинтов Сютхольского комплекса и вмещающих габброидов Таннуольского комплекса из описываемого региона было дано



Фиг. 1. Схематические взаимоотношения аляскинтов и вмещающих их габброидов на правом берегу р. Ак-Суг.

1 - аляскинты; 2 - эндоконтактные граносиениты; 3 - экзоконтактные метасиениты; 4 - фельдшпатизированные габбро (а - крупнозернистые, б - мелко- и среднезернистые); 5 - роговики; 6 - амфиболовые габбро. Черные кружки с цифрами - места взятия и номера образцов

ранее (Коваленко и др., 1965). К особенностям описываемых аляскинтов следует отнести повышенное содержание в них плагиоклаза (табл. 1), что является, видимо, следствием влияния вмещающих габброидов, хотя по внешнему облику эти аляскинты очень похожи на типичные аляскинты с малым содержанием плагиоклаза. Из табл. 1 видно, что аляскинты, кроме того, очень богаты кварцем и бедны темноцветными минералами. Калиевый полевой шпат (КПШ) в них представлен решетчатым микроклином, который содержит около 22-27% альбитового минала. Плагиоклаз № 15-30 (состав определен на Федоровском столике и проконтролирован измерением показателя преломления стекла данного плагиоклаза) sdвойникован обычно по альбит-эстерельскому, реже по альбит-карлсбадскому закону. Состав биотита не определялся.

Структура аляскита характеризуется наличием двух структурных групп минералов. К первой отнесены крупные (до 5 мм в поперечнике) округлые зерна кварца, которые цементируются агрегатом более мелких (не крупнее 1,5 мм) зерен других минералов, отнесенных ко второй структурной группе (плагиоклаз, микроклин, мелкие зерна кварца, биотит). Во второй структурной группе наибольшей степенью идиоморфизма характеризуются кристаллы плагиоклаза, которые цементируются мелкими зернами кварца и микроклином. В некоторых случаях отмечалось неравномерное распределение зерен плагиоклаза в гранитах, нередко - обогащение отдельных участков породы плагиоклазом. Обычно микроклин корродирует и замещает плагиоклаз. Биотит выполняет пространство между другими минералами и является, видимо, наиболее поздним минералом. На основании этих данных предполагается следующий порядок кристаллизации минералов:



Количественный минеральный состав и состав плагиоклаза контактовых пород (в объемн. %)

Проба	Характеристика породы	Плагиоклаз	Кварц	КПШ	Биотит	Амфибол	Магнетит
Кз 208/1	Аляскит	26,7 (34) хх)	39,7	33,0	0,3	-	0,3
Кз 208/2	Лейкократовый гранит (0,6 м от контакта)	39,9 (28)	21,8	37,8	0,5	-	0,3
Кз 208/3	То же (0,4 м от контакта)	39,9 (26)	22,5	36,7	0,3	0,3	0,3
Кз 208/4	Граносиенит (0,3 м от кон- такта)	50,0 (24)	11,0	35,9	2,1	0,2	0,8
Кз 208/5	Граносиенит (0,2 м от кон- такта)	53,6 (22)	11,2	83,2	1,5	0,3	0,2
Кз 208/6	Эндоконтактовый граносиенит	56,5 (21)	9,1	31,8	2,0	0,3	0,3
Кз 208/7	Экзоконтактовый метасиенит	60,7 (21)	5,8	23,5	6,9	0,8	2,3
Кз 208/8	Экзоконтактовый апогаббровый амфибол-биотитовый роговик	52,7 (21)	-	-	11,8	32,1	3,4
Кз 207/11	Экзоконтактовый метасиенит (0,2 м от контакта)	46,4 (25)	5,9	36,8	7,3	2,3	1,3
Кз 207/12	То же (0,5 м от контакта)	43,3 (22)	3,3	39,2	1,8	11,2	1,2
Кз 207/13	Фельдшпатизированное габбро (4 м от контакта)	61,4 (25-45)	6,0	3,2	13,3	13,7	2,4
Кз 207/14	Амфиболовое габбро (6 м от контакта) х	60,0 (33-50)	5,0	-	6,0	26,0	3,0

х) В породе присутствует порядка 5-7% бесцветного моноклинного пироксена. хх) В скобках - номер.

Эндоконтактовые граносиениты характеризуются резко пониженным по сравнению с аляскитами содержанием кварца и повышенным — плагиоклаза (табл. 1). Кроме того, в граносиенитах появляется роговая обманка и увеличивается содержание биотита (до 5–6%). Плагиоклаз в граносиенитах имеет более кислый состав по сравнению с плагиоклазом аляскитов. Часто наблюдались две генерации плагиоклаза. Ранний — это кислый плагиоклаз № 20–23, и он нередко обрастает тонкими каймами позднего более основного плагиоклаза № 25–30. В этом, позднем плагиоклазе иногда отмечались мирмекиты.

Следует подчеркнуть, что между зернами плагиоклазов двух генераций обычно наблюдалась четкая граница, а не постепенный переход, как бывает в зональных кристаллах плагиоклаза.

Микроклин—пертит представлен решетчатой разностью, роговая обманка — феррогастингситом, а биотит — среднежелезистой разностью (стандартная железистость = 0,71). Кроме того, в граносиенитах отмечается повышенное содержание апатита, присутствуют отдельные зерна циркона и ортита.

Очень своеобразной оказалась структура описываемых граносиенитов.

Наибольшей степенью идиоморфизма среди минералов граносиенитов обладают кристаллы плагиоклаза первой генерации. Нередко они расположены в центре зерен замещающего его микроклина, и тогда граница его зерен приобретает изъеденную форму. Особенностью структуры этих пород является также кучное расположение зерен плагиоклаза 1, которые иногда слагают целые участки породы до 1–2 см<sup>2</sup> по площади, напоминая мелкие ксенолиты переработанных пород. Отмечалось, что в таких участках микроклин развивается в межзерновом пространстве, разъединяя и замещая кристаллы плагиоклаза 1. В нескольких случаях наблюдались каймы плагиоклаза П не только вокруг зерен плагиоклаза 1, но и вокруг зерен замещающего его микроклина в участках концентрирования плагиоклаза 1. В то же время зерна плагиоклаза П четко идиоморфны по отношению к микроклину в участках породы с равномерным распределением плагиоклаза. Это указывает на присутствие в породе двух генераций микроклина.

Зерна кварца тяготеют к участкам равномерной структуры и являются наиболее ксеноморфными. Роговая обманка и биотит отмечались во всех участках граносиенита. При этом зерна роговой обманки обладают большей степенью идиоморфизма, чем зерна микроклина, и меньшей, чем зерна плагиоклаза. Биотит не образует идиоморфных зерен, хотя в некоторых случаях наблюдались включения крупных пластин биотита внутри зерен микроклина. По отношению к плагиоклазу (как 1, так и П) зерна биотита обычно ксеноморфны.

Сложный характер структуры эндоконтактовых граносиенитов не позволяет дать четкий порядок кристаллизации слагающих их минералов. Тем не менее интерпретация этой структуры позволяет нам считать, во-первых, что при образовании граносиенитов часть плагиоклаза и микроклина (а возможно, и часть зерен роговой обманки и биотита) образовалась раньше, чем другие минералы (кварц, микроклин П, плагиоклаз П, оставшиеся роговая обманка, биотит), и во-вторых, что

между формированием минералов первой и второй структурных групп существовал значительный временной интервал, фиксирующийся по разновременности образования двух генераций плагиоклаза.

### Экзоконтактовые породы

Наименее измененные процессом гранитизации габброидные породы, которые нам удалось наблюдать при изучении описываемых контактовых явлений, представлены амфиболовыми габбро. Это порода, состоящая из основного плагиоклаза (№ 33–50), роговой обманки (гастингсита), пироксена и сравнительно небольших количеств биотита и кварца (табл. 1 Кз 207/141). Плагиоклаз породы зональный. Крупные кристаллы его меняют состав от лабрадора № 50 в центре и № 33 на периферии. Обычно такие зерна плагиоклаза серицитизированы. Кроме того, в породе присутствуют отдельные более мелкие зерна чистого плагиоклаза состава № 32–37. По-видимому, эта порода уже затронута воздействием гранитизации. Об этом свидетельствует развитие в определенных участках породы типично бластической структуры.

В участках породы, в которых бластез не проявлен, отмечается структура типа габбровой с идиоморфизмом серицитизированного зонального плагиоклаза по отношению к агрегатам зерен амфибола и реликтового моноклинного пироксена. Именно в участках бластических структур отмечаются новообразование более кислого плагиоклаза (№ 32–37) и интенсивная перекристаллизация породы с образованием структуры типа гранобластовой, в которой реликтовая габбровая структура исходных пород только намечается соотношениями агрегатов зерен новообразованного плагиоклаза и роговой обманки. Такая порода уже напоминает роговик.

Ближе к контакту в более мелкозернистых габброидах развиваются породы типа амфиболовых роговиков (табл. 1, Кз 208/8). Эта порода состоит из кислого плагиоклаза (№ 20–25), роговой обманки, биотита, иногда кварца и магнетита. Структура типично роговиковая. В таких роговиках по направлению к контакту появляется микроклин, количество его постепенно возрастает (табл. 1). Первые выделения микроклина появляются в зернах плагиоклаза в виде мелких, капельной формы "антипертитов" замещения. Затем такие "антипертиты" превращаются в более крупные зерна решетчатого микроклина, который иногда корродирует плагиоклаз. Одновременно с появлением в породе микроклина в ней увеличивается количество биотита, химический состав и структурные формулы которого приводятся в табл. 2. Структура породы остается гранобластовой. Такие породы мы относили к фельдшпатизированным габбро. У контакта с граносиенитами они сменяются метасиенитами, апогаббровыми породами, наиболее интенсивно гранитизированными. Последние сложены главным образом решетчатым микроклином и кислым плагиоклазом (№ 21–25) и в меньшей степени кварцем, зеленой роговой обманкой, биотитом и магнетитом (табл. 1). Из аксессуарных отмечены апатит, циркон, сфен и ортит.

Структура породы гранобластовая, иногда идиобластовая. Нередко микроклин корродирует и замещает плагиоклаз. Кварц образует зерна, резко ксеноморфные по отношению к зернам всех других минералов.

Таблица 2

Химический состав биотитов из зоны гранитизированных габброидов

Компоненты	Кз-374		Кз-375		Кз-376		Кз-378	
	вес. %	фор- мула x	вес. %	фор- мула *	вес. %	фор- мула *	вес. %	фор- мула *
Si O <sub>2</sub>	35,72	2,87	36,06	2,91	36,34	2,92	35,08	2,82
TiO <sub>2</sub>	4,01	0,24	3,77	0,23	3,94	0,23	4,38	0,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,59	1,13	13,42	1,26	13,59	1,34	13,25	1,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51	0,15	3,80	0,23	3,85	0,16	2,93	0,17
FeO	19,97	1,13	18,81	1,26	18,81	1,29	20,35	1,14
MnO	0,21	0,01	0,20	0,01	0,22	0,01	0,22	0,01
MgO	9,31	1,11	9,20	1,10	8,96	1,05	9,42	1,12
CaO	0,78	0,07	0,54	0,05	0,57	0,07	0,38	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,40	0,06	0,40	0,06	0,57	0,08	0,88	0,14
K <sub>2</sub> O	8,42	0,86	8,79	0,90	8,42	0,84	7,22	0,73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	-	0,38	-	0,45	-	0,37	-
F	0,25	0,02	0,27	0,02	0,18	0,06	0,24	0,02
H <sub>2</sub> O	-	2,16	2,49	1,17	-	1,32	-	1,88
	4,70	-	4,52	-	3,87	-	5,24	-
Сумма	99,92		99,78		99,52		99,62	

x) Формулы рассчитаны катионным методом. Количество воды в формулах рассчитывались по балансу валентности катионов и кислорода.

В зернах зеленой роговой обманки отмечались редкие реликты бесцветного моноклинного пироксена. На этом основании предполагается, что минеральный парагенезис метасиенитов следующий: Кв+КПШ+Пл+Амф+Би+Мт. Этот же минеральный парагенезис характерен и для всех опи-

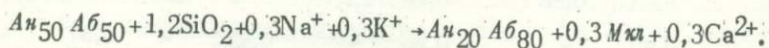
саных выше гранитизированных габброидов, за исключением роговиков и амфиболового габбро, для которых в парагенезисе сосуществуют  $Пл_{20} + Амф + Би + Мт \pm Кв$  и  $Пл_{45-50} + Амф + Би \pm Кв + Мт$ .

### Зональность контактовых пород

#### Минеральные парагенезисы

При переходе от аляскитов к эндоконтактовым граносиенитам в последних появляется роговая обманка в парагенезисе с микроклином. Парагенезис роговой обманки с калиевым полевым шпатом соответствует более высокой щелочности (в особенности более высокому значению химического потенциала натрия), чем парагенезис калиевого полевого шпата с биотитом и плагиоклазом. Соответствующая реакция, иллюстрирующая смену указанных минеральных парагенезисов, рассчитана Д. С. Коржинским и представлена им на диаграмме зависимости минеральных парагенезисов гранитоидов от соотношений химических потенциалов натрия и калия (Коржинский 1957). Минеральный парагенезис эндоконтактовых граносиенитов соответствует моновариантному парагенезису между полями I и П. Следовательно, образование эндоконтактовых граносиенитов происходило в условиях повышенного значения химического потенциала натрия по сравнению с аляскитами.

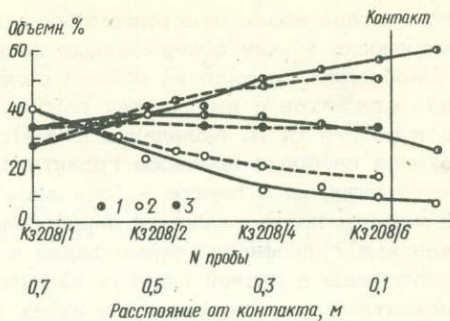
При гранитизации в экзоконтактовых габброидах по направлению к контакту происходит следующая смена минеральных парагенезисов:  $Пл_{45-50} + Амф + Би + Мт \pm Кв \rightarrow Пл_{20-25} + Амф + Би + Мт \pm Кв \leftrightarrow Пл_{20} + КПШ + Амф + Би + Кв + Мт$ . Сущность химического превращения габбро в метасиенит может быть представлена в виде следующей схематической реакции:



Следовательно, более кислый состав плагиоклаза в роговиках указывает, что их образование шло под воздействием гранитизирующих растворов, обладающих более высоким химическим потенциалом натрия по сравнению с поровыми растворами вмещающих габбро. Развитие микроклина в парагенезисе с кислым плагиоклазом в зоне формирования экзоконтактовых метасиенитов и фельдшпатизированного габбро свидетельствует о повышении и химического потенциала калия по сравнению с его значением в поровых растворах габбро. Парагенезис экзоконтактовых метасиенитов полностью соответствует таковому эндоконтактовых граносиенитов, что согласуется с эмпирическим правилом соответствия фаций щелочности (Коваленко и др., 1965). Следует подчеркнуть, что, как и минеральный парагенезис эндоконтактового граносиенита, экзоконтактовые метасиениты сформировались в условиях более высокого значения химического потенциала натрия по сравнению с аляскитами.

Фиг. 2. Изменение содержаний главных породообразующих минералов при взаимодействии аляскитов и габбро (пунктиром и более крупными значками показано теоретическое изменение содержаний этих минералов на основе предполагаемой гипотезы образования эндоконтактовых пород)

1 - плагиоклаз; 2 - кварц;  
3 - калиевой полевой шпат



### Количественный минеральный состав

В табл. 1 представлены данные по количественному минеральному составу проб эндо- и экзоконтактовых пород, взятых по детальному разрезу вкрест простирания контакта аляскита и габбро-диорита (Кз208), а также состав некоторых пород из других участков контакта. На фиг. 2 показано изменение содержаний главных породообразующих минералов (кварца, плагиоклаза и микроклина) по разрезу от аляскита к амфибол-биотитовому роговику (Кз208/1) - Кз208/7). На основании этих данных можно констатировать, что в экзоконтактовых фельдшпатизированных габбро, образующихся на фронте гранитизации, по направлению к контакту происходит обеднение темноцветными минералами, в первую очередь роговой обманкой, и повышение содержания микроклина. При этом в экзоконтактовых метасосиенитах наблюдаются широкие колебания содержания микроклина, плагиоклаза, роговой обманки и биотита, что обусловлено, по-видимому, разной степенью гранитизации вмещающих габбро-диоритов. В пределе при очень интенсивном процессе гранитизации габброидов под воздействием, например, аляскитов, содержащих только калиевый полевой шпат, типичных для сютольских гранитов, по-видимому, могут образовываться и весьма лейкокраговые существенно калишпатовые метасосиениты.

При менее интенсивном процессе гранитизации появляются породы типа плагиоклазовых метасосиенитов, описанных в настоящей статье и в более ранней работе одного из авторов (Коваленко, 1964), характеризующиеся переменным содержанием плагиоклаза и калиевого полевого шпата.

В эндоконтактовых породах от аляскитов к габбро-диоритам происходит обогащение породы плагиоклазом, обеднение кварцем при практически постоянном содержании микроклина. Кроме того, в этом же направлении происходит некоторое обогащение пород роговой обманкой и биотитом, т. е. наиболее ощутимой особенностью изменения минераль-

ного состава эндоконтактовых пород является обратная корреляционная зависимость между содержаниями плагиоклаза и кварца.

Необходимо упомянуть еще об одной черте контактового взаимодействия аляскитов и вмещающих габбро, на которую обращалось внимание в работе В. И. Коваленко (1964). При раскислении основного плагиоклаза габбро в процессе гранитизации наблюдались типичные зональные структуры: в центре — "основное" плагиоклазовое ядро, окаймленное кислым плагиоклазом и периферическая зона тончайших калишпат-кварцевых гранофилов, переходящая в цементирующую массу, в которой расположены в разной степени измененные минералы габброидов. В эндоконтактовых кварцевых сиенитах гранофировые структуры становятся более грубозернистыми, а само гранофировое вещество цементирует не только реликты плагиоклаза, но и зональные зерна с внутренним плагиоклазом и внешней каймой калиевого полевого шпата. Эти наблюдения проливают свет на механизм гранитизации. По-видимому, межзерновые поры могли служить не только путями проникновения гранитизирующих растворов, поскольку с периферии начинаются метасоматические преобразования зерен минералов, но и путями проникновения самого расплава, путями для его импрегнации, на что указывает появление гранофирового вещества в метасоматически измененные габбро.

Не исключено, что появление гранофира в таких участках хотя бы частично обусловлено плавлением вещества гранитизированного габбро.

#### Химический состав

В табл. 3 представлены химические анализы контактовых пород из разреза Кз 208. На вариационной диаграмме фиг. 3 показано изменение атомных количеств главных породообразующих окислов в зависимости от кремнекислотности контактовых пород. На фиг. 4 представлено изменение содержаний калия и натрия в аналогичных контактовых породах, взятых в другом участке контакта.

В соответствии с данными по изменению количественного минерального состава контактовых пород можно констатировать, что процесс гранитизации осуществляется на фоне повышения кремнекислотности пород от габбро к аляскиту. При этом содержания магнезии, извести, окиси и закиси железа прогрессивно уменьшаются в том же направлении. В то же время содержания щелочей и глинозема при уменьшении кремнекислотности пород проходят через максимум, приходящийся на породу, соответствующую по составу самым экзоконтактовым метасиенитам или самим эндоконтактовым граносиенитам.

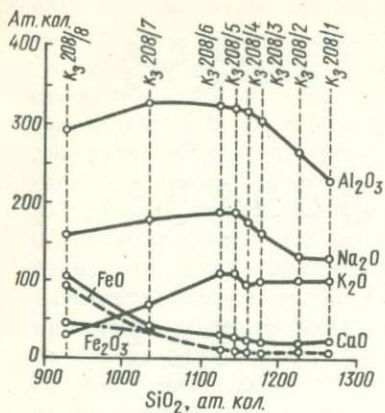
Следовательно, процесс гранитизации габбро-диорита химически можно представить как процесс прогрессивного выноса оснований, привноса кремнезема, щелочей и алюминия. При этом максимум содержаний, в особенности глинозема и в меньшей степени щелочей, в зоне метасиенитов может быть результатом не только преимущественного привноса их в эту зону, но и выноса оснований из габбро. Минералогиче-

Таблица 3

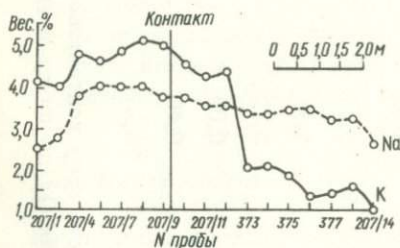
## Химический состав контактовых пород (вес, %)

Компоненты	Кз 208/1*	Кз 208/2	Кз 208/3	Кз 208/4	Кз 208/5	Кз 208/6	Кз 208/7	Кз 208/8
SiO <sub>2</sub>	75,81	74,46	70,62	69,74	68,88	67,78	62,32	55,66
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,13	0,14	0,16	0,10	0,11	0,87	1,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,89	13,11	15,66	16,06	16,45	16,38	16,51	14,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	0,47	0,87	0,87	1,04	1,09	3,16	3,35
FeO	0,46	0,61	0,61	0,62	0,45	0,91	3,22	6,58
MnO	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,11	0,19
MgO	0,04	0,03	0,09	0,11	0,20	0,25	1,27	3,57
CaO	0,95	1,01	1,16	1,38	1,40	1,52	2,40	5,68
Na <sub>2</sub> O	4,09	4,21	5,06	5,4	5,74	5,74	5,56	4,91
K <sub>2</sub> O	4,86	4,94	4,73	4,43	5,59	5,59	3,23	1,41
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	0,09	0,15	0,17	0,17	0,11	0,36	0,76
F	0,04	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,14	0,28
П. п. п.	0,59	0,46	0,36	0,40	0,27	0,38	0,53	1,02
Сумма	99,7	99,54	99,48	99,36	100,31	99,89	99,48	99,58

Породы взяты по разрезу вкрест простирания через зону контактово-реакционного взаимодействия от аляскитов (Кз 208/1) до измененных габбро-диоритов (Кз 208/8).



Фиг. 3. Вариационная диаграмма химических составов контактовых пород, образовавшихся при взаимодействии аляскинтов и габбро (разрез Кз208). Кружки и кресты на линиях – характеристические точки



Фиг. 4. Изменение содержаний щелочей в контактовых породах (разрез Кз207). Характеристику проб и условные обозначения см. на фиг. 1. Кружки соответствуют точкам анализов

ски это выражается в образовании породы, обогащенной полевыми шпатами за счет пород, содержащих значительное количество роговой обманки и, возможно, пироксена, которые имеют более высокое значение отношения кремния к алюминию, чем кислые плагиоклазы и щелочные полевые шпаты.

#### Состав минералов

В табл. 4 представлены данные по содержанию калия и натрия в щелочных полевых шпатах и плагиоклазах из контактовых пород, а в табл. 2 – химические анализы и структурные формулы биотитов, рассчитанные на семь катионов, из фельдшпатизированных габбро-диоритов.

В щелочных полевых шпатах и плагиоклазах эндоконтактовых пород наблюдается сходная картина понижения калиевой составляющей по направлению от аляскинтов к граносиенитам несмотря на то, что сосуществующие полевые шпаты из аляскинтов двух разрезов содержат разные мольные доли альбитового минала. При этом состав плагиоклаза в

Таблица 4

Содержания калия и натрия в щелочных полевых шпатах и плагиоклазах из контактовых пород (в вес. %)

№ пробы	Характеристика породы	Щелочной полевой шпат				Плагиоклаз				
		K	Na	K(K+Na)	K	Na	K/(K+Na)	№	N стекла	
	Разрез Кз208									
Кз208/1	Аляскит с плагиоклазом	10,0	2,9	0,775	0,71	7,1	0,090	15-25	-	
Кз 208/2	То же	10,0	2,94	0,770	0,52	7,1	0,070	15-25	-	
Кз208/3	Граносиенит	10,4	2,5	0,805	0,46	7,40	0,060	12-25	-	
Кз208/4	"	9,9	2,8	0,780	0,38	6,97	0,050	15-25	-	
Кз208/5	"	10,4	3,6	0,740	0,33	7,5	0,050	10-22	-	
Кз208/6	"	8,9	3,1	0,740	0,51	6,9	0,060	22-10	-	
	Другой участок контакта									
Кз207/1	Аляскит	8,5	3,2	0,725	1,76	5,00	0,260	25-35	-	
Кз207/2	"	8,5	3,2	0,725				26	1,507 ± 0,002	
	Среднее .....	8,5	3,2	0,725	-	-	0,260	25-30	-	
Кз207/4	Граносиенит эндоконтакт	8,9	3,2	0,735				24	1,505 ± 0,001	
Кз207/6	То же	8,1	3,2	0,720	1,8	6,2	0,225	24	1,505 ± 0,001	
Кз207/7	"	9,0	3,2	0,735	1,0	6,3	0,140	20	1,502 ± 0,002	

№ пробы	Характеристика породы	Щелочной полевой шпат					Плагиоклаз			
		K	Na	K/(K+Na)	K	Na	K/(K+Na)	№	N стекла	
Кз 207/8	Граносиенит эндоконтакт	9,3	3,6	0,720	1,86	6,44	0,224	20	1,502 ± 0,002	
Кз 207/9	То же	8,0	3,6	0,690	1,9	6,2	0,234	20	1,502 ± 0,002	
	Среднее .....	8,6	3,35	0,720	1,6	6,3	0,202	-	-	
Кз 207/10	Экзоконтактный метасиенит	7,5	3,9	0,658	-	-	-	20	1,502 ± 0,002	
Кз 207/11	То же	7,2	3,9	0,648	-	-	-	16	1,498 ± 0,002	
Кз 207/12	"	8,6	3,2	0,730	-	-	-	16	1,498 ± 0,002	
	Среднее по метасиенитам	-	-	0,678	-	-	-	17	-	
Кз 373	Фельдшпатизированное габбро	9,6	4,00	0,705	0,42	6,1	0,06	25-45	-	
Кз 374	То же	9,3	2,2	0,810	0,62	6,1	0,09	25-45	-	
Кз 375	"	10,4	2,5	0,805	0,54	6,0	0,08	25-45	-	
Кз 376	"	9,4	3,4	0,735	0,45	6,0	0,07	25-45	-	
Кз 377	"	9,9	2,9	0,775	0,41	6,0	0,08	25-45	-	
Кз 207/13		9,8	3,3	0,750	0,54	6,2	0,08	-	-	
	Среднее по фельдшпатизированным габбро .....	9,7	3,0	0,765	0,5	6,1	0,09			

одном разрезе практически не меняется, а средний состав плагиоклаза во втором разрезе несколько раскисляется <sup>1)</sup> в указанном направлении.

Судя по приведенным данным, наиболее высокие мольные доли альбита отмечаются в щелочных полевых шпатах и плагиоклазах из экзо-контактовых метасиенитов.

Следовательно, в процессе взаимодействия аляскитовой магмы и габбро-диоритов при образовании граносиенитов повышается химический потенциал натрия в магме по направлению к контакту. Наиболее высокое значение он имел, видимо, в зоне образования апогаббровых метасиенитов. Эти данные полностью соответствуют выводу, сделанному выше на основании анализа минеральных парагенезисов контактовых пород. Правда, следует сделать оговорку в отношении приведенных данных в табл. 4. Выше было показано, что в эндоконтактовых граносиенитах существуют две генерации плагиоклаза и щелочного полевого шпата. Если щелочные полевые шпаты двух генераций имеют разные составы, как и плагиоклазы двух генераций, тогда данные табл. 4 характеризуют усредненные содержания щелочей в смесях полевых шпатов двух генераций. В связи с тем, что в экзоконтактовых метасиенитах и аляскитах отмечается одна генерация полевых шпатов, возможно другое объяснение повышению содержания натрия в полевых шпатах граносиенитов, о чем сказано ниже.

В щелочных полевых шпатах фельдшпатизированного габбро отмечается более высокое значение мольной доли ортоклазового минала. Это означает, что в передовых частях фронта гранитизации габбро оказывается относительно более высокое значение химического потенциала калия (по отношению к натрию) по сравнению с тыловыми частями (зона образования метасиенитов). По-видимому, при гранитизации габбро на передовом фронте растворов происходит общее повышение щелочности гранитизирующих растворов при относительно более высоком значении химического потенциала калия по сравнению с таковым натрия, а при усилении интенсивности гранитизации соотношение между химическими потенциалами натрия и калия меняется в пользу химического потенциала натрия.

В заключение следует подчеркнуть постоянство состава биотита вкрест простирания зоны фельдшпатизированного габбро (табл. 2).

#### Некоторые петрологические заключения

На основании изложенного можно констатировать ряд фактов, которые необходимо объяснить при обсуждении генезиса контактовых пород.

<sup>1)</sup> Состав плагиоклазов в этом разрезе определен по данным показателей преломления плагиоклазовых стекол по кривой Шейрера. Стекла получали расплавлением зерен плагиоклаза в танталовой фольге с последующей закалкой в холодной воде. Этот метод выбран в связи с большими трудностями измерения кислых плагиоклазов на столике Федорова.

Основные из них сводятся к следующему:

1. При взаимодействии аляскитов и вмещающих габбро в некоторых случаях происходит образование эндоконтактовых граносиенитов и экзоконтактовых метасиенитов и фельдшпатизированных габброидов.

2. Между аляскитами и эндоконтактовыми граносиенитами наблюдается обычно постепенный переход.

3. Аляскиты и эндоконтактовые граносиениты нередко инъецируют экзоконтактовые породы.

4. Эндоконтактовые аляскиты и в особенности граносиениты характеризуются неравномерным строением, обусловленным неравномерным распределением зерен плагиоклаза и их агрегатов.

5. В эндоконтактовых граносиенитах отмечаются две генерации плагиоклаза, отделенные во времени перерывом в кристаллизации. Более поздняя генерация плагиоклаза иногда окаймляет агрегаты более раннего плагиоклаза и калишпата.

6. При переходе от аляскитов к эндоконтактовым граносиенитам и экзоконтактовым апогаббровым породам происходит повышение химического потенциала натрия, что обуславливает смену парагенезиса плагиоклаза с биотитом парагенезисом роговой обманки с микроклином (переход от поля I к полю II на диаграмме Д. С. Коржинского). Взаимодействие аляскитовой магмы с габбро способствует повышению щелочности гранитизирующих растворов, передовой фронт которых характеризуется повышенной активностью калия по сравнению с натрием, а тыловой фронт — наоборот.

7. При образовании эндоконтактовых граносиенитов уменьшение содержания кварца сопровождается увеличением содержания плагиоклаза при постоянстве содержания микролина, т. е. наблюдается близкая к линейной обратная связь между содержаниями кварца и плагиоклаза в эндоконтактовых породах.

8. Импрегнация гранитным (магматическим) материалом (гранофиромым веществом) экзоконтактовых пород происходит по межзерновым порам вслед за метасоматическим преобразованием первичных минералов исходного габбро.

В дополнение к этим фактам приводятся анализ некоторых физических условий процесса гранитизации на основании составов сосуществующих полевых шпатов.

Температура образования аляскитов  
и гранитизированных габброидов

Для оценки температуры образования аляскитов и гранитизированных пород воспользуемся данными табл. 4 и известными диаграммами Барта и И. Д. Рябчикова (Рябчиков, 1965). Учтем, что для эндоконтактовых граносиенитов будем иметь какую-то усредненную температуру, лежащую между температурами сосуществования полевых шпатов первой и второй генераций. В тех случаях, когда для граносиенитов и аляски-

тов известны колебания составов плагиоклаза, каждый из которых наблюдался в ассоциации с щелочным полевым шпатом, можно получить температурный интервал их сосуществования. В фальдшпатизированных габбро в парагенезисе с щелочным полевым шпатом оказывался устойчивым только наиболее кислый плагиоклаз. Учитывая это, приводим в табл. 5 температуры полевошпатовых равновесий, определенных по графикам Барта и Рябчикова. Судя по приведенным И. Д. Рябчиковым данным, точность полевошпатового геотермометра для кислых плагиоклазов (до № 35) около  $\pm 21^\circ\text{C}$ . Следовательно, он мало пригоден для оценки тонких различий в температуре формирования различных парагенезисов.

Приведенные в табл. 5 различия в температурах формирования парагенезисов аляскитов и различных контактовых пород незначительные. Об этом говорят достаточно большие колебания определенных температур для сходных пород. С учетом точности полевошпатового геотермометра мы должны констатировать, что, во-первых, температура эндоконтактовых граносиенитов не превышает температуру полевошпатового равновесия аляскитов, и, во-вторых, температура аляскитов и эндоконтактовых пород явно ниже экспериментально установленной температуры точки минимума для системы  $\text{Ort}-\text{Ab}-\text{Kv}-\text{H}_2\text{O}$  даже для давлений воды выше 2000 атм. Для иллюстрации вытекающих отсюда следствий приводится изобарическое сечение диаграмма  $\text{Ab}-\text{Ort}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  для давления воды около 2000 атм (Tuttle, Bowen, 1958), на которую нанесены составы аляскитов и эндоконтактовых пород (фиг. 5). Это сечение выбрано в связи с тем, что при меньших давлениях воды фигуративные точки аляскитов попадают в поле полевых шпатов, и только начиная с давления воды 2000 атм и выше, они попадают в поле кварца, который должен начать кристаллизоваться первым, что соответствует петрографическим наблюдениям раннего кварца в аляскитах. В целом же по составу аляскиты близки к точке минимума в системе  $\text{Ab}-\text{Ort}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

Из фиг. 5 видно, что, если бы кристаллизация аляскитов и эндоконтактовых пород протекала в соответствии с законами равновесной или фракционной кристаллизации из гомогенного расплава, то температура ликвидуса эндоконтактового граносиенита (Кз 208/6) должна быть выше таковой для аляскита почти на  $100^\circ\text{C}$ . Кристаллизация расплавов, различающихся на такую величину температуры должна привести к формированию пород, также различающихся по температурам равновесия полевых шпатов, причем более высокая должна соответствовать равновесию полевых шпатов из граносиенитов. Однако это предположение не подтверждается данными табл. 5. Кроме того, при таком предположении необходимо выяснить, как может возникнуть более высокотемпературная жидкость из анхизэвтектической. Анхизэвтектический состав аляскитов противоречит допущению возможности перегретой магмы. Следовательно, это противоречие, известное в петрологии как проблема "температурного барьера" между пересыщенными и недосыщенными кремнекислотой расплавами, наряду с анализом температур равновесия полевых шпатов является дополнительным фактом, требующим объяснения наряду с перечисленными выше.

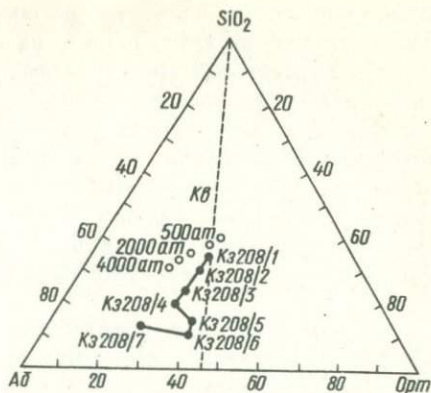
Температуры полевошпатовых равновесий  
 из контактовых пород (в °С)

№ пробы	Порода	По Т. Ф. Барту (1962)	По И. Д. Рябчикову (1965)
Кэ 208/1	Аляскит	570-530	550-530
Кэ 208/2	"	570-530	550-530
Кэ 208/3	Граносиенит	530-510	530-520
Кэ 208/4	"	530-520	530-525
Кэ 208/5	"	560-540	540-530
Кэ 208/6	"	560-540	540-530
Кэ 207/1	Аляскит	660-630	590-560
Кэ 207/2	"	630	580
	Среднее .....	640 ± 10	575 ± 5
Кэ 207/4	Граносиенит	600	560
Кэ 207/6	"	610	560
Кэ 207/7	"	600	550
Кэ 320/9	"	630	570
	Среднее .....	610 ± 10	560 ± 4
Кэ 207/10	Метасиенит	660	570
Кэ 207/11	"	650	560
Кэ 207/12	"	570	540
	Среднее .....	590 ± 50	650 ± 10
Кэ 373	Фельдшпатизированное	640	570
Кэ 374	габро	530	520
Кэ 375	То же	530	530
Кэ 376	"	610	560
Кэ 377	"	550	540
Кэ 207/13	"	590	550
	Среднее .....	575 ± 30	550 ± 15

И, наконец, требует объяснения факт систематически заниженных (по сравнению с экспериментальными данными) температур полевошпатовых равновесий как для аляскитов, так и для эндоконтактовых пород. По-видимому, его нельзя объяснить возможностью установления такого равновесия в автометаморфическую стадию развития интрузивных пород, поскольку изучаемые щелочные полевые шпаты, находящиеся в парагенезисе с плагиоклазом, являются микроклин-пертитами без признаков перераспределения альбита и ортоклаза, что предполагалось для суб-

Фиг. 5. Положение составов контактовых пород на диаграмме, иллюстрирующей изобарическое сечение системы  $Ab - Ort - SiO_2 - H_2O$  при  $P_{H_2O} = 2000$  атм

Линии с точками и номерами означают составы эндоконтактовых пород.



солидных двуполевошпатовых гранитов Таттлом и Боуэном (Tuttle, Bowen, 1958)

Предлагаемая петрологическая модель процесса гранитизации и образования эндоконтактовых сиенитовых пород из аляскитовой магмы

Предполагается, что процесс взаимодействия аляскитовой магмы и вмещающих габбро протекал по следующей схеме. Сквозьмагматические растворы аляскитовой магмы, насыщенные кремнеземом и щелочами, при взаимодействии с вмещающими габбро изменяли как свой состав, так и состав габбро.

При таком взаимодействии щелочность растворов повышалась в связи с влиянием на них богатых основаниями пород в соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия компонентов (Коржинский, 1959).

На фронте воздействия растворов активность калия в них была более высокой, чем в зонах более интенсивной проработки Габбро, в которых больше повышалась активность натрия, в целом оставаясь на уровне, соответствующем переходу 1-П полей диаграммы Коржинского. При интенсивном привносе таких растворов в габбро последнее фельдшпатизировалось и в зоне наиболее интенсивной проработки превращалось в породу типа метасиенита. Вслед за метасоматическим преобразованием габбро происходила импрегнация аляскитовой магмы в межзерновые пространства, а возможно и частичное плавление вещества в этих участках экзоконтактовых пород, что способствовало разагрегации зерен минералов метасиенитов, которые могли еще реагировать с внедрившейся магмой, если состав этих кристаллов не соответствовал составу насыщающих магму более высокотемпературных продуктов ее кристаллизации. Интенсивная импрегнация магмы в материал метасие-

нитов приводит к появлению на определенном этапе кашеобразной массы, состоящей из кристаллов и их агрегатов резорбированных метасиенитов и аляскитовой магмы. Такие ксенокристаллы метасиенитов обогащали расплав полевыми шпатами и обедняли его кварцем. В то же время, поскольку образование метасиенитов происходило в зонах наиболее интенсивной гранитизации, т.е. в зонах наибольшего приближения состава габбро к составу магмы, состав ксенокристаллов метасиенитов в аляскитовой магме, видимо, был близок к составу насыщающих ее более высокотемпературных конденсированных фаз. Другими словами реакция между этими ксенокристаллами и аляскитовой магмой необязательна.

Как известно, присутствие 30% и более расплава в такой кашеобразной массе делает ее достаточно подвижной, чтобы производить инъекции. Таким образом, на наш взгляд, образовались эндоконтактовые сиенитовые породы.

Предлагаемая модель предполагает, что эндоконтактовые породы образовались при смешении магмы и кристаллов метасиенитов. Для проверки ее было предположено, что в разрезе Кз208 все эндоконтактовые породы образовались путем смешения аляскитовой магмы состава Кз208/1 и метасиенита состава Кз208/6 в различных пропорциях. Для этого рассчитывались количественные соотношения кварца, плагиоклаза и щелочного полевого шпата в зависимости от объема смешиваемых ингредиентов. Кроме того, рассчитывались расстояния между центрами образованных таким путем зон на основе изменения ребра куба исходного аляскита при соответствующем увеличении его объема добавлением заданных количеств метасиенита. Точки составов полученных смесей как предполагаемых составов эндоконтактовых пород нанесены на ту же диаграмму, на которой показаны изменения реальных содержаний минералов в эндоконтактовых породах в зависимости от расстояния от контакта (фиг. 2). Сравнение реальных кривых изменения содержания кварца, плагиоклаза и калиевого полевого шпата с теоретическими на основе предполагаемого механизма показывает их хорошую качественную сходимость. В соответствии с такой схемой эндоконтактовая порода, соответствующая по составу Кз208/5, при образовании была следующей: 33% аляскитового расплава и 67% ксенокристаллов метасиенита. Следовательно, такая проверка подтвердила достаточную верность предлагаемого механизма.

Кроме того, модель объясняет неравномерное строение эндоконтактовых пород, две генерации полевых шпатов с перерывом в их образовании, линейную (или близкую к ней) обратную связь между содержаниями кварца и плагиоклаза в эндоконтактовых породах (она обусловлена смешением двух составов с разными содержаниями кварца и плагиоклаза при приблизительно одинаковом содержании калиевого полевого шпата). Такой механизм образования эндоконтактовых сиенитовых пород из аляскитовой магмы не требует допущения перегретости последней или поисков каких-либо путей для образования высокотемпературного расплава из анхиэвтектической магмы, поскольку не имеет прямого отношения к кристаллизации из гомогенного расплава и связанной с ней проблеме температурного барьера.

Если же допустить, что процесс гранитизации протекает при температуре, близкой к определенной в табл. 5, то можно убедиться, что смешение значительных количеств гранитизированного габбро и метасиенита с гранитным расплавом существенно и систематически занижает температуру измеряемого полевошпатового "равновесия" интрузивных сиенитовых и гранитных пород. Не исключено, что в этом же направлении действуют и какие-либо другие геохимические факторы.

Нет необходимости повторять, что многие перечисленные факторы, хорошо согласующиеся с предлагаемой моделью, очень трудно объяснить с точки зрения других гипотез, основывающихся на кристаллизации гомогенных расплавов. Предполагаемая модель не исключает возможности повышения щелочности не только гранитизирующих растворов в зоне взаимодействия их с габбро, но и в процессе такого взаимодействия в эндоконтактных частях расплавов (Коваленко и др., 1965). Однако процесс "десиликации" их связывается главным образом не с выносом растворимых соединений кремнезема из магмы, а с поглощением ею экзоконтактных пород типа метасиенитов. Более того, повышение щелочности эндоконтактного расплава, видимо, подтверждается наличием роговой обманки в минеральном парагенезисе второй структурной группы граносиенитов. Повышение щелочности эндоконтактного расплава должно еще более способствовать установлению равновесия между экзоконтактными метасиенитами и магмой, что в свою очередь должно уменьшать вероятность реакции между магмой и ксенокристаллами.

В связи с этим необходимо упомянуть о терминологии таких процессов. Можно было бы назвать эндоконтактные породы гибридными, имея в виду смешение магмы и твердой породы; но гибридные породы возникают из различных смесей первичных магм с твердыми породами, которые реагируют между собой. Поэтому обычно под гибридной породой понимают неравновесную минеральную ассоциацию.

В данном случае образование экзоконтактных метасиенитов в пределе должно происходить в условиях равенства внешних условий, что способствует сохранению в расплаве ксенокристаллов метасиенитов, которые оказываются близкими к равновесию с расплавом и которые могут ничем не отличаться от истинных кристаллов, выделенных расплавом в случае его пересыщения ими.

В связи с этим предлагаемый процесс образования эндоконтактных пород назван инъекционно-метасоматическим. Это предельный случай процесса мигматизации.

#### Оценка различных моделей формирования эндоконтактных пород

Наблюдаемая картина распределения плагиоклаза и кварца в эндоконтактных породах (фиг. 2) может свидетельствовать не только о процессе импрегнации магмы в экзоконтактные метасиениты, но и о диффузионном "растворении" (смешении) вещества метасиенитов в аляскитовой магме.

Оценим правдоподобность процесса диффузии твердых кристаллов в магму. Исходя из наблюдаемого ореола содержаний плаггиоклаза и кварца в эндоконтактных породах, получаем критерий Фурье диффузии (Брандт и др., 1967)

$$F_0 = \frac{Dt}{a^2} = 0,05 \div 0,06.$$

Воспользуемся далее известной формулой Стокса - Эйнштейна, связывающей коэффициенты диффузии  $D$  и вязкости  $\eta$ :

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta}$$

( $r$  - радиус движущихся частиц), а также численным значением  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $r = 0,2$  см,  $\eta = 10^1$  пуаз. Значение вязкости принято как характерное для "эвтектических" гранитных расплавов, насыщенных водой (Shaw, 1965) в широком диапазоне давлений. Для этих данных коэффициент диффузии будет  $10^{-17}$  см<sup>2</sup>/сек, а время образования рассматриваемого ореола, получаемого из значения критерия Фурье, оказывается равным  $10^{16}$  сек или около  $10^9$  лет. Порядок этой величины сравнительно мало меняется при вариации расчетных параметров в разумных пределах. Такое время оказывается невероятным для рассматриваемого процесса, поскольку начало его должно было бы иметь место не позднее протерозоя, а рассматриваемые породы принадлежат к палеозою. Вместе с тем расчет показал малую вероятность чисто диффузионных процессов переноса вещества на большие расстояния. Эти рассуждения являются дополнительной аргументацией для подтверждения взглядов, высказанных в работе А. А. Кадика и др. (Кадик и др., 1966).

Поскольку конвективный перенос ксенокристаллов метасиенитов в аляскитовой магме неизбежно обусловит образование вертикальной зональности магматического тела с обогащением нижних частей ксенокристаллами, не имеющими отношения к конкретной смежной вмещающей породе, этот механизм для объяснения процесса образования эндоконтактных граносиенитов будет непригодным.

Оценим импрегнационный механизм образования граносиенитов, который мы понимаем как вязкое течение магмы в поры, пустоты и трещины между ксенокристаллами метасиенитов, образовавшиеся под воздействием растворов, выделяемых магмой. Движение растворов во вмещающие породы и последующая импрегнация магмы вынуждаются градиентом давлений в сторону экзоконтактных областей, подвергшихся фельдшпатизации.

Будем исходить из уравнения Пуазейса, дающего объемную скорость течения вязкой несжимаемой жидкости в цилиндрической полости радиуса  $r$  и длины  $l$  (которые примем равными 0,1 и 60 см - мощность

зоны) под действием некоей разности давлений  $\Delta P$ :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta l} \Delta P.$$

Допустим  $\eta = 10^7$  пуаз и  $\Delta P = 200$  атм, получаем объемную скорость течения, равную  $10^{-6}$  см<sup>3</sup>/сек.

Тогда длительность процесса импрегнации магмой зоны, по мощности соответствующей зоне эндоконтактовых граносиенитов (60 см), будет около 0,1 года. Вариации расчетных параметров и здесь обуславливают колебания искомой длительности не более чем на один-два порядка. Справедливым оказывается утверждение, что длительность процесса импрегнации составляет не более чем единицы лет. Это вполне соответствует современным представлениям о временах масштабных магматических явлений и показывает, что предлагаемый механизм образования эндоконтактовых пород достаточно реален.

### Заклучение

Настоящей статьей авторы предлагают вариант объяснения происхождения сиенитовых пород, образующихся в эндоконтакте аляскинтов при гранитизации габбро. Оказалось, что наиболее удовлетворительно объясняет имеющиеся факты модель инъекционно-метасоматического происхождения сиенитовых пород. В соответствии с этим признается, что сиенитовые эндоконтактовые породы образовались в условиях повышенного химического потенциала натрия в зоне контакта при импрегнации экзоконтактовых метасиенитов магмой до такой степени, пока смесь расплава и ксенокристаллов не окажется способной к течению и инъекциям.

Не исключено, что такой механизм может иметь место и при региональном петрогенезисе сиенитовых массивов. Однако не ясно, насколько подвижными могут быть большие массы таких кашеобразных расплавов. Опыт изучения контактов показывает, что такие расплавы все же могут образовывать инъекции, т. е. они способны к интрузии.

Тем не менее непосредственной задачей этой статьи не являлось предложение механизма возникновения сиенитовой магмы при участии гранитной. Наоборот, мы надеемся, что нам в какой-то степени удалось показать, что даже имеющиеся факты образования эндоконтактовых сиенитов в массивах аляскинтов не доказывают ни перегретости аляскитовой магмы, ни возможности локального повышения температуры ее в зоне контакта в результате каких-либо гипотетических реакций с выделением тепла, поскольку механизм образования таких сиенитовых пород является инъекционно-метасоматическим. Другими словами, авторы считают, что температурный барьер между пересыщенными и недосыщенными кремнеземом расплавами существует в природе и преодоление его в результате взаимодействия гранитной магмы с габбро или другими основными породами проблематично при допущении различных типов диф-

ференциации (в том числе равновесной и фракционной) в гомогенном расплаве.

## Литература

- Барт Т. Ф. Измерения палеотемператур гранитных пород. Изд-во АН СССР, 1962.
- Брандт С. Б., Коваленко В. И., Волкова Н. В., Кривенцов П. П. Опыт калий-аргонового геотермометра для определения термодинамических параметров интрузивных тел. Изв. АН СССР, серия, геол. 1967, № 1.
- Жариков В. А. Реакционные явления магматической и послемагматической стадий при формировании скарноворудных месторождений. В кн. "Магматизм и связь с ним полезных ископаемых". Изд-во АН СССР, 1960.
- Кадик А. А., Хитаров Н. И. Возможные пределы некоторых видов массообмена с магмами. Геохимия, 1966, № 9.
- Коваленко В. И. Особенности метасоматических процессов в аляскитах Огнитского комплекса (Восточный Саян). В кн. "Геохимия редких элементов в изверженных горных породах". Изд-во "Наука", 1964.
- Коваленко В. И., Окладников Л. В., Павленко А. С., Пополитов Э. И., Филиппов Л. В. Петрология среднепалеозойского комплекса гранитоидов и щелочных пород Восточной Тувы. В кн. "Геохимия и петрология магматических и метасоматических образований". Изд-во "Наука", 1965 г.
- Коваленко В. И., Пополитов Э. И. 1. О происхождении щелочных пород северо-восточной Тувы. - Докл. АН СССР, 1965, 163, № 6.
- Коваленко В. И., Пополитов Э. И. 2. К вопросу о влиянии вмещающих габбро на кислотность - щелочность эндоконтактных частей гранитных и нефелин-сиенитовых массивов. Докл. АН СССР, 1965, 161, № 1.
- Коптев-Дворников В. С. Явления гибридизма на примере некоторых гранитных интрузий Центрального Казахстана. - Труды ИГЕМ АН СССР, серия петрогр., 1953, 8.
- Коржинский Д. С. Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах. Геохимия, 1956, № 7.
- Коржинский Д. С. Режим кислотности послемагматических растворов. Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 12.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. - Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Коржинский Д. С. Кислотность - щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов. - В кн. "Магматизм и связь с ним полезных ископаемых". Изд-во АН СССР, 1960.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Об основных проблемах петрогенезиса. Избр. труды, т. 1, 1949.

- Маракушев А. А. Петрология Таежного железорудного месторождения в архее Алданского щита. Труды ДВФ АН СССР, 1958, 5.
- Омельяненко Б. И. Возможные пути формирования щелочных магм в геосинклинальных областях. Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 12.
- Перчук Л. Л. Магматическое замещение карбонатных толщ с образованием нефелиновых сиенитов и других щелочных пород на примере Дежневского массива. В кн. "Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд", т. 2. Изд-во АН СССР, 1963.
- Перчук Л. Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. Изд-во "Наука", 1964.
- Рябчиков И. Д. Усовершенствование полевошпатового геологического термометра Барта. В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия". М.-Л., изд-во "Наука", 1965.
- Чумаков А. А. Возникновение рапакивиобразных щелочных гранитов при взаимодействии гранофировой магмы с диабазами. Докл. АН СССР, 1956, 110, № 6.
- Corn H., Martin H. Der intrusions Mechanismus der grossen Karroo.-Plutone in Südwesafrika.- Geol.Rundschau, 1953, 41 (Sonderband).
- Daly R.A. Origin of the alkaline rocks.- Geol.Soc.Amer. Bull., 1910, 21.
- Nockolds S.R. The production of normal rock types by contamination and their bearing on petrogenesis.- Geol.Mag., 1934, 71, N 835.
- Shand S.I. The present status of Daly's hypothesis of alkaline rocks.- Amer.J.Sci., 1945, 243-A.
- Shaw H.R. Comments on viscosity, crystal settling and convection in granitic magmas.- Amer.J.Sci., 1965, 263, N 2.
- Tuttle O.F., Bowen N.L. Origin of the granite in the light of experimental studies on the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .- Geol.Soc.Amer. Memoir., 1958, 74.

# ПОВЕДЕНИЕ РУБИДИЯ, ЛИТИЯ, БЕРИЛЛИЯ И ОЛОВА В ПРОЦЕССЕ КОНТАКТОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЯСКИТОВОЙ МАГМЫ С ВМЕШАЮЩИМИ ГАББРОИДАМИ

В. И. Коваленко, Э. И. Пополитов, В. А. Легейдо,  
Д. Х. Николаева, Л. Л. Петров

В настоящее время поведение ряда редких элементов в процессах магматической дифференциации и кристаллизации расплавов различного состава изучено сравнительно хорошо. Это в принципе должно позволить, исходя из особенностей распределения редких элементов в тех или иных геологических объектах, судить о деталях процесса, о его механизме, т. е. решать задачи общепетрологического плана. Однако до тех пор, пока не будут изучены характерные особенности поведения редких элементов в точно доказанных генетических сериях горных пород, все эти построения будут лишены фактического основания. Детальные геохимические исследования такого рода имеются для гранитоидных многофазных интрузий абиссальной (Таусон, 1961) и гипабиссальной (Кузьмин, 1966) фаций, щелочных пород (Герасимовский и др., 1959; Герасимовский и др., 1966) и т. д.

В последнее время достаточно широко распространены гипотезы образования различных интрузивных пород с участием вмещающих толщ. Для возможности использования редких элементов в расшифровке таких процессов необходимо создание геохимических моделей на основе природного материала, где взаимные переходы пород друг в друга можно было бы интерпретировать однозначно. Наиболее благоприятными с этой точки зрения объектами, по нашему мнению, являются контактовые породы, в которых можно проследить распределение редких элементов при взаимодействии магмы с вмещающей средой достаточно подробно.

Целью настоящей работы является попытка наметить самые общие черты геохимической модели процесса образования сиенитов из аляскитового расплава при его взаимодействиями с габброидами (Коваленко, 1964). Петрологические аспекты такого взаимодействия рассмотрены в статье, помещенной в настоящем сборнике.

## Содержание рубидия, лития, олова и бериллия в контактовых породах

В табл. 1 приведены данные по содержанию рубидия, лития, олова и бериллия в контактовых породах, положение которых в отношении к

Таблица 1

Содержание рубидия, лития, олова и бериллия в контактовых породах

№ пробы	Порода	Rb, γ/г	K/Rb	Li, γ/г	Sn, γ/г	Be, γ/г
Кз 208/1	Аляскит	120	336	3	2,7	2,6
Кз 208/2	Аляскит	120	343	4	2,8	2,2
Кз 208/3	Граносиенит	110	358	6	3,3	2,3
Кз 208/4	"	130	206	8	3,1	2,5
Кз 208/5	"	100	464	16	3,8	2,3
Кз 208/6	"	72	643	13	3,6	2,1
Кз 208/7	Метасиенит	47	569	70	3,2	2,2
Кз 207/8	Биотитовый роговик	26	449	55	3,5	1,9
<hr/>						
Кз 207/1	Аляскит	81	500	5	2,5	1,4
Кз 207/2	"	120	334	8	2,2	2,8
<hr/>						
	Среднее	100	417	6	2,3	2,1
<hr/>						
Кз 207/4	Граносиенит	92	519	15	3,0	2,0
Кз 208/6	"	100	466	12	2,9	1,8
Кз 207/7	"	100	480	11	3,2	1,9
Кз 207/8	"	120	428	17	3,2	1,7
Кз 207/9	"	120	416	17	3,2	1,7
<hr/>						
	Среднее	106	467	14	3,1	1,8
<hr/>						
Кз 207/10	Метасиенит	85	489	11	3,3	1,6
Кз 207/11	"	100	425	10	3,2	1,5
Кз 207/12	"	100	438	11	3,7	1,9
<hr/>						
	Среднее	95	462	11	3,4	1,7
<hr/>						
Кз 373	Фельдшпатизирован-	22	930	21	3,3	2,0
Кз 374	ное габбро крупно-	35	600	25	3,1	1,8
Кз 375	зернистое	32	584	32	3,1	1,8
<hr/>						
	Среднее	30	710	26	3,2	1,9
<hr/>						
Кз 376	Фельдшпатизирован-	35	405	17	3,3	1,9
Кз 377	ное габбро средне-	32	472	23	3,7	2,3
Кз 207/13	зернистое	37	443	29	3,4	1,7
<hr/>						
	Среднее	35	440	23	3,4	2,0
<hr/>						
Кз 207/14	Амфиболовое габбро	28	335	29	3,3	1,5

контакту указано в предыдущей статье настоящего сборника. Рубидий и литий определялись методом фотометрии пламени, а олово и бериллий — спектральным методом.

**Рубидий.** Содержание рубидия в аляскитах двух представленных разрезов значительно ниже кларкового (Виноградов, 1962) и несколько ниже средних содержаний этого элемента для аляскитов Северо-Восточной Тувы (Коваленко и др., 1965). Соответственно величина  $K/Rb$  в них оказывается высокой. По направлению к контакту содержание рубидия в эндоконтактных граносиенитах уменьшается только в первом разрезе, оставаясь в среднем примерно на постоянном уровне в эндоконтактных породах второго разреза. В соответствии с этим величина  $K/Rb$  в первом разрезе по направлению к контакту в целом повышается. В породах второго разреза это увеличение менее интенсивное. Содержания рубидия в эндоконтактных граносиенитах оказываются несколько выше, чем среднее содержание рубидия в сиенитах Северо-Восточной Тувы, а величина  $K/Rb$  — ниже, но в целом по сравнению с сиенитами и другими щелочными породами некоторых районов они объединены рубидием. В экзоконтактных породах от габбро к контакту происходит увеличение содержания рубидия и величины  $K/Rb$ . Как было указано ранее, в этом же направлении усиливается интенсивность гранитизации, которая минералогически выражается в развитии микроклина, раскислении плагиоклаза и растворении темноцветных.

Аналогичное увеличение величины  $K/Rb$  наблюдалось также при фенизации пород (Тихоненков и др., 1962) и ранней послемагматической микроклинизации гранитоидов (Козлов и др., 1965). В табл. 2 представлены данные по содержанию рубидия в щелочных полевых шпатах контактных пород.

Содержание рубидия в щелочных полевых шпатах понижается от аляскитов к эндоконтактным граносиенитам и к экзоконтактным метасиенитам.

Величина  $K/Rb$  в этом же направлении увеличивается в щелочных полевых шпатах граносиенитов и остается примерно на том же уровне в микроклинах экзоконтактных метасиенитов.

**Литий.** Содержание лития в эндоконтактных аляскитах оказывается резко пониженным по сравнению как с кларковыми содержаниями, так и со средними содержаниями этого элемента в аляскитах Северо-Восточной Тувы.

В эндоконтактных граносиенитах содержание лития существенно повышается, оставаясь примерно на таком же уровне и в экзоконтактных метасиенитах (табл. 1). В фельдшпатизированном габбро и габбро содержания лития оказываются наиболее высокими в разрезах.

В целом в процессе гранитизации габбро происходит вынос лития.

**Олово.** Содержание олова в эндоконтактных аляскитах несколько ниже кларкового и среднего содержания в аляскитовых гранитах Северо-Восточной Тувы.

В эндоконтактных граносиенитах содержание олова слабо возрастает по сравнению с эндоконтактными аляскитами (табл. 1). Сам про-

## Содержание рубидия в щелочных полевых шпатах контактовых пород

№ пробы	Порода	Rb, γ/г	K/Rb
Кз 207/1	Аляскит контактовый	152	558
Кз 207/2	То же	186	456
	Среднее . . . . .	169	500
Кз 207/4	Эндоконтактовый граносиенит	148	600
Кз 207/6	То же	132	615
Кз 207/7	"	148	608
Кз 207/8	"	133	672
Кз 207/9	"	132	605
	Среднее . . . . .	139	620
Кз 207/10	Экзоконтактовый метасиенит	126	595
Кз 207/11	То же	113	635
Кз 207/12	"	135	635
	Среднее . . . . .	124	625

цесс гранитизации экзоконтактовых габбро вплоть до образования метасиенитов оказывает слабое влияние на изменение содержания олова в породе.

**Бериллий.** Содержание бериллия в эндоконтактовых аляскитах ниже кларка и средних содержаний этого элемента в аляскитах Северо-Восточной Тувы. В эндоконтактовых граносиенитах содержание бериллия или остается на уровне аляскитов или слабо понижается (табл. 1), оставаясь примерно на том же уровне и в экзоконтактовом метасиените. При образовании последнего в процессе гранитизации габбро происходит некоторый привнос бериллия по сравнению с содержанием его в габбро.

#### Обсуждение результатов

На основании представленных выше данных можно констатировать, что при переходе от аляскитов через все промежуточные разности к габброидным породам происходит постепенное понижение концентраций рубидия и бериллия, повышение величины K/Rb; содержание лития сначала незначительно, а затем более резко повышается, а количество олова остается в общем примерно на одном уровне.

Таблица 3

Содержания редких элементов в породах Северо-Восточной Тувы

Порода	Содержание рубидия, $\gamma/\Gamma$		K/Rb			Содержание в породах, $\gamma/\Gamma$	
	в породе	в КППШ	в породе	в КППШ	Li	Sn	Be
Аляскит (средний состав)	157	232	244	262	15	3,6	3,1
Аляскит (эндоконтактовый)							
разрез Кз207 (табл. 1)	100	169	417	500	6	2,3	2,1
разрез Кз208 (табл. 1)	120	-	-	-	4	2,7	2,4
Граносиенит (эндоконтактовый)							
разрез Кз207	106	139	467	620	14	3,1	1,8
разрез Кз208	103	-	-	-	11	3,4	2,3
Метасиенит (экзоконтактовый)							
разрез Кз207	95	124	462	625	11	3,4	1,7
разрез Кз208	47	-	569	-	70	3,2	2,2
Сиенит (средний по Северо-Восточной Туве)	56	85	724	725	11	3,6	1,7
Фельдшпатизированное габбро	34	-	710-440	-	26-23	3,2-3,4	1,9-2,0
Габбро	28	-	335	-	29-55	3,3-3,5	1,6-1,9

Близкими к такой модели геохимическими особенностями характеризуются сиениты Северо-Восточной (Коваленко и др., 1965) и Юго-Восточной Тувы (Абрамович, 1966), а также Огнитского комплекса Восточного Саяна (Лин и др., 1964). Весьма важно, что именно эти геохимические черты указанных сиенитов отличают их от сиенитов других регионов. Для сравнения средних содержаний Rb, Li, Sn и Be в аляскитах и сиенитах Северо-Восточной Тувы с данными, полученными для контактовых пород, приводится табл. 3. Сиениты Северо-Восточной Тувы оказались очень близкими по содержаниям редких элементов к экзоконтактовым метасиенитам, а главное по аналогии в тенденциях изменения концентраций данных элементов при переходе от среднего аляскита к среднему сиениту. Поэтому можно думать, что распределение Rb, Li, Sn и Be в аляскитах и сиенитах не противоречит предложенному ранее механизму возникновения сиенитовых пород

при палингенезе предварительно гранитизированного основного субстрата (Коваленко и др., 1965). В то же время полученные в этой работе данные позволяют хотя бы в самой общей форме объяснить или уточнить отдельные детали в распределении изученных редких элементов при таком механизме.

Метасоматическое преобразование габброидов при их взаимодействии с аляскитовым расплавом происходило, по-видимому, под влиянием наиболее подвижных компонентов магмы (воды, летучих, растворимых силикатов щелочей и т. д.), которые в первую очередь выносились из эндоконтактных частей расплава. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что содержания многих редких элементов в подобных флюидах должны по крайней мере быть не ниже их концентраций в расплаве, а выше. Возможно, именно с этим обстоятельством связано некоторое обеднение редкими элементами эндоконтактных аляскитов по сравнению с аляскитами более удаленных от контакта участков (средний аляскит).

В соответствии с общепринятыми представлениями метасоматические изменения габброидов мы рассматриваем как результат взаимодействия фильтрующихся и межпоровых растворов. Поскольку концентрации многих элементов, в том числе и редких, в этих растворах в целом неодинаковые, между ними должен происходить обмен компонентами. Окончательное распределение редких элементов, которое мы фиксируем в породе, определяется, вероятно, различиями в их активности в воздействующих растворах и замещаемой породе, индивидуальными свойствами редких элементов, их первоначальным распределением в преобразуемой породе, характером преобразования и т. д. Рассмотрим некоторые из этих факторов на примере изученных редких элементов.

Рубидий. Содержания Rb в растворах, отделяющихся от аляскитового расплава, гораздо выше, чем в межпоровых растворах, находящихся в равновесии с габброидами. Поэтому вполне естественно, что рубидий переходит из первых во вторые и его содержания в продуктах преобразования габбро по сравнению с неизменными разностями повышаются.

Более сложная картина наблюдается в изменении K/Rb. Его максимальная величина отмечается в фельдшпатизированных габбро и метасиенитах. Подобная закономерность обусловлена, очевидно, следующими обстоятельствами.

1. Фильтрующиеся и межпоровые растворы довольно резко различаются по составу, и последние в общем более щелочные. В силу этого, исходя из принципа кислотно-основного взаимодействия компонентов, можно полагать, что коэффициенты активности K и Rb в межпоровых растворах более высокие, чем в воздействующих; причем коэффициент активности рубидия как более сильного основания выше, чем калия, в межпоровых растворах и ниже в воздействующих. Поэтому при обмене компонентами вследствие неодинакового градиента активностей рубидий будет переходить в межпоровые растворы в меньших количествах, чем

калий, вследствие чего  $K/Rb$  в них будет возрастать по сравнению с первоначальным.

2. Основные количества калия и рубидия в эндо- и экзоконтактных породах фиксируются в щелочных полевых шпатах, кристаллизация которых происходила при температурах ниже  $600^{\circ}C$  (см. предыдущую статью). Как показывают экспериментальные данные Н. Г. Сретенской при таких температурах коэффициент распределения  $Rb$  между кристаллами и раствором меньше единицы. Следовательно, процесс кристаллизации контактных пород также приводит к увеличению  $K/Rb$ .

3. По всей вероятности, на величину  $K/Rb$  влияют и особенности процесса кристаллизации. Об этом свидетельствует, в частности, значительная разница указанного отношения в крупно- и среднезернистых разностях фельдшпатизированного габбро, химический и минеральный составы которых близки. В связи с этим интересно отметить, что сиениты Северо-Восточной Тувы крупнозернистые и величина  $K/Rb$  в них максимальна. Контактные метасиениты, как правило, представлены средне- и мелкозернистыми разностями, и  $K/Rb$  в них близко к таковому в среднезернистых фельдшпатизированных габбро. Процессы, обусловившие появление двух разновидностей габбро, неясны. Можно только из общих соображений предполагать, что крупнозернистые разности возникали при большей активности летучих, более низких температурах, хотя дуполовшпатовый термометр не позволяет это зафиксировать, и т. д.

Литий. Судя по концентрациям лития в габброидах, его содержание в межпоровых растворах было выше, чем в воздействующих. Кроме того градиент коэффициента активности лития как сильного основания был направлен в ту же сторону. Поэтому при преобразовании габброидов происходил вынос этого элемента и его содержание в контактных породах приближалось к уровню аляскитов. Окончательное распределение лития зависит от количественных соотношений минералов. В частности, более меланократовый по сравнению с другими метасиенит  $Kz208/7$  содержит и резко повышенные количества лития.

Бериллий. Содержания бериллия в контактных породах промежуточные между аляскитами и габброидами, но все таки их значения ближе к последним. Это, по-видимому, связано с тем, что при замещении плагиоклаза и темноцветных щелочными полевыми шпатами их решетка оказывается менее удобной для вхождения бериллия.

Олово. Содержания олова в межпоровых и воздействующих растворах были примерно одинаковыми. В силу амфотерности этого элемента различия в коэффициентах активностей также, вероятно, были незначительными. Поэтому изменения концентраций олова по всему разрезу невелики несмотря на довольно резкие колебания минерального и химического состава. Олово, как известно, в своей геохимии тесно связано с титаном и трехвалентным железом. По-видимому, изоморфная емкость титан- и железо-содержащих минералов в отношении олова велика, так что при значительном уменьшении количества этих минералов происходит только перераспределение олова без уменьшения его концентраций.

Таким образом, в целом можно отметить, что в процессе метасоматического преобразования габброидов происходит значительное перераспределение и выравнивание концентраций редких элементов. Поэтому последующее проникновение расплава уже не оказывает существенного влияния на их содержание.

В заключение еще раз подчеркнем, что сопоставление закономерностей распределения редких элементов в аляскитах и сиенитах Северо-Восточной Тувы с закономерностями их распределения в контактовых процессах показывает много общих черт. Однако на этом основании еще нельзя делать вывода о возникновении сиенитов в результате взаимодействия аляскитовой магмы и вмещающих габброидов. Тенденции, подобные выявленным, вероятно, могут проявляться при воздействии любых кислых растворов на основную породу.

### Литература

- Абрамович И. И. Редкие щелочи в гранитоидах Тувы. Записки Всес. мин. об-ва, 1960, 89, № 5.
- Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. - Геохимия, 1962, № 7.
- Герасимовский В. И., Лебедев В. И. О распространении рубидия и лития в породах Ловозерского массива. Геохимия, 1959, № 1.
- Герасимовский В. И., Волков В. П., Когарко Л. Н., Поляков А. И., Сапрыкина Т. В., Балашов Б. А. Геохимия Ловозерского щелочного массива. М.-Л., изд-во "Наука", 1966.
- Коваленко В. И. Особенности метасоматических процессов в аляскитах Огнитского комплекса. В кн. "Геохимия редких элементов в изверженных горных породах". Изд-во "Наука", 1964.
- Коваленко В. И., Пополитов Э. И. О происхождении щелочных пород Северо-Восточной Тувы. Докл. АН СССР, 1965, 163, № 6.
- Козлов В. Д., Клепикова Е. А., Свядковская Л. Н. Распределение рубидия и свинца в калиевых полевых шпатах гранитоидов в процессе магматической дифференциации и аутометасоматических изменений. В кн. "Геохимия и петрология магматических и метасоматических образований". Изд-во "Наука", 1965.
- Лин Н. Г., Морозов Л. Н., Николаева Д. Х. О соотношении калия и рубидия в щелочных гранитоидах Восточного Саяна. В сб. "Геохимия редких элементов в изверженных горных породах". Изд-во "Наука", 1964.
- Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1961.
- Тихоненков И. П., Тихоненкова Р. П. Закономерности распределения редких элементов в контактовых породах Ловозерского массива. - Труды ИМГРЭ, 1962, 9.

П. В. Коваль, С. Я. Гольдапель, Е. Б. Знаменский

В работе предпринята попытка провести парагенетический анализ метасоматических образований одного из массивов редкометальных мусковит-альбитовых апогранитов (Беус и др., 1962) Восточного Забайкалья.

Массив представляет собой штокообразное тело интенсивно альбитизированного гранита<sup>1</sup> мезозойского возраста, залегающее среди более древних (предположительно палеозойских) плагиогранитов по соседству со штоком мезозойского гранофирового гранита. Под воздействием мезозойских гранитных интрузий вмещающие плагиограниты в разной степени калишпатизированы (Знаменский и др., 1965).

Общая последовательность развития метасоматических явлений в связи с мезозойскими гранитными плутонами дана в табл. 1.

#### Метасоматиты магматической стадии

Разнозернистые плагиограниты в наиболее измененных образцах содержат 50-60% олигоклаза, 20-30% кварца, 5-10% калишпата, до 5-7% биотита, а также магнетит и сфен. Их калишпатизация проявляется в замещении плагиоклаза решетчатым микроклином и сопровождается (уже на самых ранних стадиях процесса) окислением магнетита. Биотит и кварц при этом сохраняют свою устойчивость вплоть до наиболее измененных участков. Таким образом, в эту стадию происходит замещение магматического парагенезиса плагиогранита (кварц+олигоклаз+калишпат+биотит+магнетит) парагенезисом калишпата с кварцем и биотитом. Этот процесс приводит к образованию микроклиновых метасоматитов гранитного состава, сохраняющих значительное количество реликтового плагиоклаза и имеющих довольно непостоянный состав (табл. 2).

---

<sup>1</sup> Нами принято следующее разделение альбитизированных гранитов: альбитизированные граниты (альбита до 50%), интенсивно альбитизированные граниты (альбита 50-70%), альбититы (альбита более 70-80%).

## Схема метасоматических процессов массива

Стадии	Метасоматические процессы		
	в мезозойском граните	во вмещающих плагиогранитах	
Магматическая	-	Калишпатизация	
Послемагматические	ранняя	Альбитизация	Экзоконтактовая "грейзенизация"
	выщелачивания	Грейзенизация Окварцевание	
	осаждения	Осаждение окислов железа и марганца	

Четкая зональность калишпатизированных пород отсутствует. Интенсивность процесса заметно усиливается вблизи альбитизированного массива и штока микрогранофировых гранитов, достигая максимума у контактов с ними (Знаменский и др., 1965).

Результаты силикатного анализа и пересчета анализов, выполненного атомно-объемным методом и по методу Т. Барта (Четвериков, 1956), показывают, что калишпатизация плагиогранитов приводит к существенному увеличению содержания калия и кремния в породе, сопровождающемуся выносом натрия, кальция, железа, магния и алюминия (табл. 2-4).

Значительный интерес представляют данные об изменении состава слюд в ряду калишпатизированных плагиогранитов. В табл. 5 приведен химический состав биотитов, отобранных из проб, взятых на разном удалении от контакта с альбитизированным гранитом и характеризующих в разной степени измененные плагиограниты.

Результаты пересчета химических составов на формулы биотитов (на основе семи катионов группы  $Z+Y$ ) представлены в табл. 6.

С усилением калишпатизации (см. табл. 5-7) в биотитах заметно уменьшается калий-рубидиевое отношение, возрастает содержание лития, фтора и титана. Общая железистость биотитов несколько понижается. Глиноземистость сохраняется на одном уровне. В биотитах из калишпатизированных плагиогранитов резко повышается отношение окисного железа к закисному.

## Химический состав вмещающих гранитоидов

Окислы	700 <sup>x</sup>	240 <sup>x</sup>	30 <sup>x</sup>	712	456-2
	423	10a	36	20 <sup>xx</sup>	0-0,3 <sup>x</sup>
SiO <sub>2</sub>	67,60	67,00	70,55	74,50	63,03
TiO <sub>2</sub>	0,48	0,17	0,33	0,20	0,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,58	17,40	13,70	13,40	17,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61	0,60	1,60	1,20	1,52
FeO	2,49	1,35	1,25	0,95	2,45
MnO	0,07	0,02	0,05	0,14	0,23
MgO	1,15	0,84	1,33	0,40	1,60
CaO	3,70	3,60	2,30	1,20	2,75
Na <sub>2</sub> O	4,21	5,50	4,00	3,20	3,25
K <sub>2</sub> O	2,19	1,56	3,00	4,80	4,84
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,04	0,07	0,05	0,18
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,12	-	-	-	0,22
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,63	-	-	-	1,37
П.п.п.	-	1,25	1,68	0,82	-
F	0,09	0,09	0,06	0,03	0,89
Сумма	100,06	99,51	99,86	99,84	99,91
-O-F	0,04	0,04	0,02	0,01	0,37
Сумма	100,02	99,47	99,84	99,83	99,54
Аналитик	Л. Н. Матвеева		С. А. Юрченко		Л. Н. Матвеева

Пробы 423, 10a - плагиограниты; пробы 36, 712 - калишпатизированные плагиограниты; проба 456-2 - калишпатизированный плагиогранит с наложенной экзоконтактовой грейзенизацией.

x) Расстояние от контакта с альбититами, м.

xx) Расстояние от контакта с гранофировым гранитом.

Химические составы плагиогранитов, пересчитанные  
атомно-объемным методом на объем 10 000 Å

		700	240 <sup>x</sup>	30 <sup>x</sup>	20 <sup>xx</sup>	0-0,30 <sup>x</sup>
		423	10 a	36	712	456-2
K	A <sub>i</sub>	46	33	64	102	102
	N <sub>i</sub>	7,3	5,5	10,1	-	17,1
	ΔN <sub>i</sub>	-	-1,8	+2,8	-	+9,8
Na	A <sub>i</sub>	136	178	130	104	104
	N <sub>i</sub>	21,5	29,8	20,4	-	17,4
	ΔN <sub>i</sub>	-	+8,3	-1,1	-	-4,1
Ca	A <sub>i</sub>	66	64	59	21	49
	N <sub>i</sub>	10,5	10,7	9,3	-	8,2
	ΔN <sub>i</sub>	-	+0,2	-1,2	-	-2,3
Mg	A <sub>i</sub>	28	21	8	10	40
	N <sub>i</sub>	4,4	3,5	1,3	-	6,7
	ΔN <sub>i</sub>	-	-0,9	-3,1	-	+2,3
Mn	A <sub>i</sub>	1	3	1	2	3
	N <sub>i</sub>	0,2	0,5	0,2	-	0,5
	ΔN <sub>i</sub>	-	+0,3	0,0	-	+0,3
Fe <sup>2+</sup>	A <sub>i</sub>	35	18	17	13	34
	N <sub>i</sub>	5,5	3,0	2,3	-	5,7
	ΔN <sub>i</sub>	-	-2,5	-3,2	-	+0,2
Fe <sup>3+</sup>	A <sub>i</sub>	8	8	20	14	18
	N <sub>i</sub>	1,3	1,3	3,1	-	3,0
	ΔN <sub>i</sub>	-	0,0	+1,8	-	+1,7
Al	A <sub>i</sub>	326	342	268	262	334
	N <sub>i</sub>	51,6	57,3	42,1	-	55,9
	ΔN <sub>i</sub>	-	+5,7	-9,5	-	+4,3
Ti	A <sub>i</sub>	6	2	4	3	8
	N <sub>i</sub>	1,0	0,3	0,6	-	1,3

Окончание табл. 3

		700	240 <sup>x</sup>	30 <sup>x</sup>	20 <sup>xx</sup>	0-0,30 <sup>x</sup>
		423	10а	36	712	456-2
	$\Delta N_i$	-	-0,7	-0,4	-	+0,3
	$A_i$	1125	1116	1174	1240	1049
Si	$N_i$	178,2	186,9	184,6	-	175,7
	$\Delta N_i$	-	+8,7	+6,4	-	-2,5
	$A_i$	2	4	1	1	2
P	$N_i$	0,3	0,7	0,2	-	0,3
	$\Delta N_i$	-	+0,4	-0,0	-	0,0
	$A_i$	70	He обн.	He обн.	He обн.	152
OH <sup>-</sup>	$N_i$	11,1	-	-	-	25,5
	$\Delta N_i$	-	-	-	-	+14,4
	$A_i$	5	5	3	2	47
F <sup>-</sup>	$N_i$	0,8	0,8	0,5	-	7,9
	$\Delta N_i$	-	0,0	-0,3	-	+6,1
	$A_i$	2951	2980	2971	3050	2852
O <sup>2-</sup>	$N_i$	467,4	499,1	467,1	-	477,6
	$\Delta N_i$	-	+31,7	-0,3	-	+10,2
Сумма катионов		281,8	299,5	274,2	-	291,8
Сумма анионов		-	-	-	-	511
Объемный вес		2,63	2,78	2,61	He опр.	2,78

$A_i$  - атомные количества элементов,  $N_i$  - количество атомов в объеме 10 000 Å,  $\Delta N_i$  - изменение содержания атомов по отношению к 423.

\*) Расстояние от контакта с альбититами, м.

\*\*) Расстояние от контакта со штоком гранофировых гранитов.

Таблица 4

Химический состав плагиигранитов в пересчете по методу Т. Барта

Элементы		700 <sup>x</sup>	240 <sup>x</sup>	30 <sup>x</sup>	20	0-0,3 <sup>x</sup>
		423	10а	36	712	456-2
К	N	24	18	34	53	55
	Δ	-	-6	+10	+29	+31
Na	N	72	95	70	54	56
	Δ	-	+23	-2	-18	-16
Ca	N	35	34	32	11	26
	Δ	-	-1	-3	-24	-9
Mg	N	15	11	4	5	22
	Δ	-	-4	-11	-10	+7
Mn	N	0,5	2	0,5	1	1,5
	Δ	-	+1,5	0,0	+0,5	+1,0
Fe <sup>2+</sup>	N	18,5	10	9	7	18
	Δ	-	-8,5	-9,5	-11,5	-0,5
Fe <sup>3+</sup>	N	4	4	11	7	10
	Δ	-	0,0	+0,7	+3	+6
Al	N	172	183	144	137	180
	Δ	-	+11	-28	-35	+8
Ti	N	3	2	2	2	4
	Δ	-	-1	0,0	0,0	+1
Si	N	595	598	632	650	564
	Δ	-	+3	+37	+55	-31
P	N	1	2	0,5	0,5	1
	Δ	-	+1	-0,5	-0,5	0,0
OH <sup>-</sup>	N	37	-	-	-	82
	Δ	-	-	-	-	+45
Fe <sup>-</sup>	N	2,5	3	2	1	25
	Δ	-	+0,5	-0,5	-1,5	+22,5
O <sup>2-</sup>	N	1560,5	-	-	-	1493
	Δ	-	-	-	-	-
Сумма катионов		940	959	939	927,5	937,5

N - количество катионов в ячейке из 1600 крупных анионов;

Δ - изменение содержания атомов в "элементарном" объеме по сравнению с плагиигранитом № 423

<sup>x</sup> Расстояние от контакта с альбититами.<sup>xx</sup> Расстояние от контакта с гранофировым гранитом.

Таблица 5

Химический состав биотитов из вмещающих плагиогранитов  
и их калишпатизированных аналогов

Окислы	700 <sup>x</sup>	240 <sup>x</sup>	30 <sup>x</sup>	0-0,3 <sup>x</sup>
	423	10 <sup>x</sup>	36 <sup>x</sup>	456-2Б
SiO <sub>2</sub>	36,58	34,60	36,40	37,16
TiO <sub>2</sub>	1,84	3,00	3,20	2,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,29	16,30	16,20	14,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,41	1,20	6,80	6,25
FeO	19,49	21,00	14,20	14,73
MnO	0,17	0,42	0,41	0,63
MgO	9,29	8,25	8,90	10,16
CaO	Не обн.	0,53	0,55	0,46
Na <sub>2</sub> O	0,20	0,32	0,22	0,26
K <sub>2</sub> O	9,87	8,53	8,53	9,03
Rb <sub>2</sub> O	0,04	0,04	0,05	0,09
Li <sub>2</sub> O	0,02	0,17	0,14	0,30
F	0,50	0,53	0,68	1,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,05	0,13	0,29
H <sub>2</sub> O	3,58	-	-	2,38
П. п. п.	-	5,70	4,11	-
Сумма	100,30	100,11	99,83	99,93
-O-F	0,20	0,22	0,28	0,53
Сумма	100,10	99,89	99,55	99,40
N <sub>m</sub>	1,643		1,632	1,629

<sup>x</sup> Расстояние от контакта с альбититами, м.

<sup>xx</sup> Анализы выполнены С. А. Юрченко

Таблица 6

Химические составы биотитов, пересчитанные на формульную единицу  $X_1Y_3Z_4O_{10}(OH,F)_2$ , где X—K, Na, Ca, Rb; Y—Li, Mn, Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al, Ti; Z—Si, Al

Элементы	700 <sup>x</sup>	240 <sup>x</sup>	30 <sup>x</sup>	0-0,3 <sup>x</sup>
	423	10 а	36	456-2Б
K	0,99	0,87	0,85	0,89
Na	0,03	0,05	0,03	0,04
Ca	0,00	0,04	0,05	0,04
Rb	0,00	0,00	0,00	0,00
X	1,02	0,96	0,93	0,97
Li	0,01	0,05	0,04	0,09
Mn	0,01	0,03	0,03	0,04
Mg	1,09	0,98	1,04	1,18
Fe <sup>2+</sup>	1,28	1,40	0,93	0,96
Fe <sup>3+</sup>	0,20	0,07	0,40	0,36
Al	0,30	0,28	0,37	0,23
Ti	0,11	0,18	0,19	0,14
Y	3,00	3,00	3,00	3,00
Si	2,88	2,76	2,86	2,89
Al	1,12	1,24	1,14	1,11
Z	4,00	4,00	4,00	4,00
O	10,00	10,00	10,00	10,00
OH	0,93	1,47	0,88	1,01
F	0,12	0,13	0,17	0,31
O	0,95	0,40	0,95	0,68

<sup>x</sup> Расстояние от контакта с альбититами, м.

Характеристика состава биотитов из вмещающих гранитов вблизи альбитизированного штока

Проба	Тип породы и расстояние от контакта с альбитизированным штоком, м	$\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}} \cdot 100$	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$	$\frac{\text{Al}}{\text{Al}+\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Si}} \cdot 100$	$\frac{\text{Na}+\text{K}}{\text{Al}}$	$\frac{\text{K}}{\text{Rb}}$
423	Плагиогранит, 700	58	0,15	21	0,72	237
10 <sup>a</sup>	Плагиогранит, 240	60	0,05	23	0,60	177
36	Калишпатизированный гранит, 30	56	0,43	22	0,58	142
456-2	Зона ближайшего экзоконтакта, 0-0,3	53	0,38	19	0,69	87

Показатели преломления биотитов (табл. 5) соответствуют значениям  $N_m$ , средним между теми, которые характерны для биотитов из обычных пегматитов, и показателями преломления биотитов из фторпегматитов (Соболев, 1950).

### Метасоматиты послемагматических стадий

#### Альбитизированные породы

Альбитизация является наиболее ранним послемагматическим процессом, связанным с мезозойскими гранитами участка. Нам не удалось установить здесь послемагматических процессов, предшествовавших альбитизации. Правда, в микрогранофировых гранитах отмечаются явления микроклинизации калиевого полевого шпата, но они, по всей вероятности, связаны с эпимагматическими процессами упорядочения и двойникования в полевых шпатах.

Интенсивность альбитизации нарастает к контактам альбитизированного блока, выражаясь в последовательной смене зон следующего состава (Знаменский и др., 1965):

1. Альбит + кварц + микроклин + мусковит (интенсивно альбитизированные граниты центральной части массива).
2. Альбит + кварц + мусковит (интенсивно альбитизированные граниты).
3. Альбит + кварц (кварцевые альбититы).
4. Альбит (анхимономинеральные альбититы эндоконтактной части массива).

К сожалению, перехода альбитизированных пород в менее измененные граниты обнаружено не было. Присутствие во внутренних частях массива реликтов более основного плагиоклаза № 8-11 (главная масса плагиоклаза представлена альбитом № 0-3) позволяет дополнить зональность еще одной (гипотетической) зоной, содержащей альбит-олигоклаз.

Резких контактов между зонами не установлено, переходы между ними постепенные. В каждой периферической зоне встречаются реликты минералов внутренних зон. Поэтому границы отдельных зон, намеченные по количественно-минералогическим данным и химическому составу, в значительной мере условны.

Аналогичная (но симметричная) зональность характерна и для участков интенсивной альбитизации внутри массива, приуроченных к трещинам. Здесь иногда удается наблюдать достаточно четкие контакты, например между внутренней зоной альбититов и последующей зоной кварцевых альбититов, а также между кварцевыми альбититами и интенсивно альбитизированными гранитами.

В шлифах отчетливо наблюдается замещение альбитом всех минералов, приводящее к исчезновению сначала микроклина и реликтового олигоклаза, затем мусковита и, наконец, кварца. Содержание альбита в породе при этом возрастает с 55-60% (центральная часть массива)

## Химический состав альбититов и микрогранофирового гранита

	0 <sup>x</sup>	1	2	3		4	
Окислы	43а	440	446	35	456-1	447	454
SiO <sub>2</sub>	75,00	73,37	73,92	72,60	70,01	68,47	67,74
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,05	0,09	0,22	0,02	0,08	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,93	14,68	14,82	15,77	17,33	18,69	18,69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	0,33	0,12	0,12	0,22	0,29	0,25
FeO	0,61	0,92	1,26	1,15	0,84	0,61	0,38
MnO	0,01	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
MgO	0,12	0,25	0,17	0,24	0,13	0,23	0,09
CaO	0,27	0,48	0,20	0,53	0,42	0,65	0,55
Na <sub>2</sub> O	2,40	5,77	7,24	7,79	9,12	10,13	10,65
K <sub>2</sub> O	6,23	3,00	1,46	0,62	0,77	0,30	0,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,11	0,04	0,08	0,06	0,03	0,06
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,20	0,09	0,03	0,14	0,13	0,10	0,17
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,85	0,58	0,59	0,59	0,46	0,14	0,36
F	0,07	0,17	0,05	0,05	0,20	0,09	0,44
Сумма	100,07	99,84	100,01	99,92	99,73	99,82	99,73
-O-F	0,03	0,07	0,02	0,02	0,08	0,04	0,19
Сумма	100,04	99,77	99,99	99,90	99,65	99,78	99,54

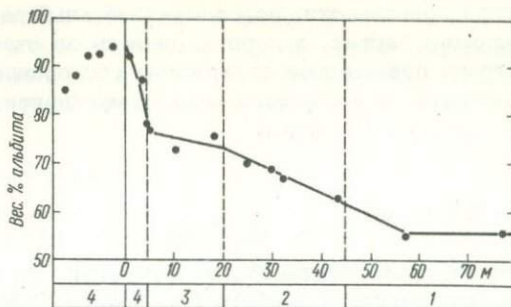
Аналитик Л. Н. Матвеева

Здесь и далее 1-4 - номера зон

x) Предполагается, что исходная порода альбитизированного штока по составу была близка гранофировому граниту (43<sup>a</sup>).

до 85-90% (в эндоконтактной зоне). В трещинах, где образуются жиллообразные центральные зоны альбитита, последние состоят практически из чистого альбита.

Тенденция к образованию мономинеральной альбитовой породы в зонах наиболее интенсивного метасоматоза подтверждается данными силикатных анализов интенсивно альбитизированных гранитов и альбититов (табл. 8). Особенно отчетливо эта тенденция выявляется при



Фиг. 1. Диаграмма изменения содержания альбита в альбитизированных породах в зависимости от расстояния от контакта с калишпатизированными плагиогранитами

1 — зона интенсивно альбитизированных гранитов центральной части массива; 2 — зона интенсивно-альбитизированных гранитов; 3 — зона кварцевых альбититов; 4 — зона анхимономинальных альбититов; 4<sup>x</sup> — анхимономинальные альбититы трещинных зон. Точки на диаграмме отвечают конкретным пробам альбитизированных гранитов. Штриховыми линиями намечены границы метасоматических зон, сплошной — контакт альбитизированного штока

рассмотрении диаграммы: содержание альбита в породе — расстояние от контакта с вмещающими плагиогранитами (фиг. 1). Количество альбита вычислено по результатам определений натрия в пробах альбититов. Содержание натрия в альбитах близко к теоретическому (Знаменский и др., 1965) и для расчета принято равным 8%. Данные таких расчетов обнаруживают весьма удовлетворительную сходимость с результатами количественно-минералогических подсчетов на интеграционном столике. Естественно, что вследствие несимметричности штока, влияния наклона эрозионной поверхности, неоднородной пористости и тектонических нарушений эта диаграмма дает лишь схематическое представление об общем характере процесса.

Нередко в трещинах отмечается отложение кварца, обычно ассоциирующего с альбитом. В этом случае иногда возникают полосчатые образования из кварца и альбита, часто содержащие более поздний грейзеновый мусковит. Как показывают наблюдения, полоски кварца обычно "иззубрены" альбитом соседних полос и нередко разделены на отдельные части, тогда как альбитовые полосы более целостны.

Во многих трещинных зонах в альбититах сохранились лишь червеобразные реликты кварца. Это указывает на замещение альбитом кварца, отлагавшегося в трещинах, при дальнейшем развитии околотрещинного метасоматоза (альбитизация).

Околотрещинная альбитизация отмечается и во вмещающих калишпатизированных плагиогранитах. Мощность образующихся при этом метасоматических зон обычно не превышает первых дециметров. В них не

наблюдается четкой зональности, но содержание альбита заметно возрастает в центральных частях, в первую очередь за счет кварца. Для таких зон характерно повышенное содержание (по сравнению с альбитизированными гранитами мезозойского штока) мусковита и присутствие значительного количества флюорита.

### Экзоконтактовые "грейзены"

Примечателен характер экзоконтактовых изменений, сопутствующих альбитизации гранитного штока. Мощностные изменения пород составляет десятки сантиметров — первые метры; наиболее интенсивно изменения проявлены в собственно приконтактовой полосе шириною 20–30 см. Зональность экзоконтактовых метасоматитов этой стадии макроскопически не улавливается. Отмечается лишь смена биотита мусковитом и резкое увеличение содержания последнего в контакте с альбитом. Наблюдениями в шлифах устанавливается следующая зональность:

Калишпа-	Мусковит +	Мусковит +	Мусковит +	Мусковит +	Муско-	Альби-
тизиро-	+кварц+	+кварц+	кварц +	+кварц +	вит +	тит
ванный	+альбит +	+альбит +	+альбит	флюорит	+флюо-	
плагิโอ-	+микрокин+	+микро-			рит	
гранит	+биотит	клин				

← экзопороды —

Как видно из этой схемы, экзоконтактовые породы представляют собой грейзеноподобные образования ("экзогрейзены"). Они имеют четкий, легко устанавливаемый макроскопически (и в шлифах) контакт с эндоконтактовыми альбититами и постепенный переход во вмещающие плагииграниты.

Во внешней зоне "грейзенизации" изменения выражаются в замещении плагноклаза мелкочешуйчатым мусковитом (альбит при этом устойчив), в связи с чем в зональных кристаллах олигоклаза полностью мусковитизированные, более основные по составу центральные части зерен окружены альбитовой каемкой. Биотит здесь также сохраняется; лишь в редких чешуйках отмечается его мусковитизация. Ближе к контакту с альбититами биотит полностью замещается мусковитом, а микроклин — альбитом. Непосредственно на контакте с альбитом развит парагенезис мусковита и кварца (обычно с флюоритом). В ряде случаев отмечалось образование флюоритсодержащих мусковитовых зон, имеющих совершенно незначительную мощност (миллиметры — первые сантиметры).

Незначительная мощност экзоконтактовых "грейзенов" и трудност выделения отдельных зон колонки при полевых исследованиях послужили препятствием для детального опробования. Поэтому силикатный анализ экзоконтактовой пробы (456-2, табл. 2) представляет валовую пробу "экзогрейзена". Сравнение ее состава с калишпатизированными плагиигранитами (табл. 2-4) показывает, что в процессе "грейзенизации"

наблюдается привнос алюминия и фтора, сопровождаемый интенсивным выносом кремнезема и заметным увеличением содержания магния и железа. Эти изменения в балансе вещества обусловлены резким возрастанием количества мусковита в породе при "грейзенизации".

#### Метасоматиты поздних стадий

Следующий во времени за альбитизацией послемагматический процесс - грейзенизация - по своим масштабам намного уступает первой. Грейзенизация проявляется преимущественно в пределах альбитизированного массива (реже во вмещающих породах) и обнаруживает связь с трещиноватостью пород. В связи с унаследованностью значительной части ослабленных зон от предыдущих стадий развития участка наблюдается локализация грейзеновых образований в местах, подвергшихся наибольшей альбитизации (трещинных зонах, полосчатых кварц-альбитовых телах). Поэтому обычно нам удавалось наблюдать лишь две-три внутренние зоны колонки грейзенизации, которая оказалась аналогичной колонке экзоконтактовых "грейзенов".

Мусковит	Мусковит	Мусковит	Мусковит
Кварцевый	Кварц	Кварц	Флюорит
альбитит	Альбит	Флюорит	
	Флюорит		

Строение зон околотрещинной грейзенизации симметричное.

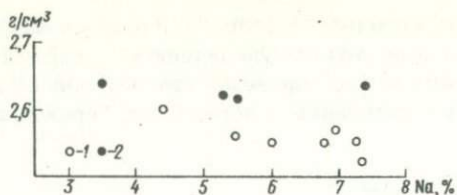
В большинстве случаев в альбититах грейзенизация приводит к образованию кварц-мусковитового (с флюоритом) парагенезиса. Мусковитовая (с флюоритом) зона образуется не всегда. Некоторые из прожилков мусковита (особенно в полосчатых кварц-мусковитовых жилах), по-видимому, связаны с началом стадии осаждения. Грейзенизация сменяется окварцеванием, развивающимся в структурно ослабленных зонах и вблизи отдельных трещин. При этом наряду с интенсивным окварцеванием альбититов возникают многочисленные кварцевые жилки с флюоритом и метасоматические кварц-флюоритовые зоны малой мощности (до первых дециметров). Масштабы окварцевания по сравнению с масштабами ранних процессов незначительны.

Постмагматический этап завершается отложением окислов железа и марганца в мелких трещинках. Распределение участков осаждения рудных минералов весьма неравномерное и обычно приурочено к зонам окварцевания и грейзенизации.

#### О балансе вещества при альбитизации

Для количественной оценки миграции вещества в процессе альбитизации был использован атомно-объемный метод пересчета (Рудник, 1966).

Количества атомов элементов в объеме 10 000 Å определялись по формуле



Фиг. 2. Зависимость плотности альбитизированных пород от содержания в них натрия

1 - интенсивно альбитизированные граниты и альбититы; 2 - окварцованные и грейзенизированные альбитизированные граниты и альбититы

$$N_i = \frac{1}{16,6} d A_i, \quad (1)$$

где  $N_i$  - количество атомов элемента  $i$  в объеме  $10000 \text{ \AA}^3$ ;  $A_i$  - атомное количество элемента  $i$ , умноженное на 1000;  $d$  - объемный вес (плотность) породы.

В основу пересчета положены данные табл. 8. В качестве породы, характеризующей исходный материал метасоматоза, взят микрогранофировый гранит соседнего с альбитизированным штока.

Плотность пород определялась гидростатическим взвешиванием парафинированных образцов. Как видно из графика фиг. 2, плотность альбитизированных гранитов имеет значение, близкое к таковому для аляски-тов и гранитов вообще (Дортман и др., 1964), и обнаруживает зависимость от содержания альбита в породе, т. е. от степени альбитизации, несколько понижаясь в анхимономинеральных альбититах. Грейзенизация и окварцевание сопровождаются заметным увеличением объемного веса метасоматитов, связанным с ростом содержания в них кварца и мусковита. Сравнение с удельными весами кварца, альбита и данными по гранитоидам (Дортман и др., 1964) показывает, что пористость пород массива незначительна и не превышает 2-4%; причем в процессе метасоматоза заметного изменения пористости не происходит. Последнее справедливо не только для альбитизации, но и для более поздней грейзенизации и окварцевания.

Данные анализов и результаты их пересчета (табл. 9, 10) показывают, что в процессе альбитизации происходят прогрессивное увеличение содержания натрия, алюминия (особенно при переходе к зоне анхимономинеральных альбититов) и вынос калия и кремния (фиг. 3). При этом суммарное количество катионов в единице объема несколько возрастает, а анионов - уменьшается. Содержания кальция, магния, железа, титана и фтора незначительны и не испытывают существенных изменений<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Некоторое увеличение количества кальция и фтора в пробах анхимономинеральных альбититов вызвано примесью флюорита, связанного с грейзенизацией и окварцеванием.

Таблица 9

Пересчет химических составов альбитизированных пород  
атомно-объемным методом на объем 10000 Å

Элементы		0	1	2	3		4	
		43 а	440	446	35	456-1	447	454
K	A <sub>i</sub>	132	64	32	12	16	6	6
	N <sub>i</sub>	20,2	10	4,9	1,8	2,5	0,9	0,9
	ΔN <sub>i</sub>	-	-10,2	-5,1	-3,1	+0,7	-0,9	-0,9
Na	A <sub>i</sub>	74	186	234	252	294	326	342
	N <sub>i</sub>	11,3	29,1	36,1	38,7	45,2	50,1	51,9
	ΔN <sub>i</sub>	-	+17,8	+7,1	+2,6	+6,5	+11,4	+13,2
Ca	A <sub>i</sub>	5	9	4	9	7	12	10
	N <sub>i</sub>	0,8	1,4	0,6	1,4	1,1	1,8	1,5
	ΔN <sub>i</sub>	-	+0,6	-0,8	0,0	-0,3	+0,4	+0,1
Mg	A <sub>i</sub>	3	6	4	16	3	5	3
	N <sub>i</sub>	0,5	0,9	0,6	2,5	0,5	0,8	0,5
	ΔN <sub>i</sub>	-	+0,4	-0,3	+1,9	-0,2	-1,7	-2,0
Mn	A <sub>i</sub>	-	-	-	-	-	-	-
	N <sub>i</sub>	-	-	-	-	-	-	-
	ΔN <sub>i</sub>	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sup>2+</sup>	A <sub>i</sub>	8	12	18	16	11	8	6
	N <sub>i</sub>	1,2	1,9	2,8	2,5	1,7	1,2	0,9
	ΔN <sub>i</sub>	-	+0,7	+0,9	-0,3	-0,8	-1,3	-1,6
Fe <sup>3+</sup>	A <sub>i</sub>	2	4	2	2	2	4	3
	N <sub>i</sub>	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3	0,6	0,5
	ΔN <sub>i</sub>	-	+0,3	-0,3	0,0	0,0	+0,3	+0,2
Al	A <sub>i</sub>	272	288	290	310	340	366	366
	N <sub>i</sub>	41,6	45,1	44,7	47,6	52,2	56,2	55,6
	ΔN <sub>i</sub>	-	+3,5	-0,4	+2,9	+4,3	+8,6	+8,0
	A <sub>i</sub>	2	1	1	3	-	1	-

Таблица 9  
(окончание)

		0	1	2	3		4	
Элементы		43 а	440	446	35	456-1	447	454
Ti	$N_i$	0,3	0,2	0,2	0,5	-	0,2	-
	$\Delta N_i$	-	-0,1	0,0	+0,3	-0,5	-0,3	-0,5
	$A_i$	1259	1221	1230	1209	1165	1140	1128
Si	$N_i$	1 92,6	191,2	189,7	185,7	178,9	175,1	171,2
	$\Delta N_i$	-	-1,4	-1,5	-4,0	-6,8	-10,6	-14,5
	$A_i$	-	-	-	-	-	-	-
P	$N_i$	-	-	-	-	-	-	-
	$\Delta N_i$	-	-	-	-	-	-	-
	$A_i$	094	64	66	66	50	16	40
$OH^-$	$N_i$	14,4	10	10,2	10,1	7,7	2,5	6,1
	$\Delta N_i$	-	-4,4	+0,2	+0,1	-2,3	-7,5	-3,9
	$A_i$	4	9	3	3	11	5	23
$F^-$	$N_i$	0,6	1,4	0,5	0,5	1,7	0,8	3,5
	$\Delta N_i$	-	+0,8	-0,9	0,0	+1,2	+0,3	+3,0
	$A_i$	3003	2997	3024	3020	2983	3017	2963
$O^{2-}$	$N_i$	459,5	469,3	466,3	463,9	458,2	463,4	449,9
	$\Delta N_i$	-	+9,8	-3,0	-2,4	-5,7	-0,5	-14,0
	Сумма катионов	268,8	280,4	279,9	281,0	282,4	286,9	283
Сумма анионов	474,5	480,7	477,0	474,5	467,6	466,7	459,5	
Сумма катионов	2,54	2,60	2,56	2,55	2,55	2,55	2,52	
Сумма анионов	1,76	1,72	1,70	1,68	1,66	1,63	1,63	

$A_i$  - атомные количества элементов,  $N_i$  - количество атомов в объеме 10 000 Å,  $\Delta N_i$  - разница в содержаниях атомов в элементарном объеме между соседними зонами метасоматической колонки.

Химический состав альбитизированных пород,  
пересчитанный по методу Т. Барга

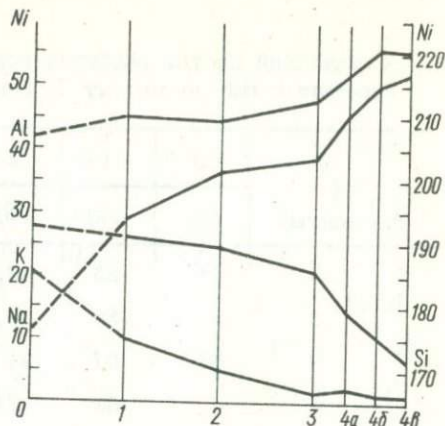
Элементы		0	1	2	3		4	
		43 а	440	446	35	456-1	447	454
K	N	68	33	16,5	6	8	3	3
	Δ	-	-35	-16,5	-10,5	+2	-3	-3
Na	N	38	97	121	131	153,5	172	181
	Δ	-	+59	+24	+10	+22,5	+41	+50
Ca	N	3	5	2	4,5	3,5	6	5
	Δ	-	+2	-3	+2,5	-1,0	+1,5	+0,5
Mg	N	2	3	2	3	1,5	2,5	1,5
	Δ	-	+1	-1	+1	-1,5	-0,5	-1,5
Fe <sup>2+</sup>	N	4	6	9	8	6	4	3
	Δ	-	+2	+3	-1	-2	-4	-5
Fe <sup>3+</sup>	N	1	2	1	1	1	2	1,5
	Δ	-	+1	-1	0,0	0,0	+1	+0,5
Al	N	140	150	150	161	178	193	194
	Δ	-	+10	0,0	+11	+17	+32	+33
Ti	N	-	0,5	0,5	1,5	0,0	0,5	0,0
	Δ	-	-0,5	0,0	+1,0	-1,5	-1,0	-1,5
Si	N	648	636	636	626	608	601	597
	Δ	-	-12	0,0	-10	-18	-25	-29
OH <sup>-</sup>	N	48	33	34	34	26	8	21
	Δ	-	-15	+1	0,0	-8	-26	-13
F <sup>-</sup>	N	2	5	1,5	1,5	2,5	2,5	12
	Δ	-	+3	-3,5	0,0	+1,0	+1,0	+10,5
O <sup>2-</sup>	N	1550	1562	1564,5	1564,5	1571,5	1589,5	1567
Сумма катионов		905	932	938	942,4	959,5	984	986

N - количество катионов в ячейке из 1600 крупных анионов

Δ - разница в содержаниях катионов в ячейке между породами соседних зон.

Фиг. 3. Диаграмма изменения содержаний калия, натрия, кремния, алюминия в альбитизированных породах

$N_i$  - количество атомов элемента в объеме 10 000 Å;  
 O - микрогранофировый гранит; 1 - интенсивно альбитизированный гранит центральной части массива; 2 - интенсивно альбитизированный гранит зоны; 3 - кварцевый альбитит, 4 (а, б, в) - анхимономинеральный альбитит



Тыловая зона колонки характеризуется минимальными содержаниями всех компонентов (кроме натрия и алюминия, для которых они максимальны), в том числе и редких элементов, как это было показано на примере рубидия, лития и бериллия (Знаменский и др., 1965).

Пересчет анализов по катионному методу Т. Барта дает для приноса-выноса вещества результаты, близкие к полученным атомно-объемным методом (табл. 9, 10), поскольку различия в пористости и анионно-катионном отношении разновидностей метасоматитов незначительны.

### Мусковиты интенсивно альбитизированных гранитов и грейзенов

Однообразие большинства парагенезисов массива в отношении основных породообразующих минералов (кварц, щелочные шпаты, слюда) и сложность выделения мономинеральных фракций альбита, микроклина и кварца из апогранитов этого типа создают существенные затруднения для детального парагенетического и геохимического анализа рассматриваемых образований. В этом отношении значительный интерес представляет изучение слюд, в частности, мусковита, присутствующих во всех метасоматических фациях массива.

Нами были проанализированы мусковиты из всех основных парагенезисов апогранитов участка. Данные об их химическом составе приведены в табл. 11-13. Пересчет анализов на формульную единицу  $KAl_2[Si_3AlO_{10}][OH]_2$  сделан по катионному методу (если считать число катионов в тетраэдрической и октаэдрической координациях постоянным и равным шести (Борнеман-Старынкевич, 1964)). Показатели преломления определялись иммерсионным методом, а углы оптических осей - коноскопическим методом на столике Федорова (Заварицкий, 1953).

Все изученные мусковиты окрашены в светло-зеленый, чуть сереб-

ристый цвет и близки друг другу по оптическим характеристикам. Лишь мусковит из "экзогрейзена" (456-2М), обычно бесцветный или чуть дымчатый, имеет значительно меньшую, чем у остальных, величину угла оптических осей (табл. 11).

Первое, что обращает на себя внимание при анализе данных табл. 11-13, - это высокое содержание кремния, железа и магния в мусковитах. В этом отношении они тяготеют к фенгитам - мусковитам со значительным содержанием селадонитового компонента (Velde, 1965). Достаточно хорошая сходимость между избытком кремния в формульной единице по сравнению с теоретическим содержанием его в мусковите и количеством магния и закисного железа, а также близость суммы последних к содержанию окисного железа дают возможность представить наши мусковиты в виде смеси минералов: мусковита и ферриселадонита  $-K[(Mg, Fe^{2+})Fe^{3+}]Si_4O_{10}[OH]_2$ . Лишь некоторые слюды не "укладываются" в этот ряд. Так, слюда 439 в общем отличается от других слюд из интенсивно альбитизированных гранитов резким увеличением содержания Mg и незначительной величиной селадонитовой составляющей. В этом отношении она подобна слюде № 456-2М, взятой из зоны экзоконтактовых "грейзенов", сопряженных с альбититами. Поскольку последняя развивается в биотитсодержащей породе, то высокая магнетизальность может быть объяснена сравнительно невысокой подвижностью магния в зоне экзогрейзенов. Этой же причине может быть обязан особенностями своего строения и мусковит 439, представляющий самую внутреннюю, наименее альбитизированную зону апогранитового массива.

В отношении других важных компонентов - парагонитового и фтор-мусковитового - колебания в составе мусковитов невелики, составляя соответственно 3-12<sup>1</sup> и 14-27 мол. %.

Содержание  $Rb_2O$  в мусковитах достигает 0,50%, а  $Li_2O$  - 0,37%.

Мусковиты фации альбитизированных гранитов (исключая уже упомянутую пробу 439) имеют довольно постоянный состав в отношении содержания фенгитового компонента, фтора и калий-рубидиевого отношения (табл. 13); причем величина последнего имеет минимальное значение по сравнению с мусковитами других фаций. Содержание парагонитовой молекулы значительно и не обнаруживает зависимости от степени альбитизации. Колебания в содержании натрия объясняются наличием мельчайших вrostков альбита в реликтовом мусковите из зон 3 и 4. Учитывая это, можно считать количество парагонитового компонента в мусковитах альбитизированных гранитов равным 7-10 мол. %.

Мусковит из экзоконтактового "грейзена" представлен единственным образцом, извлеченным из валовой пробы "экзогрейзена", в которой присутствует и биотит внешней зоны экзогрейзеновой колонки. Этот мусковит имеет наиболее характерный состав и оптику, отличаясь от прочих окраской, меньшим углом оптических осей, максимальными содержаниями

<sup>1</sup> Проба 444 в расчет не принимается ввиду значительного количества вrostков альбита в слюде.

Химический состав и оптические характеристики мусковитов из различных парагенезисов апогранитного массива

Окислы	1	1	2	2	2	3	3	4	456-2M*	4266*	4496*	454*	Л-11*
	439	440	437	431	442	445	430	444					
SiO <sub>2</sub>	45,42	45,68	46,26	45,72	46,01	46,66	46,32	43,86	45,02	45,06	47,68	45,48	45,78
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,04	He обн.	0,36	0,22	0,36	He обн.	0,28	0,94	0,62	He обн.	0,32	0,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,05	28,88	29,48	28,66	28,81	28,20	29,58	28,20	23,96	27,32	27,95	27,86	28,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,44	4,53	3,64	3,83	4,18	3,58	4,53	3,88	4,33	4,66	2,92	3,61	4,04
FeO	2,46	2,11	2,53	2,61	2,30	2,84	1,73	1,84	3,30	2,11	2,30	2,50	2,50
MnO	0,26	0,28	0,24	0,21	0,20	0,17	0,18	0,20	0,31	0,37	0,21	0,49	0,26
MgO	2,39	1,00	0,32	0,57	0,63	1,34	0,30	0,71	3,12	1,72	He обн.	1,05	0,93
CaO	He обн.	0,31	0,03	0,03	0,01	He обн.	0,01	5,12**	0,54	0,24	"	0,29	0,00
Na <sub>2</sub> O	0,49	0,49	0,55	0,62	0,73	0,49	0,72	1,02	0,34	0,49	0,92	0,54	0,23
K <sub>2</sub> O	10,07	9,96	10,24	10,68	9,93	10,46	9,89	8,52	10,19	10,03	9,85	10,14	10,11
Rb <sub>2</sub> O	0,50	0,50	0,50	0,45	0,45	0,43	0,48	0,45	0,32	0,31	0,35	0,33	0,24
Li <sub>2</sub> O	0,12	0,12	0,12	0,16	0,15	0,17	0,15	0,12	0,37	0,10	0,09	0,17	0,17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,42	0,16	0,14	0,16	0,21	0,11	0,28	0,11	0,22	0,18	0,35	0,28
П.п.п.	6,33	5,40	6,18	5,79	6,11	5,36	6,39	7,30	8,16	6,88	7,35	7,02	6,33
Сумма	100,93	99,72	100,25	99,83	99,89	100,27	100,39	101,75	101,01	100,13	99,80	100,12	100,09
F	0,92	0,86	0,73	0,90	0,88	0,85	0,78	3,30**	0,95	0,80	0,85	0,86	1,24
F <sub>2</sub> O	0,39	0,36	0,31	0,38	0,37	0,36	0,33	1,39	0,40	0,34	0,36	0,36	0,52
Сумма	100,54	99,36	99,94	99,45	99,52	99,91	100,06	100,36	100,61	99,79	99,44	99,79	99,57
H <sub>2</sub> O	5,51	4,44	-	-	-	-	-	-	-	5,12	-	4,17	4,81
N <sub>g</sub> <sup>†</sup>	1,593	1,591	1,591	1,592	1,593	1,593	1,593	1,593	1,593	1,598	1,593	1,593	1,591
-2V°	42	42	42	41	42,5	42	42	41	34	42	42,5	41,5	41

\* Грейзеновые мусковиты, см. табл. 13.

\*\* В пробе - примесь флюорита.

Таблица 12

Составы мусковитов из алогранитов, пересчитанные на формульную единицу  $X_1Y_2Z_4O_{10}(OH,F)_2$ ,  
 где X - K, Na, Ca, Rb; Y - Li, Mn, Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al, Ti; Z - Si, Al

Элементы	1	1	2	2	2	3	3	4	456-2M*	4266*	4496*	454*	Λ -11*
	439	440	437	431	442	445	430	444					
K	0,87	0,87	0,90	0,95	0,87	0,90	0,88	0,78	0,90	0,89	0,88	0,90	0,88
Na	0,07	0,07	0,07	0,08	0,10	0,06	0,10	0,14	0,06	0,07	0,12	0,07	0,03
Ca	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,04	0,01	0,00	0,02	0,00
Rb	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
X	0,96	0,98	0,99	1,05	0,99	0,98	1,00	1,00	1,01	0,98	1,02	1,00	0,92
Li	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,10	0,03	0,03	0,04	0,04
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01
Mg	0,24	0,10	0,03	0,06	0,06	0,14	0,03	0,03	0,32	0,18	0,00	0,11	0,17
Fe <sup>2+</sup>	0,14	0,12	0,15	0,15	0,13	0,16	0,10	0,11	0,19	0,12	0,14	0,15	0,14
Fe <sup>3+</sup>	0,17	0,23	0,19	0,19	0,22	0,18	0,24	0,21	0,23	0,24	0,15	0,19	0,20
Al	1,39	1,49	1,59	1,53	1,53	1,45	1,58	1,54	1,03	1,38	1,67	1,46	1,42
Ti	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00	0,02	0,05	0,03	0,00	0,02	0,02
Y	1,99	1,98	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Si	3,07	3,15	3,19	3,18	3,18	3,18	3,23	3,15	3,13	3,14	3,35	3,17	3,15
Al	0,93	0,85	0,81	0,82	0,82	0,82	0,77	0,85	0,87	0,86	0,65	0,83	0,85
Z	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
O	9,56	9,80	9,93	9,95	9,90	9,79	10,00	9,85	9,46	9,78	10,00	9,84	9,69
OH	0,44	0,20	0,07	0,05	0,10	0,21	-	0,15	0,64	0,22	-	0,16	0,31
Сумма анионов	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
O	-	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	0,16	-	-
OH	1,81	1,81	1,91	1,80	1,81	1,82	1,82	1,91	1,79	1,82	1,67	1,81	1,73
F	0,19	0,19	0,16	0,20	0,19	0,18	0,17	0,09	0,21	0,18	0,19	0,19	0,27

\*

Характеристику грейзеновых мусковитов см. в табл. 13.

Некоторые характеристики состава мусковитов из различных фаций метасоматитов

Проба	Характеристика мусковита и парагенезис	Парагонит, мол. %	Селадонит, мол. %	Fe <sup>2+</sup> Mg	K/Rb
439	Светло-зеленый из центральной части альбитизированного штока (зона 1)	7	7	0,6	18,2
440	Светло-зеленый из интенсивно альбитизированного гранита (зона 1)	7	15	1,2	17,9
437	Светло-зеленый из интенсивно альбитизированного гранита (зона 2)	7	19	5	18,5
431	То же	8	18	2,5	21,6
442	" "	10	18	2,2	20,1
445	Светло-зеленый реликтовый из кварцевого альбитита (зона 3)	6	18	1,1	22,2
430	То же	10	23	3,3	18,4
444	Светло-зеленый из анхимономинерального альбитита (зона 4)	14	15	1,4	17,2
456-2M	Бесцветный из "экзогрейзена"	6	13	0,6	29,2
454 б	Светло-зеленый из зоны грейзенизации в альбититах	7	17	1,4	27,8
11	Светло-зеленый из мусковитовых (с флюоритом) прожилков в кварц-альбитовых полосчатых образованиях	3	15	0,8	38,1
426-б	Светло-зеленый из позднего грейзенового прожилка во вмещающем плагиограните	7	14	0,7	30,7
449	Светло-зеленый из грейзенизированного альбитита. Смесь мусковитов двух фаций	12	35	→∞	25,6

лития, титана, магния, кальция и воды. Отношение калия к рубидию в нем значительно увеличивается по сравнению с таковым в мусковитах альбитизированных гранитов. Здесь необходимо отметить также близкие значения общей железистости мусковита (57) и ассоциирующего с ним биотита (58). Возможно, что это совпадение не случайно. Например, биотит из мамского пегматита и замещающий его мусковит (Знаменский, Шмакин, 1966) также близки по железистости один другому (69 и 68 соответственно).

Слюды из грейзеновых трещинных зон и грейзенизированных альбитов характеризуются наибольшей величиной калий-рубидиевого отношения, непостоянной величиной отношения закисного железа к магнию и содержанием парагонитовой составляющей от 3 до 7% (в среднем 5%). Максимальное значение калий-рубидиевого отношения и содержания фтора при минимуме парагонитового компонента отмечаются для грейзеновой слюдки, слагающей анхимономинеральные (с флюоритом) полосы в кварц-альбитовых полосчатых образованиях (табл. 13).

Смесь мусковитов фации альбитизированных гранитов и грейзенового дает для отношения калия к рубидию промежуточное значение (449, табл. 13).

### Обсуждение

Изложенное выше и ранее (Знаменский и др., 1965) дает возможность высказать ряд соображений о физико-химических условиях образования метасоматитов, геохимической подвижности петрогенных элементов и фациях апогранитов.

Калишпатизированные плагиограниты, образовавшиеся в период магматического этапа становления мезозойских интрузий, очевидно, можно рассматривать как наиболее высокотемпературную метасоматическую фацию участка, соответствующую обычной гранитизации. При образовании трехминерального парагенезиса этой фации (кварц+калишпат+биотит), согласно минералогическому правилу фаз Коржинского (Коржинский, 1957), количество инертных компонентов не должно превышать трех. Полагая, что метасоматоз магматического этапа осуществлялся при постоянном давлении и вполне подвижном поведении щелочей и воды (Коржинский, 1955), приходим к заключению об инертности алюминия, кремния и изоморфных магния и железа. Такие компоненты исходной породы, как кислород, кальций и, по-видимому, титан, переходят во вполне подвижное состояние.

Как показывает сравнение составов биотитов из плагиогранитов и их калишпатизированных разновидностей, парагенезис кварц+калишпат+биотит является более щелочным по отношению к замещаемым плагиогранитам. Об этом свидетельствуют существенное уменьшение калий-рубидиевого отношения и незначительное понижение общей железистости биотитов из калишпатизированных пород. Несоответствие этому в изменении  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  лишь кажущееся и, скорее, подтверждает его. Так, по гипотезе Д. С. Коржинского в условиях отсутствия доступа атмо-

сферного кислорода для реакции диссоциации воды с константой равновесия  $K_T$  справедливо равенство:  $[H^+]^4 [O_2] \cdot [e^-] = K_T [H_2O]$ . При постоянстве окислительно-восстановительного потенциала среды увеличение

$Fe^{3+} / Fe^{2+}$  свидетельствует о повышении активности кислорода в связи с понижением кислотности раствора.

Широкое проявление калишпатизации как в связи с альбитизированным штоком, так и в связи с гранофировыми гранитами может свидетельствовать о принадлежности исходной породы альбитизированного штока и гранофирового гранита к одной фации щелочности, соответствующей щелочности экзоконтактной калишпатизации, согласно правилу "соответствия фаций щелочности" (Коваленко и др., 1965), подтверждая, таким образом, предположение об их генетическом родстве и близости составов.

Ранняя послемагматическая стадия - альбитизации - характеризуется ярко выраженной тенденцией к образованию во внутренней зоне метасоматической колонки мономинеральных альбитовых пород. Самая внешняя из доступных наблюдению зон колонки (первая) представлена четырехминеральным парагенезисом: альбит + кварц + калишпат + мусковит (табл. 14). Применение к этому парагенезису минералогического правила фаз Коржинского (Коржинский, 1957) показывает, что условием его устойчивости при постоянных внешних условиях является либо инертное поведение четырех компонентов (при постоянном давлении), либо инертность трех компонентов при независимом от давления объеме системы. При справедливости последнего парагенезис должен включать один вполне подвижный минерал (Коржинский, 1957), которым здесь может быть лишь кварц. Тогда следует ожидать образования в метасоматической колонке центральной зоны, сложенной кварцем, что противоречит фактическому материалу. Поэтому более обоснованным нам кажется изотермо-изобарический тип процесса. В этом случае в парагенезисе альбит + кварц + мусковит + микроклин инертными компонентами будут алюминий, кремний, калий и натрий, вполне подвижными - вода, кислород, фтор, железо, магний и кальций. Кальций (судя по реликтам плагиоклаза в этой зоне колонки) должен быть инертным в одной из следующих (гипотетических) зон колонки.

Зона 2 (табл. 14) характеризуется переходом во вполне подвижное состояние натрия; в зоне 3 вполне подвижным становится калий. Во внутренней зоне все компоненты, кроме алюминия, вполне подвижны. Таким образом, для альбитизации устанавливается следующий ряд подвижности компонентов: ( $H_2O$ ,  $O_2$ , F, Fe, Mg), Ca, Na, K, Si, Al. Основной объем альбитизированных гранитов образуется в условиях инертного поведения алюминия, кремния и калия и вполне подвижного - кислорода, железа, кальция и натрия.

Последовательное замещение альбитом всех минералов внешней зоны колонки (в том числе и кварца) с образованием внутренней альбитовой зоны свидетельствует о щелочном характере альбитизации. Высокая активность натрия в минералообразующих растворах может быть связана с его накоплением в остаточном растворе при кристаллизации полевошпатовой гранитной системы, как следует из экспериментальных данных (Orville, 1963).

Геологические наблюдения и результаты измерения плотностей альбитизированных гранитов свидетельствуют о том, что в процессе альбитизации не происходило сколько-нибудь значительного изменения объема породы. В то же время расчеты объемных соотношений твердых фаз реакций замещения мусковита и кварца альбитом показывают, что они должны сопоставляться увеличением объема породы на величину порядка 30–50% объема замещаемого минерала. В этом случае сохранение объема при постоянном виртуальном давлении возможно лишь за счет химического переноса вещества (в частности инертных компонентов) раствором в условиях весьма интенсивного метасоматоза. Весьма интенсивная миграция инертных компонентов подтверждается результатами пересчета химических составов альбитизированных пород на элементарный объем (см. табл. 9). Существенный вынос испытывают инертные калий и кремний при значительном привносе алюминия.

Замещение кварца альбитом и вынос кремнезема в процессе альбитизации, очевидно, способствуют обогащению кремнием альбитизирующих растворов и отложению кварца в трещинах вместе с альбитом. Таким образом могли возникнуть кварц-альбитовые полосчатые образования. При дальнейшем поступлении растворов в подобные трещины образуется обычная колонка альбитизации, в центральной зоне которой альбит замещает кварц.

Как указывалось выше, альбитизация штока мезозойского гранита сопровождалась грейзеноподобными изменениями вмещающих пород. Предположение о более позднем, наложенном, характере экзоконтактовых "грейзенов" кажется мало вероятным по следующим причинам. 1. Развитие метасоматоза вдоль первично-магматического контакта отличается резкой асимметрией: в эндозоне развивается интенсивная альбитизация, в экзозоне – "грейзенизация", в то время как поздние грейзеновые жилы и прожилки имеют симметричное строение как во вмещающих гранитах, так и в альбититах. 2. Поздние грейзены не обнаруживают связи с контактом альбитизированного штока; их распределение контролируется трещиной тектоникой; причем, как отмечалось ранее, поздней грейзенизацией альбитизированный шток затронут гораздо сильнее, нежели вмещающие породы, и очень часто поздние грейзены развиваются в тех же зонах, что и килообразные тела анхимономинеральных альбититов, замещающая последние. И, наконец, мусковиты из поздних грейзеновых жил в альбитизированных гранитах и плагιοгранитах аналогичны друг другу по цвету, составу и оптике, тогда как мусковит экзоконтактовых "грейзенов" имеет специфический состав, отличается по цвету и углу оптических осей (табл. 11).

Нам кажется, что избирательный характер метасоматоза ранней стадии связан с неоднородностью температурного поля и различиями в проницаемости разновозрастных пород участка. Под воздействием послемагматических растворов еще не остывшие, насыщенные поровыми растворами граниты мезозойского штока испытали альбитизацию. Более холодные и менее проницаемые вмещающие породы подверглись "грейзенизации". Незначительные размеры штока и очевидное различие в теплопроводностях контактирующих сред способствовали возникновению достаточно резкого температурного перепада.

Схема зональности метасоматитов послемагматических стадий

Фациальные разновидности метасоматитов	Тип процесса	Зоны	Минеральный состав (парагенезис)	Компоненты		Мощность зон
				Инертные	Подвижные	
Альбитизированные граниты	К контакту альбитизированного штока	0	Мезозойский биотитовый гранит	-	-	-
		1	Альбит + кварц + мусковит + микроклин	Al, Si, K, Na	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , F, Fe, Mg), Ca	Первые десятки метров
		2	Альбит + кварц + мусковит	Al, Si, K	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , F, Fe, Mg), Ca, Na	Первые десятки метров
		3	Альбит + кварц	Al, Si	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , F, Fe, Mg), Ca, Na, K	5-15 м
		4	Альбит	Al	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , Fe, Mg) Ca, Na, K, Si	Метры
		5	Мусковит + флюорит	Al	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , F) Ca, (Fe, Mg), K, Na, Si	Миллиметры - сантиметры
		4	Мусковит + кварц + флюорит	Al, Si	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , F) Ca (Fe, Mg), K, Na	Сантиметры
		3	Мусковит + кварц + альбит	Al, Si, Na	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , F) Ca, (Fe, Mg), K	"
Экзоконтактные грейзеноподобные образования, сопутствующие альбитизированным гранитам ("экзогрейзены")	К контакту с альбитизированным штоком	2	Мусковит + кварц + альбит + микроклин	Al, Si, Na, K	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , F), Ca, (Fe, Mg)	Сантиметры первые дециметры
		1	Мусковит + кварц + альбит + микроклин + биотит	Al, Si, Na, K, (Fe, Mg)	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , F), Ca	Первые дециметры
		0	Калишпатизированный плагиогранит	-	-	-
Жильные грейзены в пределах альбитизированного штока	T, V, m, C	1	Мусковит + кварц + альбит + флюорит	Al, Si, Na	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , F, Ca, Mg, Fe), K	Дециметры - первые метры
		2	Мусковит + кварц + флюорит	Al, Si	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , F, Ca, Mg, Fe), K, Na	Сантиметры
		3	Мусковит + флюорит	Al	(H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , Fe, Ca, Mg, Fe), K, Na, Si	Первые сантиметры

Строение "экзогрейзеновой" метасоматической колонки представлено в табл. 14. Применение к парагенезисам этой колонки минералогического правила фаз с учетом последовательности реакций замещения дает для экзоконтактовой грейзенизации следующий ряд подвижности компонентов:  $(\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{F}) \text{Ca}, (\text{Fe}, \text{Mg}), \text{K}, \text{Na}, \text{Si}, \text{Al}$ . Как видно из сравнения его с рядом подвижности компонентов для альбитизированных пород, в процессе грейзенизации кальций переходит во вполне подвижное состояние прежде, чем магний и железо, а калий — ранее натрия, т. е. наблюдаются обратные по сравнению с альбитизацией соотношения между подвижностью этих компонентов.

Во внутренних зонах метасоматической колонки экзогрейзенов отмечается присутствие флюорита — минерала, сложенного вполне подвижными компонентами. Это указывает на появление в наборе факторов состояния системы экстенсивного параметра — объема (Коржинский, 1957). Можно полагать, что с переходом от внешних зон колонки к внутренним имеет место смена типа метасоматического процесса: метасоматоз, имеющий в наборе факторов равновесия давление, сменяется процессом, идущим при постоянном объеме. На распространенность этого явления указывалось в работах В. А. Жарикова (Жариков, Омельяненко, 1965; Жариков, 1966).

"Грейзенизация" экзоконтактовых пород (в частности, мусковитизация полевых шпатов) свидетельствует о значительном возрастании кислотности послемагматических растворов в зоне экзоконтакта по сравнению с кислотностью растворов внутри материнской интрузии.

Метасоматическая колонка поздней грейзенизации в общем аналогична колонке экзоконтактовых "грейзенов" (табл. 14). Она характеризуется присутствием вполне подвижного флюорита во всех зонах и, следовательно, процесс грейзенизации можно считать изохорическим.

Как показали наблюдения, на других массивах Восточного Забайкалья более типичным для грейзенов мусковит-альбитовых апогранитов является образование центральной кварцевой зоны в метасоматической колонке. Тенденция к образованию мусковитовых (с флюоритом) зон в рассматриваемом массиве, видимо, объясняется высокой инертностью алюминия, что может быть связано с близостью условий грейзенизации ( $T, P, \text{pH}$ ) к изоэлектрической точке растворов глинозема, в которой растворимость его минимальна (Некрасов, 1962).

Для грейзенизации в альбитизированных гранитах устанавливается следующий ряд подвижности компонентов:  $(\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{F}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg}), \text{K}, \text{Na}, \text{Si}, \text{Al}$ .

Поздняя грейзенизация, сменяя во времени альбитизацию, по масштабам резко уступает ей. Замещение альбититов парагенезисом кварца и мусковита (с флюоритом) свидетельствует о значительном росте кислотности послемагматических растворов.

Максимумы кислотности послемагматические растворы достигали, очевидно, при окварцевании; следующая за ним стадия осаждения рудных минералов характеризуется возрастанием щелочности послемагматических растворов (Коржинский, 1966).

Таким образом, общая направленность послемагматического процесса, выразившаяся в смене альбитизации грейзенизацией и окварцеванием с последующим осаждением рудных минералов, отвечает теоретической схеме развития послемагматических явлений Д. С. Коржинского (Коржинский, 1966). Для массива характерен факт наиболее интенсивного проявления процессов ранней щелочной стадии, в общем нетипичный для гранитоидов. Аналогия в строении колонок и рядов подвижности компонентов для процессов поздней грейзенизации и экзоконтактовой "грейзенизации", сопутствующей альбитизации, позволяет считать все разнообразие послемагматических растворов результатом эволюции магматогенных растворов близкого исходного состава.

В соответствии с принципами генетической классификации метасоматических образований (Жариков, Омеляненко, 1965) представляется возможным выделить следующие фации метасоматитов послемагматического этапа: альбитизированные граниты (щелочная стадия), грейзеновые и окварцованные образования (кислотная стадия), фация осаждения рудных минералов (поздняя щелочная стадия).

Этот ряд фаций, отражающий регрессивную эволюцию растворов гидротермального этапа магматизма, скорее всего, связан с падением температуры. Отчетливо выделяется также фация экзоконтактовых грейзеноподобных образований, сопровождающих альбитизированные мезозойские граниты.

Интересно проследить изменение основных параметров химического состава мусковитов в связи с выделенными фациями температуры и общей щелочности. Как следует из данных табл. 13, в пределах колонки альбитизации содержание парагонитового компонента в мусковитах не обнаруживает зависимости от щелочности. Согласно экспериментальным данным Эйгстера и Иодера (Eugster, Yoder, 1955), в пределах области температур до  $660^{\circ}\text{C}$  и давлений до 4,5 кбар положение кривой мусковит - парагонит зависит главным образом от температуры. Диаграмма Эйгстера - Иодера неоднократно использовалась для оценки температур образования мусковитсодержащих парагенезисов пегматитов и метаморфических пород, в частности, парагенезисов мусковита с альбитом (Grootemaat, Holland, 1955; Eugster, 1956; Дир и др., 1966; и др.). Получаемые для ассоциации мусковит - альбит значения температур минимальные.

Средние содержания парагонита в мусковитах из рассмотренных фаций соответствуют  $425^{\circ}\text{C}$  для фации альбитизированных гранитов и  $310^{\circ}\text{C}$  для грейзенизации при колебаниях соответственно 370-425 и 230-370 $^{\circ}\text{C}$ . При этом для альбитизации обнаруживается удовлетворительная сходимость с результатами экспериментального изучения газово-жидких включений в минералах (Варганова, Щербакова, 1965). Эти данные в известной мере подтверждают заключение об относительной температурности выделенных фаций, хотя, безусловно, необходимо их дальнейшее уточнение.

Высокие содержания селадонитового компонента в мусковитах массива свидетельствуют об относительно низких (до 350-450 $^{\circ}\text{C}$ ) температурах минералообразования (Velde, 1965). Но поскольку, как показывают

петрологические и экспериментальные исследования системы мусковит-селадонит (Velde, 1965), содержание селадонита в мусковите зависит от температуры, давления и содержания железа в системе, использование этого соотношения в качестве геотермометра затруднительно.

Фашии щелочности апогранитов довольно четко различаются по величине калий-рубидиевого отношения в мусковитах, которое увеличивается с повышением кислотности парагенезисов (табл. 13).

## Выводы

1. Образование изученного апогранитного массива генетически связано с гранитами повышенной щелочности.

2. Регрессивный ряд послемагматических фаций температурности представлен альбитизированными породами, грейзенами, окварцованными апогранитами и фацией осаждения рудных минералов. Образование ряда фаций связано с эволюцией магматогенных растворов близкого исходного состава. Изменение щелочности фаций соответствует теоретической схеме развития послемагматических явлений Д. С. Коржинского.

3. Ранняя щелочная стадия - альбитизации - характеризуется наибольшими масштабами и интенсивностью проявления. В эту стадию сформировался основной объем метасоматитов.

4. Альбитизация - метасоматический процесс, имеющий тенденцию к образованию мономинеральной альбитовой породы. В процессе альбитизации происходит вынос калия, кремния, титана, магния, железа и накопление натрия и алюминия в породе.

5. Альбитизация мезозойских гранитов сопровождается возникновением во вмещающих их плагиогранитах метасоматитов фации экзоконтактных грейзеноподобных образований ("экзогрейзенов").

6. Мусковиты массива содержат до 20-25% (Fe, Mg) Fe<sup>3+</sup> селадонитового компонента и принадлежат к фенгитовому ряду.

7. Калий-рубидиевое отношение в слюдах зависит от щелочности процесса и может быть использовано как для межфациального, так и для внутрифациального сравнения парагенезисов в отношении кислотности - щелочности.

8. Содержание парагонитового компонента в мусковитах из альбитизированных гранитов и грейзенов не зависит от щелочности рассмотренных парагенезисов.

Авторы выражают признательность В. И. Коваленко и В. П. Васильевой за ряд критических замечаний, сделанных в процессе подготовки работы к печати, Л. Н. Матвеевой, С. А. Юрченко, А. В. Левину и Т. В. Шевчиной за помощь в подготовке и проведении анализов.

## Литература

- Беус А. А., Северов Э. А., Ситнин А. А., Субботин К. Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). Изд-во АН СССР, 1962.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во "Наука", 1964.
- Варганова Н. С., Шербакова З. В. О температурах постмагматических процессов в гранитоидах Восточного Забайкалья. - Тезисы докл. 2-й научн. конф. геол. секции имени В. А. Обручева. Чита, 1965.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 3, Изд-во "Мир", 1966.
- Дортман Н. Б., Васильева В. И., Вейнберг А. К. и др. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых СССР. Л., изд-во "Недра", 1964.
- Жариков В. А. Некоторые закономерности метасоматических процессов. В кн. "Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании". Изд-во "Недра", 1966.
- Жариков В. А., Омеляненко Б. И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями. - В кн. "Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов". Изд-во "Недра", 1965.
- Заварицкий А. Н. Применение сходящегося света при кристаллооптических исследованиях на универсальном столике Федорова. - Записки Всес. мин. об-ва, 1953, 482, № 4.
- Знаменский Е. Б., Коваль П. В., Кириллов А. И. и др. Зональность альбититового массива. Поведение щелочных элементов и бериллия в процессах преобразования пород. В сб. "Геохимия и петрология магматических и метасоматических образований". Изд-во "Наука", 1965.
- Знаменский Е. Б., Шмакин Б. М. О важном источнике акцессорной минерализации в слюдоносных пегматитах. - Докл. АН СССР, 1966, 169, № 5.
- Коваленко В. И., Окладникова Л. В., Павленко А. С. и др. Петрология среднепалеозойского комплекса гранитоидов и щелочных пород Восточной Тувы. - В сб. "Геохимия и петрология магматических и метасоматических образований". Изд-во "Наука", 1965.
- Коржинский Д. С. Очерки метасоматических процессов. - В кн. "Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд-во АН СССР, 1955.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д. С. Общие закономерности послемагматических процессов. - В кн. "Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании". М. - Л., изд-во "Недра", 1966.
- Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1962.
- Рудник В. А. Методы определения количественного изменения вещества

- при метасоматозе. В кн. "Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании", М.-Л., изд-во "Недра", 1966.
- Соболев В. Значение железистости фемических минералов и вспомогательные диаграммы для определения состава биотитов, роговых обманок и ромбических пироксенов. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1950, № 4.
- Четвериков С. Д. Руководство к петрохимическим пересчетам. М.-Л. Госгеолтехиздат, 1956.
- Eugster H.P., Yoder H.S. The join muscovite-paragonite.-Carnegie Inst. Wash. Year Book, 1955, 54.
- Eugster H.P. Muscovite-paragonite join and its use as a geological thermometer.- Geol.Soc.Amer.Bull., 1956, 67.
- Grootemaat T.B., Holland H.D. Sodium and potassium content of muscovite from the Peerless pegmatite, Black Hills, South Dakota.- Geol.Soc.Amer.Bull., 1955, 66.
- Orvill Ph.M. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases.- Amer.J.Sci., 1963, 263, N 3.
- Velde B. Phengite micas: synthesis, stability, and natural occurrence.- Amer.J.Sci., 1965, 263, N 10.

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ  
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СФАЛЕРИТОВ И ГАЛЕНИТОВ ПО  
РАСПРЕДЕЛЕНИЮ В НИХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ

Ю. П. Трошин

Сложившиеся к настоящему времени представления о температуре, кислотности – щелочности и окислительно-восстановительном режиме гидротермальных растворов основаны на сопоставлении рудных минеральных парагенезисов, текстур и структур руд, характера изменения вмещающих пород со степенью удаленности рудных жил от материнских магматических тел, глубиной формирования этих жил по геологическим данным, типом вмещающих пород, с одной стороны, и сопоставлением с известными химическими свойствами элементов и их соединений – с другой. Развивающиеся в настоящее время методы минералогической термометрии, экспериментальные и термодинамические методы анализа уточняют и детализируют сложившиеся взгляды. Однако до сих пор мы еще часто не в состоянии сопоставить условия образования одних и тех же минералов, взятых из месторождений разных генетических типов. В настоящей статье делается попытка разработать геохимические методы относительной оценки физико-химических условий образования сфалерита и галенита в гидротермальных рудных телах на основании распределения в этих минералах индикаторных элементов-примесей. Работу проделали, опираясь на имевшиеся в распоряжении автора материалы по Восточному Забайкалью.

Оценка кислотности – щелочности рудобразующих растворов  
(до начала рудоотложения)

В настоящее время большинство исследователей придерживается мнения, что гидротермальный раствор вскоре после отделения от материнского магматического расплава проходит кислотную стадию развития. Отложение рудных компонентов происходило в момент нейтрализации кислого раствора при взаимодействии его с вмещающими породами (Боуэн, 1937; Коржинский, 1960). Часть исследователей допускает, что в карбонатной среде растворы становились щелочными и отлагали руду уже будучи щелочными. "Карбонаты . . . являлись сильными нейтрализаторами, и даже если растворы первоначально были кислыми, как это

устанавливается при изучении алюмосиликатных пород, то, вступая в карбонатные толщи, они приобретали реакцию щелочную (Радкевич и др., 1963). Экспериментальные исследования (Малинин, 1965; Рыженко, 1965) показывают, что при температурах рудообразования нижняя граница устойчивости кальцита лежит при  $pH=6,3-6,4$  и с повышением давления углекислоты спускается еще ниже в область еще более кислых растворов. Это говорит о том, что растворение и замещение известняка могло происходить лишь под воздействием кислых растворов. Поэтому мы, как и многие исследователи, вслед за Н. Л. Боуэном и Д. С. Коржинским склоняемся к той точке зрения, что рудоотложение происходило при нейтрализации относительно кислых растворов: причем в карбонатной среде эта нейтрализация наступала раньше, протекала глубже и полнее, а рудоотложение происходило при более высоких значениях  $pH$ .

Условия, благоприятствующие растворимости, накоплению и переносу элементов в гидротермальном растворе, противоположны условиям, вызывающим осаждение этих элементов. В момент образования сульфидного осадка интенсивность сорбции примесей (как известно из аналитической химии) была тем выше, чем ниже растворимость сульфидов этих примесей в условиях осадкообразования. Понижение кислотности раствора в момент рудоотложения приводило к диссоциации сероводорода, росту концентрации сульфид-иона и повышению активности сульфидных и гидросульфидных комплексов элементов, обладающих кислотными свойствами, особенно  $As^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Sn^{+4}$ , дающих наиболее прочные комплексы этого типа (Бартон, 1960). Эти комплексы тем более устойчивы в растворе, чем менее кислой является среда. Поэтому в относительно более кислой обстановке отложения сульфидов (алюмосиликатная среда) они сорбировали большие количества  $As$ ,  $Sb$  и  $Sn$ , чем в более нейтральной (слабощелочной) обстановке рудоотложения (карбонатная среда). В общем случае карбонатная среда, активно нейтрализовавшая кислые растворы, способствовала более полному осаждению электроположительных компонентов и менее полному осаждению электроотрицательных компонентов по сравнению с алюмосиликатной средой. Этот эффект ясно регистрируется при сопоставлении руд, отложенных в различной среде из растворов сходного состава.

Однако, если сравниваемые гидротермальные растворы с самого начала зарождались, формировались и протекали в разной среде, то кислотность этих растворов, контролируемая вмещающей средой, задолго до рудоотложения, а возможно и с самого начала, должна была быть различной. Соответственно к моменту рудоотложения и составы растворов должны различаться.

Карбонатная среда значительно интенсивнее поглощает  $H^+$ -ионы и нейтрализует раствор, чем силикатная среда. В силу этого гидротермальные растворы в алюмосиликатной среде обогащались электроположительными элементами, например  $Cd$  (электроотрицательность по С. С. Бацанову (1959) - 1,7),  $Bi$  (1,8),  $Co$  (1,7), а в карбонатной среде, более электроотрицательными:  $Sn$  (1,9),  $As$  (2,0),  $Sb$  (1,8-2,1).

Рассмотрим детальные свойства этих элементов. Свойства сульфидов перечисленных элементов в смысле растворимости весьма различны. Сульфиды  $Cd^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  растворимы в кислотах и нерастворимы в щелочах, а сульфиды  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sn^{4+}$ , наоборот, растворимы в щелочах и нерастворимы в кислотах. Сульфиды большинства других элементов-халькофилов (а также  $Sn^{+2}$ ) не обладают таким однозначным отношением к кислотам и щелочам.

Гундлах (Gundlach, 1963) рассмотрел возможности переноса металлов в растворах в форме: 1) простого иона, гидратированного иона, кислородного комплекса; 2) изо- и гетерополикислоты; 3) галогенидного и оксигалогенидного комплекса; 4) анионного комплекса (с сульфат-, фосфат-, карбонат-ионами); 5) гидрокарбоната; 6) гидросульфидного и сульфидного комплекса; 7) тиосульфатного и полиитонатного комплекса, а также в коллоидном растворе. Согласно его данным, Cd может транспортироваться в форме соединений 1-го и 3-го типов в кислой среде; Co - в форме соединений 1-го типа в кислой среде, а также в форме гидрокарбоната в нейтральной среде. В щелочных растворах ни в какой из перечисленных семи форм Cd и Co, не транспортируются. Bi переносится кислыми растворами в форме соединений 1-го и 3-го типов, Ni - в виде соединений 1-го и 6-го типов. Кроме этого, Bi и Ni в форме соединений 6-го типа могут транспортироваться и щелочными растворами. Однако по этому поводу П. Б. Бартон замечает, что в гидротермальном растворе "парциальное давление  $H_2S$  обычно менее  $10^{-4}$  атм, что противоречит теории переноса больших количеств металлов в виде сульфидов и гидросульфидов . . . ; сульфиды и гидросульфиды в качестве механизма переноса (при геологически приемлемом рН) могут быть приняты только для тех металлов, которые образуют очень устойчивые комплексы, а именно: ртуть, мышьяк, сурьма и, возможно, золото и серебро" (Бартон, 1961).

Идеи транспортировки мышьяка, четырехвалентного олова, а также сурьмы и ртути щелочными растворами очень популярны. Это отмечал П. Б. Бартон. Он писал, что ряд таких металлов, как  $Sn^{4+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$  и  $Au^{+}$ , образуют достаточно устойчивые (насколько, это известно нам по имеющимся данным) сульфидные и гидросульфидные комплексы, и это обстоятельство можно использовать для объяснения их переноса в гидротермальных флюидах. Высокая щелочность среды способствует повышению концентрации некоторых металлов в виде сульфидных комплексов, что используется рядом авторов для доказательства высокощелочного характера рудоносных растворов, хотя сам П. Б. Бартон согласен с этим лишь частично. Высокую растворимость сульфидов этих элементов в щелочных сульфидных и полисульфидных или только в щелочных растворах для объяснения переноса использовали А. А. Сауков, Ф. Г. Смитт, Ониси, Сэндел, В. В. Шербина и многие другие . . .

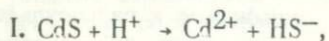
Таким образом, к моменту осаждения растворы в карбонатной среде должны быть относительно обогащены As, Sb, Sn, а в алюмосиликатной - Cd, Bi, Co подобными элементами. Можно было бы ожидать, что руды в карбонатной среде будут обогащены соответственно

As, Sb, Sn, а в алюмосиликатной - Cd, Bi и Co. Однако в момент осаждения действует противоположная тенденция. В карбонатной среде (более щелочная обстановка) интенсивнее поглощаются из раствора сульфидным осадком Cd, Bi и Co, а в алюмосиликатной (более кислая обстановка) - As, Sb и Sn, поскольку сульфиды первых трех элементов менее растворимы в щелочных растворах, а сульфиды As, Sb и Sn<sup>4+</sup> - в кислых растворах. Действие этого механизма приводит к тому, что по химическому составу руды, отложившиеся в различной среде, более похожи, чем сформировавшиеся их материнские растворы.

Опираясь на большой фактический материал, мы вычислили средние содержания (точнее, медианы содержаний) элементов-примесей в сфалеритах, галенитах и пиритах из месторождений Забайкалья, локализованных в карбонатной и в алюмосиликатной средах (по 30 основным месторождениям). Из таблицы следует, что руды, локализованные в карбонатной среде, обогащены Sn, As, Sb и обеднены Co, Ni, Bi, Cd по сравнению с рудами, локализованными в алюмосиликатных вмещающих породах.

Итак, растворы, двигавшиеся в карбонатных породах, как и следовало ожидать, были сильно обогащены Sn, As и Sb и обеднены Co, Ni, Bi, Cd, что отразилось на химическом составе сульфидных минералов несмотря на противоположный характер выборочного поглощения в момент осаждения.

Этот результат дает основание для следующего шага: для выработки количественного критерия относительной оценки кислотности-щелочности растворов (до начала рудоотложения), сформировавших полиметаллические руды. Для этой цели можно использовать упомянутые выше элементы-примеси, обладающие наиболее однозначной реакцией растворимости своих соединений на изменение кислотно-щелочного режима. Условный показатель кислотности - щелочности удобнее всего рассчитывать таким образом, чтобы он был линейно связан с величиной pH. Связь концентрации индикаторных элементов в растворе с величиной pH устанавливается из уравнений растворения сульфидов в кислых и щелочных гидротермальных растворах:



$$\frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}^+]} = K [\text{Cd}^{2+}] = \frac{K [\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]};$$

поскольку  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , постольку

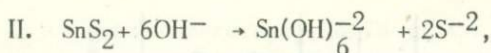
$$\lg[\text{Cd}^{2+}] = -\text{pH} + \lg K - \lg[\text{HS}^-].$$

Сравнительное содержание элементов-примесей (в  $\gamma/\gamma$ ) в сфалеритах, галенитах и пиритах из месторождений Забайкалья, локализованных в алюмосиликатных и карбонатных вмещающих породах

Породы, вмещающие оруденение	Сфалерит										
	Fe(%)	Mn	Cu	Ag	Cd	Ga	Jn	Sn	As	Sb	Bi
Алюмосиликатные . . .	0,2-14	520	130	20	3500	5,0	72	25	200	350	5
Карбонатные . . . . .	6	890	120	17	2500	14,0	77	380	700	360	-

Породы, вмещающие оруденение	Галенит							Пирит					
	Cu	Ag	Cd	Tl	Sn	As	Sb	Bi	Mo	Co	Ni	Cu	As
Алюмосиликатные . . .	110	1650	40	-	150	150	920	200	n.	n.	n.	165	570
Карбонатные . . . . .	21	1850	60	10	810	200	1100	-	-	-	-	45	1700

Примечание. Месторождения, в которых руды локализованы на контакте карбонатных и алюмосиликатных пород, отнесены к группе с карбонатными вмещающими породами.



$$\frac{[\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}][\text{S}^{2-}]^2}{[\text{OH}^-]^6} = K, [\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}] = \frac{K[\text{OH}^-]^6}{[\text{S}^{2-}]^2};$$

поскольку  $\lg[\text{OH}^-] = \text{pH} - 14$  (при  $25^\circ\text{C}$ ), постольку

$$\lg[\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}] = 6\text{pH} - 84 + \lg K - 2\lg[\text{S}^{2-}].$$

Итак, между логарифмами концентраций элементов, сульфиды которых растворимы в кислотах, и величиной pH существует обратная линейная связь, а между логарифмами концентраций элементов, сульфиды которых растворимы в щелочах, и величиной pH существует прямая линейная связь. Поэтому условный показатель кислотности - щелочности растворов  $\Pi_{\text{pH}}$  наиболее логично при имеющихся возможностях выразить следующим образом:

$$\Pi_{\text{pH}} = \lg \frac{[\text{SnZnS}][\text{SnPbS}][\text{AsZnS}][\text{AsPbS}][\text{SbZnS}][\text{SbPbS}]}{[\text{CdZnS}][\text{CdPbS}][\text{BiZnS}][\text{BiPbS}]}$$

Здесь  $[\text{Me}_{\text{RS}}]$  - концентрация элемента в минерале, например в  $\gamma/\text{г}$ .

Величина  $\Pi_{\text{pH}}$  в данном случае приспособлена для оценки кислотности растворов, отложивших сфалерит и галенит в месторождениях Забайкалья. Эти минералы обычно отлагаются одновременно или последовательно из одной порции раствора и в месторождениях Забайкалья в качестве примесей содержат перечисленные элементы.

Использование отношений элементов-примесей или групп таких элементов (например, щелочных элементов, редкоземельных и др.), обладающих различными кислотно-основными свойствами, для оценки условий генезиса давно практикуется в геохимии, и поэтому, вводя параметр  $\Pi_{\text{pH}}$ , мы понимаем, что тем самым лишь распространяем сложившиеся методы геохимического анализа на область гидротермальных объектов.

Пример использования величины  $\Pi_{\text{pH}}$  при геохимических исследованиях будет дан в специальной работе.

#### Сравнительная оценка окислительно-восстановительного режима

Принцип относительной оценки окислительно-восстановительного режима по распределению элементов-примесей между минералами был изложен впервые нами (Трошин, 1965). В этой работе было показано, что при условии равновесной кристаллизации трех минералов - сфалерита, галенита и пирита - распределение элементов-примесей между этими ми-

нералами в значительной степени должно определяться окислительно-восстановительным потенциалом. Здесь, основываясь на том же принципе, будет дана более точная схема относительной оценки окислительно-восстановительного режима при формировании сфалерит-галенитовой минерализации. Важнейшим моментом на этом пути является выбор равновесной ассоциации минералов. Поскольку равновесная кристаллизация из раствора двух минералов (например, сфалерита и галенита) гораздо более вероятна, чем равновесная кристаллизация трех минералов, постольку при практических исследованиях целесообразнее изучать двухминеральную ассоциацию. (Под равновесной кристаллизацией мы подразумеваем кристаллизацию минералов из раствора в течение одной стадии минерализации одновременно или последовательно друг за другом желательно без явлений взаимного замещения.)

В работе (Трошин, 1965) было показано, что один и тот же элемент-примесь, замещающая цинк в сфалерите, находится в более окисленном состоянии, нежели в галените, замещающая свинец. Это следует из сопоставления сравнительного положения ионов цинка и свинца в структурах сфалерита и галенита. Радиусы ионов  $Zn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  равны соответственно 0,83 и 1,26 А. Имея это в виду, два фактора – октаэдрическая координация ионов в галените против тетраэдрической в сфалерите и меньшее сокращение расстояния катион-анион в галените (3,9%) по сравнению с суммой радиусов ионов, чем в сфалерите (11,3%) – указывают на то, что в галените размеры ионов свинца и серы больше размеров ионов цинка и серы в сфалерите.

Более точные расчеты дают следующее. По Паулингу (1947), в сфалерите радиус цинка равен 1,31 А, а радиус серы – 1,04 А. Соответствующих данных для галенита мы не нашли в литературе, но Паулинг дает значение радиуса  $Pb^{4+}$  в октаэдрической координации 1,50 А. Радиус  $Pb^{2+}$  в этой координации должен быть равен 1,68 А (добавляем по 0,9 А на каждый электрон по правилу Паулинга). Величина 1,68 А в точности равна атомному радиусу свинца для этой координации (Боккий, 1960). Повышенная электропроводность галенита, сильная отражательная способность и ряд других признаков указывают на металлические свойства галенита. Таким образом, полученная оценка радиуса свинца в галените согласуется с физическими свойствами этого минерала. Радиус серы в галените должен быть равен соответственно 1,26 А. Таким образом, размеры катиона и аниона в галените больше размеров катиона и аниона в сфалерите. Большой радиус иона отвечает большей плотности электронного облака и, следовательно, более восстановленному состоянию иона. Поэтому один и тот же элемент при замещении цинка в сфалерите находится в более окисленном состоянии, чем в галените (Трошин, 1965).

Исследование на примере месторождений Забайкалья распределения элементов-примесей между сфалеритом и галенитом показало наличие одновременного смещения  $Cu$ ,  $Sn$ ,  $As$ ,  $Sb$ ,  $Mn$  в сторону того или иного минерала в различных месторождениях. Однако наибольшая корреляция была отмечена в поведении олова и сурьмы. На поведении других элементов в большей мере сказывалось влияние посторонних факторов. По-

зияция олова и сурьмы с точки зрения кристаллохимии представляется наиболее ясной.

Олово в четырехвалентном состоянии находится в станнине (Белов, 1947; Минцер, 1964), где его структурное положение эквивалентно положению цинка в сфалерите. Расстояние Sn-S равно 2,43 А против расстояния Zn-S 2,35 А в сфалерите. В герценбергите (Sn-S) положение двухвалентного олова (с некоторой натяжкой) эквивалентно положению свинца в галените (герценберgit имеет искаженную структуру типа PbS.). Расстояние Sn-S в герценбергите равно 2,62 - 2,68 и 3,27 - 3,39 А (Загальская и др., 1964) против Pb-S, равного 2,97 А. Можно привести также в качестве примера минерал гиллит  $PbSnS_2$ , изоструктурный с герценбергитом, где позиции свинца и двухвалентного олова эквивалентны и существует совершенный изоморфизм в системе  $SbSnS_2$ - $-SnS$ . Эти примеры подтверждают, что на месте цинка в сфалерите олово в качестве элемента-примеси находится в более окисленном состоянии, чем на месте свинца в галените.

Пятивалентная сурьма  $Sb^{5+}$  образует минерал фаматинит  $Cu_3SbS_4$  со структурой типа халькопирита, тетраэдрической координацией всех элементов и средним расстоянием Me-S, , равным 2,34 А, что почти в точности равно расстоянию Zn-S в сфалерите (Минералы, 1960). Трехвалентная сурьма образует целый ряд минералов со структурами, производными от структуры галенита (миаргирит  $AgSbS_2$ , , арамайорит  $Ag(Bi, Sb)S_2$  - высокотемпературные модификации, диафорит  $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$  и др.).  $Sb^{3+}$  в этих минералах занимает положение в центре обычно искаженных октаэдров с расстояниями Sb-S, колеблющимися в пределах 2,50 - 2,91 А, что приближается к расстоянию Pb-S в галените (2,96 А). Таким образом, кристаллохимический анализ минералов сурьмы также указывает на то, что в сфалерите на месте цинка примесная сурьма находится в более окисленном состоянии, чем в галените на месте свинца. Сурьма, формально отрицательно валентная, может выполнять роль аниона в сульфидах. Однако это наблюдается только в специфических структурах типа пирита, марказита, кобальтина и арсениопирита с комплексными анионами  $[Sb_2]^{2-}$  и  $[SbS]^{2-}$  и типа никелина, где координационный полиэдр сурьмы - тригональная призма. Ввиду этого и учитывая маленькие размеры ионов серы в сфалерите и галените (по сравнению с отрицательно заряженной сурьмой), сомнительно, чтобы сурьма могла замещать серу в этих минералах.

В силу изложенного логично ожидать, что в более окислительной обстановке равновесное распределение элементов-примесей между сфалеритом и галенитом будет смещаться относительно некоторого стандартного состояния в сторону сфалерита, а в более восстановительной обстановке - в сторону галенита. При этом соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм олова и сурьмы в растворе могут быть какими угодно. Например, по Р. Гаррелсу (1962), магнетит окисляется в гематит при отношении в растворе  $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 10^{-13} - 10^{-15}$  (при pH=6, T°C=25° и атмосферном давлении). Поэтому заметные сдвиги в распределении олова и сурьмы между минералами могут быть обусловлены совершенно "несущественными" сдвигами в соотношении окисленных и восстановленных форм ионов в растворе.

Учитывая все изложенные аргументы, для относительной оценки окислительно-восстановительных условий отложения сфалерита и галенита мы выбираем олово и сурьму и исследуем отношения их концентраций в сфалеритах и галенитах. В качестве условного показателя окислительно-восстановительного режима  $\Pi_{Eh}$  удобно взять следующую величину

$$\Pi_{Eh} = 1g \frac{[Sn_{ZnS}][Sb_{ZnS}]}{[Sn_{PbS}][Sb_{PbS}]}$$

где  $Me_{R_s}$  - концентрация элемента в минерале (например в  $\gamma/\gamma$ ).

Величина  $\Pi_{Eh}$  будет зависеть только от величины  $Eh$  и не зависеть от кислотности раствора в том случае, если сурьма и олово в растворе будут находиться в форме простых ионов  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$  (соотношения концентраций разноокисленных форм ионов при этом могут быть какими угодно) или в форме комплексных ионов, активность которых не зависит от кислотности раствора. Все это возможно только при допущении, что сфалерит-галенитовые руды образуются при нейтрализации кислых растворов. В противном случае на величину  $\Pi_{Eh}$  будет влиять щелочность раствора, поскольку и олово и сурьма образуют с гидроксидом прочные комплексные анионы. Повышение щелочности раствора может способствовать росту величины  $\Pi_{Eh}$  при постоянном значении потенциала  $Eh$ .

### Оценка температуры рудообразующих растворов

Равновесное распределение концентраций  $X$  элемента-примеси между раствором и кристаллизующимся минералом следующим образом зависит от температуры  $T$ :

$$\ln \frac{X_M}{x_p} = \frac{\mu_p^\circ - \mu^\circ}{RT} = \frac{\Delta\mu^\circ}{RT}$$

Здесь  $\mu^\circ$  - химический потенциал примеси при активной концентрации, равной 1;  $R$  - газовая постоянная. Связь между концентрациями в минерале при равенстве концентраций в растворе при двух различных температурах выражается уравнением

$$\ln \frac{x_{p2}}{x_{p1}} = \ln \frac{x_{M2}}{x_{M1}} = \ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{T_2 \Delta\mu_1^\circ - T_1 \Delta\mu_2^\circ}{RT_1 T_2}$$

и если допустить приблизительное равенство  $\Delta\mu_1^{\circ} = \Delta\mu_2^{\circ} = \Delta\mu^{\circ}$  в рассматриваемом интервале температур, то будем иметь

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = -\frac{\Delta\mu^{\circ}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}.$$

Суммарная зависимость для концентраций нескольких элементов имеет вид:

$$\ln \frac{x_2}{x_1} + \ln \frac{x_2''}{x_1''} + \dots = -(\Delta\mu^{01} + \Delta\mu^{011} + \dots) \frac{T_2 - T_1}{RT_1 T_2}.$$

Чтобы стоящая в левой части сумма максимальным образом зависела от изменения температуры, необходимо, чтобы сумма  $\Delta\mu^{01} = IX$  имела максимальное по абсолютной величине значение. Для этого нужно из суммы слагаемых  $\sum \ln \frac{x_2}{x_1}$ , для которых  $\Delta\mu < 0$  (с увеличением температуры концентрации в минерале растут) вычесть сумму слагаемых  $\sum \ln \frac{y_2}{y_1}$ , для которых  $\Delta\mu > 0$  (концентрации растут с уменьшением температуры):

$$\sum \ln \frac{x_2}{x_1} - \sum \ln \frac{y_2}{y_1} = -(\sum \Delta\mu_x^{\circ} - \sum \Delta\mu_y^{\circ}) \frac{T_2 - T_1}{RT_1 T_2}$$

$$\sum \lg \frac{x_2}{y_2} = -0,4343(\sum \Delta\mu_x^{\circ} - \sum \Delta\mu_y^{\circ}) \frac{T_2 - T_1}{RT_1 T_2} + \sum \lg \frac{x_1}{y_1}$$

Температура формирования сфалерит-галенитовой минерализации большинства месторождений Забайкалья укладывается в интервал абсолютных температур 400–700°K. Фиксируем значение  $T_1 = 400^{\circ}K$  и соответствующее ему значение  $\sum \lg \frac{x_1}{y_1}$ , относительно которых будет вестись сопоставление. Основные предположения сводятся далее к тому, что состав раствора, сформировавшего сфалерит-галенитовую минерализацию, приблизительно постоянен в отношении индикаторных элементов; изменения значений  $\Delta\mu$  в рассматриваемом интервале температур незначительны по сравнению с изменением разности  $T_2 - T_1$ . Кроме того, очевидно, что в указанном интервале влияние величины  $T_1 T_2 = 400 T_2$  на  $\sum \lg \frac{x_2}{y_2}$  значительно меньше, чем влияние величины  $T_2 - T_1 = T_2 - 400$ .

При этих условиях величина  $\sum \lg \frac{x_2}{y_2}$ , которую мы примем за значение условного показателя температуры  $\Pi_T$ , будет монотонной и в первом (грубом) приближении – линейной функцией температуры.

Необходимо отметить, что обогащение минералов некоторыми элементами при высокой температуре может быть обусловлено повышением концентраций этих элементов в исходном растворе вследствие зависимости от температуры коэффициента распределения элемента-примеси между материнским источником, формирующим состав раствора (например, магмой или вмещающей породой), и гидротермальным раствором.

Все приведенное будет справедливо и для этих элементов, но должно быть повторено для системы материнский источник - раствор с соответствующими этому случаю ограничениями.

Представления об элементах-индикаторах температуры начали складываться в конце XIX в. В настоящее время распространено мнение, что в общем показателями повышенной температуры формирования руд являются повышенные содержания Fe и In в сфалеритах, Co и Ni в различных минералах, а показателями пониженной температуры являются повышенные содержания Ga в сфалеритах, Tl и Sb в галенитах и других минералах.

Раньше всего сложились представления о том, что повышенная железистость сфалеритов - показатель повышенной температуры их образования. Эти представления сложились на основании природных наблюдений и некоторыми исследователями подтверждены экспериментально (Kullerud, 1953).

В 1911 г. В.И.Вернадский (1954), подводя итог предшествующим исследованиям, отмечал, что максимальные количества индия связаны с наиболее железистыми сфалеритами. Впоследствии этот факт неизменно отмечался очень многими исследователями. Дж.С.Андерсон (1959) писал, что наблюдается корреляция между содержанием индия и температурой отложения в пределах одного рудного поля. Энаргит и высокотемпературная цинковая обманка были особенно благоприятными носителями индия, но лишь до того времени, пока температура не снизилась настолько, что сфалерит стал поглощать очень мало железа или совсем перестал поглощать его. В.В.Иванов (1964) в обзоре по геохимии индия отмечал индиеносность довольно высокотемпературных типов рудных гидротермальных месторождений и то, что в низкотемпературных ртутных, сурьмяных и мышьяковых рудах содержание индия в главных минералах не превышает десятитысячных долей процента независимо от рудной провинции.

Наличие кобальта и никеля в рудах также является показателем повышенной температуры рудообразования. Р.С.Юнг (1959) отмечал, что пирит из высокотемпературных месторождений отличается обычно высоким содержанием кобальта. Ранкама и Сахама (Rankama, Sahama, 1950) писали, что, как основное правило, гидротермальные сфалериты, сформированные при высоких температурах, включают Co и много Fe и Mn, тогда как Ga и Ge - мало, а таллий в них отсутствует.

В геохимии сложилось представление о Ga, Tl и Sb - как о индикаторах низких температур образования руд. В обзоре по геохимии галлия О.В.Вершковская (1964) отмечает, что сравнение галлиеносности сфалеритов из месторождений различных типов показывает, что большое значение для концентрации галлия имеет температура минералообразо-

вания: максимальные концентрации этого элемента отмечены в сфалеритах более низкотемпературных месторождений и наиболее низкие — в высокотемпературных.

Показателем низкой температуры рудообразования является также повышенная таллиеносность руд. Штойбер (Stoiber, 1940) обнаружил таллий лишь в низкотемпературных сфалеритах из месторождений Бельгии, Вестфалии и Силезии, в которых установил содержания таллия, достигающие иногда 1%. Высокие содержания таллия были установлены Н.Т.Воскресенской и И.С.Карповой (1958) в низкотемпературных рудах Верхней Квайсы (Кавказ), сформировавшихся из коллоидных растворов.

Общепризнанными считаются повышенная сурьмянистость низкотемпературных руд и отсутствие сурьмы в высокотемпературных рудах. Например, А.Д.Щеглов (1959), имея ввиду температуры 100–150°С, пишет, что этот температурный диапазон обычно принимается для образования антимонитовых руд и устанавливается специальными термооптическими исследованиями кварца, кальцита и флюорита, сопутствующих антимониту. В Забайкалье повышенные концентрации сурьмы, особенно в сфалеритах и пиритах, а также в галенитах характерны для тех месторождений, в которых широко развита сурьмяная, в том числе и антимонитовая, минерализация.

В последние годы обнаружены многие другие факторы, влияющие на распределение перечисленных элементов, но в региональном плане температурный фактор играет, по-видимому, одну из основных ролей. Изучение совместного нахождения в рудах Fe, In, Co, Ni, Ga, Ge, Sb, Tl позволяет уменьшить искажающее влияние нетемпературных факторов на геохимию отдельных элементов и правильнее оценить относительную температуру образования.

Используя данные по содержанию микроэлементов, можно рассчитать температурный критерий формирования руд — условный показатель температуры  $P_T$ . Учитывая характер связи в химических процессах между изменением температуры и изменением концентраций участвующих в процессе веществ, величину  $P_T$  удобно рассчитывать по формуле:

$$P_T = \lg \frac{[Fe_{ZnS}] [In_{ZnS}] [InPbS]}{[SbPbS][Sb_{ZnS}] [Ga_{ZnS}][GaPbS] [TlPbS]}$$

где  $[Me_{RS}]$  — концентрация элемента в минерале (например, в  $\gamma/g$ ).

Формула составлена применительно к изучению температуры образования сфалеритов и галенитов Восточного Забайкалья. Поэтому в ней отсутствуют Ge и Co, не характерные для сфалеритов (и галенитов) этого региона и присутствующие в большинстве случаев в рассматриваемых минералах в количествах, трудно уловимых обычными аналитическими методами.

Нами была рассчитана величина  $P_T$  для всех основных месторождений Забайкалья по средним результатам анализов, в большинстве случаев

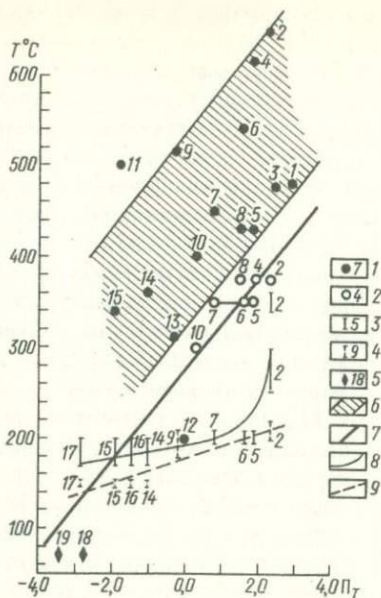
шести-десяти проб каждого минерала, с каждого месторождения. Полученные значения параметра  $P_T$  нельзя строго считать средними для изученных месторождений, но они в определенной мере приближаются к такому и приближенно характеризуют рассмотренные месторождения. Когда содержание того или иного элемента в минерале лежало за пределами чувствительности аналитического метода, в формулу подставлялась величина, отвечающая пределу или половине предела чувствительности. Для различных элементов это были следующие величины (в  $\gamma/\Gamma$ ): Bi - 0,5; Cd - 5; As - 5; Sb - 10; Sn - 1; Jn - 1; Ga - 1; Tl - 5.

В связи с тем, что в геологической литературе имеются сообщения о температурах образования сфалерита и галенита, полученные методами минералогической термометрии, и сведения о минеральных парагенезисах полиметаллических стадий минерализации, мы имели возможность сопоставить данные, полученные разными методами. Были отобраны те месторождения, в которых 1) сфалерит тесно ассоциировал с пирротинном и оба эти минерала выделялись в одну, сфалерит-галенитовую, стадию минерализации; 2) пирротин ассоциировал с пиритом и оба эти минерала образовывались в одну стадию минерализации со сфалеритом и галенитом; 3) в тесной ассоциации со сфалеритом находился вюртцит; 4) месторождения, для которых опубликованы результаты термометрии по газовой-жидким включениям сфалеритов и галенитов или минералов, выделявшихся в одну стадию с ними. Это позволило нам применить сфалеритовый, пирротинный и другие минералогические геотермометры. Результаты сопоставления представлены в виде диаграммы и приводятся на графике (см. фигуру). Номерами на этой диаграмме обозначены фигурные точки, отвечающие отдельным месторождениям. Ниже приводятся обоснования, пояснения и ссылки на литературные источники по каждому из рассмотренных месторождений.

Букукинское вольфрамовое месторождение (точка 1). Согласно Д.О.Онтоеву (1962), сфалерит отлагался в одну стадию минерализации и близко во времени с такими относительно высокотемпературными минералами, как вольфрамит, пирротин, а также вместе с халькопиритом, галенитом, кварцем. Пирротин сравнительно редок. В.Ф.Барабанов (1961) не приводит его в списке минералов Букукинского месторождения. Опираясь на данные Д.О.Онтоева, мы нашли возможным применить сфалеритовый геотермометр. Содержание железа в сфалерите 8,9%. В.Ф.Барабанов пришел к заключению, что температура формирования этого месторождения была ниже 600°C.

Савинское (№ 5) месторождение (точка 2). Пирротин тесно ассоциирует со сфалеритом и пиритом. Основная масса пирротина выделялась из раствора одновременно со сфалеритом, чуть опережая последний (Лобанова и др., 1963).

Среднее содержание железа в сфалерите, по нашим данным, равно 13,6% (колеблется от 10,5 до 15,0% по 16 анализам). Из десяти определений температуры кристаллизации пирротина (Трошин, Афонин, 1964) в двух случаях найдено 250°C, в одном - 350, в пяти - 375 и в двух 400 (наиболее распространенная - 375°). Л.И.Колтун, Ю.В.Ляхов и А.В.Пизнюр (1963) применили метод гомогенизации газовой-жидких вклю-



Фиг. 1. Сопоставление температур образования сфалерит-галенитовой ассоциации, найденных различными методами, со значениями условного показателя температуры  $P_T$

1 - температура, найденная по сфалеритовому геотермометру Каллеруда; 2 - температура, найденная по пирротиновому геотермометру Арнольда; 3 - температура образования сфалерита, найденная по газво-жидким включениям; 4 - то же, но для галенита; 5 - температура образования вюртцита по П.Рамдору; 6 - основная область рассеивания значений, найденных по сфалеритовому геотермометру; 7 - средняя линия значений температур образования сфалеритов и галенитов, найденные по пирротиновому методу (принята за эталон для сопоставления значений  $P_T$  со значениями температур по Цельсию); 8 - средняя линия значений температур образования сфалеритов, найденных по газво-жидким включениям; 9 - то же для галенита. Цифрами условно обозначены месторождения (пояснения в тексте)

чений и установили, что основная масса сфалерита на Савинском (№ 5) месторождении сформировалась в интервале температур 250-300°C и 340-360°C, а галенит кристаллизовался при температуре 200-220°C.

Согласно работе Г.М.Лобановой (Лобанова, Санин, 1963), ближе к концу отложения галенита параллельно с ним выделялся самородный висмут (без висмутина). Учитывая температуру плавления висмута 271°C, можно сделать вывод о более высокой средней температуре образования сфалерит-галенитовой ассоциации, чем 271°C. Эти данные более или менее согласуются и указывают на относительно высокую температуру отложения сфалерита и галенита.

Тарбальджейское месторождение (точка 3). Сфалерит, пирротин, халькопирит и галенит образовались в одну стадию минерализации. Пирит отсутствует. По времени образования и в пространстве эта стадия минерализации проявилась обособленно от касситерит-арсенопирит-флюоритовой. Можно использовать сфалеритовый геотермометр, но нельзя применить пирротиновый ввиду отсутствия в ассоциации пирита. Среднее содержание железа в сфалерите 8,75% (7,50 - 9,49%, по трем определениям).

Хапчерангинское месторождение, жила Полиметаллическая (точка 4). По Д.О.Онтоеву (1960), марматит содержит от 11,0 до 16,0% железа, тесно ассоциирует с медово-желтым касситеритом, кварцем, хлоритом, пиротином и пиритом; все перечисленные минералы выделялись в одну стадию минерализации; марматит содержит эмульсионные включения халькопирита, пирротина и других минералов. По нашим данным, среднее содержание Fe в марматите 12,6% (колеблется от 8,78 до 14,7% по 26 анализам). Минеральный парагенезис и железистость сфалерита свидетельствуют об относительно высокой температуре образования сфалерита из жилы Полиметаллической, а также о возможности применения сфалеритового и пирротинового геотермометров.

Северо-Акатуевское месторождение. Нами детально изучены три основных рудных тела: 12-е (точка 5), 22-е (точка 7) и 23-е (точка 6). Сфалерит, галенит, пирротин и основная масса пирита образовались в одну стадию минерализации (Чернышев, 1964; Трошин, Афонина, 1964; Трошин, Кусакина, 1964). Хотя пирротин играет резко подчиненную роль по сравнению с пиритом, его эмульсионные включения нередко присутствуют в сфалерите (Плигина, 1963). Мы смогли для анализа отобрать пирротин лишь из рудного тела № 40, по условиям образования занимающего промежуточное положение между перечисленными выше рудными телами, что позволило использовать данные по температуре образования. Пирротин показал температуру образования 350°C (Трошин, Афонина, 1964). Согласно исследованиям А.А.Локермана (методом растрескивания газово-жидких включений) температура образования сфалеритов Акатуевских месторождений 195-210°C (Плигина, 1963).

Запокровское месторождение (точка 8). Согласно работе И.Р.Заворотных и В.Н.Титова (1963), начало выделения сфалерита совпадает с отложением пирротина, а конец - с отложением основной массы галенита. Пирротин ассоциирует с пиритом; его выделения отмечаются также в сфалерите как продукт распада твердого раствора  $ZnS-FeS$ . Два проанализированных образца пирротина показали температуру формирования 375°C. Содержание железа в сфалерите 7,6%.

Покровское месторождение (точка 9). Согласно работам (Заворотных, Титов, 1963; Читаева, 1960) сфалерит тесно ассоциирует с пиротином. Среднее содержание железа в сфалерите (по восьми определениям) 9,67%. По данным декрепитации (Радкевич и др., 1963), галенит сформировался в интервале температур 180-210°C.

Алгачинское месторождение (точнее, ряд месторождений, приуроченных к северной антиклинали Алгачинского рудного поля - точка 10). Судя по схеме минералообразования, приводимой в работе В.В.Аристовой и

Е.А. Станкеева (1963) сфалерит, пирит и пирротин выделялись при формировании этих месторождений более или менее одновременно в одну стадию минерализации (несмотря на отмечаемые пересечения). Среднее содержание железа в сфалерите 6,9%. Из трех изученных пирротинов один показал температуру образования  $250^{\circ}\text{C}$  и два  $300^{\circ}\text{C}$ . Галенит в минеральной ассоциации преобладает над сфалеритом; широко развит буланжерит. Хотя эта минеральная ассоциация довольно низкотемпературна, пирротиновый геотермометр и набор элементов-примесей в сфалерите и галените указывают на относительно высокую температуру рудоотложения по сравнению с другими подобными полиметаллическими месторождениями Забайкалья. Для объяснения этого можно привлечь указание упомянутых выше авторов о глубине формирования руд 2000–2500 м, до 3500 м, что значительно больше глубин формирования большинства полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья и что подтверждает полученное значение повышенной температуры образования сфалерита и галенита.

Михайловское месторождение (точка 11). Сфалерит выделялся в одну стадию минерализации с пирротинном. Среднее содержание железа в сфалерите 9,4%, что отвечает относительно высоким температурам образования сфалерита. Галенит выделялся значительно позднее сфалерита. Поэтому полученное значение  $P_T = -1,78$  отвечает сравнительно низкому значению средней температуры образования сфалерита и галенита.

Смирновское месторождение (точка 12). Согласно схеме минералообразования (Трофимов и др., 1963), сфалерит непрерывно выделялся, начиная с конца 1-й и кончая началом 3-й стадии сульфидной минерализации. Пирротин выделялся совместно со сфалеритом и галенитом к концу 2-й стадии минерализации. Содержание железа в пяти проанализированных сфалеритах оказалось близким и равным в среднем 3,2% (3,3–4,2%, в одном образце – 1,28%).

Кадаинское месторождение (точка 13). По данным О.П.Поляковой (1963), сфалерит основной продуктивной стадии минерализации тесно ассоциирует с пирротинном и галенитом. Среднее содержание железа в сфалерите 5,2% (4,45 – 5,8%). Среди минералов сфалерит-галенитовой стадии минерализации наряду с касситеритом, пирротинном и халькопиритом появляются прустит, пираргитит, буланжерит, т.е. более низкотемпературные минералы.

Месторождения Нерчинскозаводского рудного района (точки 14–17). Все месторождения этого района связаны между собой сходством геологического положения, состава руд и общностью геологической истории, Свинцово-цинковые месторождения Нерчинскозаводского района являются классическими представителями широко известного в литературе так называемого нерчинского типа метасоматических месторождений, отличающихся сложными формами рудных залежей, резко телескопированным характером руд и обильным проявлением низкотемпературных минеральных ассоциаций (Кузнецов, 1963<sub>2</sub>). Условные показатели температур образования сфалеритов и галенитов четырех исследовавшихся месторождений Ивановского (точка 14), Екатерино-Благодатского (точка 15),

Благодатского (точка 16) и Центрального (точка 17) оказались равными соответственно  $-1,01$ ,  $-1,45$ ,  $-1,89$  и  $-2,85$ . Рассчитанный по данным, приводимым К.Ф.Кузнецовым (1963<sub>3</sub>), этот показатель для Екатерино-Благодатского месторождения оказался равным  $-0,22$  для сфалерит-галенитовой стадии и  $-0,16$  для галенитовой. Из этого видно, что обе стадии близки по температурным условиям минералообразования и приводимые данные близки к нашим данным, характеризующим одновременно обе стадии. В работах К.Ф.Кузнецова (1963<sub>2,3</sub>) отмечается наличие эмульсионных выделений пирротина в сфалеритах Ивановского и Екатерино-Благодатского месторождений. Среднее содержание железа в сфалеритах Ивановского месторождения равно  $6,0\%$  ( $4,4 - 7,97\%$ ), а в сфалеритах Екатерино-Благодатского месторождения  $- 5,8\%$  ( $3,51-6,91\%$ ). А.А.Локерманом методом декрепитации найдена температура образования сфалерита Воздвиженского месторождения ( $170-200^{\circ}\text{C}$ ) и галенита ( $150^{\circ}\text{C}$ ) (по Кулагашеву, 1963). Учитывая сходство условий формирования сфалерита и галенита в месторождениях Нерчинскозаводского района, мы из-за отсутствия данных по изучавшимся месторождениям опираемся на данные А.А.Локермана по Воздвиженскому месторождению.

Вершино-Шахтаминское и Ново-Широкинское (карбонатно-полиметаллическая стадия) месторождения (точки 18 и 19) Сидоренко, 1961; Дудин и др., 1963). В карбонатно-полиметаллическую стадию минерализации на обоих месторождениях были отложены светлые безжелезистые сфалериты желтых, красных, зеленых оттенков с ярко выраженной колломорфной текстурой, мелкокристаллический галенит, блеклая руда, в меньшей мере вюрцит, антимонит и некоторые другие минералы; из жильных отлагались в основном карбонатные минералы (Колтун и др., 1963; Онтоев, 1960) минеральный парагенезис, облик руд и набор элементов-примесей (сфалериты безжелезисты, содержат мало In, сравнительно много Ga; галениты заражены сурьмой) свидетельствуют о весьма низких температурах образования. Условные показатели температуры, равные соответственно  $-3,46$  и  $-2,75$ , имеют минимальные значения. По поводу парагенезиса вюрцит-сфалерит П.Рамдор делал следующее заключение (1962): вюрцит образуется очень часто наряду со сфалеритом и вместо него часто в виде тонкого ритмического чередования, по-видимому, обычно при температурах между  $50$  и  $100^{\circ}$  и немного кислом растворе; природные вюрциты с сохранением формы и структуры переходят очень часто в сфалерит. Эти выводы П.Рамдора мы приняли во внимание при нанесении соответствующих фигуративных точек на диаграмму. В других месторождениях в основные продуктивные сфалерит-галенитовые стадии минерализации вюрцит не образовывался.

Теперь можно сопоставить данные всех методов и выбрать рациональную шкалу. Прежде всего отмечаем, что данные всех методов минералогической термометрии коррелируются (хотя и не совпадают) между собой и со значениями условного показателя температуры  $P_T$ , а также в общем сопоставляются с минеральными парагенезисами полиметаллических стадий минерализации. Сфалеритовый геотермометр дает максимальные значения температур, пирротинный -

промежуточные, метод термометрии по газожидким включениям – минимальные. Не останавливаясь на разборе недостатков различных методов, которые хорошо известны, мы отмечаем, что за основу температурной привязки условных показателей  $P_T$  удобнее всего взять данные пирротинового метода; во-первых, потому, что этот метод дает значения, являющиеся средними между значениями температур, определенными разными методами, и в силу этого лучше всего согласуется с данными других методов; во-вторых, температуры, даваемые этим методом, лежат ниже критической температуры водных растворов солей тяжелых металлов ( $400-450^\circ$ ), что соответствует современным представлениям об образовании сфалерит-галенитовых руд из докритических водно-жидких растворов; в-третьих, данные минералогической термометрии, имеющие по другим месторождениям, согласуются с данными нашего метода, опирающегося на пирротинный геотермометр.

В качестве иллюстраций для последнего аргумента мы приведем два следующих примера. Для Давендинского месторождения  $P_T = -0,11$ , что отвечает температуре  $270^\circ$ . Как отмечает В.Н.Котляр<sup>1</sup>, в пределах Давендинского рудного узла (по крайней мере в некоторых жилах) отложение сфалерит-галенитовой минерализации началось сразу после выделения висмутовой минерализации и самородного висмута, температура плавления которого равна  $271^\circ$ . Данные хорошо согласуются.

Детальные исследования методом растрескивания газожидких включений сфалеритов и галенитов из месторождений Тетюхе (Приморье), проведенные Л.Н.Хетчиковым и П.С.Гарбузовым (1964), дали оптимальный интервал температуры образования этих минералов от  $280-310^\circ$  до  $176-180^\circ$ . По нашим данным этих минералов, ранние выделения сфалеритов и галенита происходили при  $260^\circ$  ( $\rho = -0,30$ ), поздние – при  $160^\circ$  ( $\rho = -2,30$ ). Эти данные также удовлетворительно согласуются, если учесть, что Тетюхинские месторождения находятся в другой рудной провинции (того же Тихоокеанского рудного пояса).

Подводя итог, можно сделать вывод о возможности в целом использования полуколичественного геохимического метода для оценки вероятных интервалов температур образования сфалеритов и галенитов из гидротермальных месторождений Забайкалья.

### Вывод

В статье предлагаются геохимические методы относительной оценки окислительно-восстановительного режима, кислотности – щелочности раствора и температуры образования сфалерит-галенитовой минерализации применительно к гидротермальным месторождениям Забайкалья. В основе методов лежит зависимость распределения элементов-примесей в сфалеритах и галенитах от перечисленных термодинамических параметров рудообразования.

<sup>1</sup> Данные взяты из геологического отчета.

## Литература

- Андерсон Дж.С. Геохимия индия. - В кн. "Геохимия редких элементов". ИЛ, 1959.
- Аристов В.В., Станкеев Е.А. Алгачинское рудное поле. - В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Барабанов В.Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Изд-во ЛГУ, 1961.
- Бартон П.Б. Некоторые пределы возможного состава рудообразующих растворов. - В кн. "Термодинамика геохимических процессов". ИЛ, 1960.
- Бартон П.Б. Химическая обстановка рудоотложения и проблема переноса рудообразующих элементов при низкой температуре. - В кн. "Геохимические исследования". ИЛ, 1961.
- Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. Изд-во МГУ, 1959.
- Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
- Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Изд-во МГУ, 1960.
- Боуэн Н.Л. Общая история магматической дифференциации в кратком изложении. - В кн. "Геология рудных месторождений западных штатов США". Изд-во ОНТИ, 1937.
- Вернадский В.И. Избранные сочинения, т. 1. Изд-во АН СССР, 1954.
- Вершковская С.В. Галлий. - В кн. "Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 1. Изд-во "Наука", 1964.
- Воскресенская Н.Т., Карпова П.С. Таллий в рудных минералах Верхней Квайсы. - Геохимия, 1958, № 5.
- Гаррелс Р. Минеральные равновесия. ИЛ, 1962.
- Дудин М.Р., Мсрозова Н.Н., Грибанов Б.В. Широкинское рудное поле. - В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Заворотных И.Р., Титов В.Н. Геология месторождений Покровско-Гурьевского рудного поля. - В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Загальская Ю.Г., Бокий Г.Б., Победимская Е.А. Кристаллические структуры сульфидов, селенидов и теллуридов типа АХ. - В кн. "Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов". Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964.
- Иванов В.В. Индий. - В кн. "Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов", т. 1. Изд-во "Наука", 1964.
- Колтун Л.И., Ляхов Ю.В., Пизнюр А.В. О температурах растворов газозо-жидких включений в минералах месторождения Савинское № 5. - Записки Всес. мин. об-ва, 1963, 92, вып. 3.
- Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. - В кн. "Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях". Изд-во АН СССР, 1960.

- Кузнецов К.Ф. 1. Основные черты геологического строения Нерчинскозаводского района. — В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Кузнецов К.Ф. 2. Ивановское свинцово-цинковое месторождение. — В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Кузнецов К.Ф. 3. Екатерино-Благодатское свинцово-цинковое месторождение. — В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Кулагашев А.И. Воздвиженское месторождение. — В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Лобанова Г.М., Санин Б.П. Геология и вещественный состав руд месторождения Савинского № 5. — В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Малинин С.Д. Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм. — В кн. "Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур". Изд-во "Наука", 1965.
- Минералы, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
- Миннер Э.Ф. Кристаллохимические критерии изоморфизма в существенно ковалентных соединениях на примере сфалерита. — Геохимия, 1964, № 4.
- Онтоев Д.О. Некоторые данные по геологии и зональности руденения Хапчерагинского месторождения. — Геол. рудн. месторожд., 1960, № 5.
- Онтоев Д.О. Об условиях формирования некоторых рудных жил Букукинского месторождения. — Геол. рудн. месторожд., 1962, № 3.
- Паулинг Л. Природа химической связи. Госхимизат, 1947.
- Плигина Д.Б. Геологическое строение Акатуевского рудного поля. — В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Полякова О.П. Свинцово-цинковые месторождения Кадаинского рудного поля. — В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Радкевич Е.А., Архангельская В.В., Полякова О.П. Некоторые вопросы генезиса и закономерностей распределения свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья. — В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Рыженко Б.Н. Ионные равновесия в условиях гидротермального процесса. — В кн. "Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур". Изд-во "Наука", 1965.
- Сидоренко В.В. Геология и петрология Шахтаминского интрузивного комплекса. — Труды Геол. музея АН СССР, Изд-во АН СССР, 1961.

- Трофимов Н.Н., Полякова О.П., Малиновский Е.П. Свинцово-цинковые месторождения Смирновского рудного поля. - В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Трошин Ю.П. Распределение элементов-примесей, проявляющих различную валентность, между гидротермальными минералами как показатель окислительно-восстановительного режима в системе. - В кн. "Вопросы геохимии изверженных горных пород и рудных месторождений Восточной Сибири". Изд-во "Наука", 1965.
- Трошин Ю.П., Афонина Г.Г. Температуры образования пирротинов из некоторых полиметаллических месторождений Забайкалья. - Геохимия, 1964, № 11.
- Трошин Ю.П., Кусакина Л.В. Горизонтальная и вертикальная зональность распределения редких элементов в полиметаллических месторождениях. - В кн. "Геохимия рудных месторождений". Изд-во "Наука", 1964.
- Хетчиков Л.Н., Гарбузов П.С. О температурах растрескивания сфалерита и галенита скарново-полиметаллических месторождений Тетюхе. - Геол.рудн. месторожд., 1964, № 4.
- Чернышев Л.В. Термодинамическое решение некоторых вопросов генезиса Северо-Акатуйевского полиметаллического месторождения. - Геол. рудн. месторожд., 1964, № 6.
- Читаева Н.А. О замещении кварцем сульфидных руд в Ново-Покровском месторождении. - Геол. рудн. месторожд., 1960, № 6.
- Щеглов А.Д. О некоторых особенностях формирования ртутно-сурьмяно-вольфрамовых месторождений Забайкалья. - Записки Всес. мин. об-ва, 1959, 88, вып. 1.
- Юнг Р.С. Геохимия кобальта. - В кн. "Геохимия редких элементов". ИЛ, 1959.
- Gundlach H. Chemische Aspekte des Transportes von Metallen in hydrothermalen Lösungen. - "Symposium Problems of Postmagmatic Ore deposition", 1963, 1.
- Kullerud G. The FeS-ZnS system: a geological thermometer. - Norsk. Geol. Tidsskr., 1953, 32.
- Rankama K., Sahama Th.G. Geochemistry. The University of Chicago Press, 1950.
- Stoiber R.E. Minor elements in sphalerite. - Econ. Geol., 1940, 35.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СФАЛЕРИТ-ГАЛЕНИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ЗАБАЙКАЛЬЕ В ПОЗДНЕМЕЗОЗОЙСКИЙ ЭТАП ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Ю.П. Трошин

Сфалерит-галенитовая минерализация в Забайкалье, помимо собственно полиметаллических месторождений, широко распространена в гидротермальных месторождениях оловянных, вольфрамовых, молибденовых и других руд. Повсеместный характер развития этой минерализации делает ее интересным объектом сравнительных региональных геохимических исследований.

Основная часть месторождений с полиметаллической минерализацией расположена в Юго-Восточном Забайкалье. Эта территория является полициклической складчатой областью с различным по возрасту магматизмом и оруденением. Самой продуктивной эпохой рудогенеза было время между серединой верхней юры и низами мела. Как свидетельствуют геологические данные и данные по абсолютному возрасту (Томсон и др., 1964), оловянные, вольфрамовые, молибденовые и полиметаллические месторождения Восточного Забайкалья были сформированы именно в это время. Являющаяся предметом настоящей работы сфалерит-галенитовая минерализация связана только с этим верхнеюрским этапом рудогенеза.

Полиметаллическая минерализация в месторождениях Восточного Забайкалья характеризуется определенными уровнями содержания ряда типоморфных элементов-примесей и поэтому представляет собой самостоятельный геохимический тип, сходный с геохимическим типом полиметаллической минерализации в других рудных провинциях Тихоокеанского рудного пояса. Обычными спектральными методами в сфалеритах этого типа постоянно устанавливается индий, олово, галлий, сурьма, мышьяк и почти никогда не обнаруживаются кобальт, германий, таллий при чувствительности методов анализа 1-5  $\gamma/\text{г}$  (не упоминаются те элементы, которые характерны для сфалерита независимо от провинции, например кадмий). Галениты из месторождений Восточного Забайкалья постоянно содержат серебро, олово, сурьму, реже висмут. Устойчивость ассоциаций элементов-примесей в сфалеритах и галенитах из различных месторождений Восточного Забайкалья свидетельствует о генетическом единстве этой минерализации, о сходстве (в определенных пределах) составов материнских гидротермальных растворов и физико-химических условий минералообразования.

Особенностью Забайкалья является широкая распространенность мезозойских месторождений, в том числе и с полиметаллической минерализацией, в областях герцинской, каледонской и байкальской складчатости, т.е. далеко за пределами мезозойской складчатой области. Ширина зоны мезозойской активизации древних сооружений платформенного типа значительно превосходит ширину самой мезозойской геосинклинали. Некоторые исследователи (Нагибина, 1964; Ракевич, 1965) считают несмотря на существенные порой различия во взглядах, что образование мезозойского прогиба в Юго-Восточном Забайкалье и активизация древнего жесткого обрамления были процессами, связанными и обусловленными общими причинами. Ряд гидротермальных месторождений, находящихся далеко за пределами мезозойской складчатой области, по типу минерализации, характеру вещественного состава руд и элементов примесей, типу магматических комплексов, с которыми генетически связывается оруденение, принадлежат к типу восточнозабайкальских месторождений. К таковым некоторые исследователи (Смирнов, 1963), а также мы на основании геохимических данных относим, например, месторождения Джидинского рудного поля в Западном Забайкалье.

С другой стороны, за пределами мезозойской складчатой области встречаются значительные проявления сфалерит-галенитовой минерализации иного генезиса. Сфалерит-галенитовая минерализация в месторождении Озерном (Бурятская АССР, область каледонской складчатости) имеет предположительно первичное вулканогенно-осадочное происхождение нижекембрийского возраста (Коновалов, 1966). Минерализация отличается от типичной восточнозабайкальской пониженным содержанием олова и индия (первые  $\gamma/\Gamma$ ) и повышенным - германия (десятки  $\gamma/\Gamma$ ) и таллия (сотни  $\gamma/\Gamma$ ). Позднейшие наложенные процессы привели к переотложению первичного сфалерита и галенита. Пржилки с этими сфалеритом и галенитом секут первичные полосчатые руды. Поздний сфалерит содержит большие количества индия, не содержит германия, а галенит лишен таллия. Еще дальше на запад, к Байкалу, полиметаллические руды месторождений Худакское и Мунгутское мезозойского возраста по существенной зараженности кобальтом, по отсутствию индия, олова и по другим признакам резко отличаются от характерной полиметаллической минерализации Восточного Забайкалья (Комаров, 1960). Наконец, свинцово-цинковые месторождения в Северо-Западном Прибайкалье столь существенно отличаются по геологическим и минералого-геохимическим признакам от восточнозабайкальских, что вряд ли может идти речь о генетическом родстве этих двух рудных провинций (Кормилицын и др., 1966).

Основная масса сфалерита и галенита в большинстве позднемезозойских месторождений Забайкалья формировалась в одну самостоятельную стадию минерализации. В отдельных месторождениях, например в Ново-Широкинском, четко выделяются две стадии минерализации, сопоставимые по количеству отложенного сфалерита и галенита. В месторождениях Нерчинскозаводского рудного района некоторые исследователи, помимо основной продуктивной галенит-сфалеритовой стадии, выделяют позднюю галенитовую стадию минерализации.

На основании изучения фактического материала, в частности геохимических особенностей сфалеритов и галенитов разных генераций, мы пришли к выводу, что в большинстве месторождений Забайкалья сфалерит и галенит выделялись непрерывно в течение иногда продолжительного времени. Это сопровождалось, во-первых, постепенным изменением состава растворов и минералов, а, во-вторых, внутрирудными тектоническими подвижками. Выделение в таких условиях нескольких генераций минералов создает ошибочную видимость дискретности, прерывистости процесса отложения сфалерит-галенитовой минерализации. На самом же деле геохимическая характеристика разных генераций минералов столь близка, что нет сомнения в выделении этих минералов из одного раствора, состав которого несколько изменялся со временем. Это относится к месторождениям Нерчинскозаводского рудного района и ряду других месторождений. Резко различная геохимическая характеристика разных генераций сфалерита или галенита из одного месторождения в Забайкалье нами наблюдалась редко. Обычно между разными генерациями одного минерала при более подробном исследовании не обнаруживается геохимических различий или же находятся разности, представляющие собой по химическому составу непрерывный переход от одной генерации к другой. Во всяком случае различие между генерациями в одном месторождении почти всегда оказывалось меньше, чем между одними и теми же минералами из различных месторождений.

Совместно со сфалеритом и галенитом в одну стадию минерализации в разных месторождениях выделялись разные минералы — от вольфрамита в Букуке (Онтоев, 1962), пирротина в Савинском (№ 5) месторождении до различных сульфосолей в нерчинскозаводских месторождениях. Эти различия хорошо коррелируются с изменением составов сфалеритов и галенитов и обусловлены различием физико-химических условий формирования сфалерит-галенитовой минерализации в разных месторождениях Забайкалья.

В настоящей статье, используя приближенные геохимические методы сравнительной оценки условий образования, изложенные в предыдущей статье автора (см. наст. сборник), сопоставляем условия формирования сфалерит-галенитовой минерализации в основных месторождениях Забайкалья.

Основой для расчета величин условных показателей температуры рудообразования  $P_T$ , кислотности-щелочности  $P_{pH}$  и окислительно-восстановительного режима  $P_{Eh}$  послужили данные, приводимые в табл. 1.

Каждое значение содержания того или иного элемента является за редким исключением средним (медианой содержаний) из результатов определений не менее чем в 6-10 пробах каждого минерала, взятых на рассматриваемых месторождениях (железо определялось в несколько меньшем количестве проб сфалерита). Приводимые величины не являются значениями средних содержаний в месторождениях; но они, безусловно, более или менее приближаются к таковым. Индий, галлий и кадмий определялись обычными количественными спектральными методами; остальными элементами — полуквантитативным спектральным методом с при-

Средние содержания некоторых элементов-примесей в анализированных образцах минералов из месторождений Забайкалья

Месторождение	Условные обозначения для диаграмм	Сфалерит								Галенит							
		Fe	Cd	Ga	In	Sn	As	Sb	Bi	Cd	Ga	In	Tl	Sn	As	Sb	Bi
Холтасонское (Джида)	ХЛ	0,45	1,04	1,0	100	-	-	-	-	90	-	2	-	5	-	50	1500
Первомайское (Джида)	ПЕР	0,23	0,78	17,0	160	30	-	20	40	-	-	-	-	-	-	-	-
Халчерангинское, жила Полиметаллическая	Х-ПМ	12,5	0,23	1,8	130	60	50	-	-	40	-	-	-	600	30	2000	300
"    "    жила Свинцовая	Х-С	6,5	0,24	2,3	81	20	50	-	-	90	-	-	-	300	-	2000	-
Курыльтыкенское	К	12,5	0,29	1,6	36	25	50	-	-	70	-	-	10	200	40	1000	-
Тарбальджейское	ТБ	8,75	0,25	2,5	83	20	300	-	40	10	3	10	10	1000	500	300	1000
Любавинское	Л	6,5	0,27	8,5	86	-	500	2000	60	40	-	4	-	10	300	1000	3000
Шерловая Гора	ШГ	14,7	0,24	5,2	184	20	200	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-
Букукинское	БК	8,9	0,20	1,0	100	30	-	-	2000	50	-	-	-	60	-	200	200
Савинское (№ 5)	С-5	13,6	0,14	3,0	60	2	-	-	10	40	-	-	-	25	30	250	4
Мыльн.-Хоркиринское	М-Х	2,0	0,46	2,4	14	40	-	-	-	50	-	-	-	-	-	100	4
Запокровское	З-П	7,6	0,23	10,0	86	4	300	50	10	10	-	5	-	100	50	300	80
Гурилевское	Г	6,8	0,25	30,0	200	60	100	300	-	150	-	20	15	100	50	1500	1000
Покровское	ПК	9,7	0,30	2,0	70	200	400	50	2	30	-	-	200	200	300	500	20
Кадаинское	КД	5,2	0,19	11,0	97	150	-	80	-	50	-	2	20	80	-	1000	20
Михайловское	М	9,4	0,17	11,0	88	30	500	300	-	-	-	-	50	1500	50	3000	-

Таблица 1 (окончание)

Месторождение	Условные обозначения для диаграмм	Сфалерит								Галенит							
		Fe	Cd	Ga	In	Sn	As	Sb	Bi	Cd	Ga	In	Tl	Sn	As	Sb	Bi
Смирновское	С	3,2	0,26	5,2	140	500	100	200	-	50	-	4	10	1500	50	1800	-
Центральное	И	4,7	0,28	63,0	170	1500	2000	3000	-	100	5	10	20	3000	600	3000	-
Екатерино-Благодатское	ЕБ	5,8	0,20	12,0	48	800	2000	300	-	50	-	-	60	800	300	1000	-
Благодатское	БЛ	5,4	0,16	28,0	91	2000	2000	700	-	50	-	-	10	800	70	700	-
Ивановское	И	6,0	0,23	14,0	34	900	400	300	-	100	-	-	-	600	100	1000	-
Алгачинское	АЛ	6,9	0,30	4,0	26	-	460	40	-	100	-	-	-	300	1500	1000	-
Северно-Акатуевское, рудное тело 22	СА-22	8,1	0,26	4,5	38	39	80	100	-	40	-	-	-	100	50	200	-
- " - 12	СА-1 <sup>9</sup>	7,6	0,26	1,6	31	10	30	-	-	60	-	-	-	200	50	400	-
- " - 23	СА-2 <sup>3</sup>	10,4	0,45	4,5	55	4	500	-	-	60	-	-	-	50	90	600	-
Бугдаинское	БГ	6,2	0,18	5,1	180	10	50	200	5	20	-	-	-	-	50	400	10
Вершино-Шахтаминское	ВШ	0,58	0,535	58,0	4,7	20	50	200	-	100	-	-	-	5	200	900	60
Давендинское	ДВ	4,7	0,16	19,0	31	100	1000	200	5	10	-	-	-	4	300	100	2000
Вершино-Дарасунское	ВД	2,5	0,25	8,1	83	4	1000	2000	-	30	-	-	-	-	600	600	800
Ново-Широкинское, кварц- полиметаллическое	НШ-1	4,25	0,26	3,5	39	15	15	50	-	-	-	-	-	-	30	1000	-
- " - карбонатно-поли- металлическое	НШ-2	1,4	0,26	8,3	16	-	-	1000	-	-	-	-	-	-	300	3000	100

Значения содержаний Fe и Cd в сфалеритах даны в процентах; в остальных случаях содержания указаны в  $\gamma/\text{г}$ . На диаграмме рис. 4, кроме приводимых условных обозначений, употребляются следующие: Озерное месторождение: сфалерит 1 генерации - ОЗ-1, сфалерит II генерации - ОЗ-2; Тетюхе (Приморье): сфалерит ранний - -1 и поздний - Т-2; Северо-Западное прибайкалье - ПР; Мунгутское месторождение - МУН

менением десятиступенчатого ослабителя (Клер, Хохлов, 1953; Лонших и др., 1959). Основой для стандартов служили химически чистые искусственные кристаллы сульфидов цинка и свинца. Точность полуколичественных определений для оптимальных пределов концентраций составила 50%. Большая разница в содержаниях большинства элементов-примесей в одних и тех же минералах из месторождений различных генетических типов, достигающая четырех порядков, делает вполне оправданным применение полуколичественного анализа для изучения полиметаллических руд при такого рода исследованиях. Содержание железа в сфалеритах определялось химическим перманганатным методом.

Результаты обработки всех этих данных сведены на диаграммах фиг. 1-3.

На ряде месторождений нам не удалось достать по разным причинам оба минерала, а только один — обычно сфалерит. С другой стороны, сфалериты и галениты из месторождений соседних рудных провинций обладают столь различным составом, что сопоставление их с восточно-забайкальскими минералами по условным показателям, приспособленным для оценки условий образования только минералов последнего типа, не обосновано. По этим причинам нами приводится еще одна диаграмма, отражающая температурные и кислотно-щелочные условия образования сфалеритов и построенная по показателям  $\Pi_{T_{ZnS}}$  и  $\Pi_{pH_{ZnS}}$ , которые вычислены по формулам, учитывающим региональные геохимические особенности сульфидных минералов:

$$\Pi_{T_{ZnS}} = \frac{[Fe] \cdot [In] \cdot [Co]}{[Ga] \cdot [Tl] \cdot [Ge] \cdot [Sb]} \quad \text{и} \quad \Pi_{pH_{ZnS}} = \frac{[As] \cdot [Sb] \cdot [Sn]}{[Co] \cdot [Bi] \cdot [Cd]}$$

Здесь  $[Me]$  характеризует содержание элемента в сфалерите (в  $\gamma/g$ ). Обоснование для включения в формулы новых элементов было дано в предыдущей статье.

#### Обсуждение результатов

1. Результаты оценки физико-химических условий рудообразования сведены в диаграммах фиг. 1-4. Каждая фигуративная точка характеризует средние вероятные условия образования изученных образцов сфалерита и галенита (фиг. 1-3) или одного сфалерита (фиг. 4). На диаграммах четко выделяются три группы месторождений.

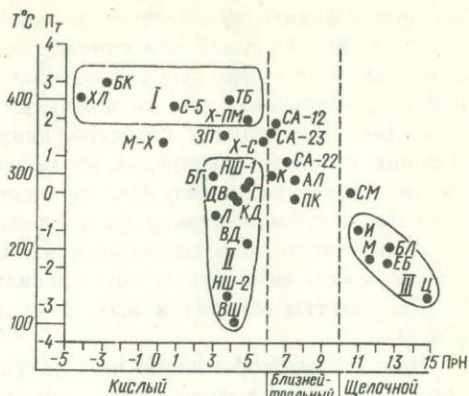
2. 1 Группа. Сфалерит-галенитовая минерализация в вольфрамовых, оловянных и некоторых полиметаллических месторождениях, сформированная при температурах 350-450° из наиболее кислых растворов при наиболее восстановительном режиме. Все месторождения этой группы связаны с гранитоидами кукульбейского комплекса. Это месторождения Букукинское, Шерловогорское, Тарбальджейское и Хапчерангинское (жила Полиметаллическая) и Савинское (№ 5). Относительно последнего месторождения необходимо отметить, что в последнее время появились указания (Комаров и др., 1966) на принадлежность вмещающих его по-

Фиг. 1. Диаграмма условий образования сфалеритов и галенитов из месторождений Забайкалья в координатах

$P_T - P_{pH}$

Обозначения - в табл. 1.

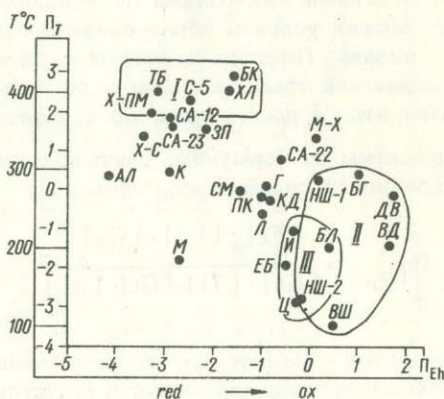
Римскими цифрами обозначены группы месторождений (см. текст)



Фиг. 2. Диаграмма условий образования сфалеритов и галенитов из месторождений Забайкалья и координатах

$P_T - P_{Eh}$

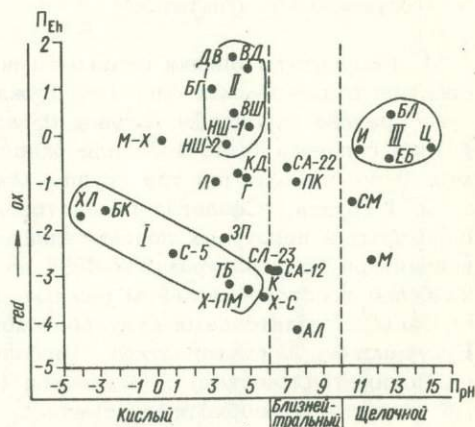
Обозначения см. фиг. 25, табл. 1 и текст

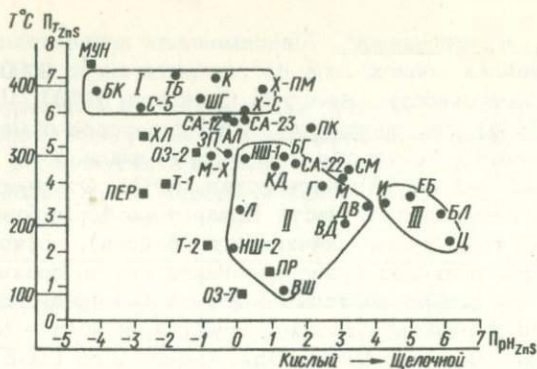


Фиг. 3. Диаграмма условий образования сфалеритов и галенитов из месторождений Забайкалья, в координатах

$P_{Eh} - P_{pH}$

Обозначения см. фиг. 25, табл. 1 и текст





Фиг. 4. Диаграмма условий образования сфалеритов из месторождений Забайкалья и других регионов в координатах  $P_{T_{ZnS}} - P_{rH_2ZnS}$

род к кукульбейскому типу морионовых гранитов, пегматитов и грейзенов, развитых в пределах Кличкинского рудного поля. Учитывая новые типы минерализации, обнаруженные в пределах этого рудного поля и полученные нами данные, необходимо отнести полиметаллическую минерализацию месторождений Савинского (№ 5) к кукульбейскому типу.

3. П группы Сфалерит-галенитовая минерализация золото-молибден-полиметаллических месторождений - Вершино-Шахтаминского, Ново-Широкинского, Давендинского, Вершино-Дарасунского и Бугдаинского, сформированная при температурах  $100-300^{\circ}$  из слабокислых-близнеитральных - растворов при наиболее окислительном режиме.

4. Ш группы Сфалерит-галенитовая минерализация месторождений Нерчинскозаводского рудного района, сформированная при температурах  $100-250^{\circ}$  из наименее кислых, возможно щелочных, растворов в относительно окислительных условиях.

5. Сфалерит-галенитовая минерализация в других полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья по условиям образования занимает промежуточное положение между тремя отмеченными группами месторождений, приближаясь к той или иной группе. В пределах рудных полей месторождений кукульбейского типа встречаются месторождения с более низкой температурой, менее кислотными и восстановительными условиями формирования полиметаллической минерализации, приближающими ее к сфалерит-галенитовой минерализации месторождений П и Ш групп.

6. Общая особенность эволюции гидротерм в пределах большинства рудных полей выражается в том, что с понижением температуры растворов понижаются их кислотность и восстановительные свойства. Это видно на примере Халчерангинского, Покровско-Гурилевского, Акатуевского и некоторых других рудных полей и районов.

7. Сопоставим окислительно-восстановительные условия с глубиной рудообразования. Для этого рассмотрим ряд примеров.

Алгачинское месторождение. Максимальная концентрация полиметаллического оруднения происходила на глубинах около 2000–2500 м от бывшей земной поверхности (Аристов, Станкеев, 1963).  $P_{Eh} = -4,17$ .

Савинское (№ 5) месторождение. Рядом авторов отмечалось, что глубина формирования месторождения не превышала 3 км (Санин, 1963) или не превышала 1–2 км (Архангельская, 1963). Отмечается также, что "месторождения юго-западной части Приаргунья формировались на большей глубине (месторождения Кличкинского района), поскольку здесь большую мощность в период рудообразования имели юрские отложения. Месторождения же северо-восточного фланга (Смирновское, Кадаинское и месторождения Нерчинскозаводской группы), наиболее близки к поверхности (Радкевич и др., 1963). Для Савинского (№ 5) месторождения  $P_{Eh} = -2,50$ .

Северо-Акатувское месторождение. Глубина формирования 1000–1200 м (Плигина, 1963).  $P_{Eh_{cp}} = -2,16$ .

Кадаинское месторождение. Глубина его формирования оценивается в "несколько сот метров" (Полякова, 1963).  $P_{Eh} = -0,82$ . Как отмечалось, на малых глубинах формировались Смирновское ( $P_{Eh} = 1,44$ ) и нерчинскозаводские месторождения ( $P_{Eh_{cp}} = -0,19$ ). Свинцово-цинковая минерализация молибденовых месторождений формировалась также на относительно небольшой глубине (Дружинин и др., 1963).  $P_{Eh} = 0,49$  до  $-1,70$ .

Ново-широкинское месторождение. Исследователями отмечается близ-поверхностный характер отложения руд (Дудин и др., 1963). На этом месторождении  $P_{Eh} = -17 + 0,18$ .

Приведенных примеров вполне достаточно, чтобы отметить общую закономерность, выведенную по геохимическим данным: с ростом глубины рудообразования растет восстановительный характер условий формирования сфалерит-галенитовой минерализации на месторождениях.

8. Последняя закономерность вместе с отмечавшейся ранее (Трошин, 1965) позволяет сформулировать следующий общий вывод: золото-молибденовые месторождения Восточного Забайкалья формировались на минимальных глубинах, вольфрамовые – на больших и оловянные – на максимальных.

9. Учитывая данные по возрастной последовательности образования некоторых групп месторождений (Дружинин и др., 1964), можно сделать предварительный вывод об общем характере эволюции условий отложения сфалерита и галенита в Восточном Забайкалье: сначала формировалась при относительно низких температурах из близонейтральных растворов и в относительно окислительной обстановке малых глубин сфалерит-галенитовая минерализация золото-молибденовых месторождений; затем при больших температурах из более кислых растворов при более восстановительном режиме больших глубин формировалась сфалерит-галенитовая минерализация вольфрамовых и оловянных месторождений.

Средние содержания (А) и отношения средних содержаний (Б) некоторых элементов-примесей в сфалеритах к соответствующим содержаниям в галенитах в полиметаллической минерализации Восточного Забайкалья и Северо-Западного Прибайкалья

Регион	Минерал	Cu		Ag		Cd		Sh		Sb	
		А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
Восточное Забайкалье	Сфалерит	100	2,86	10	0,00625	2500	50	25	0,278	50	0,05
	Галенит	35	2,86	1600	0,00625	50	50	90	0,278	1000	0,05
Северо-За- падное Прибайкалье	Сфалерит	30	6,00	25	0,714	3500	70	50	10,0	30	0,30
	Галенит	5	6,00	35	0,714	50	70	5	10,0	100	0,30

Примечание. Под средними содержаниями здесь подразумеваются медианы концентраций, выраженные в  $\gamma$ /г. Приводятся данные по всем элементам, для которых было возможно установить среднее содержание в обоих минералах и обоих регионах.

10. Отметим наиболее интересные моменты из сопоставления условий образования сфалерита в восточнозабайкальских гидротермальных месторождениях и в месторождениях других рудных провинций.

Многие исследователи склонны приписывать осадочное происхождение тому типу месторождений, к которому относятся месторождения Северо-Западного Прибайкалья. Во всяком случае эта точка зрения имеет веские основания (Колотухина и др., 1964; Кормилицин и др., 1966). Первичным рудам, содержащим сфалерит 1-й генерации Озерного месторождения приписывается вулканогенно-осадочное происхождение (Коновалов, 1966). Сфалериты этих месторождений, сравнительно с гидротермальными восточнозабайкальскими сфалеритами показали минимальные температуры образования. Переотложенный под воздействием активных гидротермальных растворов поздний сфалерит из месторождений Озерное показал более высокую температуру образования по сравнению с ранним сфалеритом.

11. В табл. 2 сравниваются отношения средних содержаний некоторых элементов-примесей в сфалеритах к средним содержаниям их в галенитах в двух провинциях - Северо-Западном Прибайкалье и Восточном Забайкалье. Резкое смещение содержаний всех элементов в первой провинции в сторону сфалерита, не наблюдавшееся ни в одном из месторождений Восточного Забайкалья, свидетельствует о более окислительной обстановке (возможно, в поверхностных условиях) формирования сфалерит-галенитовой минерализации в Северо-Западном Прибайкалье (Тро-

шин, 1965). Это подтверждается распространенностью в рудах этого региона барита, минерала нетипичного для руд Забайкалья, а также относительно повышенным содержанием таллия в сфалеритах, куда он может входить, исходя из кристаллохимических соображений, только в трехвалентном состоянии. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал перехода  $Tl^{++} \rightarrow Tl^{+3}$  сравнительно очень высок.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность руководителю работы члену-корреспонденту АН СССР профессору Л.В.Таусону.

## Литература

- Аристов В.В., Станкеев Е.А. Алгачинское рудное поле. - В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Архангельская В.В., Свинцово-цинковые месторождения Кличкинского рудного района. - В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Дружинин А.В., Колесниченко В.С. О возрастном соотношении вольфрамового и оловянного оруденения в Кукульбейском рудном районе (Восточное Забайкалье). - Геол. рудн. месторожд., 1964, № 1.
- Дружинин А.В., Тихонов Н.Д., Зуев В.Н. Свинцово-цинковая минерализация на молибденовых месторождениях Восточного Забайкалья. - В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Дудин М.Р., Морозова Н.Н., Грибанов Б.В. Широкинское рудное поле. - В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Клер М.М., Хохлов В.В. Применение полного спектрального анализа в геологических экспедиционных условиях. - Записки Лен. гор. ин-та, 1953, 34, вып. 2.
- Колотухина С.Е., Первухина А.Е., Рожанец А.В. Геология месторождений редких элементов Африки. Изд-во "Наука", 1964.
- Комаров П.В., Демидова Н.Г. О возрасте верхнемезозойских грейзенов Восточного Забайкалья. - Геол. рудн. месторожд., 1966, № 4.
- Комаров Ю.В. Полиметаллическое оруденение бассейна р.Уды в Западном Забайкалье. - В сб. "Материалы по геологии рудных месторождений Западного Забайкалья". Иркутск, 1960.
- Коновалов И.В. О генезисе Еравнинских железорудных месторождений (Западное Забайкалье, Бур. АССР). - Докл. АН СССР, 1966, 169, № 1.
- Кормилицын В.С., Синчук Ю.А., Тигунов Л.П. О новом свинцово-цинковом рудном поясе в Северо-Западном Прибайкалье. - Геол. рудн. месторожд., 1966, № 2.
- Лонщик С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д. Спектральный анализ металлотометрических проб. Геосгеолтехиздат, 1959.

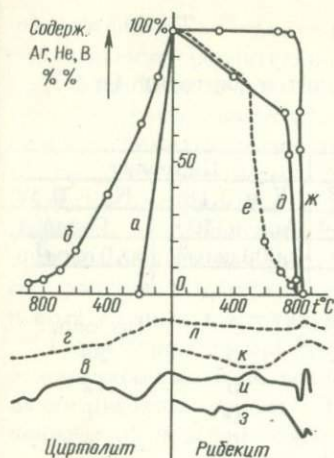
- Нагибина М.С. Тектоника и магматизм Монголо-Охотского пояса. - Изд-во АН СССР, 1964.
- Онтоев Д.О. Об условиях формирования некоторых рудных жил Букукинского месторождения. - Геол. рудн. месторожд., 1962, № 3.
- Плигина Д.Б. Геологическое строение Акатуевского рудного поля. - В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Полякова О.П. Свинцово-цинковые месторождения Кадаинского рудного поля. - В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Радкевич Е.А., Архангельская В.В., Полякова О.П. Некоторые вопросы генезиса и закономерностей распределения свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья. - В кн. "Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья". Изд-во АН СССР, 1963.
- Радкевич Е.А. Полицикличность оруденения и явления активизации в металлогенических провинциях Восточной Азии. - В кн. "Вопросы металлогении". Изд-во "Недра", 1965.
- Санин Б.П. О генезисе Савинского № 5 полиметаллического месторождения. - В кн. "Вопросы геологии рудных месторождений Забайкалья". Чита, 1963.
- Смирнов В.И. Очерки металлогении. Госгеолтехиздат, 1963.
- Томсон И.Н., Константинов Р.М., Полякова О.П. О генетических рядах рудных формаций Забайкалья. - Геол. рудн. месторожд., 1964, № 2.
- Трошин Ю.П. Распределение элементов-примесей, проявляющих различную валентность между гидротермальными минералами как показатель окислительно-восстановительного режима в системе. - В кн. "Вопросы геохимии изверженных горных пород и рудных месторождений Восточной Сибири". Изд-во "Наука", 1965.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОГЕННЫХ АРГОНА И ГЕЛИЯ В ПАРАГЕНЕЗИСЕ ЦИРТОЛИТ + РИБЕКИТ

С.Б. Брандт, В.И. Коваленко, И.Л. Лапидес,  
В.Н. Смирнов, Н.В. Волкова

Контрасты в химическом составе парагенных циртолита и рибекита позволяют получить некоторую информацию как о миграционных свойствах радиогенных газов, так и о некоторых физико-химических условиях их сосуществования. В данном случае имеется в виду сравнительно высокое содержание калия в рибеките по сравнению с циртолитом и урана и тория в циртолите по сравнению с рибекитом. Можно ожидать, что концентрация аргона в рибеките будет более высокой, чем в циртолите, а гелия наоборот.

В настоящей статье определяются формы нахождения благородных газов в сосуществующих рибеките и циртолите из метасоматической жилы того же состава из редкометального месторождения (Костин, Петрова, 1960). Эта жила сложена в основном среднезернистым агрегатом циртолита (65%), который цементирует крупные, длиной до 10–15 см и до 2 см в поперечнике, кристаллы рибекита. Этот рибекит интенсивно гематитизирован, в связи с чем оказывается нарушенной его структура. На фиг. 1 приведены термограммы данного гематитизированного рибекита и чистого рибекита № 5а, химический состав которого приведен (Коваленко В.И. и др., 1966). Мы видим, что начало термических эффектов и форма пиков существенно различаются между собой. У гематитизированного рибекита ("з") термический эффект расплывается и начало его смещается по отношению к нормальному рибекиту № 5 а ("и") с 820 на 700°C. Кривые динамического взвешивания, приведенные на этом же рисунке, также различаются между собой: гематитизированный рибекит обнаруживает существенную потерю веса, начиная с 100°C (кривая "к"). Потеря веса нормального рибекита ("л") значительно меньше. Зерна циртолита являются в основном метамиктными, что подчеркивается их изотропностью под микроскопом и отсутствием резких переходов на дериватограмме (фиг. 1, "в, г"). Кристаллическая структура циртолита сохраняется только в узких (0,0п-0,п мм) периферических зонах его зерен. Из контактирующих участков минералов жилы отбирались пробы, которые подвергались прогреву на воздухе при различных температурах в течение 7 час. После этого в них определялось количество радиогенного аргона масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления при использовании в качестве эталона аргона атмосферного изотопного состава и гелия по изотопу четвертому методом внутреннего



Фигура. Кривые выделения благородных газов, дифференциальные термограммы и кривые изменения веса в циртолите и рибеките

а - радиогенный аргон в циртолите; б - гелий 4 в циртолите; в - термограммы циртолита; г - изменение веса циртолита; д - радиогенный аргон в гематизированном рибеките; е - гелий 4 в гематизированном рибеките; ж - радиогенный аргон в нормальном рибеките № 5а; з - термограмма гематизированного рибекита; и - термограмма нормального рибекита № 5а; к - изменение веса гематизированного рибекита; л - изменение веса нормального рибекита № 5а; о - экспериментальные данные

стандрата. Калий и натрий в минералах определяли методом фотометрии пламени в химической лаборатории Института геохимии СО АН СССР. Термограммы и кривые динамического взвешивания снимались на дериватографе с непрерывной фотографической регистрацией. Данные измерений приведены в табл. 1 и на фиг. 1. В этой же таблице представлены значения энергий активации диффузии аргона и гелия. Кроме того, по характеру выделения газов из минералов (а, б, д, е, ж) (фиг. 1) намечены относительные количества аргона и гелия, урвляемые разными энергиями активации. К неустойчивой зоне, т.е. к сорбированной части газов, отнесены количества газов, управляемые энергиями активации порядка единиц ккал/моль. Устойчивая зона (решеточная часть благородных газов) характеризуется энергией активации порядка десятков ккал/моль.

Для иллюстрации того, что кривые выделения радиогенных газов наряду с термограммами, рентгенограммами и микроскопией могут служить критериями стабильности структуры, на рис. 1ж дана кривая выделения аргона из нормального (не гематизированного) рибекита № 5а (Коваленко и др., 1960). Она резко отличается от кривой гематизированного рибекита (кривая "д") почти прямоугольной формой, свидетельствующей об отсутствии нестабильной зоны и о большой величине энергии активации диффузии аргона (100 ккал/моль). В противоположность этому в метамиктном циртолите благородные газы целиком расположены в нестабильной зоне ("а", "б"). Циртолит - пример предельного случая зависимости положения радиогенных газов от стабильности структуры. Из сравнения кривых выделения радиогенного аргона с термограммами и кривыми потери веса рибекита видно, что потери аргона из неустойчивой зоны коррелируются с потерей веса, а из устойчивой - с дифференциальными термическими эффектами. Кривая выделения гелия из рибекитов в этом смысле аномальная. Монотонная убыль веса циртолита

Таблица 1

Формы вхождения благородных газов в рибекит и циртолит (в %)

Начальные количества	Рибекит		Циртолит	
	K = 1,01	Na = 4,3	K = 0,18;	Na = 0,32
	Аргон 40	Гелий 4	Аргон 40	Гелий 4
	0,021 нмм <sup>3</sup> /г	1,0 нмм <sup>3</sup> /г	0,009 нмм <sup>3</sup> /г	60,0 нмм <sup>3</sup> /г
Осталось после прогрева,				
до 200°C	85	84	0	He опр.
400	81	82	0	38
600	He опр.	19	0	12
700	67	7	0	8
750	52	5	0	6
800	25	1	0	5
Результаты расчетов формы нахождения				
Неустойчивая зона				
а) энергия активации диффузии, ккал/моль	1,8	1,06	≤ 7	4
б) содержание, %	35	20	100	100
Устойчивая зона				
а) энергия активации диффузии, ккал/моль	26,0	31,2	-	-
б) содержание, %	65	80	-	-
Калий-аргоновый возраст				
а) по аргону в целом	490 млн.лет		1020 млн.лет	
б) по устойчивой зоне	382 млн.лет			

соответствует потерям радиогенных газов из неустойчивой зоны этого метамиктного минерала. Ярким фактом является резко завышенный калий-аргоновый возраст циртолита - 1020 млн.лет, в то время как возраст по биотиту оказывается равным 440 млн.лет (Брандт и др., 1967). Это свидетельствует о том, что аргон в циртолите генетически не связан с калием в нем и в основном заимствован из минералов, потерявших его в результате какого-то воздействия. Калий-аргоновый возраст гематитизированного рибекита по аргону в целом равен 490 млн. лет. Это, вообще говоря, близко к ожидаемому биотитовому возрасту пород рассматриваемого месторождения. Тем не менее нестабильная зона аргона в рибеките (35%) заставляет с осторожностью отнестись к этой цифре. В самом деле, возраст, рассчитанный по одной стабильной зоне, 382 млн.лет, т.е. несколько занижен по сравнению с биотитовым, а зна-

чение энергии активации диффузии аргона даже в стабильной зоне также оказывается сравнительно низким. По-видимому, образование значительной нестабильной зоны и понижение энергии активации благородных газов в рассматриваемом рибеките могут быть связаны лишь с процессом его гематитизации. При этом гематитизация рибекита - объемный процесс, что подтверждается эффектом понижения энергии активации диффузии как аргона, так и гелия. Тот факт, что процесс гематитизации рибекита наиболее интенсивен в зонах повышенной радиоактивности и типичен вообще для месторождений радиоактивных элементов, позволяет предполагать, что он стимулируется образованием радиационных объемных клиньев в структуре рибекита.

Рассмотрим теперь эффект объемной диффузии аргона в рибеките на измеренное значение возраста его в предположении, что энергия активации диффузии аргона ( $E = 26$  ккал/моль) управляла процессом в течение всей геологической истории образца.

В соответствии с графиками, приведенными в работе Х.И. Амирханова (Амирханов и др., 1960), потерю возраста от 440 до 382 млн. лет можно приписать действию параметра  $\frac{D}{a^2} = 10^{-1}$  ( $D$  - коэффициент диффузии аргона,  $a$  - характерный размер частиц,  $\lambda$  - константа превращения  $K^{40}$ ). Тогда не трудно показать, что характерная температура процесса диффузии аргона выразится зависимостью:

$$T = - \frac{E/R}{\ln \frac{D}{a^2} - \ln \frac{D_0}{a^2}}$$

Положим в основу  $\lambda = 1,73 \cdot 10^{-17}$  сек $^{-1}$ ,  $\ln \frac{D_0}{a^2} = -3$  (найден при экстраполяции зависимости логарифма количества аргона от  $1/T$ ), получаем температуру порядка 300-310°K. Если предположить, что снижение энергии активации объемной диффузии аргона в рибеките происходило наряду с гематитизацией постепенно, по мере накопления в массиве минерала точечных радиационных дефектов (Дамаск, Динс, 1966), согласно зависимости  $E = E_0 - \alpha t$ , то для возраста порядка 500 млн. лет.

получим  $\alpha = 4,7 \cdot 10^{-12}$  ккал/моль · сек. Интегральный критерий Фурье в этом случае будет

$$F_0 = \int_0^t D(t) dt = \frac{D_0}{a^2} \int_0^t e^{-\frac{E_0 - \alpha t}{RT}} dt$$

После преобразований

$$F_0 = \frac{D_0 RT}{a^2 \alpha} e^{-\frac{E_0}{RT}} (e^{\frac{\alpha t}{RT}} - 1) = \frac{D_0 RT}{a^2 \alpha} e^{-\frac{E_0}{RT}} \sum_n \frac{(\alpha t / RT)^n}{n!}$$

Выведенная формула приводит к температуре порядка 400°К. Следовательно, в данной гипотетической ситуации изученные образцы рибекита и циртолита должны были находиться на глубинах, не превышающих 1–3,5 км, если исходить из нормального геотермического градиента (1° на 33 м). Альтернативное решение задачи могло быть получено в предположении кратковременного, но более высокого температурного воздействия на образцы. Однако такое воздействие должно было иметь место в недавнем прошлом. Вывод о малой глубинности месторождения больше соответствует геологической обстановке, поскольку типичным для месторождения является переход метеринских гранитов в гипабиссальные и даже эффузивные разности. Кроме того, недавнее кратковременное высокотемпературное воздействие должно было бы повлечь за собой потерю как аргона, так и гелия из циртолита, поскольку их энергия активации мала.

Последние рассуждения показывают, что изучение форм вхождения благородных газов в парагенные минералы наряду с методом минеральных парагенезисов позволяет получать причинную кинетическую информацию в дополнение к построению феноменологической теории равновесий.

#### Литература

- Амирханов Х.И., Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н. Радиогенный аргон в минералах и горных породах. Махачкала. Изд-во Дагестанского филиала АН СССР, 1960.
- Брандт С.Б., Коваленко В.И., Волкова Н.В., Кривенцов П.П. Опыт калий-аргонового геотермометра для оценки термодинамических параметров интрузивных тел. – Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 1.
- Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. – Изд-во "Мир", 1966.
- Коваленко В.И., Писарская В.А., Николаева Д.Х. Редкий тип изоморфизма в рибекитах из диффузионных метасоматических зон щелочных апогранитов. – Докл. АН СССР, 1960, 169, № 5.
- Костин Н.Е., Петрова Е.А. Некоторые особенности минералогии и генезиса одного из полей альбититов с редкометальной минерализацией. – Мин. сырье, 1960, 1.

## РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПИРРОТИНА

Г.Г.Афонина, Ю.Н.Удодов, Л.В.Чернышев

После того, как Арнольд (Arnold, 1962) показал, что состав гексагонального пирротина, равновесного с пиритом, может быть индикатором температуры образования этой ассоциации, вопрос о точности и экспрессности определения состава пирротина приобрел первостепенное значение. Этим требованиям более всего отвечает метод, основанный на зависимости величины межплоскостного расстояния  $d_{102}$  от содержания железа, предложенный Арнольдом (Arnold, 1956). Использувавшийся ранее химический метод (Липин, 1946), а позднее метод определения состава пирротина по параметрам решетки (Елисеев, 1957, 1961) уступают по точности методу Арнольда и весьма трудоемки.

Зависимость величины  $d_{102}$  от содержания железа в пирротине, найденная Арнольдом, в дальнейшем была уточнена данными Тулмина и Бартона (Toulmin, Barton, 1964).

Учитывая, что природные пирротины содержат некоторое количество Ni, Co и Cu, Арнольд и Рейчен (Arnold, Reichen, 1962) синтезировали ряд пирротинов, содержащих максимально возможные концентрации Ni, Co и Cu. Оказалось, что влияние этих примесей не выходит за пределы ошибки измерения  $d_{102}$ .

В предлагаемой статье авторы приводят результаты работы, ставившей целью с помощью дополнительных данных уточнить выравненные значения зависимости  $d_{102}$  от содержания железа в пирротине.

Стандартные образцы пирротинов различного состава приготавливались из карбонильного железа марки А-2 и серы марки А-2.

Истинное соотношение компонентов определялось путем последовательного взвешивания пустой кварцевой ампулы, ампулы с серой, ампулы с серой и железом с точностью  $\pm 0,0001$  г. Ампулы с навесками вакуумировались и запаивались.

Обр. 1, 2, 5 и 8 (см. таблицу) нагревались выше точки плавления троилита (до  $1220^{\circ}\text{C}$ ) и выдерживались при этой температуре в течение часа для обеспечения выравнивания состава. Затем температура снижалась до  $800^{\circ}\text{C}$  и ампулы выдерживались в течение 48 час. Остальные образцы были синтезированы при  $800^{\circ}\text{C}$  (48 час) без предварительного расплавления.

Содержание железа и величина  $d_{102}$  синтетических пирроотинов

Образец	Содержание, ат.% Fe	$d_{102}$ , Å	Выравненные значения $d_{102}$ , Å	$\Delta$
8	46,29	2,055	2,054	0,001
14	46,81	2,060	2,060	-
17	47,04	2,062	2,063	-0,001
5	47,86	2,072	2,072	-
13	47,86	2,073	2,072	0,001
4	48,39	2,077	2,076	0,001
12	48,39	2,076	2,076	-
3	48,92	2,082	2,083	-0,001
2	49,46	2,088	2,088	-
11	49,46	2,089	2,088	0,001
10	50,00	2,092	2,093	-0,001
1	50,00	2,093	2,093	-

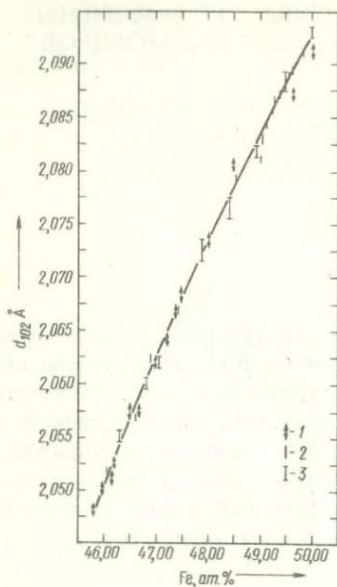
По окончании опыта ампулы с навесками быстро охлаждали в холодной воде. Продукты синтеза изучали под бинокулярным микроскопом и в полированных шлифах. Образцы, содержавшие пирит или свободную серу, во внимание не принимались.

Истирание образцов для рентгеноструктурного анализа производили в толуоле, хотя эта мера предосторожности против возможного окисления оказалась излишней, так как после месячного хранения пробы на воздухе повторного определение параметра  $d_{102}$  дало тот же результат.

Рентгенограммы снимали в камере РКД-57, 3 мм, с использованием Fe-излучения. Поправка на величину межплоскостного расстояния (102) вводилась по отражению (220) NaCl. Страндартная ошибка в определении  $d_{102}$  равнялась  $\pm 0,001$  Å.

Результаты приведены на графике (см. фигуру). На графике зависимости  $d_{102}$  от содержания железа в пирротине наши результаты показаны в сравнении с данными Арнольда (Arnold, 1962) и Тулмина и Бартона (Toulmin, Barton, 1964). Описывающая их кривая построена по выраженным значениям, приведенным в работе Тулмина и Бартона. Она несколько отличается от кривой, учитывающей только результаты Арнольда, проходит несколько выше ее в области, близкой к стехиометрическому составу FeS (начиная от 48,8 ат.% Fe).

Как видно из таблицы и графика, наши точки также ложатся на кривую Тулмина и Бартона в пределах ошибок анализа. Среднее квадратичное отклонение от кривой с учетом всех показанных на графике точек



Фигура. Зависимость  $d_{102}$  от содержания железа в пирротине  
 1 - данные Арнольда; 2 - данные Тулмина и Бартона;  
 3 - данные авторов

соответствует  $\pm 0,0007$  Å. Таким образом, наиболее достоверной является кривая Тулмина и Бартона. При использовании ее в качестве градуированного графика и измерений  $d_{102}$  с точностью  $\pm 0,001$  Å можно определить состав пирротитов со среднеквадратичным отклонением  $\pm 0,15\text{at}\%$  Fe.

#### Литература

- Елисеев Э.Н., Денисов А.П. Рентгенометрические исследования пирротитов. - Вестн. Лен.ун-та, 1957, № 18.
- Елисеев Э.Н. Пирротин. - В сб. "Ультраосновные и основные интрузии Печенги". Изд-во АН СССР, 1961.
- Липин С.В. О природе пирротина и троилита. - Записки Всеросс. мин. об-ва, 1946, серия 2, 75, вып. 4.
- Arnold R.G. The pyrrhotite-pyrite relationship. -Carnegie Inst.Wash., 1956, Year Book 55.
- Arnold R.G. Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325 to 743°C. -Econ.Geol., 1962, 57, N 1.
- Arnold R.G., Reichen L.E. Measurement of the metal content of naturally occurring, metal deficient, hexagonal pyrrhotite by X-ray spacing method. -Amer. Min., 1962, 47, N 1-2.
- Toulmin P. III, Barton P.B. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. -Geochim., Cosmochim. Acta, 1964, 28, N 5.

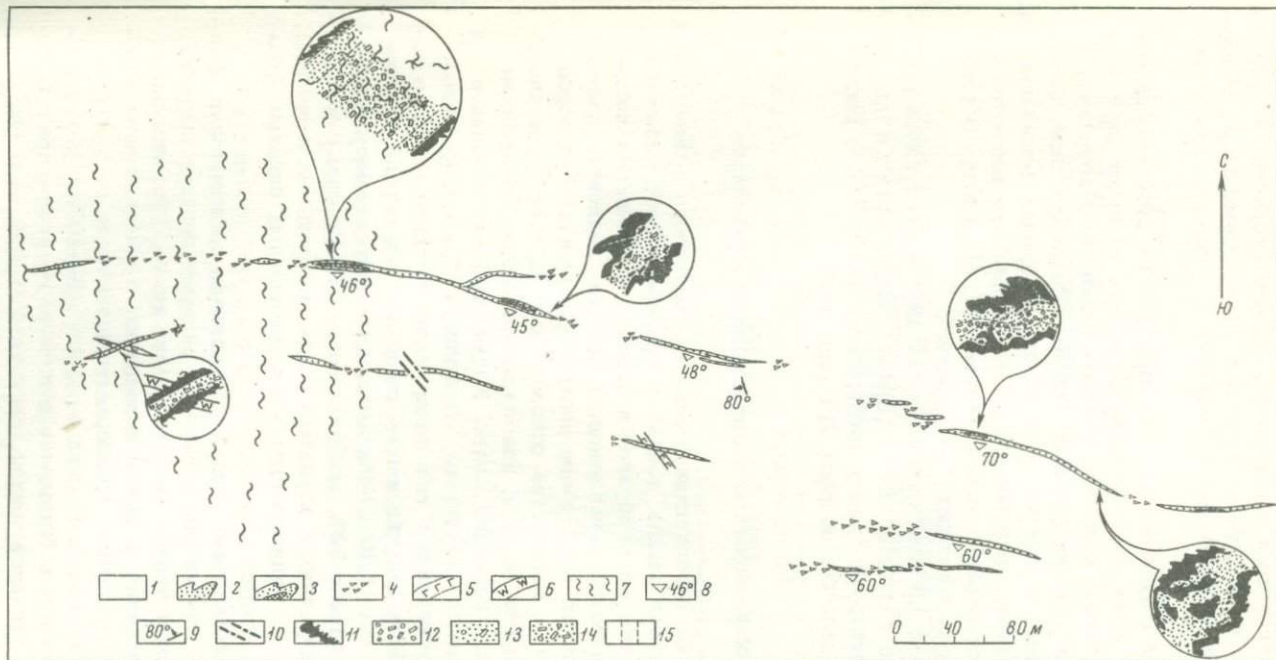
В.И. Коваленко, М.И. Кузьмин, Ц. Цеден, Ц. Гундсамбуу,  
Н.В. Владыкин, В.К. Бондаренко, Л.Л. Петров

При геохимическом исследовании Онгон-Хайрханского вольфрамового месторождения в Центральной Монголии нами были обнаружены дайки уникальных альбитофиров, по составу приближающихся к альбит-амазонит-литнионитовым апогранитам (Беус и др., 1962) или литиевым пегматитам (Гинзбург, 1965). Дайки имеют четко выраженные признаки субэффузивных магматических пород. Авторам не удалось найти даже упоминания о подобных породах в петрографической и геохимической литературе. Характеристика их приводится в настоящей статье.

#### Краткая геологическая характеристика даек редкометалльных альбитофиров

Онгон-Хайрханское месторождение вольфрама находится в 150 км на юго-запад от Улан-Батора. На данном месторождении выделяются два этапа оруденения. Наиболее ранними являются кварц-вольфрамитовые жилы, генетически связанные с мезозойскими гранитами "модотинского" типа (Кузьмин и др., 1969). Кварц-вольфрамитовые жилы пересекаются дайками альбитофиров, с которыми генетически связано штокерковое комплексное редкометалльное оруденение с вольфрамом, оловом и некоторыми другими элементами. Штокерковое оруденение представлено маломощными (не более 5 см мощностью) прожилками кварц-топаз-лепидолитового состава с густой вкрапленностью вольфрамита и касситерита. Эти прожилки пересекают дайки альбитофиров в западной части месторождения. Вмещающими породами для кварц-вольфрамитовых жил, рудоносных кварц-топазовых прожилков и даек альбитофиров являются палеозойские алевролиты. Геологическое положение даек альбитофиров показано на схеме (фиг. 1). Они прослеживаются на расстояние до 1 км и более на восток от месторождения, простираясь в целом согласно с простиранием вмещающих алевролитов. Мощность даек колеблется от десятков сантиметров до 2 м. Дайки часто прерываются по простираению и имеют многочисленные пережимы и апофизы. Контакты с вмещающими породами резкие, без существенных экзоконтактных изменений, за исключением ороговикования. В эндоконтактных частях даек альбитофиров часто отмечаются многочисленные ксенолиты вмещающих алевролитов. Ксенолиты имеют самые различные размеры - от миллиметров до десятка сантиметров, нередко остроугольную форму и ориентированы в

\* Позднее они названы онгонитами



Фиг. 1. Схема расположения тел редкометалльных амазонитовых альбитофиров Онгон-Хайрханского гранитного массива

1 - алевролиты и сланцы среднепалеозойского возраста; 2 - микрозернистые закаленные дайки амазонитовых альбитофиров (коренные выходы); 3 - закаленные дайки с более раскристаллизованными центральными частями (коренные выходы); 4 - свалы даек альбитофиров; 5 - дайки габбро; 6 - кварц-вольфрамитовые жилы; 7 - кварц-топаз-слюдаые прожилки с вольфрамитом и касситеритом (участок Штокверковый); 8 - элементы залегания даек; 9 - элементы залегания вмещающих сланцев. Условные обозначения в детализациях (Кружки): 10-11 - вмещающие сланцы и алевролиты; 12 - ксенолиты вмещающих сланцев и алевролитов в дайках альбитофиров; 13 - раскристаллизованные участки амазонитовых альбитофиров с большим количеством вкрапленников кварца и полевого шпата; 14 - скрытокристаллические закаленные участки альбитофиров; 15 - участки даек альбитофиров со средним и малым количеством вкрапленников; 16 - границы участков даек альбитофиров с различной степенью раскристаллизованности

разных направлениях по отношению к сланцеватости вмещающих пород. В некоторых случаях в эндоконтактах даек наблюдались магматические брекчии, сложенные обломками алевролитов, сцементированных сливным материалом дайки. Во всех случаях ксенолиты независимо от их размеров не были существенно изменены и подверглись только ороговикова-нию.

Характерной чертой описываемых даек является их стекловатый облик, в особенности в зонах эндоконтакта. В местах раздувов даек центральные части их сложены более раскристаллизованными породами, а в местах пережимов вся дайка сложена сливной скрытокристаллической породой. Для закаленных разновидностей этих пород характерна флюидалность, повторяющаяся, по-видимому, направление движения вязкого вещества в полости трещины. Флюидалные полосы "обтекают" ксенолиты, а в перегибах даек и апофизах образуют "завихрения".

Имеется определение абсолютного возраста даек альбитофиров калий-аргоновым методом по литиевой слюде (Брандт, Вороновский и др., 1964), которое соответствует триасу (содержание калия 7,86%, ридионного аргона 0,070 нмм<sup>3</sup>/г, возраст 218 млн. лет).

#### Петрографические особенности редкометальных альбитофиров

Альбитофиры состоят из вкрапленников альбита, калиевого полевого шпата, кварца, реже литиевой слюды, топаза и микрозернистой основной массы, состоящей из тех же минералов и нередко в небольших количествах стекла. Количество вкрапленников альбита, калиевого полевого шпата и кварца зависит от степени раскристаллизованности пород (фиг. 2). С уменьшением количества основной массы, т.е. с увеличением раскристаллизованности породы, прямолинейно растет содержание вкрапленников калиевого полевого шпата. Количество вкрапленников альбита при этом растет с некоторым "замедлением", а кварца, наоборот, - с некоторым "ускорением" при содержании основной массы в породе 70% и меньше. Вкрапленники кварца появляются в породе при содержании основной массы < 70%. Максимальное наблюдавшееся количество вкрапленников в породе 52%, минимальное - 4%. Породы с наибольшим содержанием вкрапленников характерны для центральных и наиболее мощных частей даек, а с минимальным - для закаленных сливных эндоконтактных частей.

Размеры вкрапленников также зависят от степени раскристаллизованности пород. В табл. 1 приведены данные по размеру зерен минералов вкрапленников и кварца основной массы. Из них видно, что модальные значения размеров минералов в целом возрастают с уменьшением количества основной массы в породе. Размеры вкрапленников измерялись на интеграционном столике (количество замеров - 50-100). Максимальная скорость роста альбита наблюдается в начальные этапы кристаллизации при содержании основной массы (расплава) > 70%, а кварца - в более поздние этапы. Размеры зерен вкрапленников калиевого полевого шпата растут монотонно на протяжении всего процесса кристаллиза-



Фиг. 2. Зависимость содержания вкрапленников альбита, калиевого полевого шпата и кварца от содержания основной массы (степени раскристаллизованности) альбитофиров

1 - содержания альбита,  
2 - калиевого полевого шпата,  
3 - кварца

Таблица 1

Модельные значения размеров<sup>Х</sup> вкрапленников минералов в дайках редкометалльных альбитофиров (в 0,0 м м) и кварца основной массы

Количество основной массы, объемн. %	Альбит	Калиевый полевой шпат	Кварц	Кварц основной массы
95,4	6,43	14,35	нет	2,76
95,3	8,25	29,86	нет	3,65
93,6	8,05	26,96	нет	4,12
70,4	11,68	41,69	101,3	4,35
65,2	13,31	49,79	109,4	5,35
66,2	12,24	50,43	91,2	3,37
58,7	13,12	52,23	101,4	5,49
56,3	14,72	62,38	124,2	5,13

<sup>Х</sup> Для альбита измерялся наименьший размер кристаллов, перпендикулярно (010), а для таблитчатых зерен калиевого полевого шпата и изометричных зерен кварца - длина поперечника.

ции породы. Эта закономерность в специфике роста зерен согласуется с характером увеличения содержаний вкрапленников минералов в альбитофирах (фиг. 2).

Наиболее распространенным минералом вкрапленников является альбит. Он образует мелкотаблитчатые и призматические полисинтетические сдвойникованные зерна. Состав его колеблется от № 10-15 до № 3-5. При этом редкий более основной плагиоклаз № 10-15 образует сравнительно мелкие кристаллы, которые, как правило, находятся в виде включений в более крупных зернах всех других минералов. В наиболее

раскристаллизованных породах имеется тенденция к образованию поликристаллических агрегатов зерен альбита. Вкрапленники альбита содержат только мелкие включения стекла и многочисленные мельчайшие газозо-жидкие "пузырьки".

Вкрапленники калиевого полевого шпата образуют четко-таблитчатые кристаллы. Они имеют зональное строение. Центральные части их обогащены мельчайшими включениями газозо-жидких пузырьков, количество которых к периферии уменьшается, и калиевый полевой шпат становится водяно-прозрачным. Амазонитовые разности калиевого полевого шпата появляются в наиболее раскристаллизованных породах и характерны для периферических частей крупных вкрапленников. В водяно-прозрачных и амазонитовых разностях калиевого полевого шпата иногда наблюдаются тонкие струйчатые или веретенообразные пертиты. Кроме стекла и многочисленных газозо-жидких включений, вкрапленники калиевого полевого шпата постоянно содержат отдельные включения кристаллов альбита.

Вкрапленники кварца имеют четко ограниченную дипирамидальную форму с гексагональным сечением. В некоторых случаях наблюдалось разьедание вкрапленников кварца веществом основной массы. Из включений во вкрапленниках кварца постоянно присутствуют призматические кристаллы альбита, агрегаты стекла каплевидной формы и реже сравнительно мелкие таблитчатые кристаллы калиевого полевого шпата.

Значительно реже и в наиболее раскристаллизованных породах отмечались вкрапленники литиевой слюды и топаза. Вкрапленники бесцветной литиевой слюды часто ориентированы в шлифах перпендикулярно (001) и имеют гексагональные сечения. Кроме них, отмечались и удлиненно-призматические зерна этого минерала, вытянутые по (001). Размеры их от 0,5 до 1,5 мм и более. Во вкрапленниках литиевой слюды отсутствуют вкрапления альбита, калиевого полевого шпата и стекла. В периферических частях зерен слюды наблюдались включения минералов основной массы. Вкрапленники топаза имеют призматическую или неправильную форму и размеры до 0,5 мм в поперечнике. Они содержат включения всех минералов вкрапленников и кварца основной массы.

Основная масса в количественном отношении обогащена по сравнению с вкрапленниками топазом (до 10%) и литиевой слюдой (до 6-10%). В связи с малыми размерами минералов основной массы (менее сотой доли миллиметра) оценить их количественные соотношения не представляется возможным.

Кварц основной массы образует мельчайшие (табл. 1) зерна изометрической формы. Нередко в нем отмечаются тончайшие иглообразные кристаллы топаза и слюды. Последние представлены мелкими листочками и чешуйками. Топаз основной массы слагает тонкоигольчатые агрегаты, иногда сферолитовой или "сноповидной" формы. Кроме того, среди минералов основной массы наблюдается тонкозернистый плохо диагностируемый щелочнополевошпатовый материал, иногда в виде тонкосферолитовых агрегатов. В этих агрегатах более уверенно диагностируется только калиевый полевой шпат.

В некоторых участках даек основная масса породы содержит в заметных количествах (до 10%) стекло. Форма выделений стекла - разнооб-

разная, часто каплевидная, обычно приспособляющаяся к формам окружающих минералов. Выделения стекла часто имеют перлитовую текстуру. Цвет его бурый до светло-желтого. В скрещенных николях оно изотропно. Показатель преломления колеблется от 1,500 до 1,530. Наименьшие значения показателя преломления стекла отмечены для образцов без следов раскristаллизации. При появлении последних показатель преломления увеличивается. Раскristаллизация стекла выражается в появлении тонкого агрегата литиевой слюды и иногда топаза. Отмечалось проникновение стекла по трещинам из основной массы в минералы вкрапленников. Из акцессорных в альбитофирах встречены мелкие зерна бесцветного граната, флюорита, касситерита и колумбит-танталита.

Структура закаленных разностей пород – альбитофировая с афанитовой основной массой, в более раскristализованных разностях – порфировая с микрогранулитовой основной массой. Для основной массы характерны также микрофлюидальные структуры, характеризующиеся полосчатым расположением иголок топаза и листочков слюды, обтекающих фенокристаллы альбитофиров. В узких промежутках между вкрапленниками основная масса обогащена топазом. Характерной особенностью структур альбитофиров являются каймы калиевого полевого шпата вокруг всех вкрапленников альбита, отделяющие последние от вещества основной массы.

Указанные взаимоотношения минералов (зависимость количественных соотношений минералов от степени раскristаллизации альбитофиров, включения одних минералов в других, каймы обрастания) позволяют однозначно судить о следующем порядке идиоморфизма зерен минералов при формировании даек альбитофиров: 1) альбит, 2) калиевый полевой шпат, постепенно изменяющий состав вплоть до появления амазонита, 3) кварц, 4) литиевая слюда, 5) топаз. Последний, по-видимому, кристаллизовался частично в процессе образования основной массы.

#### Химический состав альбитофиров

В табл. 2 приводятся химические силикатные анализы альбитофиров и основной массы из наиболее раскristализованных разностей этих пород. Содержание альбита, кварца и ортоклаза в альбитофирах и их основной массе показано на фиг. 3. Видно, что составы альбитофиров довольно близки между собой и располагаются в области гранитной эвтектики в системе  $Ab - Ort - SiO_2 - H_2O$  при 10 000 бар давления воды (Luth a.o., 1963, 1966). С другой стороны, эти составы близки к составам альбит-лепидолитовых гранитов разных регионов СССР и Монголии (Коваленко, Кузьмин, 1969; Коваленко и др., 1970) и среднему составу литионит-амазонит-альбититового алогранита по А.А.Беусу (Беус и др., 1962). Альбитофиры из закаленных эндоконтактных разностей постоянно содержали большие количества нормативного кварца, а раскristализованные разности центральных частей даек – соответственно большие количества нормативных альбита и ортоклаза. Основная масса из раскristал-

Химический состав<sup>х</sup> редкометалльных литий-фтористых альбитофиров

Проба	Порода	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	П.п.п.	Сум- ма
OX585/4	Раскристаллизованный альбитофир из центра дайки	70,81	Не обн.	16,14	0,14	0,50	0,20	0,12	0,24	6,00	3,24	0,10	2,60	1,10	100,09
OX585/5	Закаленный альбитофир из эндоконтакта дайки	71,40	- "	15,60	Не обн.	0,65	0,26	0,15	0,28	5,73	3,00	0,05	2,25	1,00	99,78
OX585/6	То же, разрез № 1 (см. фиг. 4)	71,07	- "	15,96	- "	0,72	0,26	0,15	0,21	5,77	3,44	0,08	2,30	1,08	100,06
OX585/7	Раскристаллизованный альбитофир, разрез №1	71,12	- "	15,88	0,02	0,36	0,26	0,11	0,31	5,90	3,45	0,09	1,60	1,14	99,00
OX858	То же	70,99	- "	15,78	Не обн.	0,54	0,18	0,01	1,04	6,15	4,07	0,09	1,90	1,22	100,90
OX859	Закаленный альбитофир, разрез № 1	70,61	- "	16,59	0,01	0,36	0,18	0,09	0,52	6,00	4,00	0,07	2,35	1,20	100,72
OX585/8	То же	71,48	- "	15,69	Не обн.	0,47	0,25	0,20	0,09	6,03	3,13	0,07	2,60	1,14	100,06
OX585/12	Раскристаллизованный альбитофир	71,13	- "	15,46	0,28	0,29	0,25	0,38	2,05	5,13	3,61	0,08	2,10	0,76	100,64
OX585/13	То же	70,64	- "	16,60	0,09	0,29	0,19	0,04	0,17	6,08	3,73	0,11	1,30	1,00	99,69
OX860	Закаленный альбитофир	70,47	0,16	16,14	Не обн.	0,75	0,19	0,09	0,25	5,94	3,61	0,10	1,45	0,76	99,30
OX858a	Основная масса из породы, проба №OX858	70,28	Не обн.	15,23	0,40	0,54	0,14	0,42	0,77	6,21	3,13	0,33	1,62	1,73	100,17
OX859a	То же	67,43	- "	18,12	0,40	0,36	0,16	0,10	0,48	6,08	4,50	0,59	1,62	1,60	100,76
OX860a	" - "	66,50	- "	18,42	0,53	0,72	0,12	1,10	0,77	6,35	3,13	0,30	1,50	1,33	100,15

<sup>х</sup> В пробе № OX585/8 содержание фтора определялось спектральным количественным методом Л.Л.Петровым.

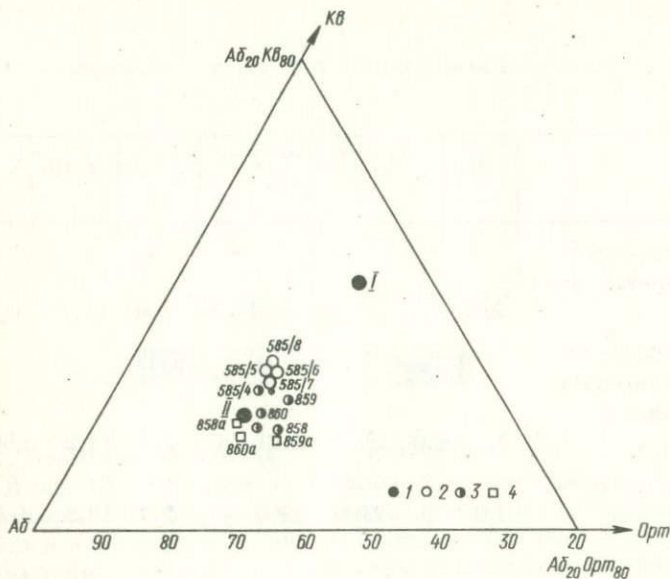


Рис. 3. Нормативные составы субэффузивных редкометальных литий-фтористых альбитофири

1 — составы тройного минимума в системе Аб-Орт-Кв-Н<sub>2</sub>O при давлении воды 500 бар (I) и эвтектики при давлении воды 10000 бар (II) (Luth a.oth., 1963); 2 — составы эндоконтактных закаленных альбитофири; 3 — составы раскристаллизованных альбитофири; 4 — составы основной массы раскристаллизованных альбитофири. Аб — альбит, Орт — ортоклаз, Кв — кварц; цифры около кружков обозначают номера проб в табл. 2

лизированных пород, как правило (в двух пробах из трех) еще более обеднена нормативным кварцем и обогащена нормативными щелочными полевыми штатами.

В табл. 3 приведены средние содержания щелочей, фтора и ряда редких элементов в альбитофирах. Судя по этим данным и общему химическому составу (фиг. 3), рассматриваемые породы являются полными геохимическими аналогами редкометальных литий-фтористых гранитов, отличаясь от них только гораздо более высокими содержаниями фтора (Беус и др., 1962; Коваленко, Кузьмин, 1969). В процессе кристаллизации альбитофири от закаленных эндоконтактных к центральным раскристаллизованным различия содержания таких элементов, как калий и олово, возрастают, а лития, рубидия и фтора падают.

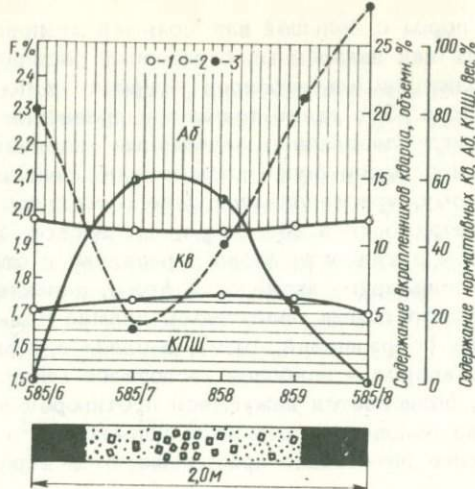
Средние содержания щелочей, олова и фтора в альбитофирах

Порода	K, вес. %	Na, вес. %	Li, г/т	Rb, г/т	Sn, г/т	F вес. %	K/Rb	Na/(Na+K)
Среднее для закален- ных пород эндоконтак- та	2,8	4,1	2800	2460	38	2,4	11,7	0,59
Среднее для более раскристаллизованных пород центральных частей даек	3,1	4,0	2140	2161	47	2,1	14,2	0,56
Среднее по всем про- бам альбитофиров	3,0	4,0	2380	2268	44	2,2	13,3	0,57

## Обсуждение

Из приведенных выше данных следуют два важных следствия. 1) Описанные альбитофиры по химическому составу и геохимической специфике полностью аналогичны редкометальным литий-фтористым гранитам. 2) По геологическому положению и петрографическим особенностям они ничем не отличаются от субэффузивных жильных пород и должны иметь магматическое происхождение. Об этом свидетельствуют резко секущее положение даек литий-фтористых альбитофиров по отношению к вмещающим алевролитам, их резкие "приваренные" контакты, незначительное метасоматическое изменение даже мельчайших ксенолитов алевролитов, следы движения ксенолитов в вязком расплаве и самого расплава, что выражено во флюидалных текстурах пород, четкие зоны эндоконтактовой закалки. Несомненным доказательством магматического происхождения альбитофиров является наличие в их составе нераскристаллизованного стекла. Кроме того, четкая зависимость размеров и содержания вкрапленников от расстояния их от контактов, четкая последовательность идиоморфизма минералов, зональность вкрапленников калиевого полевого шпата, их резкая ограненность, иногда со следами резорбции всем веществом основной массы, выдержанность химического состава и многоминеральность также однозначно свидетельствуют о магматическом происхождении рассматриваемых пород.

Фактические данные, которые приведены в настоящей статье, дают возможность оценить причину возникновения гранитных расплавов, из которых возможна кристаллизация двух щелочных полевых шпатов и литий-фтористых минералов, а также механизм кристаллизации. Известно, что плавление в гранитных системах, содержащих повышенные concentra-



Фиг. 4. Нормативные составы (1), содержания вкрапленников кварца (2) и фтора (3) в разрезе № 1 через тело альбитофиров

Вертикальная штриховка – содержание нормативного альбита, горизонтальная – калиевого полевого шпата, черный цвет – закаленные эндоконтактные альбитофиры. Остальные условные обозначения смотри на фиг. 1.

шии лития и фтора, происходит при значительно более низких температурах, чем при отсутствии этих компонентов (фон Платен, 1967; Wyllie a. o., 1961, 1964). Ранее нами было показано, что дифференциация гранитной магмы в условиях повышенных химических потенциалов лития и фтора может приводить к появлению богатых литием, фтором и другими редкими элементами расплавов, при кристаллизации которых образуются породы, близкие по составу к описанным альбитофирам (Коваленко и др., 1970). Находка описанных выше субэффузивных альбитофиров со стеклом – доказательство вероятности существования таких расплавов в природе.

Судя по этим альбитофирам, кристаллизация литий-фтористых гранитных расплавов оказывается весьма своеобразной. Например, на рисунке (фиг. 4) приведены данные по разрезу № 1 вкрест простирания наиболее мощной части дайки литий-фтористых альбитофиров. Из него следует, что центральная часть дайки, представленная наиболее раскристаллизованной породой, несколько обеднена нормативным кварцем. Несмотря на это именно эта часть наиболее обогащена вкрапленниками кварца. Этот парадокс становится понятным, если обратить внимание на относительную обедненность центральных частей дайки фтором. Редкость вкрапленников топаза и литиевой слюды свидетельствует о том, что фтор главным образом концентрируется в основной массе альбитофиров. Ос-

новную массу этих пород с большей или меньшей степенью приближения можно рассматривать как закаленный остаточный расплав. Следовательно, процесс кристаллизации альбитофиров приводит к понижению в расплаве содержания фтора. Это видно также при сравнении содержания фтора в слабо раскристаллизованных закаленных эндоконтактных альбитофирах и в основной массе более раскристаллизованных разностей (табл. 2). По-видимому, кристаллизация такого расплава сопровождается понижением растворимости в нем фтора, что в свою очередь можно связать с повышением активности фтора в расплаве и отделением его в газовую фазу. Но повышение активности фтора, характеризующегося резко выраженными кислотными свойствами, должно повышать общую кислотность расплава (Коржинский, 1959), в связи с чем расширяется поле кристаллизации кварца — наиболее кислотного минерала в системе. Таким образом, объясняется кажущееся противоречие, когда несмотря на уменьшение валового содержания нормативного кварца в расплаве из него наиболее интенсивно кристаллизуются вкрапленники этого минерала.

По-видимому, эффект подкисления расплава, из которого кристаллизовались альбитофиры, характерен для всех даек в целом. Об этом свидетельствуют более высокие содержания фтора в закаленных разностях альбитофиров по сравнению с его содержанием раскристаллизованных разностей и возрастание в последних количества вкрапленников кварца.

С эффектом подкисления расплава, по-видимому, связано изменение в характере зависимости содержаний вкрапленников альбита и кварца от степени раскристаллизации породы (фиг. 2). В более раскристаллизованных альбитофирах (с количеством основной массы < 70%) наблюдается замедление роста содержаний вкрапленников альбита и резкое возрастание содержаний вкрапленников кварца. В данном случае такой характер кристаллизации альбитофирового расплава также объясняется подкислением его с соответствующим расширением поля кристаллизации кварца или повышением активности его (интенсивное выделение этого минерала) и сужением поля кристаллизации альбита.

Сравнение нормативных составов эндоконтактных закаленных и раскристаллизованных альбитофиров центральных частей даек, с одной стороны, и раскристаллизованных альбитофиров с их основной массой, с другой, показывает, что наряду с интенсивной кристаллизацией кварца из альбитофирового расплава при его подкислении заметное количество кремнезема улетучивается из расплава. Это дает основание предполагать форму переноса кремнезема и фтора в надкритическом флюиде, отделяющемся из кристаллизующегося альбитофирового расплава. Скорее всего, они переносятся в виде фтористых соединений кремния (например,  $\text{SiF}_4$ ), возможно, частично с калием и редкими щелочами, но не в виде фтористо-натриевых соединений.

Таким образом, формирование редкометалльных литий-фтористых альбитофиров, скорее всего, происходило при кристаллизации подкисленных гранитных расплавов (Коржинский, 1960) за счет повышения в них активности фтора.

## Выводы

1. Описаны дайки субэффузивных магматических редкометалльных литий-фтористых альбитофиров, по минеральному и химическому составу близких к литионит-амазонит-альбитовым апогранитам.
2. Кристаллизация альбитофирового расплава протекала в условиях прогрессивного повышения в нем активности фтора с общим подкислением, в результате чего при образовании альбитофиров несмотря на общее валовое понижение содержания кремнезема в остаточных расплавах происходило интенсивное выделение кварца.
3. Отделение фтора в газовую фазу при кристаллизации альбитофиров более вероятно в соединениях с кремнием, чем с натрием.

## Литература

- Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин А.А., Субботин К.Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты): Изд-во АН СССР, 1962.
- Брандт С.Б., Вороновский С.М. Дегидратация и сохранность радиогенного аргона в слюдах. - Изв. АН СССР, серия геол., 1964, № 11.
- Гинзбург А.И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов. - Труды Мин.музея АН СССР, 1965, 7.
- Коваленко В.И., Кузьмин М.И. О зональности массивов литий-фтористых редкометалльных гранитов и ее магматической интерпретации. Ежегодник 1968, Сибирский институт геохимии, Иркутск, 1969.
- Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Летников Ф.Н. О магматическом генезисе редкометалльных литий-фтористых гранитов. - Докл. АН СССР, 1970, 190, № 2.
- Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. - Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Коржинский Д.С. Кислотность-щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов. В кн. "Магматизм и связь с ним полезных ископаемых". Госгеолтехиздат, 1960.
- Кузьмин М.И., Коваленко В.И., Смирнов В.Н., Брандт С.Б., Геохимическая характеристика и возраст мезозойских гранитоидов Восточной Монголии. Ежегодник 1969, Сибирский Институт геохимии, Иркутск, 1969.
- Фон Платен Г. Экспериментальное исследование анатексиса и генезис мигматитов. В кн. "Природа метаморфизма". Изд-во "Мир", 1967.
- Luth W.C., Jahn's R.H., Tuttle O.F. The granite system to 10 000 bars  $P_{H_2O}$  - Transact. Amer. Geophys. Union, 1963, 44, N 1.

Luth W.C., Tuttle O.F. The alkali feldspar solvus in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . -Amer.Min., 1966, 51, N 9-10.

Wyllie P.J., Tuttle O.F. Experimental investigation of silicate system containing two volatile components. Part II: The effect of  $\text{NH}_3$  and HF in addition to  $\text{H}_2\text{O}$  on the melting temperatures of albite and granite. -Amer. J.Sci., 1961, 259, N 2.

Wyllie P.J., Tuttle O.F. Experimental investigation of silicate system containing two volatile components. Part III: The effect of  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , HCl, and  $\text{Li}_2\text{O}$  in addition to  $\text{H}_2\text{O}$  on the melting temperatures of albite and granite. -Amer.J.Sci., 1964, 262, N 7.

## Предисловие

Л.К.Пожарицкая

Минеральные парагенезисы и условия формирования кальцит-доломитовых карбонатитов Восточной Сибири . . . . .

В.С.Самойлов, Л.К.Пожарицкая, Г.С.Гормашева

К петрологии щелочных и щелочно-карбонатных метасоматитов, генетически связанных с формированием массивов ультраосновных - щелочных пород и карбонатитов . . . . .

А.С.Павленко

Влияние щелочности на состав редкометалльных акцессорных минералов магматических и метасоматических пород . . . . .

В.И.Коваленко, С.Б.Брандт, В.А.Писарская, Э.И.Пополитов, Л.П. Фролова

О гранитизации габбро и механизме образования эндоконтактовых сиенитовых пород из аляскитовой магмы . . . . .

В.И.Коваленко, Э.И.Пополитов, В.А.Легейдо, Д.Х. Николаева, Л.Л. Петров

Поведение рубидия, лития, бериллия и олова в процессе контактового взаимодействия аляскитовой магмы с вмещающими габброидами . . . . .

П.В.Коваль, С.Я.Гольдапель, Е.Б.Знаменский

Парагенезисы мусковит-альбитовых апогранитов одного из массивов Забайкалья . . . . .

Ю.П. Трошин

Приближенные методы сравнительной оценки физико-химических условий образования гидротермальных сфалеритов и галенитов по распределению в них элементов-примесей . . . . .

Ю.П. Трошин

Физико-химические условия формирования сфалерит-галенитовой минерализации в Забайкалье в позднемезозойский этап гидротермальной деятельности . . . . .

С.Б.Брандт, В.И.Коваленко, И.Л.Лалидес, В.Н.Смирнов,  
Н.В.Волкова

Распределение радиогенных аргона и гелия в парагене-  
зисе циртолит+рибекит . . . . .

Г.Г.Афони́на, Ю.Н.Удодов, Л.В.Чернышев

Рентгенометрическое определение состава пирротина . . . . .

В.И.Коваленко, М.И. Кузьмин, Ц.Цеден, Ц.Гундсамбуу,  
Н.В.Владькин, В.К.Бондаренко, Л.Л.Петров

Петрографическая характеристика субэффузивных даек  
редкометальных литий-фтористых альбитофиров . . . . .

Минеральные парагенезисы и условия формирования кальцит-доломитовых карбонатитов Восточной Сибири. Л.К. Пожарицкая. "Применение методов физической химии в петрологии и геохимии". Изд-во "Наука", 1972 г.

В кальцит-доломитовых карбонатитах обычно присутствует шести-минеральная ассоциация, включающая кальцит, апатит, магнетит и два магнезиальных минерала. По направлению от внешних частей карбонатитовых тел к внутренним наблюдается закономерная смена магнезиальных минералов, тогда как остальные минералы присутствуют во всех частях тел. Анализ парагенезисов минералов с помощью пространственной мультисистемы в координатах  $\mu \text{H}^+$ ,  $\mu \text{CO}_2$  и  $\mu \text{H}_2\text{O}$  показал, что 1) различия в минеральном составе карбонатитов, развившихся по ранним пироксеновым и ранним форстеритовым карбонатитам, зависят от соотношения кремния и магния в исходных породах; 2) смена минералов от периферии к центру тел обусловлена увеличением химических потенциалов воды и углекислоты в связи с возрастанием давления; 3) в каждом массиве развитие исследованных парагенезисов происходило в узком интервале значений щелочности раствора; 4) ассоциации Алданского массива формировались в условиях более высокой щелочности по сравнению с ассоциациями Саянского массива. Наиболее вероятная температура образования кальцит-доломитовых карбонатитов - 300-400°. Термодинамический расчет равновесия серпентин +  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons$  тальк +  $\text{H}_2\text{O}$  показал, что концентрация углекислоты в растворе была порядка 0,01 мольной доли. Табл. 3, библи. 9 назв., илл. 2.

УДК 552.11

К петрологии щелочных и щелочно-карбонатных метасоматитов, генетически связанных с формированием ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов. В.С. Самойлов, Л.К. Пожарицкая и Г.С. Гормашева. "Применение методов физической химии в петрологии и геохимии". Изд-во "Наука", 1972 г.

Формирование комплексного массива ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов сопровождалось интенсивным проявлением метасоматических процессов. В нефелин-сиенитовую стадию магматического этапа устанавливается закономерное сочетание магматизма и метасоматоза. Магматические явления сопровождаются метасоматическими преобразованиями сланцев и ийолит-мельтейгитов, а интенсивное проявление метасоматических процессов, вероятно, приводит к появлению вышлавков нефелин-сиенитового состава.

Щелочно-карбонатные породы массива (карбонатиты и альбититы) являются метасоматическими образованиями, для которых характерно зональное строение. При этом существует пространственная и генетичес-

кая связь альбититов и карбонатитов, формировавшихся в ходе единого процесса щелочно-карбонатного метасоматоза. На основе парагенетического анализа выделены фации щелочности и восстановительного потенциала среди фенитов и щелочно-карбонатных пород ранней стадии карбонатитообразования и определена относительная щелочность фенитизирующих и карбонатитообразующих растворов в рассмотренные стадии. Табл. 17, библиограф. 14 назв., илл. 10.

УДК 552.16

О гранитизации габбро и механизме образования эндоконтактовых сиенитовых пород из аляскитовой магмы. В.И. Коваленко, С.Б. Брандт, В.А. Писарская, Э.И. Пополитов, Л.П. Фролова. "Применение методов физической химии в петрологии и геохимии". Изд-во "Наука", 1972 г.

При взаимодействии аляскитов и вмещающих габбро образуются эндоконтактовые граносиениты и экзоконтактовые метасиениты и фельдшпатизированные габбро. Исследован минеральный и химический состав контактовых пород, а также составы сосуществующих минералов. Оценены температурные условия контактовых процессов ( $640 = 575^{\circ}\text{C}$ ). С использованием экспериментальных данных по вязкости водных гранитных расплавов рассчитаны физико-химические и кинетические параметры различных процессов, моделирующих контактовое взаимодействие. Образование эндоконтактовых граносиенитов связывается с процессом постепенной импрегнации аляскитовой магмой фельдшпатизированных габбро и апогаббровых метасиенитов. Табл. 5, библиограф. 31 назв., илл. 5.

Влияние щелочности на состав редкометалльных акцессорных минералов магматических и метасоматических пород. А.С. Павленко. "Применение методов физической химии в петрологии и геохимии". Изд-во "Наука", 1972 г.

В магматических системах редкие элементы имеют свойства "обособленных избыточных компонентов", минералы которых не изменяются в реакциях фациальных переходов. В метаморфических системах они имеют свойства "невиртуальных инертных компонентов", минералы которых изменяются в реакциях фациальных переходов, но отсутствие которых не изменяет этих реакций. Щелочность является важнейшим фактором, регулирующим состав редкометалльных акцессориев, а принцип кислотно-основного взаимодействия применим к редким элементам. Табл. 3, библиограф. 21 назв.

Поведение рубидия, лития, бериллия, олова в процессе контактного взаимодействия аляскитовой магмы с вмещающими габброидами. В.И. Коваленко, Э.И. Пополитов, В.А. Легайдо, Д.Х. Николаева, Л.Л. Петрова. "Применение методов физической химии в петрологии и геохимии." Изд-во "Наука", 1972 г.

При образовании эндоконтактовых сиенитовых пород в результате гранитизации габбро под воздействием аляскитовой магмы происходит (в направлении от габбро к аляскиту) повышение концентраций рубидия и бериллия, понижение величины калий-рубидиевого отношения, понижение содержания лития при относительном постоянстве содержания олова. Сравнение этих данных с распределением редких элементов в сиенитовых и аляскитовых массивах Северо-Восточной Тувы используется для суждения о палингенном происхождении сиенитовой магмы с выплавлением ее из гранитизированных основных пород. Табл. 3, библиограф. 16 назв., илл. 5.

УДК 553.22:549.623,5

Парагенезисы мусковит-альбитовых апогранитов одного из массивов Забайкалья. П.В. Коваль, С.Я. Гольдапель, Е.Б. Знаменский. "Применение методов физической химии в петрологии и геохимии". Изд-во "Наука", 1972 г.

Регрессивный ряд постмагматических фаций температурности концентрически зонального тела альбитита в интрузиве мезозойских гранитов представлен альбитизированными породами, грейзенами, окварцованными альбититами и фацией осаднения рудных минералов, соответствующими стадиями ранней щелочной, выщелачивания и осаднения по схеме Д.С.Коржинского. Выведены схематические колонки альбитизации (0) гранит; 1) альбит (аб) + кварц (кв) + мусковит (му) + микроклин (мкл); 2) аб + кв + му; 3) аб + кв; 4) аб и грейзенизации: (0) калишпатизированный плагиогранит; 1) му + кв + аб + мкл + биотит; 2) му + кв + мкл; 3) му + кв + аб; 4) му + кв + флюорит; 5) му + флюорит; рассмотрен баланс вещества при метасоматозе. Температуры альбитизации (~ 400°C) и грейзенизации (~ 300°C) оценены по парагонитовому геотермометру.

Мусковиты массива содержат до 20-25% селадонитового компонента (по данным 13 силикатных анализов) и отнесены к фенгитовому ряду. Отношение K/Rb в слюдах увеличивается с уменьшением щелочности процесса. Оно может быть использовано для оценки относительной кислотности-щелочности парагенезисов. Табл. 14, библиограф. 23 назв., илл. 3.

Физико-химические условия формирования сфалерит-галенитовой минерализации в Забайкалье в позднемезозойский этап гидротермальной деятельности. Ю.П. Трошин. "Применение методов физической химии в петрологии и геохимии". Изд-во "Наука", 1972 г.

Для оценки условий формирования сфалерит-галенитовой минерализации в Забайкалье применены приближенные методы сравнительной оценки, основанные на анализе распределения элементов-примесей в сфалеритах и галенитах и описанные в другой статье Ю.П. Трошина, помещенной в этом же сборнике.

Сфалерит-галенитовая минерализация в месторождениях, связанных с гранитоидами кукульбейского комплекса, сформировалась при температурах 350–450°C из относительно кислых растворов и при относительно восстановительном режиме. Та же минерализация золото-молибден-полиметаллических месторождений сформировалась при 100–300°C из слабокислых близнеутральных растворов при относительно более окислительном режиме. Сфалерит-галенитовая минерализация месторождений Нерчинскозаводского рудного района образовалась при 100–250°C из относительно щелочных растворов и промежуточных условиях окислительно-восстановительной обстановки. В статье делается также ряд других выводов по генезису руд. Табл. 2, библиогр. 22 назв., илл. 4.

Приближенные методы сравнительной оценки физико-химических условий образования гидротермальных сфалеритов и галенитов по распределению в них элементов-примесей. Ю.П. Трошин. "Применение методов физической химии в петрологии и геохимии". Изд-во "Наука", 1972 г.

На основании данных химии о растворимости соединений халькофильных элементов в кислых и щелочных растворах в статье показано, что сульфиды Zn и Pb, отложившиеся из относительно кислых растворов, должны быть обогащены Cd, Co, Ni, Bi, а отложившиеся из более щелочных растворов обогащены As, Sb и Sn. Особенности кристаллохимии сульфидов Sb и Sn таковы, что в более окисленном состоянии эти элементы образуют соединения, производные от структуры сфалерита, а в более восстановленном состоянии – соединения, производные от структуры галенита. Сопоставление размеров разновалентных ионов Sb и Sn с размерами ионов Zn и Pb в сфалерите и галените показывает, что в более окислительной обстановке Sb и Sn должны предпочтительнее входить в сфалерит, а в более восстановительной в галенит.

На основании всех этих данных разработаны приближенные методы оценки кислотности, окислительно-восстановительных условий и температуры рудообразующих растворов по распределению элементов-примесей. Табл. 1, библиогр. 50 назв., илл. 1.

Распределение радиогенных аргона и гелия в парагенезисе циртолит + + рибекит. С.Б. Брандт, В.И. Коваленко, И.Л. Лапидес, В.Н. Смирнов, Н.В. Волков. "Применение методов физической химии в петрологии и геохимии". Изд-во "Наука", 1972 г.

В работе определены формы вхождения благородных газов в сосуществующих рибеките и циртолите из метасоматической жилы. К/Аг возраст по биотиту оказался равным 440 млн. лет, а по стабильной зоне гематитизированного рибекита 382 млн. лет. Рассмотрено влияние потери аргона в результате объемной диффузии на К/Аг возраст. При ряде допущений определена характерная температура процесса диффузии — 300–310°К, что позволило оценить глубину нахождения жилы: ~ 1000 м. Табл. 1, библи. 4 назв., илл. 1.

## УДК 553.21/24: 543.422.8

Рентгенометрическое определение состава пирротина. Г.Г.А фонина, Ю.Н. Удодов, Л.В. Чернышев. "Применение физико-химических методов в геохимии и петрологии". Изд-во "Наука", 1972 г.

Произведена экспериментальная проверка градуировочного графика "межплоскостное расстояние — состав пирротина". Он имеет большое значение для определения температуры образования пирротина по методу Арнольда. Межплоскостные расстояния стандартных образцов пирротина различного состава, приготовленных методов пирсинтеза, были определены в камере РКД 57,3 мм с точностью  $\pm 0,001$  А. Полученные результаты подтверждают градуировочный график Тулмина и Бартона, отличающийся от первоначального графика Арнольда в области высоких содержаний железа. Табл. 1, библи. 9 назв., илл. 1.

## УДК 552.16

Петрографическая характеристика субэффузивных даек редкометалльных литий-фтористых альбитофинов. В.И. Коваленко, М.И. Кузьмин, Ц.Цеден, Ц.Гундсамбуу, Н.В. Владыкин, В.К. Бондаренко, Л.Л. Петров. "Применение физико-химических методов в геохимии и петрологии". Изд-во "Наука", 1972 г.

На территории МНР найдены дайки субэффузивных литий-фтористых редкометалльных альбитофинов (А). А состоят из альбита, калиевого полевого шпата, кварца, топаза, литиевой слюды и содержат стекло. Они имеют все геологические и петрографические признаки магматических пород.

Образуются при кристаллизации подкисленной гранитной магмы с прогрессивным ростом активности фтора. По геохимической специфике А полностью идентичны литионит-амазонит-альбитовым апогранитам, но не несут следов метасоматического преобразования. Приведено десять химических анализов А и три - основной массы из А. Табл. 3, библиограф. назв., илл. 4.

Применение методов физической  
химии в петрологии и геохимии

Утверждено к печати  
Институтом геохимии СО АН СССР

Редактор В.Л.Русинов  
Технический редактор С.М.Бякерева

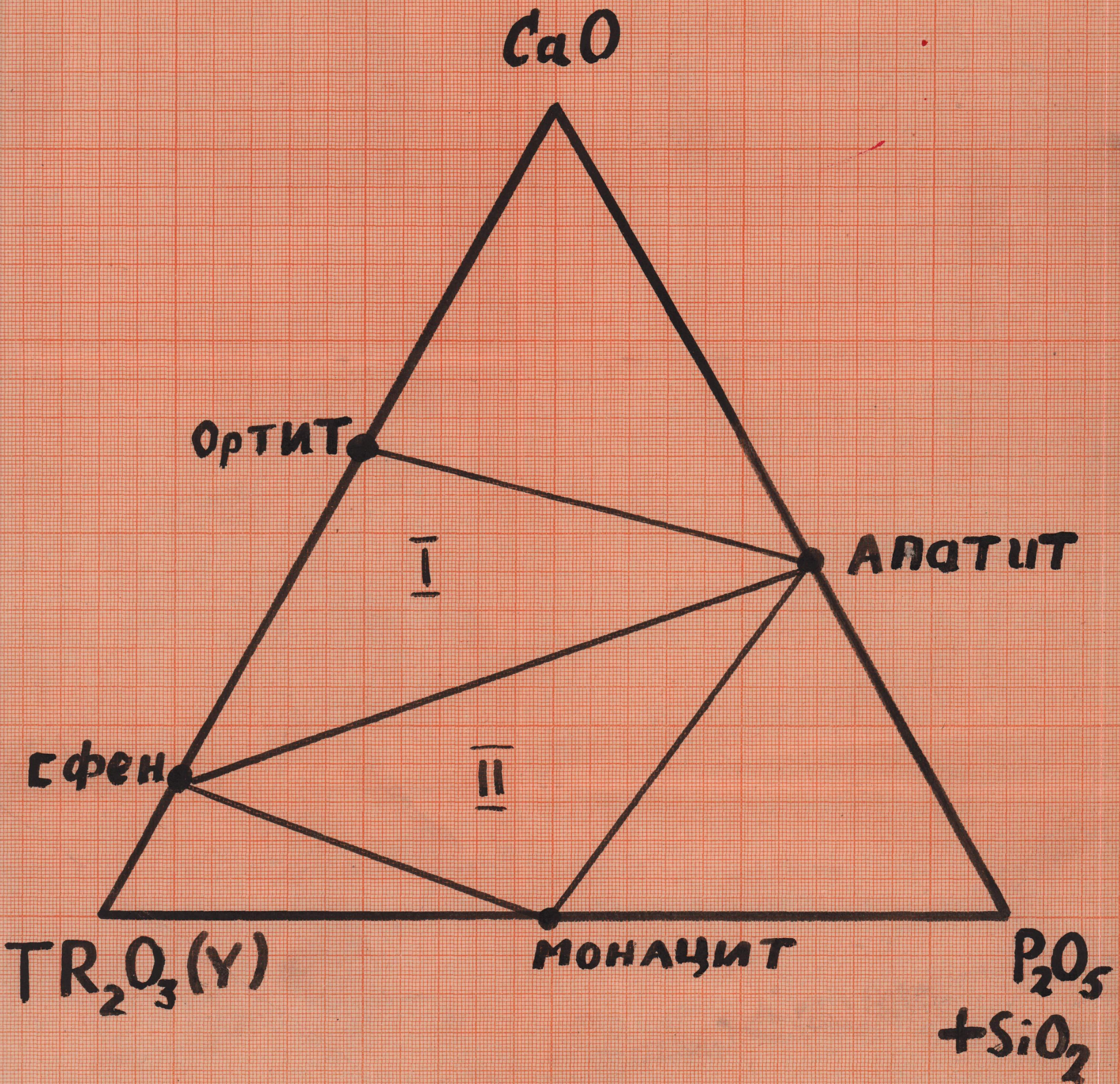
Подписано к печати 25/УШ-72. Формат 60x90 1/16  
Усл.печ.л. 14,5. Уч.-изд.л. 14,7 Т-13659.  
Бумага офсетная № 1. Тираж 1250. Тип.зак.1340.  
Цена 1р. 47к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука" 103717 ГСП Москва, К-62,  
Подсосенский пер., 21

1-я типография издательства "Наука",  
Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

Парагенезы TR-содержащих и кальциевых минералов в гранитоидах



бруцит

1 р. 47 к.

1685