



СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ ПЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ



Издательство · Наука ·

И наука

Московское общество
испытателей природы

Секция петрографии



СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ ПЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

18473

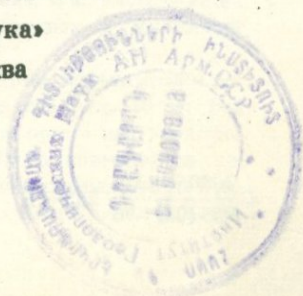


Издательство

«Наука»

Москва

1976



Современные методики петрологических исследований. М., "Наука", 1976 г.

В настоящий сборник включены доклады, заслушанные на юбилейной сессии МОИП, посвященной 80-летию председателя петрографической секции МОИП, профессора Е.А. Кузнецова. Большое внимание в докладах уделяется термодинамическим расчетам, экспериментальным исследованиям, физическим и минералогическим методам изучения пород и минералов.

Ответственные редакторы:

А.А. МАРАКУШЕВ, А.Д. РАКЧЕЕВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник включены доклады по методикам петрологических и минералогических исследований, заслушанные на юбилейной сессии МОИП, посвященной 80-летию председателя петрографической секции МОИП, профессора МГУ, заслуженного деятеля науки РСФСР Ефрема Александровича Кузнецова.

Научные исследования Е.А. Кузнецова охватывают широкий круг петрологических проблем и крайне разнообразны в научно-методическом отношении. Е.А. Кузнецов известен как крупный специалист по региональной геологии и петрографии и в то же время он автор большого количества работ, являющихся образцом скрупулезного, детального петрологического и минералогического анализов самых разнообразных природных кристаллических объектов.

Е.А. Кузнецова всегда привлекала и привлекает методическая сторона и новизна способов исследования горных пород и минералов. Им выполнен ряд интересных методических работ по использованию и дальнейшему развитию микроструктурного петротектонического анализа. Он создатель нового способа пересчета химических анализов горных пород. С 1958 г. Е.А. Кузнецов разрабатывает метод сравнительной дисперсии двупреломления минералов.

В соответствии с широким кругом научных интересов Е.А. Кузнецова в настоящий сборник включены доклады, охватывающие разные методы петрологических и минералогических исследований.

Много внимания Е.А. Кузнецов уделял и уделяет общетеоретическим вопросам, связанным с выяснением условий образования как магматических, так и метаморфических горных пород. Эти интересы Е.А. Кузнецова нашли отражение в статьях Л.Л. Перчука и А.Л. Александрова, А.А. Маракушева, В.А. Жарикова и Д.К. Власовой, В.И. Ваганова и И.Е. Кузнецова, А.М. Батановой и др.

Большое количество работ Е.А. Кузнецов посвятил изучению процессов метаморфизма горных пород. В многочисленных статьях и отдельных монографиях им детально описаны явления регионального, контактового, дислокационного и окорудного метаморфизма, а также процессы серпентинизации, оталькования, лиственизации, скарнирования и другие преобразования. Интерес Е.А. Кузнецова к методике изучения метаморфических пород нашел отражение в статьях Е.Н. Граменицкого, Н.Г. Зиновьевой и О.А. Кузьминой, Л.П. Гуревич, В.М. Кастрыкиной, И.А. Зотова, Е.И. Венцловайте и В.И. Фельдмана, помещенных в настоящий сборник.

Е.А. Кузнецов является одним из лучших знатоков геологии, магматизма и полезных ископаемых Урала. Изучению этого региона он посвятил более 40 лет. Все геологические исследования Е.А. Кузнецова на Урале были прямо или косвенно связаны с поисками или оценкой полезных ископаемых. Много внимания он уделял выяснению генезиса и закономерностей размещения колчеданных руд на Урале. Эта тема научных интересов Ефрема Александровича отражена в статье М.Б. Бо-

родаевской и А.Д. Ракчеева, где с помощью как геологических, так и специальных физических методик доказывается длительное и многоактное формирование колчеданных руд на Урале.

Методические вопросы, связанные с определением относительного и абсолютного возраста магматических образований рассматриваются в статьях А.Н. Феногорова, Т.Л. Никольской, М.Е. Кузнецова, П.Ф. Емельяненко, В.Н. Завражнова и Л.Н. Лазуткиной, а также Р.Н. Соболева.

Интерес Е.А. Кузнецова к петрохимическим исследованиям нашел отражение в статьях М.А. Петровой и А.В. Гушина.

В сборник включены также доклады, касающиеся детального физического изучения твердого кристаллического вещества с целью получения новой информации о физико-химических условиях образования минералов и горных пород, их технологических свойств, для возрастной корреляции магматических образований и т.д. Эти исследования всегда находили и находят поддержку Е.А. Кузнецова. Сюда относятся статьи А.Д. Ракчеева, Л.Я. Арановича и Е.Н. Граменицкого, О.В. Кожнова, В.Н. Апполонова и А.С. Бобохова.

РАСЧЕТ ИЗОБАРИЧЕСКИХ ДИАГРАММ ДЛЯ ДВУПОЛЕВОШПАТОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Л. Л. ПЕРЧУК, А. Л. АЛЕКСАНДРОВ

Недавними экспериментами Сека (Seck, 1971₁) было показано существенное влияние давления на распределение альбитового компонента (*Ab*) между плагиоклазом (*Pl*) и щелочным полевым шпатом (*Fsp*). Распределение было изучено им при 650°C и при давлениях 1000, 5000 и 10 000 бар. Несколько точек было получено для 450 и 550°C при *P* = 1000 бар, а позднее (Seck, 1971₂) — для 900°C и 500 бар, 750 и 825°C при 1000 бар. Все эти данные вместе с результатами фундаментальных исследований Ииямы (Iijama, 1966) и термодинамических расчетов функций смешения (Перчук, Андрианова, 1968; Перчук, 1970) могут служить основой для вывода изобарических сечений диаграммы фазового соответствия в системе *Fsp-Pl*.

При постоянных температуре (*T*) и давлении (*P*) химические потенциалы или же парциальные молярные свободные энергии альбитового компонента (G_{Ab}) в равновесных *Fsp* и *Pl* равны:

$$G_{Ab}^{Fsp} = G_{Ab}^{Pl}, \quad (1)$$

$$\text{где } G_{Ab}^{Fsp} = G_{Ab}^{eFsp} + G_{Ab}^{eFsp} + RT \ln X_{Ab}^{Fsp}, \quad (2)$$

$$G_{Ab}^{Pl} = G_{Ab}^{ePl} + G_{Ab}^{ePl} + RT \ln X_{Ab}^{Pl}, \quad (3)$$

где $G_{Ab}^{eFsp} = G_{Ab}^{ePl}$ — свободные энергии образования альбита из элементов или окислов. С учетом этого равенства подставляем (2) и (3) в (1) и после простейших преобразований находим

$$RT \ln \left(\frac{X_{Ab}^{Fsp}}{X_{Ab}^{Pl}} \right)_{T, P} = G_{Ab}^{ePl} - G_{Ab}^{eFsp} = \Delta G^e, \quad (4)$$

где G_{Ab}^{ePl} и G_{Ab}^{eFsp} — избыточные парциальные молярные свободные энергии альбита в соответствующих минералах, X_{Ab}^{Fsp} , X_{Ab}^{Pl} — молярные доли *Ab* в этих минералах. Обозначим через \bar{K} — коэффициент разделения — соотношение молярных долей и вместо (4) получим

$$\bar{K}_{T, P} = \exp \left(\frac{\Delta G^e}{RT} \right) = \exp \left(\frac{G_{Ab}^{ePl} - G_{Ab}^{eFsp}}{RT} \right). \quad (5)$$

Общезвестно, что распределение в рассматриваемой системе не подчиняется закону Нернста, т.е. зависит от составов полевых шпатов. Влияние температуры и давления на распределение Ab между полевыми шпатами определяется величинами избыточных парциальных теплот (H) и объемов (V) этих минералов

$$\left(\frac{\partial \ln \bar{K}}{\partial T}\right)_P = - \frac{H_{Ab}^{ePl} - H_{Ab}^{eFsp}}{RT^2} \quad (6)$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln \bar{K}}{\partial P}\right)_T = \frac{V_{Ab}^{ePl} - V_{Ab}^{eFsp}}{RT} \quad (7)$$

Концентрационные зависимости этих величин известны для обоих минералов — плагиоклаза и щелочного полевого шпата (Перчук, Андрианова, 1968, Perchuk, Ryabchikov, 1968), но при давлении 1000–2000 бар и в интервале температур 500–700°C. Поэтому предпочтение при выводе изобарических сечений было отдано уравнению (5), хотя концентрационные зависимости G_{Ab}^{eFsp} и G_{Ab}^{ePl} известны в тех же, сравнительно узких интервалах T и P .

Расчет диаграмм по уравнению (5) осуществлялся с использованием следующего приема. Значения \bar{K} при данных T и P снимались с экспериментальной диаграммы Сека (Seck, 1971), а величины G_{Ab}^{eFsp} мы взяли из таблиц (Перчук и Андрианова, 1968). Вычислялась концентрационная зависимость некоторой фиктивной величины (G_{Ab}^{ePl})* по формуле

$$(G_{Ab}^{ePl})_{T,P}^* = RT \ln(\bar{K})_{T,P} - (G_{Ab}^{eFsp})_{T,P} \quad (8)$$

при $T = 650^\circ\text{C}$ и давлениях 1–10 кбар. Это дало возможность экстраполировать полученные зависимости в интервале 500–700°C на основе табулированных значений G_{Ab}^{eFsp} . В качестве примера на рис. 1 приведен график изотермических зависимостей фиктивной величины (G_{Ab}^{ePl})* от давления.

Далее, при $P = 1000$ бар строился график $\ln \bar{K} - 1/T$, по которому вычислялись приращения величины коэффициента разделения в интервалах температуры 400–900°C непосредственно по данным Сека с интерполированными изотермами по закону (8). Эти приращения использовались при расчете изотерм в других изобарических сечениях с учетом зависимостей типа рис. 1. Таким образом, на ЭВМ "Наири" были получены искомые функции, связывающие мольные доли сосуществующих полевых шпатов при разных значениях температуры и давления. Эти зависимости представлены на диаграммах рис. 2, которые рассчитывались в интервале давлений 1000–10 000 бар с шагом в 1000 бар.

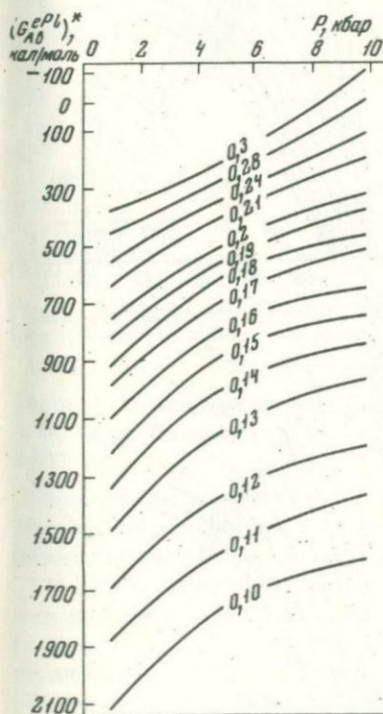
К сожалению, методика экспериментальных исследований Сека не дала ему возможности оценить область распада плагиоклаза, так как определялся валовой состав Pl . В связи с этим на первых трех диаграммах

Таблица 1

Температуры двухполюшпатовых равновесий в гранитоидах разных фаций глубинности

№ пробы	Ab _{Pl} , мол.%	Ab _{KFs} , мол.%	P, кбар	T°, C	№ пробы	Ab _{Pl} , мол.%	Ab _{KFs} , мол.%	P, кбар	T°, C
Гипабиссальные граниты (Байкальская горная область)					Мезоабиссальные граниты (Казахстан)				
					6391	73,1	47,1	3	780
90	75,7	18,3	1	540	5712	85,0	49,6	2	680
103	78,5	33,8	1	640	507	92,6	56,0	3	700
109	62,9	14,9	1	490	Абиссальные граниты (Казахстан)				
140	78,3	31,3	1	620	9	94,3	43,0	5	595
707	78,4	13,6	1	485	2	56,0	20,1	5	750
708	79,3	32,8	1	630					
709	76,3	27,1	1	580					
496	81,7	23,4	1	560					
503	81,9	42,5	1	690					
508	80,6	26,3	1	575					

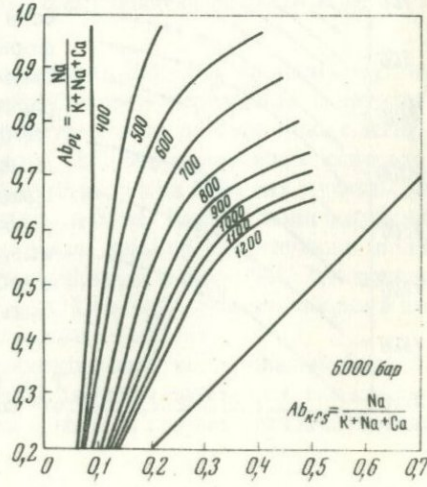
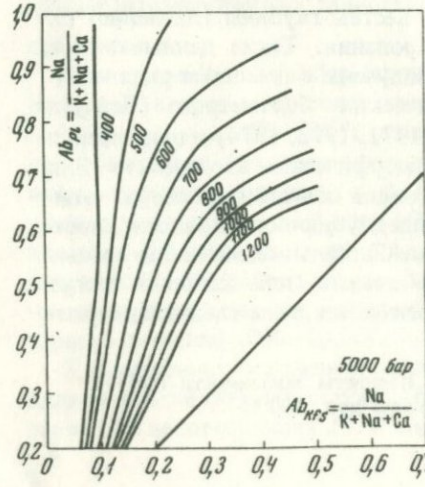
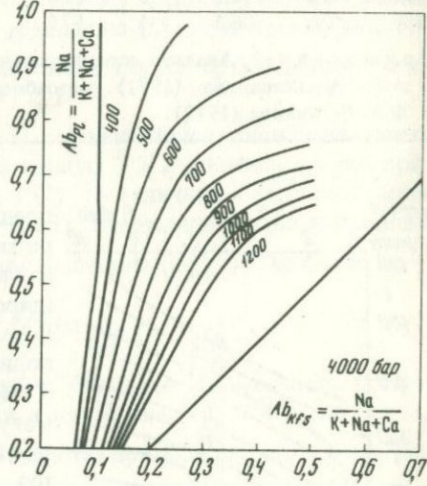
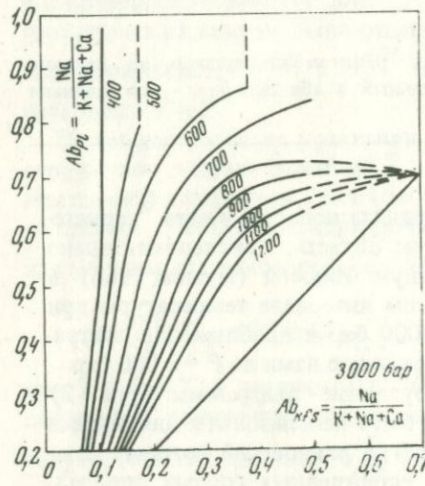
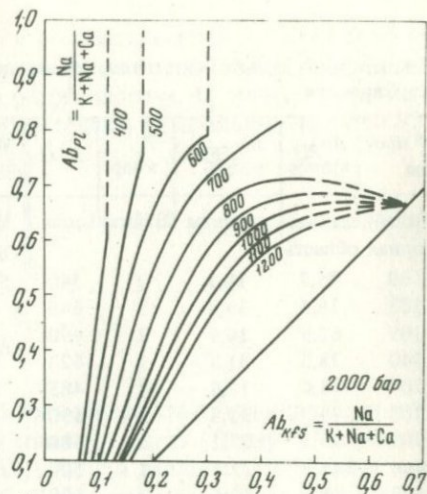
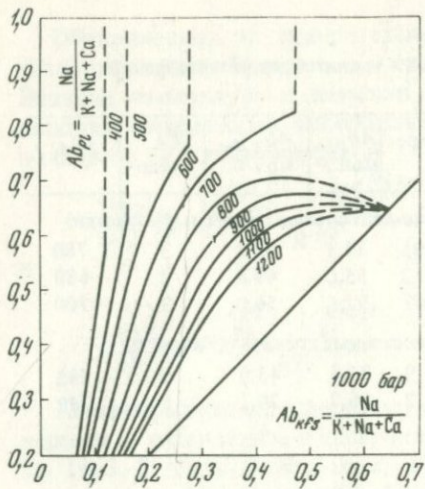
Примечание. Анализы гипабиссальных гранитов приводятся по данным А.Л. Александрова (1971), мезоабиссальных и абиссальных — по данным Ф.А. Летникова (1972).



предпринята попытка учесть "перистеритовую" область, экспериментально изученную Ииямой (Iiyama, 1966) в широком интервале температуры при $P = 1\ 000$ бар и приближенно экстраполированную нами до $P = 3\ 000$ бар.

Полученные диаграммы (рис. 2) могут быть использованы для оценки температур равновесий полевых шпатов в естественных горных породах, если известны глубины (давление) их формирования. Такие данные могут быть получены с помощью ряда минералогических барометров (Перчук, 1970, 1971, 1972, 1974) в приложении к метаморфическим комплексам. Для гранитоидов обычно выделяется четыре фации глубинности: приповерхностные, гипабиссальные, мезоабиссальные и абиссальные, для которых могут быть рекомендованы следующие диаг-

Рис. 1. Изоплеты зависимости $(G_{Ab}^{Pl})^*$ от давления при 700°C



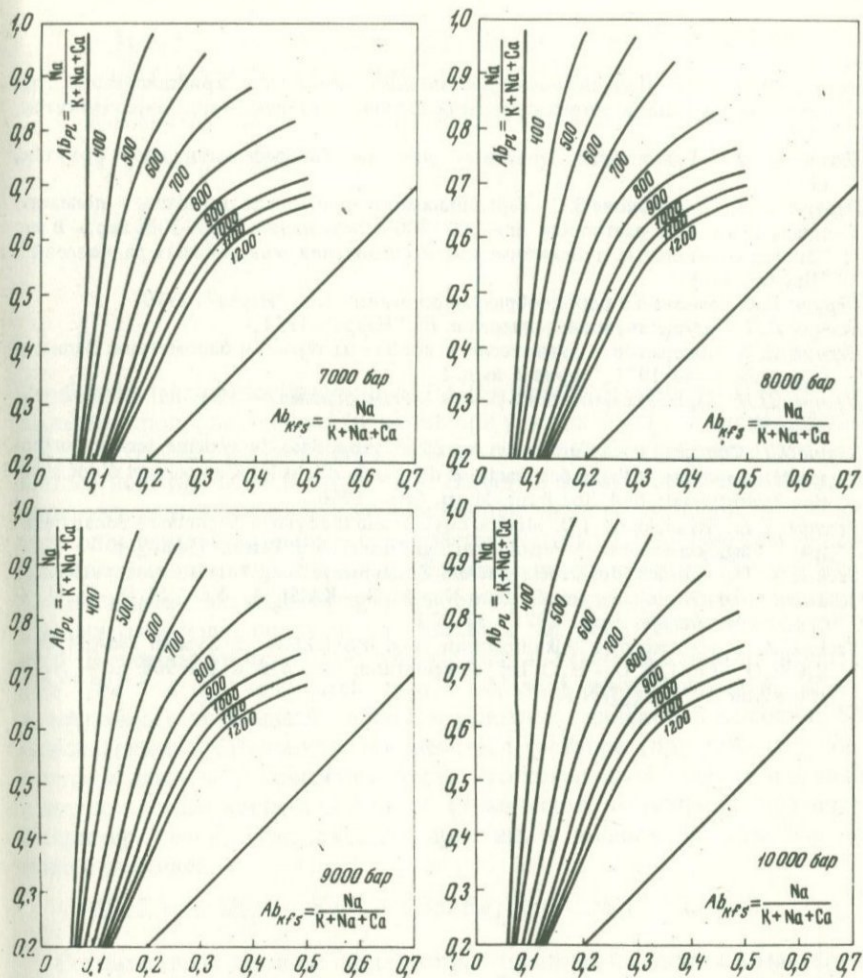


Рис. 2. Изобарические сечения диаграмм для двуполевошатового равновесия (при давлениях от 1000 до 10 000 бар)

раммы: приповерхностные — 1000 бар; гипабиссальные — 1000—2000 бар; мезоабиссальные — 2000—4000 бар; абиссальные — 5000—6000 бар.

Диаграммы от 6000 до 10000 бар могут использоваться для оценок температур равновесий в чарнокитах и различных двуполевошатовых пород из гранулитовой фации метаморфизма.

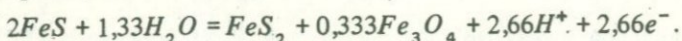
В табл. 1 приведены данные по составам сосуществующих полевых шпатов и $T-P$ условиями их равновесий в породах разных фаций глубинности. Легко заметить, что для очень глубинных парагенезисов чарнокитов и гнейсов, как и прежде, оценки температур равновесий оказываются относительно низкими. Это можно объяснить достаточной длительной межкристаллической диффузией Na при медленном охлаждении глубинных комплексов.

- Александров А.Л.* Исследования равновесных температур кристаллизации гранитоидов на основе петрохимических данных. Автореф. канд. дисс. Иркутск, 1970.
- Летников Ф.А.* Гранитоиды глыбовых областей. Автореф. канд. дисс. Иркутск, 1970.
- Перчук Л.А., Андрианова З.С.* Термодинамика равновесия щелочного полевого шпата с водным раствором при 500–700°C и давлении 2000–1000 бар. — В кн. "Экспериментальные и теоретические исследования минеральных равновесий". "Наука", 1968.
- Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. "Наука", 1970.
- Перчук Л.Л.* Сосуществующие минералы. Л., "Недра", 1971₁.
- Перчук Л.Л.* Минеральные равновесия и проблемы термо- и барометрии. Записки Всес. мин. об-ва, 1971₂, серия 2, вып. 1.
- Перчук Л.Л.* Термодинамический режим метаморфизма. — Изв. АН СССР, серия геол., 1972.
- Iiyama I.T.* Contribution à l'étude des équilibres sub-solides du système ternaire orthose-albite-anorthite à l'aide des réactions d'échange d'ions Na-K au contact d'une solution hydrothermale. Bull. Soc. franc. Miner. Crist., 1966.
- Perchuk L.L., Ryabchikov I.D.* Mineral Equilibria in the System Nepheline – Alkali Feldspar – Plagioclase and their Petrological Significance. — J. Petrol., 1968, 9, p. 1.
- Seck H.A.* Der Einfluss des Drucks auf die Zusammensetzung koexistierender Alkalifeldspate und Plagioklase im System $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – KAlSi_3O_8 – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – H_2O . — Contribs Mineral and Petrol, 1971₁, 31, N 1.
- Seck H.A.* Koexistierende Alkalifeldspate und Plagioklase in System $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – KAlSi_3O_8 – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – H_2O bei Temperaturen von 650°C bis 900°C. — N. Jb. Miner Abh. 1971₂, 115, N 3.

АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ГЛУБИННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

А. А. МАРАКУШЕВ

Глубинное минералообразование (магматизм, метаморфизм, гидротермальные процессы) осуществляются при участии флюидов сложного состава, в которых растворенные вещества находятся в частично или полностью ионизированном состоянии. Наряду с простыми ионами во флюидах содержатся комплексные заряженные частицы. Величина заряда ионов определяется окислительно-восстановительным состоянием флюидов (активностью электронов, отображаемую величиной потенциала Eh). С изменением активности электронов происходят реакции изменения степени окисления ионов, находящихся в растворе ($Fe^{+3} + e^- = Fe^{+2}$ и др.). Величины отношения их химической активности или концентрации (Fe^{+3}/Fe^{+2} и др.) являются, таким образом, показателями величины электронного потенциала. Однако в условиях одинаковой величины Eh окислительно-восстановительное действие раствора (при данных температуре и давлении) зависит от других его химических свойств и прежде всего от кислотности-щелочности (химической активности протона). Например, реакция разложения пирротина в водных флюидах определяется реакцией



Согласно этой реакции образованию парагенезиса пирита и магнетита вместо пирротина способствует повышение, как окислительного потенциала (снижение активности электронов), так и щелочности (понижение химической активности протона). Этот последний фактор определяется многими особенностями флюидов и главным образом соотношением в них концентрации компонентов со щелочными свойствами (Na_2O , K_2O , CaO и др.) и кислотных компонентов (SO_3 , Cl_2 , F_2 и др.). При данных величинах P_{H_2O} и T любому соотношению химической активности протона $[H^+]$ и электрона $[e^-]$ в водных растворах соответствует определенное значение парциального давления кислорода (P_{O_2}), которое является, таким образом, суммарным показателем режима минералообразования в отношении этих двух параметров

$$H_2O \rightleftharpoons 0,5 O_2 + 2H^+ + 2e^-; \quad \Delta Z_T^0 = -RT \ln K,$$

$$\ln K = 0,5 \ln P_{O_2} + 2 \ln [H^+] + 2 \ln [e^-] - \ln P_{H_2O}.$$

Парциальное давление кислорода является одним из наиболее важных параметров, определяющих состояние флюидов, в частности соотношение в них окисленных и восстановленных форм H_2O/H_2 , CO_2/CO , $CO_2 + H_2O/CH_4$ и т.д. Им во многом определяется способность флюидов к процессам гидратации и карбонатизации минералов: с понижением парциального давления кислорода во флюидах эти процессы становятся все более подавленными, так как при этом химическая активность H_2O и CO_2 снижается, а их восстановленных эквивалентов (H_2 , CO , CH_4 и др.) — возрастает. Анализ окислительно-восстановительных условий метаморфизма важен также во многих других отношениях.

В анализе окислительно-восстановительных условий минералообразования принято использовать диаграмму — давление кислорода — температура ($P_{O_2} - T$). С давлением кислорода сопряжена экстенсивная величина — объем газа (V_{O_2}), значительно варьирующая, так как газовый объемный эффект реакций находится в сложной зависимости от $P_{O_2} - T$ соотношений. Поэтому на диаграммах с осью P_{O_2} линии окислительно-восстановительных минеральных равновесий имеют сложную конфигурацию, что затрудняет расчеты. С величиной P_{O_2} непосредственно связан относительный химический потенциал кислорода $\mu_{O_2}^P = RT \ln P_{O_2}$, кото-

рый представляется более удобным. В качестве экстенсивной величины ему соответствует число молей кислорода n_{O_2} , изменение которого в реакциях (Δn_{O_2}) является величиной практически постоянной и линии моновариантных равновесий на диаграммах с осью $\mu_{O_2}^P$ близки к прямым. Соответствие этой величины с давлением кислорода P_{O_2} иллюстрируется рис. 1. При абсолютном нуле температуры линии P_{O_2} пересекаются в нулевой точке, что соответствует $\Delta Z_T^O = 0$ реакции $H_2O = H_2 + 0,5O_2$. На диаграмму нанесены также линии равных отношений во флюидах термодинамического давления окисленных и восстановленных форм H_2O/H_2 и CO_2/CO (по расчетам в табл. 3), по которым можно получить представление об особенностях флюидного режима при различных температурных и окислительно-восстановительных условиях.

Перейдем к расчету полей устойчивости важнейших породообразующих минералов железа. Термодинамические данные по ним, необходимые для расчета, сведены в табл. 1. В табл. 2 приведены расчеты равновесий между минералами при стандартном давлении на твердые фазы $P_s = 1$ бар и при давлении $P_s = 10$ кбар. На диаграммах $\mu_{O_2} - T$ (рис. 2 и 3) определяются поля их устойчивости по табл. 2 и проведены линии постоянного давления кислорода, позволяющие легко переходить от величины μ_{O_2} к P_{O_2} . Эти диаграммы являются основными для определения окислительно-восстановительных условий образования

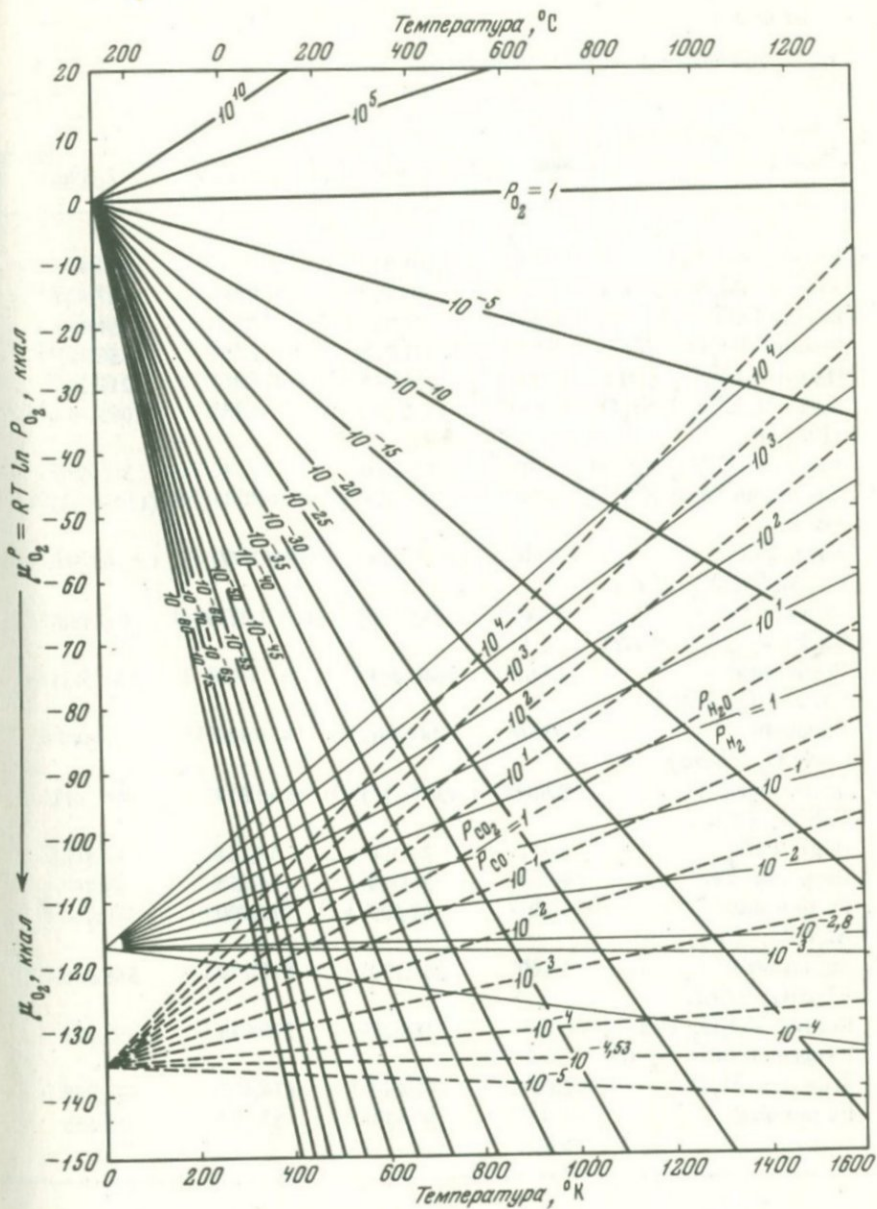


Рис. 1. Диаграмма соответствия парциального давления (P_{O_2}) и относительного химического потенциала кислорода $\mu_{O_2} = RT \ln P_{O_2}$ в температурном интервале 0–1600°K. В зависимости от этих величин показаны соотношения термодинамических давлений окисленных и восстановленных компонентов флюидов P_{H_2O} ; P_{H_2} и P_{CO_2} : P_{CO}

Таблица 1

Термодинамические свойства минералов

Минерал, формула, индекс	V_s , ккал/бар	ΔZ_T , ккал		
		298°K	400°K	600°K
Кварц SiO_2 (Q)	0,542	204,646	200,197	191,486
Кианит Al_2SiO_5 (Ky)	1,083	584,000	571,894	547,506
Вюстит FeO (Vs)	0,287	58,750	57,107	54,035
Гематит Fe_2O_3 (Hem)	0,724	177,728	171,096	158,433
Магнетит Fe_3O_4 (Mt)	1,064	234,094	234,881	219,298
Аннит $\text{H}_2\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{12}$ (Bi ₁₀₀)	3,652	1153,502	1124,285	1065,194
Фаялит Fe_2SiO_4 (Fay)	1,109	329,680	321,540	305,808
Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Alm)	2,756	(1188,238)	(1160,605)	(1106,403)
Кордиерит $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (Cor)	5,546	(1906,805)	(1866,472)	(1786,556)
Андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Andr)	3,147	(1282,559)	(1257,211)	1206,935
Геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (Hed)	1,663	(640,905)	(627,419)	(601,245)
Герцинит FeAl_2O_4 (Herc)	0,976	444,440	434,986	416,449
Волластонит CaSiO_3 (Wol)	0,954	(367,035)	(360,619)	(347,787)
Пирит FeS_2	0,572	38,296	37,311	34,504
Пирротин FeS	0,435	24,219	24,258	24,495
Силлиманит Al_2SiO_5 (Sill)	1,207	583,599	571,800	548,006
Андалузит Al_2SiO_5 (And)	1,249	584,102	572,230	548,308
Корунд Al_2O_3 (Cd)	0,611	378,082	370,640	355,393
Санидин KAlSi_3O_8 (Or)	2,606	892,263	874,405	838,868
Вода (газ) H_2O	—	54,635	53,517	51,155
Fe (металл)	0,170	—	—	—

метаморфических пород по ассоциациям в них рудных минералов и железистых силикатов.

Второй вопрос — это степень окисленности метаморфизирующих флюидов. Чтобы подойти к его разрешению зависимости от химического потенциала кислорода соотношений окисленных и восстановительных форм во флюидах (рис. 1) сопоставим с намеченными полями устойчивости рудных и железистых минералов (табл. 3, рис. 1, 3, 4). Согласно

ΔZ_T , ккал				
800°K	1000°K	1200°K	1400°K	1600°K
182,905	174,494	166,175	157,915	149,745
523,547	499,414	474,731	450,233	425,934
51,088	48,1-9	45,131	42,121	39,161
146,241	134,383	122,562	110,778	99,083
204,543	190,506	176,370	162,258	148,257
1007,438	951,081	892,094	832,735	772,655
290,374	275,021	259,586	244,268	230,821
1053,556	1001,368	948,570	(896,063)	(843,913)
1708,208	1630,470	1551,752	(1473,417)	(1395,772)
1156,910	1106,773	1055,986	1002,882	(949,438)
(575,532)	550,069	524,106	498,210	472,474
397,912	379,375	360,840	342,301	323,766
334,955	322,123	(309,291)	(296,459)	(283,627)
33,655	24,298	—	—	—
25,999	23,254	20,419	17,605	15,546
524,593	500,944	476,727	452,687	428,840
524,801	501,082	476,805	452,700	428,766
340,479	325,290	309,456	293,701	278,023
803,715	768,733	730,931	692,686	(653,998)
48,646	46,040	43,372	40,663	37,927
—	—	—	—	—

этим данным поле устойчивости гематита располагается в области практически полностью окисленных флюидов, в которых отношения парциальных давлений $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ и CO превышает 10^4 . Условия образования магнетита охватывают широкий диапазон окислительно-восстановительных условий, но с преобладанием $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и P_{CO_2} над P_{H_2} и P_{CO} (указанные отношения варьируют в пределах 10^4-1). Наконец, в "безмагнетитовом" поле устойчивости крайне железистых силикатов (альмандин,

Таблица 2

Окислительно-восстановительные равновесия при различных давлениях на минералы

Равновесия	P_s , бар	ΔZ_T , ккал		ΔZ_T , ккал					
		298°K	400°K	600°K	800°K	1000°K	1200°K	1400°K	1600°K
$6Andr = 18Wol + 4Mt + O_2$ $\Delta V_s = 2,546$ кал/бар	1 10000	116,350 141,810	112,600 138,060	104,250 129,710	94,100 119,560	80,400 105,860	63,200 88,660	32,000 57,460	-1,686 23,774
$6Wol + 2Mt + 6Q = 6Hed + O_2$ $\Delta V_s = -1,126$ кал/бар	1 10000	70,846 59,586	70,142 58,882	66,766 55,506	63,054 51,794	60,300 49,030	60,900 49,630	61,500 50,230	61,900 50,630
$1,5Andr + 0,5Mt + 4,5Q = 4,5Hed + O_2$ $\Delta V_s = -0,208$ кал/бар	1 10000	82,220 80,130	80,758 78,678	76,136 74,056	70,815 68,735	65,325 63,245	61,474 59,394	54,124 52,044	46,005 43,925
$2Andr + 4Q = 4Hed + 2Wol + O_2$ $\Delta V_s = +0,098$ кал/бар	1 10000	86,012 86,992	84,296 85,276	79,260 80,240	73,402 74,382	67,000 67,980	61,666 62,646	51,666 52,646	40,706 41,686
$Hed = Wol + Vs + Q$ $\Delta V_s = -0,120$ кал/бар	1 10000	10,474 9,274	9,496 8,296	7,937 6,737	6,584 5,384	5,303 4,103	3,509 2,309	1,715 0,515	-0,059 -1,259
$2Hed = 2Wol + 2Fe + 2Q + O_2$ $\Delta V_s = +0,006$ кал/бар	1 10000	138,448 138,508	133,206 133,266	123,944 124,004	115,344 115,404	106,904 106,964	97,280 97,340	87,672 87,732	78,204 78,264
$Andr = 3Wol + Hem$ $\Delta V_s = +0,439$ кал/бар	1 10000	3,726 8,116	4,258 8,648	5,141 9,531	5,804 10,194	6,021 10,411	5,551 9,941	2,727 7,117	-0,526 3,864
$2Vs = 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = -0,234$ кал/бар	1 10000	117,500 115,152	114,214 111,866	108,070 105,722	102,176 99,828	96,298 93,950	90,262 87,914	84,242 81,894	78,322 75,974
$2Mt = 6Vs + O_2$ $\Delta V_s = -0,406$ кал/бар	1 10000	133,684 129,615	127,116 123,043	114,382 110,312	102,553 98,485	92,113 88,044	81,949 77,880	71,787 67,717	61,542 57,475
$0,5Mt = 1,5Fe + O_2$ $\Delta V_s = -0,277$ кал/бар	1 10000	121,544 118,770	117,366 114,663	109,645 106,871	102,269 99,494	95,249 92,475	88,183 85,407	81,126 78,352	74,126 71,350
$6Hem = 4Mt + O_2$ $\Delta V_s = -0,088$ кал/бар	1 10000	93,991 93,146	87,051 86,206	73,404 72,559	59,274 58,428	44,272 43,428	29,891 29,047	15,635 14,789	1,469 0,623
$4/3Andr + 2/3Hem + 4Q = 4Hed + O_2$ $\Delta V_s = -0,195$ кал/бар	1 10000	83,528 81,578	81,457 79,507	75,833 73,883	70,199 68,249	62,986 61,036	57,965 56,015	49,848 47,898	41,057 39,107
$0,5Mt + 1,5FeS_2 = 3FeS + O_2$ $\Delta V_s = -0,085$ кал/бар	1 10000	106,334 105,484	100,633 99,783	87,920 87,070	74,757 73,907	61,938 61,088	- -	- -	- -
$2Mt + 3Q = 3Fay + O_2$ $\Delta V_s = -0,427$ кал/бар	1 10000	111,086 106,816	105,733 101,463	95,630 91,360	86,679 82,409	79,431 75,161	72,508 68,238	65,457 61,187	- -
$Fay = Q + 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = -0,227$ кал/бар	1 10000	125,034 122,764	121,343 119,073	114,322 112,052	107,469 105,199	100,527 98,257	93,411 91,141	86,353 84,083	- -
$Ky = Sill$ $\Delta V_s = +0,124$ кал/бар	1 10000	0,401 1,641	0,094 1,334	-0,500 0,740	-1,046 0,194	-1,530 -0,290	- -	- -	- -
$And = Sill$ $\Delta V_s = -0,042$ кал/бар	1 10000	0,545 0,125	0,430 0,010	0,302 -0,118	0,208 -0,212	0,138 -0,282	0,078 -0,342	0,013 -0,407	-0,074 -0,494
$And = Ky$ $\Delta V_s = -0,116$ кал/бар	1 10000	0,102 -1,558	0,336 -1,324	0,802 -0,858	1,254 -0,406	1,668 0,008	2,074 0,414	2,467 0,807	2,832 1,172

Таблица 2 (продолжение)

Равновесия	P_s , бар	ΔZ_T , ккал		ΔZ_T , ккал					
		298°K	400°K	600°K	800°K	1000°K	1200°K	1400°K	1600°K
$2Mt + 6And + 9Q = 3Cor + O_2$ $\Delta V_s = +2,138$ кал/бар	1 10000	112,200 133,580	105,500 126,880	92,150 113,530	79,413 100,793	66,540 87,920	53,889 75,269	41,700 63,080	29,500 50,880
$Cor = 2And + 3Q + 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = -1,082$ кал/бар	1 10000	124,663 113,843	121,421 110,601	115,482 104,662	109,891 99,071	104,824 94,004	99,617 88,797	94,272 83,452	89,005 78,185
$2Mt + 6Cd = 6Herc + O_2$ $\Delta V_s = +0,062$ кал/бар	1 10000	88,040 88,660	83,686 84,306	72,260 72,880	64,488 65,108	56,502 57,122	44,436 45,056	32,916 33,536	22,056 22,676
$2Herc = 2Cd + 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = -390$ кал/бар	1 10000	132,716 128,816	128,692 124,792	122,112 118,212	114,866 110,966	108,170 104,260	102,768 98,868	97,200 93,290	91,486 87,586
$2Mt + 2And + 4Q = 2Alm + O_2$ $\Delta V_s = -1,282$ кал/бар	1 10000	96,500 83,670	93,800 80,970	88,350 75,520	83,196 70,376	78,416 65,596	73,910 61,080	69,450 56,620	65,200 52,370
$2/3Alm = 2/3And + 4/3Q + 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = +0,058$ кал/бар	1 10000	129,896 130,476	125,321 125,901	116,749 117,329	108,630 109,210	100,865 101,445	92,943 93,523	85,022 85,602	77,105 77,685
$2Hem + 4Cd = 4Herc + O_2$ $\Delta V_s = +0,012$ кал/бар	1 10000	90,024 90,144	84,808 64,928	72,642 72,762	62,750 62,870	52,426 52,546	39,588 39,708	27,156 27,276	15,194 15,314
$Alm = And + 3Vs + 2Q$ $\Delta V_s = +0,438$ кал/бар	1 10000	18,594 22,974	16,660 21,040	13,018 17,398	9,681 14,061	6,851 11,231	4,022 8,402	1,170 5,550	-1,826 2,554
$Alm = Sill + 3Vs + 2Q$ $\Delta V_s = +0,396$ кал/бар	1 10000	19,097 23,057	17,090 21,050	13,320 17,280	9,889 13,849	6,989 10,949	4,100 8,060	1,183 5,143	-1,900 2,060
$2Mt + 6Sill + 9Q = 3Cor + O_2$ $\Delta V_s = +2,390$ кал/бар	1 10000	109,181 133,081	102,919 126,819	90,338 114,238	78,165 102,065	65,712 89,612	53,421 77,321	41,622 65,522	29,943 53,843
$Cor = 2Sill + 3Q + 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = -1,166$ кал/бар	1 10000	125,669 114,009	122,281 110,621	116,086 104,426	110,307 98,647	105,100 93,440	99,773 88,113	94,298 82,638	88,857 77,197
$2Mt + 2Ky + 4Q = 2Alm + O_2$ $\Delta V_s = -0,950$ кал/бар	1 10000	96,296 87,598	93,128 83,628	86,746 77,246	80,688 71,188	75,080 65,580	69,762 60,262	64,516 55,016	59,536 50,036
$2Mt + 2Sill + 4Q = 2Alm + O_2$ $\Delta V_s = -1,198$ кал/бар	1 10000	97,098 85,118	93,316 81,336	87,746 75,766	82,780 70,800	78,140 66,160	73,754 61,774	69,424 57,444	65,348 53,368
$2/3Alm = 2/3Ky + 4/3Q + 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = -0,0527$ кал/бар	1 10000	129,964 129,437	125,545 125,018	117,283 116,756	109,466 108,939	101,977 101,450	94,326 93,799	86,667 86,140	78,993 78,466
$2/3Alm = 2/3Sill + 4/3Q + 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = +0,030$ кал/бар	1 10000	130,231 130,531	125,607 125,907	116,950 117,250	108,769 109,069	100,957 101,257	92,995 93,295	85,031 85,331	77,055 77,355
$2Hem + 4/3Ky + 8/3Q = 4/3Alm + O_2$ $\Delta V_s = -0,663$ кал/бар	1 10000	95,528 88,898	91,103 84,473	82,299 75,669	73,550 61,920	- -	- -	- -	- -
$2Alm + 4And + 5Q = 3Cor$ $\Delta V_s = +3,420$ кал/бар	1 10000	15,699 49,899	11,699 45,899	3,800 38,000	-3,783 30,417	- -	- -	- -	- -
$1,5Cor + 2Mt + 1,5Q = 3Alm + O_2$ $\Delta V_s = -2,992$ кал/бар	1 10000	88,650 58,730	87,950 58,030	86,450 57,530	85,088 55,168	84,354 54,434	83,920 54,000	83,325 53,405	83,050 53,130

Таблица 2 (окончание)

Равновесия	P_s , бар	ΔZ_T , ккал		ΔZ_T , ккал					
		298°K	400°K	600°K	800°K	1000°K	1200°K	1400°K	1600°K
$Alm = 0,5Cor + 0,5Q + 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = +0,628$ кал/бар	1 10000	132,512 138,792	127,270 133,550	117,382 123,662	108,000 114,280	98,886 105,166	89,606 95,886	80,397 86,677	71,154 77,434
$2Alm + 4Sill + 5Q = 3Cor$ $\Delta V_s = 3,588$ кал/бар	1 10000	13,687 49,558	9,979 45,859	2,592 38,472	-4,615 31,265	-12,428 23,452	-20,333 15,547	-27,802 8,078	-35,405 0,475
$2Alm = Cor + 4Vs + Q$ $\Delta V_s = +1,724$ кал/бар	1 10000	30,025 47,265	26,113 43,353	18,624 35,864	11,647 28,887	5,176 22,416	-1,311 15,929	-7,690 9,550	-14,335 2,905
$3Cor + 3Fay + 2Mt = 6Alm + O_2$ $\Delta V_s = -5,557$ кал/бар	1 10000	66,215 10,645	70,168 14,598	77,270 21,700	83,496 27,926	89,277 33,707	95,334 39,764	101,193 45,623	112,815 57,245
$2Alm = Cor + Fay + 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = +1,483$ кал/бар	1 10000	139,991 154,821	133,198 148,028	120,442 135,272	108,530 123,360	97,245 112,075	85,802 100,632	74,441 89,271	61,233 76,063
$Cor + Fay + 2Vs = 2Alm$ $\Delta V_s = -1,717$ кал/бар	1 10000	22,933 -40,103	-18,984 -36,154	-12,372 -29,542	-6,354 -23,524	-0,947 -18,117	4,460 12,710	9,801 -7,369	17,089 -0,081

Таблица 3

Окислительно-восстановительные равновесия при $P_{H_2O} = 1$ и 1000 бар

Равновесия	P_{H_2O} , бар	ΔZ_T , ккал		ΔZ_T , ккал					
		298°K	400	600	800	1000	1200	1400	1600°K
$2NiO = 2Ni + O_2$ $\Delta V_s = -0,208$ кал/бар	1 1000	101,148 100,938	96,588 96,378	87,974 87,764	79,594 79,384	71,354 71,144	63,168 62,958	55,072 54,862	47,002 46,792
$2Mt + 3Q = 3Fay + O_2$ $\Delta V_s = -0,427$ кал/бар	1 1000	111,086 110,659	105,733 105,306	95,630 95,203	86,679 86,252	79,431 79,004	72,508 72,081	65,457 65,030	- -
$2Or + 2Mt + 2H_2O = 2Bi_{100} + O_2$ $\Delta V_s = -0,036$ кал/бар	1 1000	72,980 72,100	77,036 73,400	88,254 76,300	98,932 79,100	108,396 81,900	117,158 84,800	125,744 87,400	135,054 90,600
$6Hem = 4Mt + O_2$ $\Delta V_s = -0,088$ кал/бар	1 1000	93,991 93,907	87,051 86,967	73,404 73,321	59,274 59,189	44,272 44,189	29,891 29,808	15,635 15,551	1,469 1,386
$4/3Or + 2Hem + 4/3H_2O =$ $= 4/3Bi_{100} + O_2$ $\Delta V_s = -0,053$ кал/бар	1 1000	79,984	80,375	83,305	85,713	-	-	-	-
$2Or + 3Fay + 2H_2O = 2Bi_{100} + 3Q$ $\Delta V_s = +0,391$ кал/бар	1 1000	38,106 39,341	28,697 32,688	7,376 19,685	-12,253 7,934	-28,965 -2,114	-44,651 -11,938	-60,287 -21,588	-81,768 -36,959
$Fay = Q + 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = -0,227$ кал/бар	1 1000	125,034 124,807	121,343 121,116	114,322 114,095	107,468 107,242	100,527 100,300	93,411 93,184	86,353 86,126	- -
$2/3Bi_{100} = 2/3Or + 2Fe + 2/3H_2O +$ $+ O_2$ $\Delta V_s = -0,357$ кал/бар	1 1000	137,736 137,779	130,909 131,871	116,781 120,515	103,385 109,745	90,872 99,454	78,527 89,063	66,257 78,789	53,820 68,388

Таблица 3 (окончание)

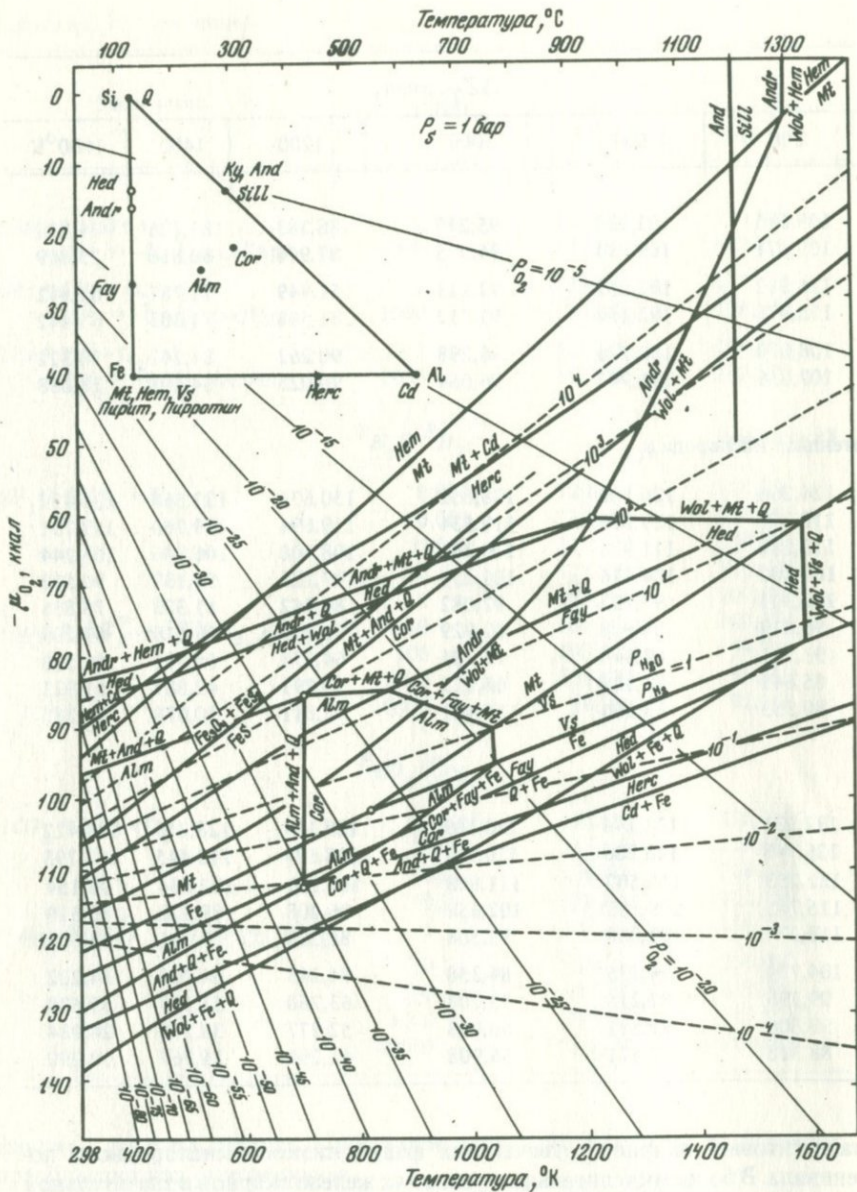
Равновесия	P_{H_2O} бар	ΔZ_T , ккал		ΔZ_T , ккал					
		298°K	400	600	800	1000	1200	1400	1600°K
$0,5Mt = 1,5Fe + O_2$ $\Delta V_s = -0,277$ кал/бар	1 1000	121,544 121,268	117,366 117,162	109,645 109,371	102,269 101,994	95,249 94,975	88,183 87,906	81,126 80,850	74,126 73,849
$2Mt = 6V_s + O_2$ $\Delta V_s = -0,406$ кал/бар	1 1000	133,684 133,281	127,116 126,713	114,382 113,978	102,553 102,150	92,113 91,712	81,949 81,548	71,787 71,383	61,542 61,142
$2Vs = 2Fe + O_2$ $\Delta V_s = -0,234$ кал/бар	1 1000	117,500 117,266	114,214 113,980	108,070 107,836	102,176 101,942	96,298 96,064	90,262 90,028	84,242 84,008	78,322 78,088
	P_{H_2O}/P_{H_2}		Химический	потенциал кислорода μ_{O_2}					
$2H_2O = 2H_2 + O_2$	0,0001 0,001 0,01 0,1 1 10 100 1000 10000	120,174 117,448 114,721 111,996 109,269 106,542 103,817 101,090 98,364	121,676 118,016 114,354 110,694 107,032 103,371 99,710 96,049 92,388	124,266 118,778 113,288 107,800 102,309 96,819 91,331 85,841 80,353	126,580 119,260 111,936 104,616 97,292 89,968 82,648 75,325 68,004	128,652 119,534 110,382 101,234 92,082 82,929 73,781 64,623 55,481	130,674 119,694 108,708 97,728 86,742 75,757 64,771 53,791 42,811	132,568 119,760 106,946 94,137 81,323 68,510 55,701 42,887 30,078	134,431 119,791 105,144 90,503 75,856 61,209 46,568 31,921 17,280
	P_{CO_2}/P_{CO}								
$2CO_2 = 2CO + O_2$	0,0001 0,001 0,01 0,1 1 10 100 1000 10000	133,856 131,130 128,404 125,678 122,951 120,224 117,499 114,772 112,047	133,348 129,688 126,027 122,366 118,705 115,043 111,383 107,721 104,061	132,231 126,743 121,253 115,765 110,274 104,784 99,296 93,806 88,318	131,146 123,826 116,502 109,183 101,858 94,535 87,215 79,891 72,571	130,109 120,961 111,808 102,658 93,508 84,358 75,208 66,058 56,908	129,157 118,174 107,191 96,208 85,226 74,243 63,260 52,277 41,294	128,256 115,445 102,634 89,822 77,011 64,200 51,389 38,578 25,767	127,422 112,798 98,154 83,510 68,866 54,222 39,578 24,934 10,290

фаялит), вюстита, железа — восстановленные формы газов во флюидах преобладают над окисленными.

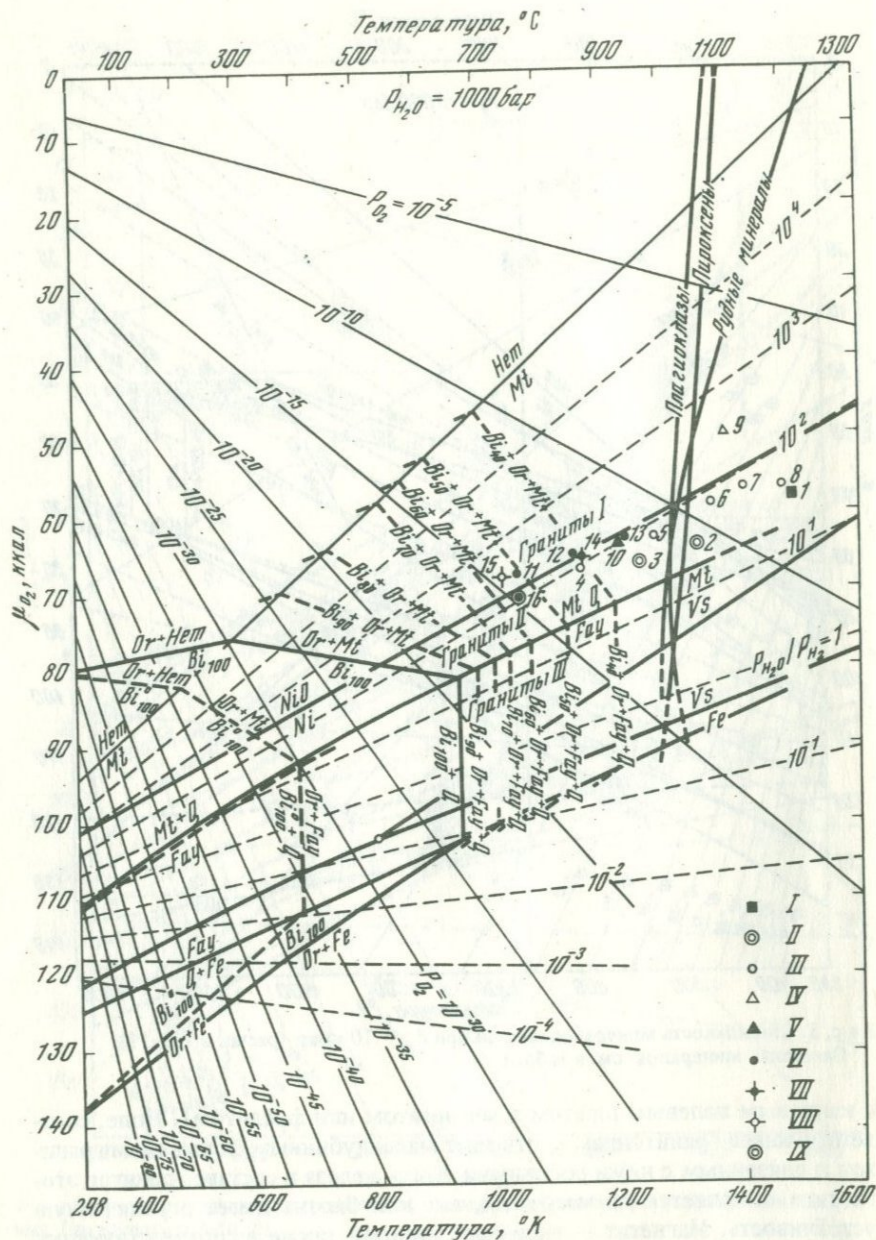
Поля устойчивости андрадита и геденбергита (и их константы, приведенные в табл. 1) рассчитаны с учетом экспериментальных данных (Куршакова, 1971). Образование андрадита (типичного минерала скарнов) в парагенезисе с кварцем ограничивается окислительными условиями, в которых отношение во флюидах парциальных давлений H_2O/H_2 в основном выше 10^2 . Но при недосыщенности кремнеземом андрадит устойчив в более восстановительных условиях. Поле его стабильности значительно совмещается с геденбергитом — типичным минералом железистых без-

магнетитовых скарнов, отвечающих фации низкого кислородного потенциала. В более окислительных условиях железо скарнов в значительной части окисляется до магнетита, который ассоциирует с диопсидом или салитом и гранатом андрадит-гроссулярового ряда.

На диаграмму, рис. 4, сведены расчетные (табл. 3) и экспериментальные (Wones, Eugster, 1959) данные по устойчивости биотита флогопит-аннитового ряда при чисто железистом составе (Bi_{100}) и показано расширение его устойчивости с сокращением диапазона железистости при $P_{H_2O} = 1000$ бар (линии постоянного состава биотита Bi_n в равновесиях



Р и с. 2. Поля устойчивости важнейших минералов железа при стандартном давлении (по расчету в табл. 2)
Символы минералов см. в табл. 1



Р и с. 4. Поля устойчивости биотита флогопит-аннитового ряда при $P_{H_2O} = 1$ кбар (пунктирный контур Bi_{100} соответствует стандартным условиям при $P_{H_2O} = 1$ бар) в равновесии с магнетитом и ортоклазом

Точки отвечают условиям кристаллизации эффузивных и жильных пород: I – плагиоклазовым перидотитам, II – базальтам, III – трахибазальтам, IV – трахиандезитам, V – трахитам, VI – кислым лавам, VII – пемзам с гиперстеном, VIII – риолитам с куммингтонитом, IX – игнимбритами (номера точек соответствуют номерам в табл. 4)

вые и амфиболовые роговики средней глубинности. Диапазон устойчивых составов биотита в них более широк (включает и железистые составы). Поэтому все железо связывается в силикатной форме, и магнетит не образуется. В особых восстановительных условиях образуются граниты III, типичные для платформенных условий (рапакиви, феррогиперстеновые чарнокиты и др.), в которых магнетит с кварцем неустойчив и развиты железистые силикаты (фаялит, гортонолит, феррогиперстен и др. в равновесии с сильно железистыми биотитами и амфиболами). Для сопоставления на диаграмму нанесены также точки, соответствующие условиям кристаллизации эффузивных и жильных пород (табл. 4), по данным различных авторов (Carmichael, Nichols, 1967; Ewart et al., 1971; Anderson, 1968; Gibb and Henderson, 1971). Кислые разности этих пород по условиям образования соответствуют гранитоидам и роговикам вулканоплутонических формаций. Базальты, ультраосновные породы, трахибазальты и другие кристаллизовались в более восстановительных высокотемпературных условиях. По экспериментальным дан-

Таблица 4

Условия кристаллизации главных типов вулканических горных пород

Группа	№ пп	Порода	T°, C	$-lg P_{O_2}$	Литературный источник
I	1	Плагноклазовый перидотит	1210	8,50	Gibb, Henderson, 1971
II	2	Базальты	1060	10,38	Carmichael et al., 1967
	3		965	11,75	Там же
III	4	Трахибазальты	870	12,9	Anderson, 1968
	5	Трахибазальты	990	10,9	Там же
	6	Трахибазальты	1082	9,44	"
	7	Трахибазальты	1140	8,48	"
	8	Трахибазальты	1200	8,20	"
IV	9	Трахиандезиты	1110	7,80	"
V	10	Трахиты	930	11,7	"
VI	11	Кислые лавы	768	14,34	Ewart et al., 1971
	12	Кислые лавы	854	12,84	Carmichael et al., 1967
	13	Кислые лавы	938	11,36	Там же
VII	14	Пемзовые отложения с гиперстеном и авгитом	872	12,62	Ewart et al., 1971
VIII	15	Риолитовые пемзы и лавы с куммингтонитом и гиперстеном	737	14,90	Там же
IX	16	Игнимбриды	765	14,95	"

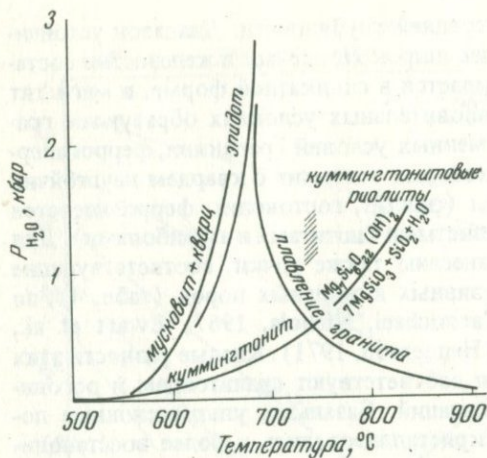


Рис. 5. Условия кристаллизации куммингтонитовых риолитов (Ewart et al., 1971) и общие соотношения стабильности водных минералов и расплавов гранитного состава

ным (Hamilton et al., 1964) на диаграмму нанесены линии начала кристаллизации из базальтовой магмы пироксенов, плагиоклазов и рудных минералов. В сильно восстановительных условиях, соответствующих также низкому парциальному давлению H_2O (сильной восстановленности флюидов), кристаллизация начинается с плагиоклазов, затем кристаллизуются пироксен и рудные минералы. В нормальных для базальтов условиях (выше магнетит-кварц-фаялитового буфера) первым при раскристаллизации базальтового расплава выделяется пироксен, затем плагиоклаз и магнетит. В сильно окислительных условиях (при высокой окисленности флюидов) кристаллизация начинается с магнетита, после чего выделяются пироксены и затем плагиоклазы. Эти соотношения показывают, что окислительно-восстановительный флюидный режим оказывает громадное влияние не только на процессы метаморфического преобразования пород, но также на порядок раскристаллизации магм и, следовательно, на направление магматической эволюции. Эти данные объясняют многие особенности генезиса горных пород. Поле кристаллизации кислых лав, содержащих водные минералы, игнимбритов, пемзовых отложений совмещается с полем устойчивости вулканоплутонических и отчасти плутонических гранитоидов. Это объясняется высоким флюидным давлением, при котором осуществляется их кристаллизация в глубинных условиях, в которых выделились фенокристы водных минералов. Особенно показательна кристаллизация куммингтонита, отчасти вытесняющего в кислых лавах более обычный минерал этих пород — гиперстен при повышенном флюидном давлении, как показано на схеме, рис. 5.

На рассмотренных примерах отчетливо выявилась взаимообусловленность режима H_2O и окислительно-восстановительного режима, характеризующего парциальным давлением кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

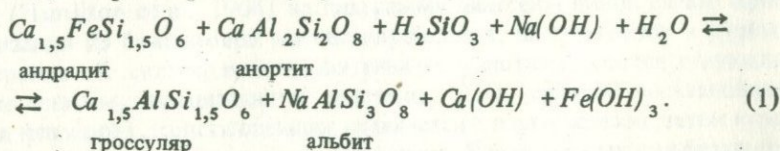
- Куршакова Л.Д. Поле устойчивости геденбергита на диаграмме $\lg P_{O_2}$ - T. - Геохимия, 1971, № 5.
- Anderson A.T. The oxygen fugacity of alkaline basalt and related magmas, Tristan da Cunha. Amer. J. Sci., 1968, **266**, № 8.
- Carmichael I.S.E., Nichols J. Iron-Titanium oxides and oxygen fugacities in volcanic rocks. - J.Geophys. Res., 1967, **72**, № 18.
- Ewart A., Carmichael I.S.E., Brown F.H., Green D.C. Voluminous low temperature rhyolitic magmas in New Zealand. - Contrib. Miner. and Petrol., 1971, **33**, № 2.
- Gibb F.G.F., Henderson C.M. The magmatic oxygen fugacity of an ultrabasic dyke. - Contrib. Miner. and Petrol., 1971, **30**, № 2.
- Hamilton D.L., Burnham C.W., Osborn S.F. The solubility of water and effect of oxygen fugacity and water content of crystallization of mafic magmas. - J.Petrol., 1964, **5**, part 1.
- Wones D.K., Eugster H.P. Biotites on the join phlogopite $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ - annite $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$. Ann.Rep.Dir.Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington, 1959.

СОСУЩЕСТВУЮЩИЕ СОСТАВЫ ГРАНАТОВ И ПЛАГИОКЛАЗОВ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ КИСЛОТНОСТИ-ЩЕЛОЧНОСТИ

В. А. ЖАРИКОВ, Д. К. ВЛАСОВА

Исследование соответствия составов сосуществующих граната и плагиоклаза околоскарновых пород показывает, что они могут быть использованы для характеристики режима кислотности-щелочности растворов.

Рассмотрим реакцию обменного равновесия, протекающую в присутствии водного раствора, между гранатом и плагиоклазом



Константа равновесия (K_P^O) обменной реакции (1) в ионной форме будет иметь вид

$$\frac{[Ca_{1,5}AlSi_{1,5}O_6] [NaAlSi_3O_8] [Ca^{+2}] [OH^-]^2 [Fe^{+3}] [OH^-]^3}{[Ca_{1,5}FeSi_{1,5}O_6] [CaAl_2Si_2O_8] [H^+]^2 [SiO_3^{-2}] [Na^+] [OH^-] [H_2O]} = K_P^O, \quad (2)$$

где в квадратных скобках — активности соответствующих компонентов.

Проведем обсуждение и преобразование уравнения (2). K_P^O зависит от температуры (главным образом) и от давления. Для ограниченного и сходного температурного интервала образования гранат-плагиоклазовых пород ($\approx 500-700^\circ\text{C}$) и незначительного объемного эффекта обменной реакции K_P^O можно принять постоянной. Если же учитывать влияние T и P , то на основе термодинамических соотношений можно

предполагать $\frac{\partial K^O}{\partial T} P > 0$ и $\frac{\partial K^O}{\partial P} P > 0$, т.е. увеличение T и P сдвигает равновесие в сторону ассоциации гроссуляра с альбитом. Линейная зависимость K_P^O от состава (см. фиг. 1) показывает, что твердые растворы граната и плагиоклаза в этих температурных условиях близки к идеальным и активности компонентов могут быть заменены в уравнении (2) их мольными долями: удобнее выразить их через $N_{Гросс}^{I\text{P}}$ и $N_{Ан}^{II}$.

Произведения активностей $[Ca^{+2}] [OH^-]^2$ и $[H^+]^2 [SiO_3^{-2}]$ могут быть с некоторым приближением приняты постоянными, если учесть

особенности режима кальция и кремния при скарнообразовании и то обстоятельство, что гранат-плаггиоклазовые парагенезисы возникают в определенном, узком интервале соотношений активности кальция и кремнезема. Можно также принять $[H_2O] = 1$ и заменить: $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$, где

K_w — ионное произведение воды. В результате получим:

$$\begin{aligned} \frac{N_{Гр}^{Гр}}{1-N_{Гр}^{Гр}} : \frac{N_{Ан}^{Пл}}{1-N_{Ан}^{Пл}} &= K_p^C \frac{[H^+]^2 [SiO_3^{2-}] [Na^+] [OH^-] [H_2O]}{[Ca^{+2}] [OH^-]^2 [Fe^{+3}] [OH^-]^3} = \\ &= K_p^* \frac{[Na^+] [OH^-] [H_2O]}{[Fe^{+3}] [OH^-]^3} = K_p^{**} \frac{[Na^+]}{[Fe^{+3}] \left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)^2} = \\ &= K_p^{***} \frac{[Na^+] [H^+]^2}{[Fe^{+3}]} \end{aligned} \quad (3)$$

Уравнение (3) показывает, что составы сосуществующих граната и плаггиоклаза зависят главным образом от активностей натрия, железа и кислотности раствора. Повышение активности натрия приводит к перераспределению кальциевого минала из плаггиоклаза в гранат, повышение активности железа способствует образованию более железистых гранатов с более основными плаггиоклазами.

Однако наиболее существенной оказывается зависимость составов сосуществующих граната и плаггиоклаза от кислотности растворов. Можно с известным приближением принять активности натрия и железа постоянными, так как изменение кислотности растворов будет вызывать противоположные, возможно компенсирующие, изменения коэффициентов активности и растворимости натрия и железа (так, например, увеличение кислотности вызовет увеличение растворимости и уменьшение коэффициентов активности натрия и железа). Тогда уравнение (3) можно представить как

$$\frac{N_{Гр}^{Гр}}{1-N_{Гр}^{Гр}} : \frac{N_{Ан}^{Пл}}{1-N_{Ан}^{Пл}} = K_p^{***} \frac{[Na^+] [H^+]^2}{[Fe^{+3}]} = K_p^* [H^+]^2 = K_p \quad (4a)$$

или, заменяя $N_{Гр}^{Гр} = 1 - N_{Ан}^{Гр}$
равнозначно

$$\frac{1-N_{Ан}^{Гр}}{N_{Ан}^{Гр}} : \frac{N_{Ан}^{Пл}}{1-N_{Ан}^{Пл}} = K_p^* [H^+]^2 = K_p \quad (4б)$$

Повышение кислотности раствора (повышение активности ионов водорода в растворе) будет способствовать перераспределению глинозема из плагиоклаза в гранат таким образом, что для условий повышенной кислотности типоморфен парагенезис более гроссулярового граната с более кислым плагиоклазом, а для условий повышенной щелочности — парагенезис более железистого граната с более основным плагиоклазом.

При выводе уравнений (4) мы приняли произведение активностей $[Ca^{+2}][OH^{-2}]$ и $[H^{+}]^2[SiO_3^{-2}]$ постоянным. Легко убедиться, что зависимость сосуществующих составов граната и плагиоклаза от кислотности будет еще более значительной, если принять постоянными только активности кальция и кремнезема. Тогда:

$$\frac{N_{Гр}^{Гр}}{1-N_{Гр}^{Гр}} : \frac{N_{Ан}^{Пл}}{1-N_{Ан}^{Пл}} = K_p^0 \frac{[H^{+}]^2 [SiO_3^{-2}] [Na^{+}] [OH^{-}] [H_2O]}{[Ca^{+2}] [OH^{-}]^2 [Fe^{+3}] [OH^{-}]^3} =$$

$$= K' \frac{[Na^{+}] [OH^{-}] [H^{+}]^2 [H_2O]}{[Fe^{+3}] [OH^{-}]^3 [OH^{-}]^2} = K'' \frac{[Na^{+}] [H^{+}]^2}{[Fe^{+3}] \left(\frac{K_w}{[H^{+}]}\right)^4} = K''' [H^{+}]^6 = K_p \quad (5)$$

Полученные соотношения полностью справедливы и для гроссулярандратитов, содержащих примесь пиральспитовых молекул (обычно не более 10–15 мол. %).

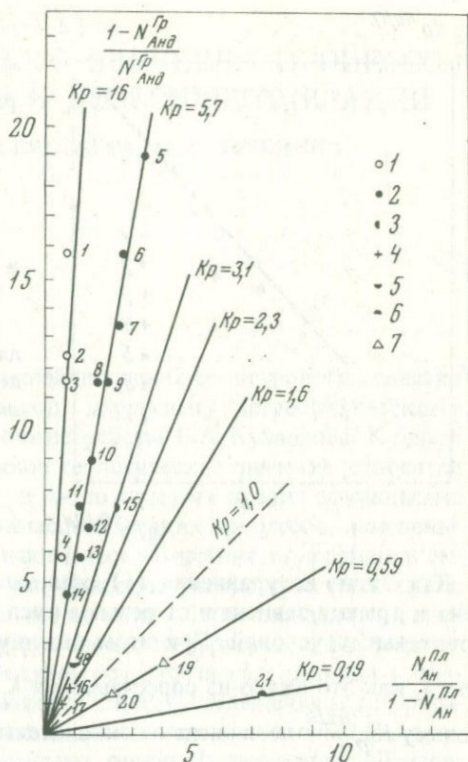
Рассмотрим теперь данные по природным скарновым парагенезисам граната и плагиоклаза. Гранат-плагиоклазовые околоскарновые породы — образования несомненно более редкие, чем пироксен-гранатовые скарны. Тем не менее исследование парагенезисов показывает четкие различия в составах граната и плагиоклаза, сосуществующих в различных скарновых месторождениях. На рис. 1 приведена корреляционная диаграмма, построенная нами для некоторых скарново-шеелитовых, скарново-молибденитовых, скарново-медных и скарново-магнетитовых месторождений. Каждое из месторождений характеризуется, естественно, своей особой корреляционной зависимостью, отражающей согласно уравнениям (4) и (5) условия кислотности окарирующих растворов. Для скарново-шеелитовых, скарново-молибденитово-шеелитовых месторождений устанавливаются условия повышенной кислотности растворов ($K_p > 1$); для скарново-медных, скарново-железородных характерны условия пониженной кислотности ($K_p < 1$).

Мы уже отмечали ранее (Жариков, 1966), что в качестве характеристики кислотности могут быть использованы сосуществующие составы пироксена и граната. Было показано, что

$$\frac{N_{Fe}^{Пл}}{1-N_{Fe}^{Пл}} : \frac{N_{Fe}^{Гр}}{1-N_{Fe}^{Гр}} = K_p' [H^{+}] [e^{-}] = K_p \quad (6)$$

Рис. 1. Корреляционная диаграмма составов граната и плагиоклаза, сосуществующих в различных скарновых месторождениях

Месторождения: 1 – Ингичке (скарново-шеелитовое), 2 – Майхура (скарново-шеелитово-сульфидное), 3 – Тырны-Ауз (скарново-молибденито-шеелитовое), 4 – Чорух-Дайрон (скарново-молибденито-шеелитовое), 5 – Дземское (скарново-сульфидно-магнетитовое, по данным Н.О. Купарадзе), 6 – Ташелгинское (скарново-магнетитовое, по данным А.В. Манакова), 7 – Турьинское (скарново-медное, по данным Д.С. Коржинского)



причем главное значение имеет кислотность растворов, повышение которой приводит к перераспределению железа из граната в сосуществующий пироксен.

Очень интересно сравнить характеристики кислотности условий скарнообразования по сосуществующим составам пироксена и граната – $K_p^{Pl/Gr}$ и граната и плагиоклаза – $K_p^{Gr/Pl}$. Такое сравнение для одних и тех же месторождений приведено на рис. 2 и показало очень хорошую сопоставимость: коэффициент корреляции $\lg K_p^{Pl/Gr}$ и $\lg K_p^{Gr/Pl}$ равен 0,94. Если же не принимать во внимание фигуративную точку Чорух-Дайрона, занимающую несколько обособленное положение, то зависимость между $\lg K_p^{Pl/Gr}$ и $\lg K_p^{Gr/Pl}$ почти линейна: уравнение регрессии $\lg K_p^{Pl/Gr} = 1,09 \lg K_p^{Gr/Pl} + 0,18$ при коэффициенте корреляции $r = 0,98$.

Следует отметить, что несколько обособленное положение фигуративной точки Чорух-Дайрона на рис. 2 связано с необычно низким для этого типа месторождений значением $K_p^{Pl/Gr}$. Можно предполагать, что это связано с закономерностями формирования месторождения.

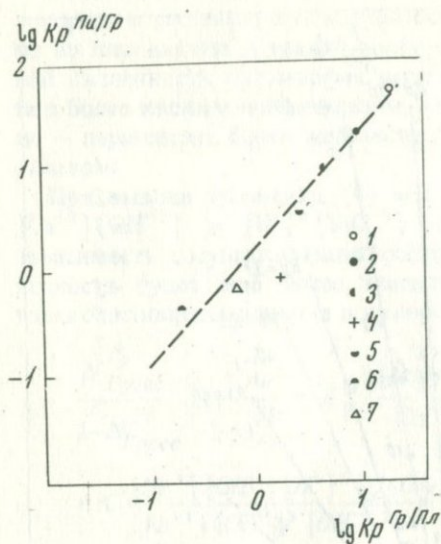


Рис. 2. Сопоставление констант распределения

$$K_p^{Pu/Gr} = \frac{N_{Fe}^{Pu}}{1 - N_{Fe}^{Pu}} : \frac{N_{Fe}^{Gr}}{1 - N_{Fe}^{Gr}}$$

$$\text{и } K_p^{Gr/Pl} = \frac{1 - N_{And}^{Gr}}{N_{And}^{Gr}} : \frac{N_{An}^{Pl}}{1 - N_{An}^{Pl}}$$

для различных скарновых месторождений. Месторождения и усл. обозн. см. на фиг. 1

Как видно из уравнения (6), железистость сосуществующих пироксена и граната зависит и от режима кислотности и окислительно-восстановительных условий. При этом ведущую роль играет режим кислотности, как это видно из сопоставления $K_p^{Pu/Gr}$ и $K_p^{Gr/Pl}$ (рис. 2), поскольку $K_p^{Gr/Pl}$ не зависит от окислительно-восстановительных условий. Однако для некоторых скарновых месторождений, образующихся в особых условиях, например на малых глубинах, как месторождение Чорух-Дайрон, может оказаться заметным и влияние окислительно-восстановительного потенциала. Повышение окислительного потенциала (уменьшение $[e^-]$), например, в условиях малых глубин, будет способствовать переходу железа из пироксена в гранат, приводя тем самым к уменьшению $K_p^{Pu/Gr}$. Этим, по-видимому, и объясняются особенности состава сосуществующих минералов Чорух-Дайрона.

Изучение закономерностей составов сосуществующих граната и плагиоклаза, пироксена и граната скарновых пород представляет широкие возможности для сравнительной оценки условий режима кислотности (и окислительно-восстановительных условий) при формировании скарновых месторождений. Примечательно, что различие в режиме кислотности, присущее скарновым месторождениям с различным оруденением, проявляется уже на ранних этапах, в стадию скарнообразования. Закономерности сосуществующих составов скарновых минералов могут рассматриваться как индикаторы возможных последующих процессов оруденения.

ЛИТЕРАТУРА

Жариков В.А. Докл. АН СССР, 1966, 170, № 2.

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ И ДЕСЕРПЕНТИНИЗАЦИИ

Е. Н. ГРАМЕНИЦКИЙ, Н. Г. ЗИНОВЬЕВА, О. А. КУЗЬМИНА

Решение целого комплекса важнейших проблем петрологии связано с генезисом ультраосновных пород, детальному петрографическому изучению которых посвящены многие работы Е.А. Кузнецова. К одной из таких проблем, имеющей важное геологическое значение, относятся вопросы генезиса серпентинитов, в число которых входят соотношение собственно метаморфических и метасоматических процессов, изменение объема при серпентинизации, причины несоответствия природных и экспериментальных данных и другие. Наиболее распространенная схема серпентинизации ультраосновных пород может быть схематически изображена в виде реакций: форстерит + энстатит = серпентин и форстерит = серпентин + брусит. Доказательством реальности этих реакций в природных процессах и их направленности служат наблюдения в петрографических шлифах, в частности, над петельчатыми и сетчатыми структурами, типичными для рассматриваемых пород. В литературе (Леснов, Якимов, 1970; Морковкина, 1971) описаны обратные процессы — регенерация оливина в серпентинитах. В некоторых работах последним придается большое значение, откуда делаются далеко идущие геологические выводы.

Поставленные авторами серии моделирующих опытов в гидротермальных условиях преследовали цели получения микроструктур горных пород, характерных для обоих этих процессов. Все образцы, использованные в экспериментах, были любезно предоставлены нам В.Ф. Морковкиной. Образцы были отобраны ею из массивов Полярного Урала.

Опыты ставились в стальных автоклавах типа бомб Мори с рабочим объемом 4—5 см³ без футеровки. Во всех опытах степень заполнения задавалось давление воды 1000 бар. В затворах использовались медные или фторопластовые (для низких температур) уплотняющие кольца.

В первой серии опытов, моделирующих динамику процессов десерпентинизации, в качестве исходных использовались образцы природного серпентинита. Под микроскопом в них диагностируются несколько разновидностей серпентина. По химическому составу и данным рентгено-фазового анализа в образце присутствует значительное количество брусита. Структура породы — типичная петельчатая (рис. 1,а), определяемая системой прожилков шириной до 0,05 мм, сложенных преимущественно волокнами хризотила. В незначительных количествах

вах в них встречается лизардит. К этим прожилкам приурочена густая вкрапленность магнетита. Они оконтуривают более или менее изометричные участки, сложенные субаморфной массой серпентин-бруситового состава (?) с тончайшей вкрапленностью рудного минерала, которого здесь гораздо меньше, чем в петлях.

Пять опытов с выдержкой от 3 до 30 часов было проведено при 500°C , т.е. в области устойчивости правой части реакции серпентин + брусит + магнетит = оливин (1,5). Результаты опытов изучались дифрактометрически и в прозрачных шлифах. Уже в трехчасовом опыте было замечено некоторое осветление породы за счет уменьшения количества магнетита и появления мельчайших (до $0,01$ мм) изометричных зерен с высоким рельефом и более высоким двупреломлением, чем у окружающего серпентина. По оптическим свойствам и результатам дифрактометрического изучения этот минерал диагностируется как оливин, а положение наиболее интенсивного пика показывает (6), что он близок к форстериту. Количество зерен оливина постепенно возрастает по мере увеличения продолжительности опытов, при этом оливин прежде всего развивается в хризотиловых прожилках (рис. 1, б, в), тяготея к скоплениям или отдельным зернам магнетита. Лишь в тридцатичасовом опыте, где петли нацело замещены тонкозернистым агрегатом оливина с реликтовым магнетитом, наблюдается замещение краевых частей субаморфных участков. Полная десерпентинизация была получена в дополнительном опыте, поставленном в экзоклаве Штернберга при 650°C . Продолжительность опыта — 25 часов. Полученная порода представляла тонкозернистый гранобластовый агрегат зерен оливина. Реликтовая структура серпентинита проявляется лишь в сохранении цепочек магнетита (рис. 1, г). Изменение относительного количества оливина и магнетита при увеличении продолжительности опытов отчетливо выявляется по изменению интенсивности главных пиков на дифрактограммах (рис. 2, а, б). Изменение интенсивности отражения (220) магнетита не дает такой закономерной картины, как пик оливина (130). Это связано с тем, что он почти совпадает с довольно интенсивным пиком (121) оливина. Для не очень продолжительных опытов, когда влияние последнего незначительно, заметно смещение пика магнетита в сторону больших углов θ (меньших межплоскостных расстояний), что связано предположительно с изменением состава магнетита. Кривые изменения интенсивностей от времени можно рассматривать в первом приближении как кинетические.

Две другие серии опытов приводились при 300°C с образцами свежегарибургита. В первой из них образцы выдерживались в гидротермальных условиях от 1 до 14 суток, а в другой — от 7 до 48 суток, но каждую неделю вынимались для измерения магнитных свойств. В конце последней серии для некоторых образцов была сделана попытка воспроизвести обратный процесс при 500°C .

Исходные образцы состоят из оливина ($-2V = 85-94^{\circ}$), ромбического пироксена ($2V = 73-79^{\circ}$) и аксессуарной красно- или желто-бурой шпинели. В шлифах отсутствуют какие-либо признаки вторичных изменений. Структура породы крупнозернистая (до $3-3,5$ мм) гипидиомо-

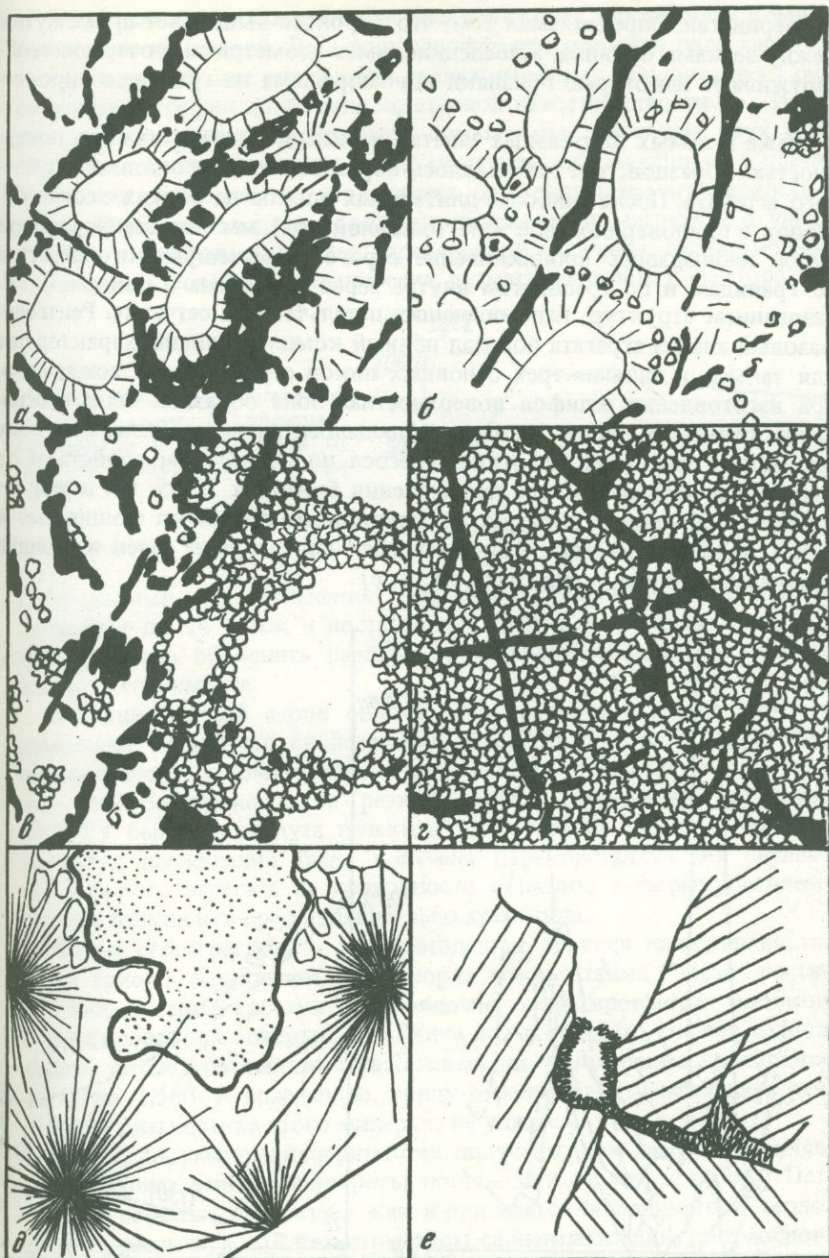


Рис. 1. Рисунки по фотографиям шлифов (увел. 165). Исходный серпентинит с хризотилowymi петлями и изотропным серпентин-бруситовым агрегатом в промежутках между ними (а) и последовательные стадии его десерпентинизации в образцах после 1-часовой выдержки при 500°C (б), 30-часовой при 500°C (в) и 25-часовой при 650°C (г); д – хризотилowe звездчатые агрегаты на поверхности образца гарцбургита (увел. 10); е – образование серпентина в гарцбургите по границам зерен и по трещинкам внутри зерен оливина (увел. 20)

фнозернистая, определяемая тем, что пироксен выполняет промежутки между зернами оливина, а последние, имея изометричные очертания, обнаруживают некоторые признаки идиоморфизма на границе с пироксеном.

Даже в самых длительных опытах изменения ограничивались поверхностью образцов, где наблюдалось образование серого тонкочешуйчатого агрегата. После наиболее длительных опытов на свежих сколах образцов в приповерхностной зоне толщиной до 1 мм под бинокулярной лупой наблюдалось проникновение серого тонкочешуйчатого агрегата по границам и по трещинкам внутрь зерен пироксена и оливина с образованием структур, напоминающих петельчатые и сетчатые. Рентгенофазовый анализ агрегата показал полный комплекс линий, характерных для талька, и наличие трех основных пиков серпентина. К сожалению, при изготовлении шлифов поверхностная зона образцов была выкрошена, только в одном из них наблюдалось развитие незначительных прожилков минерала, не отличающегося по оптическим свойствам от серпентина. Его показатель преломления близок к 1,565. Он имеет чешуйчатое строение и образует невыдержанные прожилки мощностью в сотые доли миллиметра, развивающиеся по границам зерен и дающие ответвления внутрь последних (рис. 1, е).

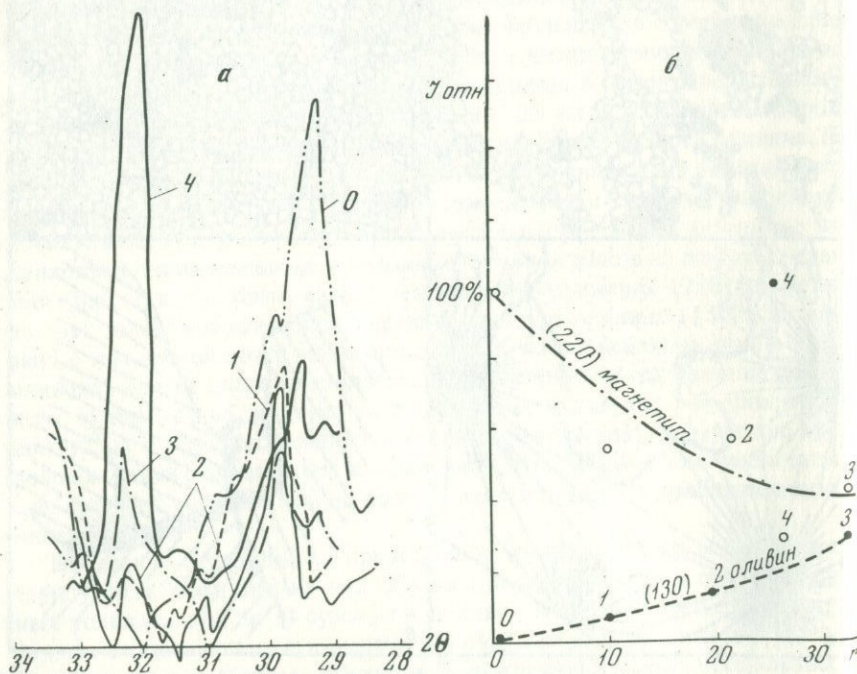
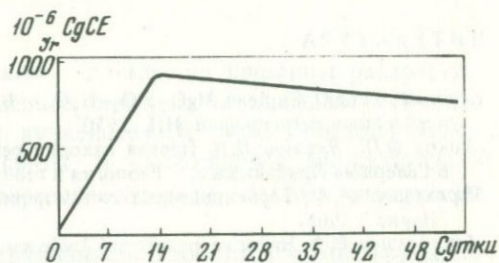


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности пиков оливина (130) и магнетита (220) в зависимости от времени десерпентинизации: а) совмещенные дифрактограммы разных опытов; б) график изменения интенсивности со временем; 0 — исходный образец; 1, 2, 3 — опыты при соответственно 10, 20 и 30 часов; 4 — опыт при 650°C , 25 часов

В третьей серии опытов, как было указано, проводился комплекс магнитных измерений. Был получен эффект изменения ряда характеристик образцов в ходе опытов. Из предварительных результатов на рис. 3 приводится график изменения остаточной намагниченности I_r . Изменение этой величины определяется суммарным действием двух факторов. Увеличение количества зерен магнетита, образующихся в процессе изменения гарцбургита, увеличивает остаточную намагниченность породы. Перекристаллизация образующихся зерен магнетита с увеличением их размеров, начиная с определенной величины, оказывает обратный эффект вследствие увеличения размагничивающего фактора зерна.

Рис. 3. Изменение остаточной намагниченности I_r образца гарцбургита в зависимости от времени эксперимента при 300°C



Наблюдаемый ход изменения остаточной намагниченности с резким подъемом до 14 суток и постепенным спадом в дальнейшем, по-видимому, можно объяснить различным изменением этих двух факторов в ходе эксперимента.

В конце третьей серии опытов была сделана попытка проследить изменение магнитных свойств при обратном процессе. Однако, из-за неисправности автоматической регулировки температуры в течение этих опытов происходили резкие скачки температуры и заданная (500°C) была достигнута только в 10% времени опыта. В этих экспериментах неожиданно была получена перекристаллизация серпентинтальковского агрегата на поверхности образцов с формированием агрегатов тонких игл предположительно хризотила.

Форма его агрегатов — либо звездчатые сростки на поверхности образца (рис. 1, д), причем серая корка вокруг таких "звезд" растворена, либо рыхлые сростки беспорядочно ориентированных волокон на корродированной поверхности. Длина волокон до 0,5 мм при толщине в первые сотые доли миллиметра. Показатели преломления колеблются от 1,543 до 1,560. К сожалению, ввиду ограниченности материала рентгеновская диагностика этого минерала не удалась.

В моделирующих экспериментах получены, как нам представляется, определенные ответы на вопросы, поставленные в начале работы. Петельчатые и сетчатые структуры, как и признается большинством геологов, следует рассматривать как структуры серпентинизации ультраосновных пород. При обратном процессе — десерпентинизации — образуются существенно иные структуры. Из результатов экспериментов следует, что распределение магнетита в структуре серпентинита определяет участок наиболее интенсивного и раннего новообразования оливина при десерпентинизации и, тем самым, рисунок структуры регенерированных ульт-

траосновных пород. Предварительные результаты показывают перспективность изучения магнитных свойств при экспериментальном исследовании реакций, в которых участвуют магнитные минералы.

Авторы благодарны А.А. Маракушеву, по совету которого работа была начата, В.Ф. Морковкиной за предоставление материала и обсуждение постановки экспериментов, и В.А. Блинову, которым были сняты все дифрактограммы.

Ученики Е.А. Кузнецова считают своим приятным долгом участие в настоящем сборнике.

ЛИТЕРАТУРА

- Боуэн Н., Татл О. Система $MgO-SiO_2-H_2O$. — В сб.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. ИЛ, 1950.
- Леснов Ф.П., Якимов Л.И. Первая находка регенерированных оливиновых пород в Северном Прибайкалье. — Геология и геофизика, 1970, № 11.
- Маракушев А.А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., "Наука", 1968.
- Морковкина В.Ф. Находка реликтов "субсерпентинитов" в альпинотипных гипербазитах и его петрогенетическое значение (на примере Малого Кавказа). — Сов. геол., 1971, № 9.
- Пугин В.А., Хитаров Н.И., Слуцкий А.Б., Ревин Н.И., Кусков О.Л. Реакция серпентинизации и десерпентинизации. — Геохимия, 1969, № 10.
- Yoder H.S., Sahama Th.S. Olivine X-ray determinative curve. — The American Mineralogist, 1957, 2.

ХЛОРИТ-ПУМПЕЛЛИТОВЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС В ВУЛКАНОГЕННЫХ ПОРОДАХ СИБАЙСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Л. П. ГУРЕВИЧ

Ассоциация пумпеллиита и хлорита пользуется широким распространением в зеленокаменноизмененных породах, вмещающих колчеданное оруденение: в подрудной вулканогенной толще, представленной породами карамалыташской свиты, в околорудных ассоциациях, а также в надрудной вулканогенноосадочной толще улутауской свиты.

Отмечается значительная изменчивость хлорита и пумпеллиита по составу и оптическим свойствам (табл. 1, 2). По данным химических анализов были построены корреляционные диаграммы: железистость — светопреломление для хлорита (рис. 1) и пумпеллиита (рис. 2), которые были использованы для определения железистости ($f = \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} + \text{Mg}$) хлорита и ассоциирующего с ним пумпеллиита. Результаты изучения состава пумпеллиита и сосуществующего с ним хлорита, полученные с использованием этих диаграмм, сведены в табл. 3 и на диаграмму (рис. 3), на которой по данным оптических измерений и химического анализа двух сосуществующих пар построена линия сопряженного изменения железистости этих минералов.

Наблюдается сложное взаимоотношение составов пумпеллиита и хлорита, в частности наличие как прямого, так и обратного соотношения их железистости: $f_{\text{хл}} \leq f_{\text{пу}}$.

Наиболее магнезиальные составы этих минералов развиты в подрудной толще и в околорудных парагенезисах, наиболее железистые — в ассоциациях надрудной толщи. При менее железистых составах железистость хлорита выше, чем у ассоциирующего с ним пумпеллиита, а в наиболее железистых составах железистость пумпеллиита превышает железистость хлорита.

Развитие как прямого, так и обратного соотношения составов хлорита и пумпеллиита свидетельствует о наличии инверсионной точки, соответствующей экстремумам (максимумам или минимумам) факторов минеральных равновесий (Маракушев, 1965).

Рассмотрим четырехминеральное равновесие с участием хлорита и пумпеллиита и установим для него условие экстремального состояния методом определителей (Коржинский, 1958, 1960, 1963).

Парагенезис пумпеллиит (Пу) + хлорит (Хл) + пренит (Пр) + кальцит (Ка) образуется в условиях инертного поведения Al_2O_3 , CaO , MgO ,

Таблица 1

Химический состав пумпеллиита

Компоненты	104			104 ¹			437		437 ¹		
	вес. %	вес. %* (14,2%**)	число катионов	вес. %	вес. %* 15,6	число катионов	вес. %	число катионов	вес. %	вес. %* (5,3%**)	число катионов
SiO ₂	51,63	37,38	6,018	56,00	35,47	6,0	39,12	6,26	42,24	36,90	6,03
TiO ₂	0,50	0,66	0,082	0,05	0,06	0,008	0,11	0,013	0,12	0,12	0,01
Al ₂ O ₃	15,58	20,03	3,96	13,40	19,80	3,84	24,22	4,56	20,93	22,91	4,091
Fe ₂ O ₃	6,00	7,81	0,976	7,80	11,47	1,398	0,79	0,096	2,51	2,84	0,337
FeO	2,41	3,16	0,438	1,08	1,59	0,216	2,16	0,288	3,66	4,11	0,546
MgO	1,84	2,42	0,60	2,04	3,01	0,722	3,39	0,805	2,70	2,96	0,717
MnO	0,08	0,11	0,016	0,08	0,11	0,016	0,19	0,025	0,14	0,15	0,017
CaO	16,30	21,42	3,798	14,80	21,80	3,774	22,88	3,932	20,58	22,52	3,938
Na ₂ O	0,18	0,23	0,016	0,04	0,05	0,016	0,05	0,01	0,05	0,05	0,02
K ₂ O	0,1	0,13	0,028	0,03	0,04	0,008	0,06	0,011	0,06	0,06	0,01
H ₂ O ⁺	4,62	6,06		3,80	5,59		6,28		5,84	6,50	
H ₂ O ⁻	0,41	0,54		1,08	1,59		—		0,72	0,79	
Сумма	99,80	99,95		100,26	100,58		99,66		99,95	99,92	
<i>N_g</i>	1,716			1,714			1,704		1,710		
<i>N_m</i>	—			—			1,699		—		
<i>N_p</i>	1,702			1,702			1,692		1,699		

Таблица 1 (окончание)

Компо- ненты	441			441 ¹			445			1844	
	вес. %	вес. %* (13%**)	число катионов	вес. %	вес. %* (7,8%**)	число катионов	вес. %	вес. %* (14,5%**)	число катионов	вес. %	число катионов
SiO ₂	49,88	36,81	6,103	44,16	36,40	6,0	50,70	36,21	6,04	35,97	5,93
TiO ₂	0,51	0,64	0,081	0,44	0,51	0,06	0,30	0,39	0,05	0,35	0,04
Al ₂ O ₃	16,46	20,82	4,105	16,33	18,91	3,678	16,33	21,20	4,22	18,58	4,22
Fe ₂ O ₃	4,26	5,39	0,681	7,30	8,55	1,05	5,93	7,71	0,972	8,12	1,01
FeO	3,52	4,45	0,623	7,18	8,29	1,15	3,10	4,03	0,565	4,16	0,57
MgO	1,83	2,32	0,577	1,79	2,06	0,512	1,77	2,30	0,576	3,70	0,91
MnO	0,16	0,20	0,025	0,19	0,22	0,031	0,17	0,22	0,031	0,13	0,02
CaO	16,26	20,58	3,304	16,99	19,65	3,484	15,58	20,22	3,64	20,95	3,70
Na ₂ O	0,15	0,19	0,03	0,10	0,11	0,003	0,12	0,16	0,052	0,64	0,19
K ₂ O	0,04	0,05	-	0,02	0,02	-	0,01	0,01	-	0,15	0,02
H ₂ O ⁺	6,49	8,31	-	-	-	-	4,75	6,18	-	7,51	-
H ₂ O ⁻	0,47	0,55	-	-	-	-	1,09	1,41	-	-	-
Сумма	100,03	100,01				99,23	99,93	100,03		100,26	
<i>Ng</i>	1,715			1,721			1,716			1,707	
<i>Nm</i>	1,709			-			-			-	
<i>Np</i>	1,702			1,710			1,704			1,689	

Примечание. Анализы проб 437, 437¹ взяты по данным В.М. Нечехина (1963), анализы проб 441, 441¹, 445 выполнены в хим. лаборатории ИГиГ УФ АН СССР, г. Свердловск, аналитик В.Г. Рудницкая; анализы проб 104 и 104¹ выполнены в ЦХЛ ИМГРЭ, Москва, аналитик П.И. Ферштатер.

*Анализы проб, пересчитанные на примесь свободного кварца.

**Примесь кварца в вес. %.

Таблица 2

Химический состав хлорита

Компо- ненты	С-3		81		100		104		520		1844	
	вес. %	число катионов	вес. %	число катионов	вес. %	число катионов	вес. %	число катионов	вес. %	число катионов	вес. %	число катионов
SiO ₂	24,30	2,69	31,1	3,11	30,80	3,27	26,46	2,86	30,26	3,20	29,32	2,90
TiO ₂	1,00	0,08	0,15	0,01	0,85	0,07	0,15	0,01	0,69	0,04	1,21	0,99
Al ₂ O ₃	19,79	2,59	16,56	1,95	16,40	2,04	18,33	2,34	18,30	2,28	17,15	2,00
Fe ₂ O ₃	1,61	0,13	1,32	0,11	5,63	0,45	1,78	0,14	3,06	0,24	6,27	0,47
FeO	35,36	3,28	13,40	1,12	17,98	1,60	20,98	1,81	20,42	1,81	14,15	1,17
MnO	0,06	—	0,35	0,03	0,24	0,02	0,32	0,03	0,12	0,01	0,30	0,02
MgO	7,28	1,21	24,40	3,64	14,68	2,32	16,61	2,69	15,13	2,39	20,69	3,05
CaO	0,12	0,02	0,23	0,03	1,60	0,12	0,22	0,02	—	—	1,46	0,15
K ₂ O	0,02	—	0,02	—	0,3	0,08	0,01	—	—	—	0,17	0,02
Na ₂ O	0,08	0,01	0,08	0,01	0,4	0,11	0,02	—	—	—	0,65	0,12
H ₂ O ⁺	11,04		12,13		11,04		13,07		10,66		9,27	
H ₂ O ⁻	—		0,35		0,06		1,99		0,32			
Сумма	100,64		100,09		99,98		100,35		99,04		100,26	
Ng	1,645		1,612		1,617		1,621				1,611	
Nm	1,640		1,609		1,614				1,616			

Примечание. Анализы, обр. № 3, 104, 81, 100 выполнены в ЦХЛ УрГУ, г. Свердловск, аналитик Г.П. Выенова, 1844 – в хим. лаборатории ИЭМ АН СССР, аналитик Н.С. Мишина.

FeO при избытке SiO₂ и вполне подвижном поведении летучих CO₂, H₂O, O₂. Составляем для него следующий определитель:

$$\begin{vmatrix} N^{Py}_{FeO} & N^{Py}_{Al_2O_3} & N^{Py}_{MgO} & N^{Py}_{CaO} \\ N^{Xl}_{FeO} & N^{Xl}_{Al_2O_3} & N^{Xl}_{MgO} & 0 \\ 0 & N^{Pr}_{Al_2O_3} & 0 & N^{Pr}_{CaO} \\ 0 & 0 & 0 & N^{Ka}_{CaO} \end{vmatrix} = N^{Ka}_{CaO} \begin{vmatrix} N^{Py}_{FeO} & N^{Py}_{Al_2O_3} & N^{Py}_{MgO} \\ N^{Xl}_{FeO} & N^{Xl}_{Al_2O_3} & N^{Xl}_{MgO} \\ 0 & N^{Pr}_{Al_2O_3} & 0 \end{vmatrix} =$$

$$= N^{Ka}_{CaO} \cdot (N^{Pr}_{Al_2O_3} \cdot N^{Py}_{FeO} \cdot N^{Xl}_{MgO} - N^{Pr}_{Al_2O_3} \cdot N^{Xl}_{FeO} \cdot N^{Py}_{MgO}).$$

Из него получаем экстремальности данного равновесия

$$N^{Ka}_{CaO} \cdot N^{Pr}_{Al_2O_3} \cdot N^{Py}_{FeO} \cdot N^{Xl}_{MgO} - N^{Ka}_{CaO} \cdot N^{Pr}_{Al_2O_3} \cdot N^{Xl}_{FeO} \cdot N^{Py}_{MgO} = 0;$$

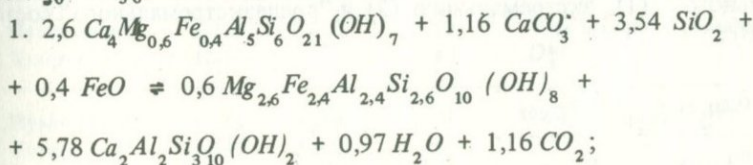
$$N^{Py}_{FeO} \cdot N^{Xl}_{MgO} - N^{Xl}_{FeO} \cdot N^{Py}_{MgO} = 0;$$

$$\frac{N^{Py}_{FeO}}{N^{Py}_{MgO}} = \frac{N^{Xl}_{FeO}}{N^{Xl}_{MgO}} \quad \text{или} \quad \frac{Fe^{Py}}{Fe + Mg} = \frac{Fe^{Xl}}{Fe + Mg}.$$

В приведенном равновесии экстремальное состояние имеет место при равновесии в хлорите и пумпеллите отношения Fe/Fe + Mg. Для экстремального состояния равновесия Py + Ka = Xl + Pr имеет следующую таблицу параметров:

	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	μ _{H₂O} , μ _{CO₂}
Py ₅₀	0,5	0,5	5	4	
Xl ₅₀	2,5	2,5	2,4	0	
Pr ₅₀	0	0	2	2	
Ka	0	0	0	1	

О характере экстремума можно судить по следующим реакциям между минералами при различной железистости минералов: 1 — при магнезиальных составах (Py₄₀, Xl₄₈), 2 — в экстремальном состоянии (Py₅₀, Xl₅₀) и 3 — при более железистых составах (Py₆₀, Xl₅₂):



$$tg \alpha = \Delta n FeO : \Delta n H_2O = 0,414.$$

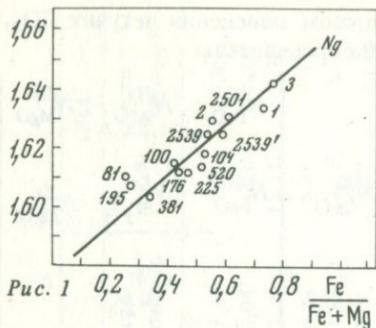


Рис. 1

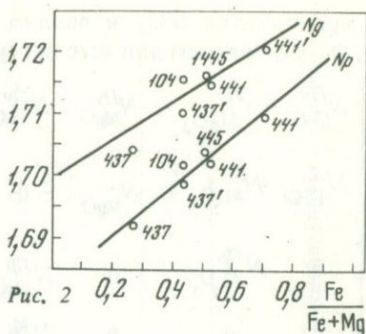


Рис. 2

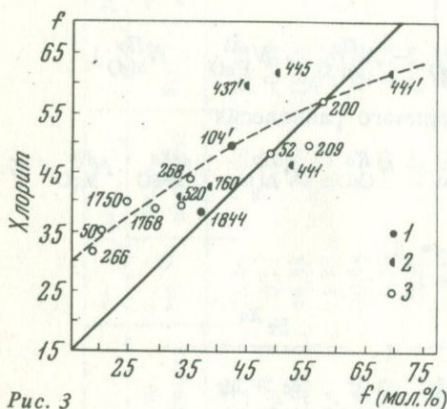


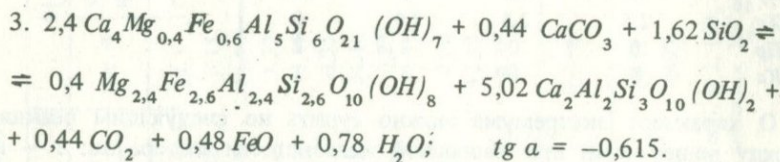
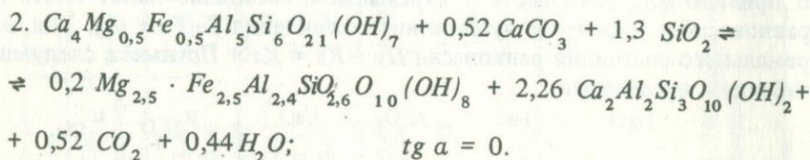
Рис. 3

Рис. 1. Зависимость светопреломления хлорита от железистости

Рис. 2. Зависимость светопреломления пумпеллита от железистости

Рис. 3. Корреляция железистости сосуществующих пумпеллитов и хлоритов

1 — по данным химического анализа пары сосуществующих минералов; 2 — по данным химического анализа одного из минералов; 3 — по данным оптического изучения (номера образцов соответствуют номерам в табл. 3)



По этим реакциям вычислены частные производные для "доэкстремального" (1), экстремального (2) и "послеэкстремального" состояния (3):

$$\frac{\partial \mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial \mu_{\text{FeO}}} = \frac{\Delta n_{\text{FeO}}}{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Таблица 3

Оптические константы хлорита и ассоциирующего с ним пумпеллиита

№ обр.	Минерал	N_g	N_p	$f \cdot 100\%$	Порода, индекс
104	Пумпеллиит	1,716	1,702	42	Туф основного состава, D_2^{cm}
	Хлорит	1,621	—	50	
50	Пумпеллиит	1,705	1,691	20	Диабаз, D_2^{cm}
	Хлорит	1,610	—	35	
52	Пумпеллиит	1,715	1,702	49	Диабазовый порфирит, D_2^{cm}
	Хлорит	1,621	1,618	48	
60	Пумпеллиит	1,712	1,699	38	Диабазовый порфирит, D_2^{cm}
	Хлорит	1,635	1,624	62	
100	Пумпеллиит	1,718	1,702	61	Туф среднего состава, D_2^{ul}
	Хлорит	1,633	—	60	
209	Пумпеллиит	1,716	1,704	55	Туф среднего состава, D_2^{ul}
	Хлорит	1,623	—	50	
266	Пумпеллиит	1,705	1,692	18	Спилит, D_2^{cm}
	Хлорит	1,607	—	32	
268	Пумпеллиит	1,702	1,687	10	Спилит, D_2^{cm}
	Хлорит	1,605	—	30	
437	Пумпеллиит	1,704	1,692	26	Туф среднего состава, D_2^{ul}
	Хлорит	1,621	1,618	48	
437 ¹	Пумпеллиит	1,716	1,705	44	То же
	Хлорит	1,632	1,617	60	
441	Пумпеллиит	1,721	1,710	69	Туф среднего состава, D_2^{ul}
	Хлорит	1,635	1,627	64	
441 ¹	Пумпеллиит	1,715	1,702	52	Туф среднего состава, D_2^{ul}
	Хлорит	1,620	—	47	
445	Пумпеллиит	1,718	1,704	50	Туфопесчаник, D_2^{ul}
	Хлорит	1,636	1,624	64	

Таблица 3 (окончание)

№ обр.	Минерал	N_g	N_p	$f \cdot 100\%$	Порода, индекс
1750	Пумпеллит	1,707	1,694	24	Андезит-диабазовый порфирит, D_2^{ul}
	Хлорит	1,615	—	41	
1767	Пумпеллит	1,710	1,697	34	Андезитовый порфирит, $S_2 - D_1^{ur}$
	Хлорит	1,614	1,611	40	

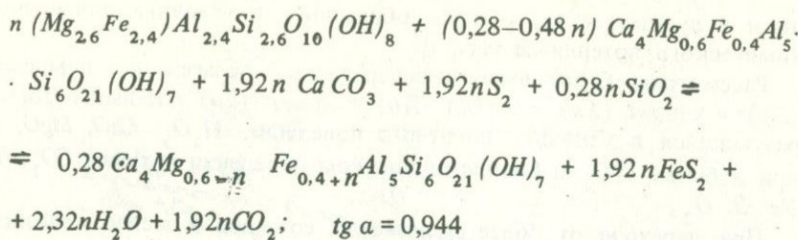
С ростом железистости и переходом через экстремальное состояние эти производные изменяют свой знак, проходя через нулевое значение, что отвечает максимуму μ_{H_2O} . Как видно из приведенной диаграммы $\mu_{H_2O} - \mu_{FeO}$ (рис. 4), одинаковая железистость хлорита и пумпеллита становится возможной лишь при максимальном значении химического потенциала воды, т.е. при минимальном значении температуры (Коржинский, 1957). Наиболее магниезиальные и наиболее железистые составы этих минералов в данном парагенезисе, судя по этой диаграмме, мало отличаются по своему положению относительно величины химического потенциала воды и образуются в условиях различного μ_{FeO} . Для выяснения условий образования магниезиальных и железистых парагенезисов хлорита и пумпеллита рассмотрим диаграмму $\mu_{H_2O} - \mu_{S_2}$, для чего включим в рассмотренную ассоциацию пирит и найдем производную

$$\frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial \mu_{S_2}} = \frac{\Delta^n S_2}{\Delta^n H_2O}$$

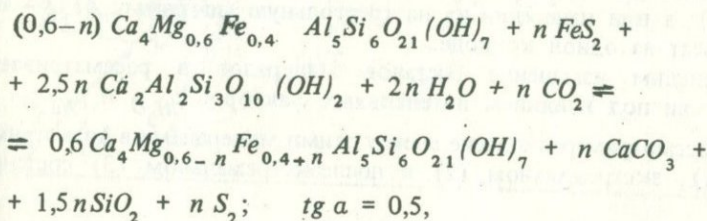
Угол наклона (α) моновариантной линии на диаграмме (рис. 5) определяется по следующим реакциям, рассчитанным при различных составах хлорита и пумпеллита:

1. $2,6 Py_{40} + 0,4 Pyp + 1,16 Ka + 3,54 SiO_2 = 0,6 Xl_{48} + 5,78 Pr + 0,4 S_2 + 0,97 H_2O + 1,16 CO_2$; $tg \alpha = -0,414$.
2. $Py_{50} + 0,52 Ka + 1,3 SiO_2 = 0,2 Xl_{50} + 2,26 Pr + 0,52 CO_2 + 0,44 H_2O$; $tg \alpha = 0$.
3. $2,4 Py_{60} + 0,44 Ka + 1,62 SiO_2 + 0,48 S_2 = 0,4 Xl_{52} + 5,02 Pr + 0,44 CO_2 + 0,48 Pyp + 0,78 H_2O$; $tg \alpha = 0,615$.

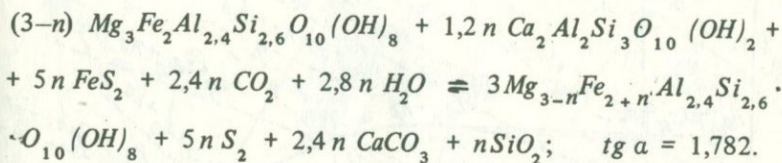
Максимум μ_{H_2O} на этой диаграмме также отвечает точке, соответствующей составам $Py_{50} - Xl_{50}$. Линии постоянного состава минералов в этом парагенезисе определяются реакциями следующего типа:



По этой реакции определяется угол наклона линий (α), отвечающих составам $Py_{4,0} - Xl_{4,8}$ в парагенезисе с кальцитом и пиритом. Аналогично рассчитывается угол наклона линий постоянного состава для пумпеллиита в ассоциации с пренитом и пиритом:



и для хлорита:



Из диаграммы $\mu_{S_2} - \mu_{H_2O}$ (рис. 5), видно, что наиболее железистые составы хлорита и пумпеллиита образуются при низких значениях μ_{S_2} , с возрастанием последнего железистость этого парагенезиса падает и при высоких значениях μ_{S_2} имеем более магниезные составы ($Py < 50, Xl < 50$), соответствующие "дозкстремальному" состоянию, в которых железистость хлорита превышает железистость пумпеллиита. Именно такие соотношения наблюдаются в хлорит-пумпеллиитовых парагенезисах в непосредственной ассоциации с сульфидными минера-

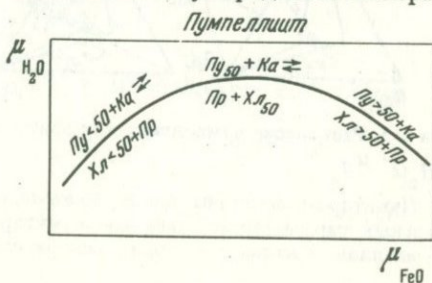


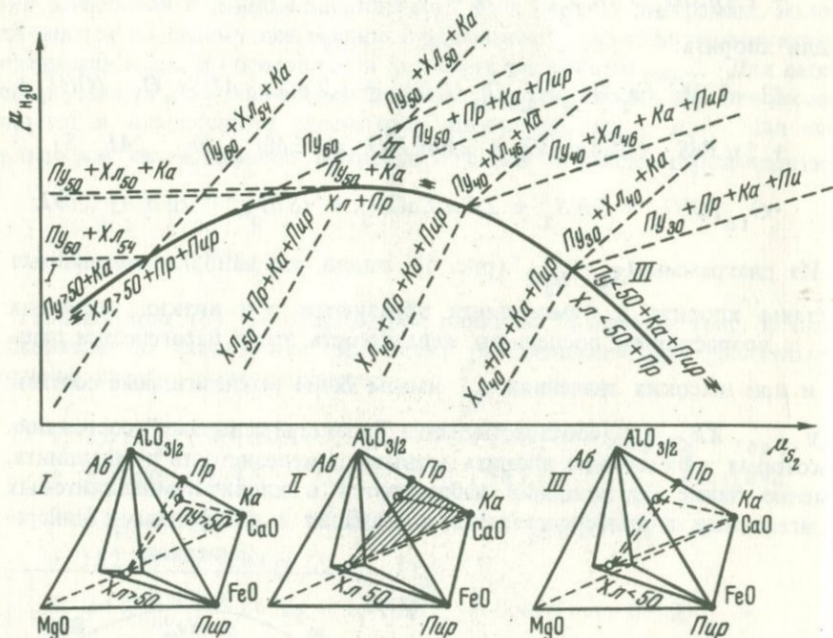
Рис. 4. Равновесие пумпеллиит + хлорит + пренит + кальцит на диаграмме $\mu_{FeO} - \mu_{H_2O}$

лами в рудных телах, которые образуются в условиях повышенного химического потенциала серы.

Рассмотрим более высокотемпературный парагенезис: пумпеллит (Пу) + хлорит (Хл) + альбит (Аб) + эпидот (Эн) + кальцит (Ка), образующийся в условиях инертного поведения Al_2O_3 , CaO , MgO , FeO при избытке SiO_2 и вполне подвижном поведении летучих CO_2 , H_2O , Na_2O , O_2 .

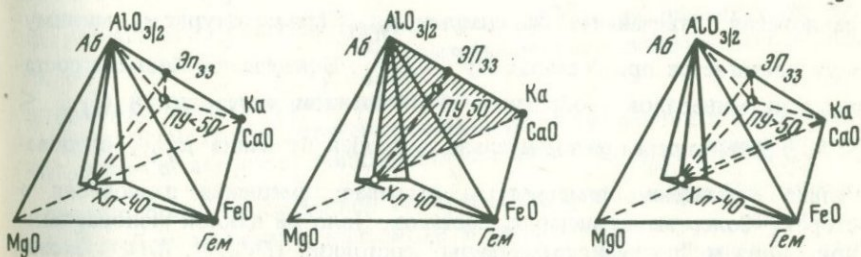
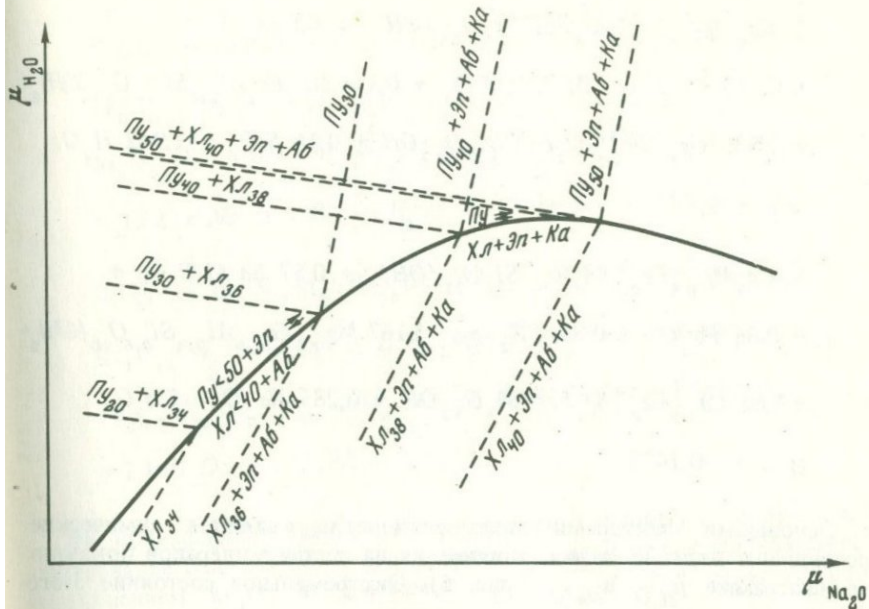
При переходе от более железистых составов к менее железистым в этом парагенезисе частная производная $\partial \mu_{H_2O} / \partial \mu_{Na_2O}$ меняет свой знак. Экстремальные составы, при которых эта производная обращается в нуль, отвечают $Пу_{50}-Хл_{40}$. Составы минералов в данном экстремальном состоянии при изображении их на тетраэдрической диаграмме $MgO-Al_2O_3-CaO-FeO$ располагаются в одной плоскости (рис. 6), а при нанесении их на треугольную диаграмму $Al_2O_3-MgO-FeO$ лежат на одной конноде.

Проследим изменение составов минералов в рассматриваемом равновесии под влиянием интенсивных факторов μ_{H_2O} и μ_{Na_2O} . Для этого рассмотрим равновесие между этими минералами в доэкстремальном (1), экстремальном (2) и послеекстремальном (3) состоянии.



Р и с. 5. Равновесие пумпеллит + хлорит + пренит + кальцит + пирит на диаграмме $\mu_{H_2O} - \mu_{S_2}$.

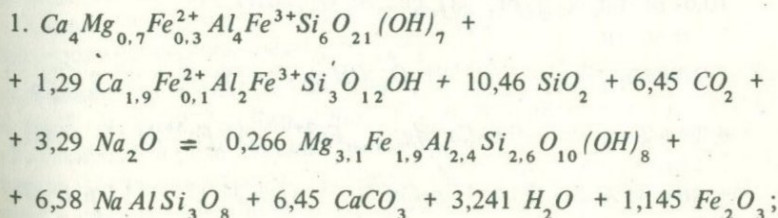
Пунктиром показаны линии постоянного состава минералов в четырехминеральных парагенезисах, двойным пунктиром — линия экстремумов равновесия пумпеллит + кальцит + хлорит, заштрихована плоскость экстремальных составов



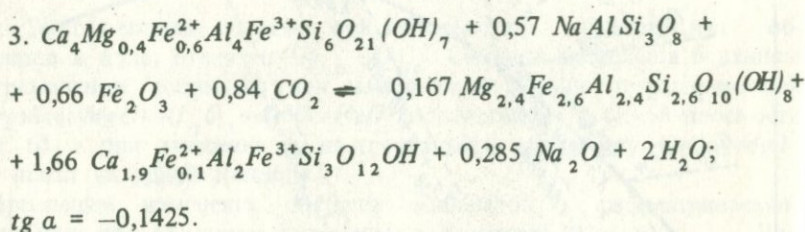
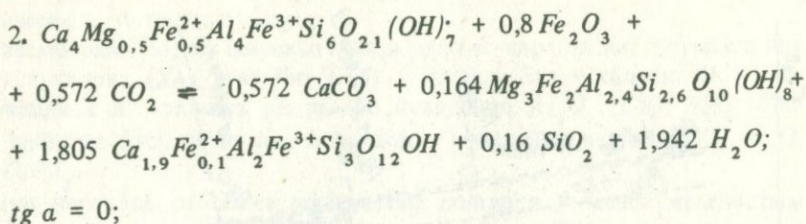
Р и с. 6. Равновесие пумпеллит + хлорит + альбит + эпидот + кальцит на диаграмме $\mu_{H_2O} - \mu_{Na_2O}$

Пунктиром показаны линии постоянного состава, двойным пунктиром – линии экстремумов, заштрихована плоскость экстремальных составов

Угол наклона (α) моновариантной линии определяется по следующим реакциям:

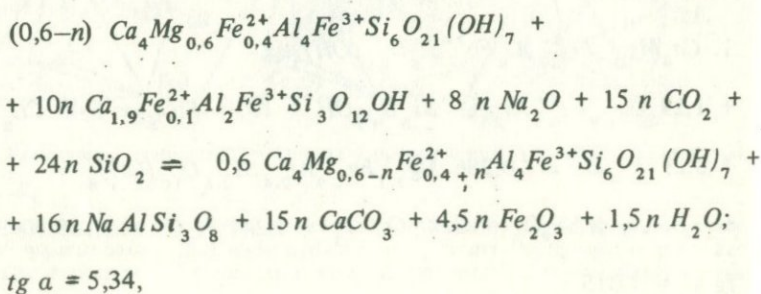


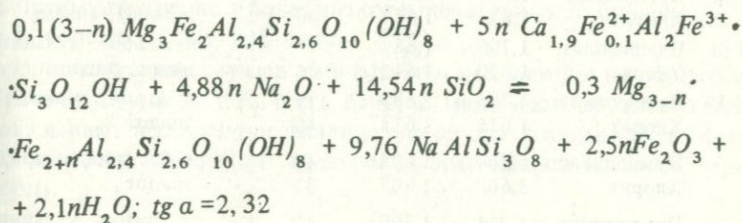
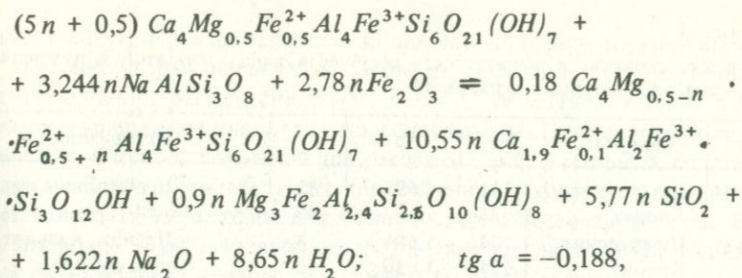
$$tg \alpha = 1,015.$$



Основными факторами этого равновесия являются химические потенциалы воды и натрия, влияние их на состав минералов показано на диаграмме $\mu_{H_2O} - \mu_{Na_2O}$ (рис. 6). Экстремальное состояние этого равновесия, отвечающее максимуму μ_{H_2O} (температурному минимуму) достигается при составах $Py_{50} - Xl_{40}$. Более магниезиальные составы этих минералов с обратным соотношением железистости ($f_{Py} < f_{Xl}$) развиваются при значительно меньшей величине μ_{H_2O} , следовательно увеличение температуры вызывает смещение равновесия в сторону более магниезиальных составов. Пологий наклон моновариантной линии в "послезэкстремальном" состоянии ($Py > 50, Xl > 40$) свидетельствует о развитии железистых парагенезисов в условиях высокого μ_{H_2O} , приближающихся к экстремальному состоянию, т.е. в условиях температурного минимума по сравнению с магниезиальными составами.

Линии постоянного состава минералов в этом парагенезисе определяются реакциями следующего типа:





Из приведенных уравнений смещенного равновесия следует, что образование более железистого хлорита и пумпеллиита сопровождается поглощением Na_2O ; на диаграмме $\mu_{Na_2O} - \mu_{H_2O}$ (рис. 6) ассоциация магнезиальных хлорита и пумпеллиита устойчива при низких значениях μ_{Na_2O} , с возрастанием μ_{Na_2O} соответственно увеличивается железистость хлорит-пумпеллиитового парагенезиса.

При рассмотрении парагенезиса хлорита и пумпеллиита с эпидотом, кальцитом и альбитом зависимость составов от μ_{H_2O} (температуры) является более определенной по сравнению с рассмотренной ранее ассоциацией с пренитом, кальцитом и пиритом благодаря различному наклону моновариантной линии: крутому для магнезиальных составов и весьма пологому для железистых составов (рис. 6). Но данных для суждения о характере температурного экстремума все-таки недостаточно. О влиянии температуры на эффект перераспределения Mg и Fe в обменной реакции $Py^{Mg} + Xl^{Fe} = Xl^{Mg} + Py^{Fe}$ можно также судить, исходя из положения, что "эффект перераспределения изоморфных элементов между сосуществующими минералами определяется тремя главными факторами: содержанием воды в минералах, сравнительной силой кислотного радикала и структурой" (Перчук, 1971).

Хлорит относится к группе слоистых диметасиликатов с кремнекислородным радикалом $Al_n Si_{2-n} O_5^{-(2+n)}$, а пумпеллиит — к группе ортосиликатов и диортосиликатов с кремнекислородными радикалами $Si_2 O_7^{-6}$ и $Si O_4^{-4}$ (Дир, 1965). По содержанию воды пумпеллиит отличается от хлорита незначительно, поэтому основным фактором, влияющим на степень перераспределения Mg и Fe , между ними будет разница в силе кремнекислородных радикалов. Согласно правилу Рамберга (Ramberg, 1952) с возрастанием температуры сильные катионы стре-

Таблица 4

Оптические свойства и железистость сосуществующих хлоритов и пумпеллиитов из ореолов околорудных изменений

№ обр.	Минералы	N_g	N_p	f	Ассоциация
1/200 М	Пумпеллиит	1,711	1,693	37	+ Пренит, кальцит, кварц
	Хлорит	1,621	—	48	
2/300 М	Пумпеллиит	1,704	1,686	18	+ Пренит, кальцит, кварц, альбит
	Хлорит	1,614	1,610	40	
3/330 М	Пумпеллиит	1,708	1,687	28	+ Актинолит, пренит, кальцит, альбит
	Хлорит	1,620	1,614	46	
4/343 М	Пумпеллиит	1,706	1,687	21	+ Альбит, кальцит, кварц, эпидот
	Хлорит	1,620	1,615	46	
5/430 М	Пумпеллиит	1,705	1,685	19	+ Альбит, кварц, сфен, эпидот
	Хлорит	1,615	1,613	40	
15	Пумпеллиит	1,704	1,692	18	+ Кальцит, кварц, эпидот
	Хлорит	1,609	1,605	32	
22	Пумпеллиит	1,714	1,700	47	+ Пренит, кальцит, эпидот
	Хлорит	1,619	1,614	45	
23	Пумпеллиит	1,713	1,698	46	+ Серицит, гематит, кальцит, кварц
	Хлорит	1,619	1,614	45	
24	Пумпеллиит	1,706	1,692	22	+ Серицит, гематит, кварц
	Хлорит	1,618	1,613	44	
41	Пумпеллиит	1,704	1,689	18	+ Кварц, альбит, эпидот, кальцит
	Хлорит	1,614	1,610	40	
42	Пумпеллиит	1,704	1,689	18	+ Эпидот, гематит, кварц
	Хлорит	1,615	1,610	40	
43	Пумпеллиит	1,708	1,691	26	+ Кварц, кальцит
	Хлорит	1,615	1,611	40	
45	Пумпеллиит	1,707	—	25	+ Пренит, эпидот, кварц
	Хлорит	1,618	1,613	43	
48	Пумпеллиит	1,706	1,692	22	+ Пренит, сфен, кальцит, кварц
	Хлорит	1,611	1,607	35	

Примечание. Обр. 1/200М, 2/300М, 3/330М, 4/343 М и 5/430 М отобраны из скв. 1856 (Камаган), остальные — из карьера (Сибай).

мятся связаться со слабыми радикалами; поскольку Mg^{2+} более электроположительный ион, чем Fe^{2+} , то прочность связи Mg^{2+} с гипотетическими кремнекислотами возрастает в последовательности: каркасный силикат — слоистый диметасиликат — ленточный метасиликат — цепочечный метасиликат — диортосиликат — ортосиликат (Перчук, 1971). Следовательно, с увеличением температуры Mg должен перераспределяться из хлорита в пумпеллиит, и парагенезис более магнезиального пумпеллиита с железистым хлоритом ($f_{Py} < f_{Хл}$) является более высокотемпературным по сравнению с парагенезисом железистого пумпеллиита с хлоритом превышающей магнезиальности ($f_{Py} > f_{Хл}$).

К сожалению, термодинамических данных для расчета зависимости этого обменного равновесия от температуры недостаточно, однако, вывод о смещении равновесия $PyMg + XlFe \rightleftharpoons PyFe + XlMg$ с возрастанием температуры влево можно сопоставить с геологическими наблюдениями и приведенными выше расчетами экстремальных составов. Парагенезис более магнезиального пумпеллиита с хлоритом превышающей железистости характерен для более высокотемпературных ассоциаций с эпидотом и обычно наблюдается в породах подрудной толщи, а также в околорудных ассоциациях (табл. 4). Парагенезис с $f_{Py} > f_{Xl}$ развит преимущественно в более низкотемпературных ассоциациях с пренитом в породах надрудной толщи (D_2^d).

Безусловно в ряде случаев наблюдаются исключения из общего правила, поскольку на железистость данных минералов помимо температуры оказывают несомненное влияние ряд других геохимических факторов, в частности, изменение химических потенциалов щелочей, серы и кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 1, "Мир", 1965.
- Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д.С. Экстремальные состояния в системах с вполне подвижными компонентами. — Ж. физ. химии, 1958, 32, вып. 7.
- Коржинский Д.С. Дополнительные замечания об экстремальных состояниях. — Ж. физ. химии, 1960, 34, вып. 7.
- Коржинский Д.С. Теория экстремальных состояний и их значения для минеральных систем. — В сб. "Химия земной коры", т. 1, Изд-во АН СССР, 1963.
- Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. "Наука", 1965.
- Нечеухин В.М. Пумпеллиитовые и пумпеллиитизированные породы из района Сибайского месторождения (Южный Урал). — Записки ВМО, 1963, вып. 1, ч. 92.
- Перчук Л.Л. Кристаллохимические проблемы в теории фазового соответствия. — Геохимия, 1971, № 1.
- Ramberg H. Chemical bonds and distribution of cations in silicates. — J. Geology, 1952, 60, № 4.

МИНЕРАЛОГИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД СУТАМСКОГО КОМПЛЕКСА АРХЕЯ АЛДАНСКОГО ЩИТА

В. М. КАСТРЫКИНА

В данной работе дается минералогический анализ архейских метаморфических пород гранулитового комплекса, развитого в бассейне р. Сутам и ее правого притока р. Нижней Джелинды. Территория расположена в пределах южной окраины Алданского щита, в непосредственной близости от его протерозойского обрамления.

Для стратифицируемых архейских образований Сутамского района была принята схема Ю.К. Дзевановского (1956), предложенная для стратиграфии архея Алданского щита. Эта схема получила дальнейшую детализацию и в последующих работах Ю.К. Дзевановского, М.З. Глуховского, Г.Б. Гиммельфарба, В.И. Казмина, Н.С. Щпак, И.М. Фрумкина и др.

Большое значение для понимания строения и дальнейшего изучения архея Алданского щита и его южной окраины имеют работы А.А. Маракушева (1965), указавшего на различие гранулитовых комплексов южной окраины щита и его центральных частей. Эти комплексы рассматривались в работах А.А. Каденского (1960), Г.М. Друговой и А.Н. Неелова (1960) и др.

А.А. Каденский, описывая толщу основных чарнокитов и эндербитов, развитую в Сутамском районе, а также связанные с нею магнетитовые породы и руды, указывает на существенное их отличие от подобных образований центральной части Алданского щита. Он сравнивает их с древнейшими чарнокитовыми комплексами Индии, Уганды, северо-запада Кольского полуострова и других регионов. А.А. Каденский также отмечает наличие в Сутамском районе (петрологически интересных) кордиеритовых, сапфириновых пород, силлиманит-гиперстеновых гнейсов.

В работах Г.М. Друговой, А.Н. Неелова (1960), Е.А. Кулиша (1965) и других исследователей, изучавших южную окраину щита, указывается, что иенгрский кварцитовый комплекс составляет верхние части стратиграфического разреза и подстилается чарнокитовым комплексом основных кристаллических сланцев и плагиогнейсов. А.А. Маракушев (1965) предлагает основные породы, подстилающие иенгрские кварциты, выделить в Сутамский метаморфический комплекс (соответственно сутамскую серию), как наиболее древний и глубинный, в отличие от тимптонского и джелтулинского комплексов.

Из других особенностей строения южной окраины щита следует отметить наличие метаморфизованных ультраосновных пород чарнокитовой

серии (Каденский, 1960), венцовых структур обрастания в породах (Другова, Неелов и др., 1960), эклогитовых кристаллических сланцев (Маракушев, Полин, 1962) и другие. Попытка увязать метаморфические образования южной окраины щита с его центральными частями не имеет однозначного решения и в последующих работах.

Архейские образования Сутамского района (развитые на сопредельной с запада территории) изучались В.А. Кудрявцевым (1966), который относит их к джелтулинской серии. Вместе с тем, он указывает на то, что метаморфизм сутамского архея проходил в более высокотемпературных и более глубинных условиях, чем метаморфизм северных районов Алданского щита.

Метаморфические образования южной окраины Алданского щита, выделенные в курультинскую серию, И.М. Фрумкин и С.В. Нужнов (1968) определяют как толщу неясного стратиграфического положения, которая может располагаться либо в интервале между тимптоно-джелтулинском комплексом и олёмминской серией, либо соответствовать одному из стратиграфических уровней тимптоно-джелтулинского или иенгского комплексов.

С 1967 по 1969 г. в Сутамском районе проводились поисково-съёмочные работы масштаба 1 : 50 000 Аэрогеологической партией № 15 под руководством М.З. Глуховского. Несмотря на то что стратифицируемые древние образования, согласно существующей легенде, были отнесены к тимптонской серии алданского комплекса архея, полученные новые геологические и петрологические данные по рассматриваемой и смежным территориям приводят к выводу о более глубинных и высокотемпературных условиях метаморфизма пород сутамского архея, чем тимптонской серии центральной части щита. Таким образом, южная окраина Алданского щита, и Сутамский район в частности, требуют дальнейшего изучения и утверждения своего стратиграфического положения в едином разрезе архея Алданского щита.

В основу данной работы положён материал, собранный в результате проведения поисково-съёмочных работ в 1969 г. отрядом № 19 в составе: Абрамовича Ш.Л., Синцеровой Е.А., Смирновой М.А., Тимачева В.М., автора и других. Кроме того, использован литературный материал по Алданскому и другим щитам.

Рассматриваемый район слагают метаморфические породы гранулитового комплекса, испытавшие в разной степени архейскую гранитизацию, а также диафторез в связи со становой орогенцией. Все породы, развитые в районе, можно объединить в три основные группы:

- 1) высокоглиноземистые породы, для которых характерно преобладание глинозема над суммой щелочей и кальция;
- 2) породы среднего состава с примерно равным соотношением глинозема, суммы щелочей и кальция;
- 3) известково-силикатные породы основного и ультраосновного составов с преобладанием кальция над глиноземом.

К первой группе относятся гнейсы кордиерит-, силлиманит-, гранатсодержащие (кинцигиты), в том числе с ортопироксеном, иногда биотитом; графит-гранат-биотитовые гнейсы и кристаллические сланцы (иног-

да со шпинелью); сапфиринсодержащие породы, а также кварц-гранатовые и плагиоклаз-гранатовые гранулиты.

Ко второй группе относятся биотит-гиперстеновые, гиперстеновые и гранат-гиперстеновые плагиогнейсы (эндербиты) и чарнокитовые гнейсы.

Третья группа объединяет кристаллические сланцы двупироксеновые, амфибол-двупироксеновые, гиперстеновые, иногда гранатсодержащие (эклогитовые), а также диопсид-плагиоклазовые, скаполит-диопсид-плагиоклазовые породы.

Кроме перечисленных групп пород, в районе встречаются метасоматические образования — диопсидовые породы, а также андрадитовые скарны.

Вопросы общей геологии, тектоники и магматизма в данной работе не рассматриваются. Следует только отметить, что в малогранитизированных участках, перечисленные группы пород имеют примерно равные количественные соотношения. Породы основного и среднего состава слагают картируемые поля. Высокоглиноземистые породы тесно переслаиваются с основными и средними, реже картируются как протяженные пласты или линзы, а также отмечаются в виде разобщенных реликтовых участков среди гранитизированных пород.

Минералогический состав изучаемых пород характеризуется наличием высокоглиноземистых минералов — силлиманита, кордиерита, граната, сапфирина, шпинели; известково-силикатных — клино- и ортопироксенов, амфибола; слюд флогопит-аннитового ряда, а также плагиоклаза; калиевого полевого шпата, кварца, графита, магнетита, рутила и других аксессуарных минералов.

В данной работе рассматриваются три наиболее распространенных железомagneзиальных минерала переменного состава — гранат, гиперстен, кордиерит. Рассмотрим их в последовательности выделенных групп пород — от высокоглиноземистых до основных.

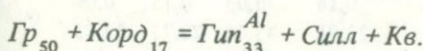
Г р а н а т

Гранат является широко распространенным минералом переменного состава, встречаясь как в метаморфических породах (высокоглиноземистых, средних, основных и ультраосновных), так и в метасоматических и интрузивных образованиях. Этот минерал сохраняет свою устойчивость в условиях метаморфизма и является наиболее чувствительным индикатором этих изменений, а также состава вмещающих пород. Так как гранаты не поддаются изучению оптическими методами из всех перечисленных групп пород, они были проанализированы химически.

Гранат из высокоглиноземистых пород. Гранат в этих породах встречается в виде мелких рассеянных зерен или крупных (до 3 см) кристаллов, часто образует линзовидные и гнездовые скопления. В кинцигитах и биотит-гранатовых гнейсах гранат нередко окружен реакционной каймой кварц-полевошпатового состава. Цвет граната бледно-розовый в гранат-биотитовых гнейсах и более интенсивный до темно-красного в кинцигитах и гиперстенсодержащих породах. По составу гранаты этой группы пород относятся к пироп-альмандиновому ряду с незначитель-

ным содержанием спессартинового, андрадитового и других компонентов. Для рассматриваемых гранатов характерна низкая железистость и высокая магнезиальность.

Наиболее магнезиальным является гранат из гиперстенсодержащих разновидностей пород (табл. 1, обр. 5235/1). В нем пироповая составляющая преобладает над альмандиновой ($F = 50,08$). Как указывает Маракушев (1965), эта железистость ($F = 50$) является предельной для гранулитовых комплексов, ниже которой гранат становится неустойчивым и разлагается на гиперстен и силлиманит по следующей схеме:



Железистость гранатов, близкая к предельной, отмечается также и в кинцигитах (обр. 5278/14, $F = 50,08$). При нанесении гранатов на сводную диаграмму Н.В. Соболева (1964) точки очень близко располагаются от кривой, отвечающей верхней границе гранулитовой фации.

Наиболее железистыми по составу из этой группы пород являются гранаты из графит-гранат-биотитовых гнейсов (обр. 5264) ($F = 59,61$ мол.%). Таким образом, рассмотренные гранаты позволяют высокоглиноземистые породы (1 группы) отнести к гранат-кордиеритовой фации сутамской субфации глубинности по схеме А.А. Маракушева (1965), для которой железистость граната (из гранат-, кордиерит-, силлиманит-кварцевых пород) определяется в пределах 50–65 мол. % (см. табл. 1).

Гранаты из средних пород. В этой группе пород изучались гранаты из эндербитов (табл. 2, обр. 5202/2) и чарнокитовых гнейсов (табл. 2, обр. 3386/2). В породе гранат, как правило, равномерно рассеян, образует мелкие до 1–1,5 мм изометричные зерна, иногда отмечаются полосы, обогащенные этим минералом. По составу гранаты также относятся к пироп-альмандиновому ряду, но с более высоким содержанием альмандина. В гранатах из эндербитов отмечается более высокое содержание гроссуляровой составляющей, а в чарнокитовых гнейсах — андрадитовой, соответственно увеличивается и удельный вес (от 4,049 в гранатах из эндербитов до 4,053 из чарнокитовых гнейсов).

Гранаты основных пород. Гранатсодержащие основные эклогитовые кристаллические сланцы (двупироксеновые и амфибол-двупироксеновые) имеют ограниченное развитие на рассматриваемой территории. Гранат в этих породах образует крупные (до 5 см) кристаллы и гнезда (часто окруженные каймой клинопироксена), реже в виде мелких зерен, рассеянных в породе. Отличается он темным красным цветом. По составу рассматриваемый гранат (табл. 2, обр. 5275/8) является гроссуляр-пироп-альмандиновым с примерно равным соотношением пиропового и гроссулярового компонентов. Высокая кальциевость и железистость рассматриваемых гранатов отличает их от гранатов типичных эклогитов.

Гранаты ультраосновных пород. Гранатсодержащие ультраосновные породы встречаются среди гранатовых чарнокитов. Породы имеют следующий состав в %: клинопироксен — 40, гранат — 35, амфибол — 14,

Таблица 1

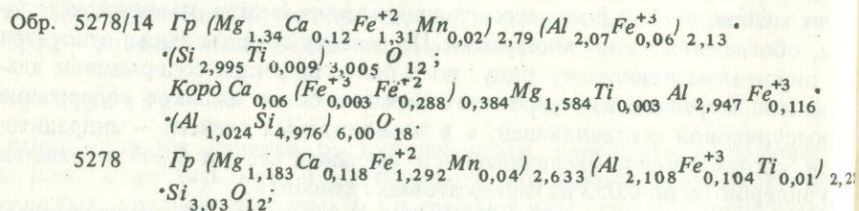
Результаты химических анализов граната, гиперстена и кордиерита из высокоглино-

Оксиды	Обр. 5278/14		Обр. 5278		Обр. 5235/1		
	Гр	Корд	Гр	Корд	Гр	Корд	Гип
SiO ₂	39,84	49,02	40,46	49,04	39,40	42,20	50,06
TiO ₂	0,15	0,04	0,16	0,03	0,15	0,04	0,42
Al ₂ O ₃	23,37	33,18	23,88	33,45	22,73	32,83	8,37
Fe ₂ O ₃	1,13	1,53	1,86	0,95	2,20	1,40	1,21
FeO	20,90	3,16	20,62	3,30	20,29	3,09	16,67
MnO	0,30	Следы	0,63	Следы	0,79	0,09	0,24
MgO	11,93	10,47	10,60	9,67	12,46	10,20	21,86
CaO	1,47	0,55	1,47	0,92	0,74	0,74	0,92
H ₂ O	—	0,50	—	0,91	—	0,36	0,20
Сумма	99,09	99,69	99,82	99,46	99,76	99,39	99,95

Примечания. Здесь и далее применены символы минералов: Гр — гранат; Корд — кордиерит; Би — биотит; Пл — плагиоклаз и его номер; Кв — кварц; Ми — калиевый полевой шпат; Грф — графит; Ди — клинопироксен; Шпн — шпинель.

Все химические анализы (за исключением обр. 5335/1) выполнены в химической лаборатории Геологического факультета МГУ. Гранаты анализировались аналитиком А.К.Арморчук, кордиериты и гиперстены — аналитиком М.П. Юкиной.

Кристаллохимические формулы:



шпинель — 5, пирит — 1 (табл. 2, обр. 5096/1). Структура породы грубозернистая, пятнистая. Гранат буровато-красный, в шлифе — бесцветный. Вместе со шпинелью и амфиболом он образует отчетливую корнарную структуру. Окаймляя шпинель, гранат обрастает четкой каймой амфибола. Для рассматриваемого граната характерен 4-компонентный состав (пироп, спессартин, гроссуляр, альмандин) при несколько повышенном содержании пиропового и спессартинового компонентов над альмандиновым и гроссуляровым. В незначительных количествах присутствует андрадит.

В глубинном архейском комплексе Алданского щита ассоциация магнезиоспессартинового граната, гематита и виридина описана в квар-

земистых пород, вес %

Обр. 2179	Обр. 5264	№ образца	Парагенетические ассоциации
49,54	48,72	39,46	5278/14 Гр + Корд + Би + Пл + Ми + Кв
0,06	0,45	0,12	5278 Гр + Корд + Силл + Пл + Ми + Кв
32,92	10,20	22,28	5235/1 Гр + Гип + Корд + Би + Ми + Кв
1,37	2,87	2,73	2179 Гип + Корд + Силл + Ми + Кв
2,37	14,08	23,24	5264 Гр + Би + Пл + Кв + (Грф)
0,06	0,28	0,58	
10,87	22,66	9,81	
0,55	0,74	1,84	
0,41	0,45	—	
99,54	100,39	100,06	

Корд Ca_{0,100}(Fe⁺³_{0,072}Fe⁺²_{0,281})_{0,353}Mg_{1,469}Ti_{0,002}Al_{3,022}
 (Al_{0,999}Si_{5,001})_{6,00}O₁₈;
 5235/1 Гр (Mg_{1,40}Ca_{0,06}Fe⁺²_{1,28}Mn_{0,05})_{2,79}(Al_{2,03}Fe⁺³_{0,12})_{2,15}
 (Si_{2,98}Ti_{0,01})_{2,99}O₁₂;
 Корд Ca_{0,088}(Mn_{0,009}Fe⁺³_{0,117}Fe⁺²_{0,286})_{0,412}Mg_{1,681}Ti_{0,03}Al_{2,936}
 (Al_{1,343}Si_{4,657})₆O₁₈;
 Гип Ca_{0,036}(Mn_{0,007}Fe⁺³_{0,033}Fe⁺²_{0,508})_{0,548}Mg_{1,187}Ti_{0,011}Al_{0,184}
 (Al_{0,176}Si_{1,884})_{2,00}O₆;
 2179 Корд Ca_{0,06}(Mn_{0,005}Fe⁺³_{0,103}Fe⁺²_{0,201})_{0,309}Mg_{1,641}Ti_{0,005}Al_{2,948}
 (Al_{0,983}Si_{5,017})_{6,00}O₁₈;
 Гип Ca_{0,029}(Mn_{0,08}Fe⁺³_{0,078}Fe⁺²_{0,426})_{0,584}Mn_{1,221}Ti_{0,012}Al_{0,195}
 (Al_{0,239}Si_{1,761})₂O₆;
 5264 Гр (Mg_{1,11}Ca_{0,15}Fe⁺²_{1,48}Mn_{0,04})_{2,78}(Al_{1,99}Fe⁺³_{0,16})_{2,15}
 (Si_{2,99}Ti_{0,01})_{3,00}O₁₂;

цитах иенгрской серии. Подобные гранаты, но с более низким содержанием гроссулярового компонента, встречаются в кварцитах южной окраины щита по р. Окурдан (Кулиш, 1965), где развиты метаморфические образования, отвечающие также сутамской субфации глубинности.

В породах ультраосновного и основного составов марганцовистый гранат в пределах Алданского щита не был известен. Породы, подобные рассматриваемым, описаны А.А. Маракушевым (1965) в составе кимчкского докембрийского комплекса Сино-корейского щита (таб. 3, обр. 1). Он отмечает, что парагенезис марганцовистого граната с клинопироксеном типичен для эвлизитов или "спессартиновых эклотитов". Это объясняется тем, что в особо глубинных условиях замеще-

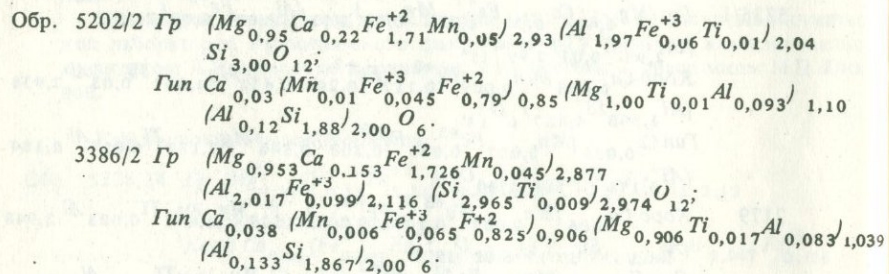
Таблица 2

Результаты химического анализа гранатов и пироксенов из средних, основных,

Оксиды	Обр. 5202/2		Обр. 3386/2		Обр. 5275/8		Обр. 5096/1
	Гр	Гун	Гр	Гун	Гр	Гун	Гр
SiO ₂	38,60	49,24	38,14	48,28	37,54	50,60	39,00
TiO ₂	0,24	0,42	0,16	0,60	0,22	0,42	0,16
Al ₂ O ₃	21,46	4,73	22,01	4,73	21,83	0,18	20,92
Fe ₂ O ₃	1,08	1,56	1,69	2,23	0,69	1,39	1,45
FeO	26,33	24,86	26,54	25,58	26,87	32,76	9,09
MnO	0,74	0,26	0,68	0,18	0,88	0,39	11,95
MgO	8,22	17,49	8,22	16,30	4,51	11,79	7,26
CaO	2,58	0,74	1,84	0,92	6,64	2,40	9,22
Сумма	99,25	99,75	99,28	99,28	99,18	99,93	99,05

Примечание: Гранат и диопсид из образца 5335/1 анализировались в химической лаборатории МГРИ.

Кристаллохимические формулы

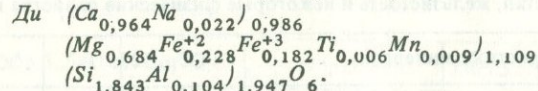
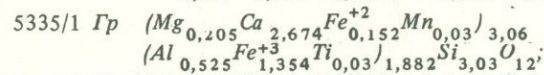
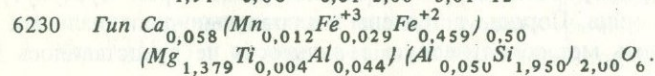
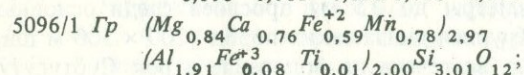
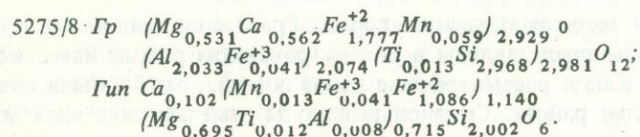


нию ионов магния (радиус 0,77 Å) более крупными ионами Mn (0,98 Å) препятствует высокое давление, в связи с чем Mn замещает в железомagneзиальных гранатах лишь железо, и таким образом, возникают магнeзиально-марганцовистые гранаты.

Марганцовистые гранаты в ультраосновных интрузиях описаны В.П. Шашкиной (1969) на Южном Сахалине (табл. 3, обр. 1001) среди палеозойских пород. Образование граната связывается с ранней стадией метаморфизма ультраосновных пород в эндоконтактной части интрузии. Для приведенного граната характерно более низкое содержание пиропового компонента (12,7 мол.%) при примерно равном — спессартинового, гроссулярового и альмандинового. Таким образом, становится очевидным, что с глубиной в марганцовистых гранатах возрастает содержание магния. Более высокое содержание пироба в гранате из обр. 5096/1, чем из обр. 1 Кимчкского массива позволяет судить о

ультраосновных и метасоматических пород

Обр. 6230	Обр. 5335/1	Обр.	№ образца	Парагенетические ассоциации
Гун	Гр	Ди		
53,60	37,42	48,14	5202/2	Гр + Гун + Пл ₃₆ + Кв + (Мт)
0,14	0,49	0,21	3386/2	Гр + Гун + Пл + Му + (Мт)
2,18	5,50	2,34	5275/8	Гр + Гун + Ди + Пл ₄₇ + (Мт)
1,08	22,22	6,33	5096/1	Гр + Ди + Рг + Шн + (Мт + Пу) + An
15,09	2,25	7,04	6230	Гун + Ди + Бу + Пл ₅₈₋₆₆
0,39	0,34	0,23	5335/1	Гр + Ди
25,44	1,70	11,90		
1,48	30,82	23,52		
99,45	100,74	100,09		



более глубинных условиях образования сутамских пород. Наличие магнeзиоспессартинового граната в глубинном сутамском комплексе является вполне закономерным. Н.В. Соболев (1964) указывает на отсутствие в природе гранатов состава пироп — спессартин (хотя не исключает возможности их нахождения). При нанесении граната из образца 5096/1 на сводную диаграмму компонентного состава в системе альмандин — спессартин — пироп, он ложится в незаполненную область. На чистое поле диаграммы ложатся также и рассмотренные спессартиновые гранаты в системе гроссуляр + андрадит — альмандин — спессартин.

Наличие весьма редкого магнeзиоспессартинового граната в глубинном сутамском комплексе позволяет еще раз подчеркнуть его особенность.

Таблица 3

Компонентный состав марганцовистых гранатов

Компоненты	5096/1	1	1001	690 в/57
	Данные автора	Сино-корейский щит (Маракушев, 1965)	Южный Сахалин (Шашкина, 1969)	река Окурдан, Алданский щит (Кулиш, 1965)
Альмандин	19,8	18,6	24,3	28,82
Пироп	28,1	15,7	12,7	28,67
Спессартин	26,3	36,2	27,3	39,22
Андрадит	4,4	12,9	8,0	2,79
Гроссулярь	21,4	15,2	27,7	—
Уваровит	—	—	—	0,50
Скиагит	—	1,4	—	—

Гранаты из метасоматических пород. Гранатосодержащие метасоматические породы представлены в рассматриваемом районе известковыми скарнами. Как и рассмотренные выше породы, они не были известны в Сутамском районе. Скарновые породы отмечаются в виде маломощных (первые сантиметры до 0,5 м) прослоев среди основных и глиноземистых пород. Крупная линза таких пород (200 × 500 м широтного направления) была встречена на водоразделе рек Субтутугур и Нижняя Джелинда. Породы встречены в элювиально-делювиальных развалах и изучить метасоматическую зональность не представилось воз-

Таблица 4

Компонентный состав, железистость и некоторые физические свойства гранатов

Характеристика минерала	Обр. 5235/1	Обр. 5278/14
Альмандин	41,0	47,4
Пироп	50,0	47,8
Спессартин	1,8	0,7
Андрадит	2,2	3,4
Гроссулярь	—	0,7
Скиагит	5,0	—
FeO/(FeO + MgO)	47,75	49,57
F = Fe/(Fe + Mg)	50,08	50,76
(FeO-2Fe ₂ O ₃)/(FeO + MgO-2Fe ₂ O ₃)	46,50	48,96
N	1,768	1,774
Параметр (в Å)	—	—
Удельный вес	—	3,978

Примечание. Рентгеноструктурный анализ выполнен в МРГИ Е.С. Ильменевым. Удельные веса определены в лаборатории физико-механических исследований ИГЕМ АН СССР Е.А. Саниной.

можным. В крупных глыбах часто отмечается смена зон полиминерального, биминерального и мономинерального составов, что указывает на их метасоматическую природу. Полиминеральные полосы сложены гранатом, клинопироксеном, карбонатом, скаполитом, плагиоклазом, зеленым амфиболом, цоизитом, эпидотом, магнетитом, находящимися в разных количественных соотношениях. Биминеральные — гранатом и клинопироксеном, мономинеральные или гранатом, или клинопироксеном. Мощности отдельных зон колеблются от первых сантиметров до 1,5–2 м. Вмещающими породами скарнов являются кинцититы и биотит-гранатовые гнейсы, с южной стороны гранитизированные гранатовыми гранитами и инъецированные кварцевыми прожилками.

Подобные скарнированные породы, но в более узких зонах (на контакте диопсид-плагиоклазовых пород с аляскитовыми гранитами) наблюдались в более восточных районах южной окраины Алданского щита — в бассейнах рек Авгенкур и Артык.

Гранат в описанных породах отличается темно-коричневым до черного цветом с сильным стекляннным блеском на гранях. В породе гранат изометрически зернистый с размером зерен 1–1,5 мм, иногда выделяются сростки относительно крупных (до 2,5 см), но плохо образованных кристаллов. В отдельных зонах цвет (и состав) часто изменчив, нередко полосы темно-бурого граната ($N=1,837$; $A=11,98$) чередуется с полосами желтовато-коричневого граната ($N=1,810$; $A=11,94$) в пределах одного образца. В шлифе гранат вместе с клинопироксеном образует структуру роговикового вида или замещает клинопироксен. Анализ темно-коричневого граната (табл. 4, обр. 5335/1) и сосуществующего с ним клинопироксена (сали-

Обр. 5278	Обр. 5264	Обр. 5202/2	Обр. 3386/2	Обр. 5275/8	Обр. 5335/1
47,5	50,1	59,0	60,0	60,5	4,9
45,0	40,1	33,0	33,0	18,3	6,7
1,5	1,4	1,7	1,6	2,0	1,0
4,6	5,4	2,6	5,2	2,1	66,40
—	—	3,7	0,2	17,1	21,00
15	3,0	—	—	—	—
52,19	57,07	64,25	64,43	76,98	42,64
54,07	59,51	65,23	65,7	77,39	88,03
51,16	55,73	63,84	63,76	76,78	—
—	1,779	—	—	1,794	1,837
—	—	—	—	11,59	11,98
3,752	3,988	4,049	4,053	4,053	—

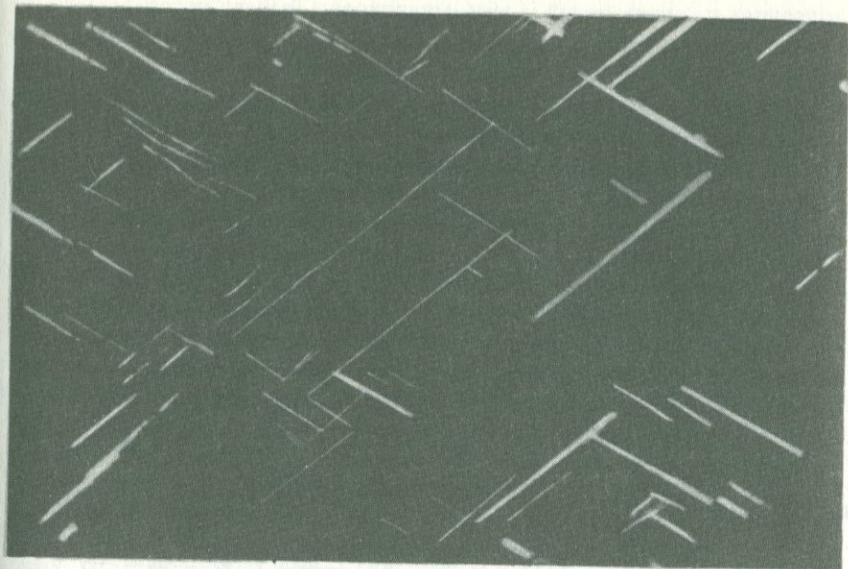
та с содержанием геденбергитовой составляющей 28 мол.%, $Ng-1,734$, $Np-1,714$, $2V = +62$, $c Ng = 40$) приведены в табл. 2.

Гранат по составу отвечает андрадиту (андрадита — 66,4 мол. %) с высоким (21 мол. %) содержанием гроссулярового компонента, с незначительным — пиропового (6,7) и примесью спессартинового. Гранаты подобных пород из центральных частей щита подробно описаны в работах Д.П. Сердюченко, Л.И. Шабынина, А.А. Маракушева. Для подобных гранатов характерно резкое преобладание в составе окисного железа над закисным, высокая железистость, а также высокое содержание кальциевого компонента. Н.В. Соболев (1964), классифицируя гранаты скарнов, выделяет среди них три основных группы по содержанию андрадита (1) 0–40%; 2) 40–70%; 3) 70–100%), указывает на связь между составом граната и характером рудоносности скарновых тел. Гранаты первой группы типичны для шеелитовых месторождений, второй и третьей групп — для магнетитовых и полиметаллических. С нашими скарнами (андрадита 66,4 мол. %) следует ожидать железорудную или полиметаллическую минерализацию. Имея в виду, что с подобными породами в центральной части щита связано магнетитовое и боратовое оруденение, они заслуживают пристального внимания. При картировании эти породы легко распознаются по темному (почти черному или коричневому) цвету граната, мелкозернистой (роговикового вида) структуры, пятнистой или пятнисто-полосчатой текстуре. Необходимо отметить, что существенным отличием рассматриваемого андрадитового граната от приведенных в литературе является повышенное содержание пиропового компонента (6,7 мол. %), что почти вдвое выше его средних значений (из 64 анализов) по Н.В. Соболеву. Это, видимо, свидетельствует о более глубоких условиях скарнообразования в рассматриваемом районе.

Гиперстены

Гиперстены в рассматриваемом районе по распространенности немногим уступают гранату. Они встречаются в глиноземистых, средних и основных породах. Физические, оптические свойства и химический состав гиперстенов находятся в тесной зависимости от состава вмещающих пород. Нами проанализированы химически (см. табл. 1, 3) гиперстены из всех основных представителей пород района, а из различных его частей изучены оптически (табл. 5). Рассмотрим состав и свойства гиперстенов в той же последовательности.

Гиперстены из высокоглиноземистых (богатых K_2O) пород. В породе гиперстен темно-бурого, почти черного цвета, под бинокулярной лупой полупрозрачный светло-коричневый. В породе образует агрегаты зерен или крупные до 1–2 см кристаллы, распределен пятнисто, реже вместе с кордиеритом и гранатом концентрируется в полосы. Химически анализировались гиперстены из двух наиболее распространенных ассоциаций: 1) $Gnp + Gr + Корд + Орт + Кв$ (табл. 5, обр. 5235/1) и 2) $Нур + Силл + Корд + Орт + Кв$ (табл. 5, обр. 2179).



Р и с. 1. Структура распада гиперстена с выпадением силлиманита. Обр. 2179, ник. +, увел. 40 (темное — гиперстен, светлое — силлиманит)

Гиперстен в ассоциации (1) отличается слабым плеохроизмом в зеленовато-розовых тонах, в ассоциации (2) плеохроизм его интенсивнее. В ассоциации (2) гиперстен находится в симплектитовых сростаниях с силлиманитом, часто окружен каймой кордиерита.

Необходимо отметить наблюдаемые в крупных зернах гиперстена строго ориентированные в двух направлениях вроски силлиманита (с направлением N_g , одно из них составляет угол 20° , другое — 70°). Здесь отмечается структура распада твердого раствора (рис. 1). Константы этого гиперстена приведены в табл. 5. По составу он близок к зулиту.

Для гиперстена ассоциации (1) характерна более высокая железистость $F = 31,31$ мол. % и соответственно показатели преломления (табл. 5). Для гиперстенов обеих ассоциаций наиболее характерным является высокое содержание глинозема (8,37 вес. % в первом случае и 10,2 вес. % — во втором). Такое высокое содержание глинозема характерно для особо глубоких гранулитовых комплексов. В литературе пока известен только один анализ гиперстена с более высоким содержанием Al_2O_3 (10,81 вес. %) из сапфириновых пород центральных частей Анабарского щита (Лутц, Копанева, 1968). Для этих гиперстенов характерна еще и высокая магнезиальность (энстатитовая составляющая — 61,2 и 60,5 мол. %).

Гиперстен из пород среднего состава. Изучался гиперстен из бедных K_2O гнейсов (эндербитов) и богатых — чарнокитовых. В породе гиперстен равномерно рассеян в виде мелких буровато-черных зерен. В пегматоидных обособлениях он укрупняется, образуя кристаллы размером до 5 см или крупные гнездовые агрегаты. У гиперстенов из эндербитов

Таблица 5

Основные константы гиперстена из различных групп пород

№ обр.	N_g	N_p	F , мол. %	$2V$	cN_g	Парагенетические ассоциации
Основные кристаллические сланцы (в том числе эцлогитовые)						
3120/3	1,700	1,688	27	-54	5	$Gun + Du + Pl_{57-86}$
5114/5	1,724	1,702	46	-50	12	$Gun + Pl_{54} + Mt$
5140/2	1,714	1,706	38	-72	7	$Gun + Bu + Pl_{55}$
3045	1,730	1,725	57	-58	4	$Gun + Du + Mt$
5319/3	1,740	1,726	58	-59	0	$Gun + Du + Pe + Pl_{52}$
3518	1,728	1,714	50	-57	18	$Gun + Du + Pe + Pl_{44}$
5259/8	1,727	1,713	48	-68	0	$Gun + Gr + Pl_{36}$
5203/3	1,729	1,719	49	-	5	$Gun + Gr_{1,796} + Bu_{26} + Pl_{37} + Mt$
5275/8*	1,718	1,703	42	-68	2	$Gun + Gr_{1,794} + Du + Pl_{47} + Mt$
3290	1,748	1,734	-	-	12	$Gun + Gr_{1,796} + Du + Pl + Mt$
Гиперстеновые плагиогнейсы (эндербиты)						
5250/2	1,724	1,710	45	-69	6	$Gun + Pl_{33} + Kв + Mt$
5259/3	1,717	1,703	42	-70	3	$Gun + Gr + Bu + Pl_{37} + Kв$
5202/2*	1,723	1,708	45	-56	7	$Gun + Gr + Pl_{36} + Kв + Mt$
5157/12	1,574	1,740	72	-	9	$Gun + Gr + Mt + Kв$
3317/2	1,751	1,736	67	-60	8	$Gun + Gr_{1,797} + Pl$
5346/4	1,719	1,711	-	-	-	$Gun + Gr_{1,796} + Pl + Kв$
Гнейсы микроклинсодержащие (чарнокитовые)						
5348/2	1,743	1,729	63	-61	0	$Gun + Bu + Pl + Mu + Mt$
5157/1	1,735	1,722	55	-59	0	$Gun + Gr_{1,810} + Bu_{26} + Pl_{28} + Mu + Kв$
5264/9	1,731	1,717	52	-	7	$Gun + Gr_{1,794} + Pl + Kв + Grф + Mu$
5157/9	1,744	1,729	63	-	10	$Gun + Gr_{1,791} + Pl + Mu + Kв$
5250/11	1,724	1,713	46	-55	5	$Gun + Gr_{1,785} + Bu_{24} + Pl_{44} + Mu + Kв$
Высокоглиноземистые гнейсы						
2179*	1,710	1,696	39	-87	0	$Gun + Корд_{28} + Силл_{1,679} + Mu + Kв$
3161/3	1,726	1,712	49	-	0	$Gun + Корд_{20} + Силл + Mu + Kв$
3161/2	1,718	1,705	41	-	0	$Gun + Gr_{1,810} + Корд + Силл + Mu + Kв$
5235/1*	1,722	1,708	46	-70	0	$Gun + Gr_{1,768} + Корд_{21} + Bu + Mu + Kв$
5259/2	1,709	1,695	34	-	5	$Gun + Gr_{1,770} + Корд + Pl + Mu + Kв$

Примечания: *Гиперстены, анализированные химически.

Показатели преломления замерены автором в Институте геологии и геохронологии докембрия при любезном содействии А.Н. Неелова, за что автор выражает ему глубокую признательность.

отмечается более слабый плеохроизм, чем у гиперстенов из чернокитовых гнейсов. Создается впечатление, что интенсивность плеохроизма находится в прямой зависимости от содержания в породе ортоклаза (или K_2O).

В отличие от гиперстенов предыдущей группы для рассматриваемых характерна более высокая железистость, а также более низкое содержание глинозема и магнезия. Причем, железистость и удельный вес гиперстенов в чарнокитах несколько выше, чем в эндербитах (см. табл. 2).

Рассматриваемые гиперстены чарнокитов и эндербитов по составу более близки к гиперстенам гранатовых эндербитов Мадраса Индии.

Гиперстен в основных породах. Группа основных пород очень обширна и разнообразна, также разнообразна по составу и свойствам в них гиперстен. По оптическим константам гиперстены из разных пород следующие: а) в двупироксеновых кристаллических сланцах с основным плагиоклазом (более 60 №), он отвечает бронзит-гиперстену ($F = 28$; $Ng-1,700$; $Np-1,688$; $2V = -54$, $c Ng=5$); б) в тех же кристаллических сланцах, но с более кислым плагиоклазом (менее 55 №) — гиперстену ($F = 34$; $Ng-1,714$; $Np = 1,700$; $2V = -72$); в) в амфибол- и биотитсодержащих разностях с антипертитовым плагиоклазом — гиперстену ($F = 46$; $Ng-1,724-1,728$; $2V = -57$); г) в магнетитсодержащих породах — феррогиперстену ($F = 60$; $Ng-1,740$; $Np-1,725$; $2V = -59$) и т.д. Приведенный ряд показывает изменение гиперстена в основном в двупироксеновых кристаллических сланцах в связи с гранитизацией, т.е. по мере увеличения степени гранитизации в гиперстенах возрастает железистость.

Химически анализировался гиперстен из диопсид-гиперстен-биотитового кристаллического сланца. Для гиперстена (так же как и для клинопироксена и слюды) характерна очень светлая окраска. В штуде гиперстен светло-коричневый, под бинокулярной лупой он почти прозрачен. С клинопироксеном находится в диабластовых сростаниях. Это наиболее магнезиальный гиперстен (70,8% энстатитовой составляющей) из всех анализированных. Состав его близок к гиперстенам из эклогитовых сланцев трубок взрыва. Для него характерен малый удельный вес (3,412) и низкое содержание TiO_2 .

Гиперстен из эклогитовых кристаллических сланцев. Минерал отличается слабым плеохроизмом в зеленовато-розовых тонах ($Ng-1,718$; $Np-1,703$; $2V = -68$; $c \parallel Ng$). Для гиперстенов из этих пород характерна структура распада твердого раствора с выпадением клинопироксена. Состав гиперстена характеризуется высокой железистостью ($F-61,86$ мол. %), для него характерен большой удельный вес (3,638) и низкая глиноземистость (0,18 вес. %). Низкое содержание глинозема в гиперстене из эклогитовых кристаллических сланцев типично для глубинных комплексов. Ванно Шаhei (1964), сравнивая ортопироксен, ассоциирующий с клинопироксеном и гранатом, из пород гранулитовой фации и из кимберлитов, установил, что содержание глинозема в таких пироксенах является функцией физических условий и отношения $Fe^{+2}/(Fe^{+2} + Mg)$ во вмещающей породе. Ортопироксены в кимберлитах имеют более низкое содержание Al_2O_3 , чем ортопироксен из пород

гранулитовой фации. Этот исследователь приходит к выводу, что с увеличением давления содержание Al_2O_3 в гиперстенах основных пород уменьшается. Видимо, в нашем случае гиперстены формировались в условиях больших глубин.

Кордиериты

Кордиерит является существенной составной частью высокоглиноземистых пород. Он имеет очень широкое развитие в районе, что, видимо, связано с двумя его генетическими типами. Кордиерит присутствует либо как парагенетический минерал в ассоциации с силлиманитом, гранатом, биотитом, гиперстеном, либо образует реакционные келифитовые оторочки вокруг граната, гиперстена, сапфирина, шпинели, силлиманита. Такие каймы наиболее часто отмечаются на границе его с калишпатом, кордиерит в них содержит симплектитовые вроски кварца или плагиоклаза. В породе он равномерно распределен, часто концентрируется в полосы или образует гнезда до 10 см и более. Цвет его в породах меняется от сиреневато-серого, фиолетового до темно-синего почти черного. В сапфириновых породах он имеет наиболее бледные оттенки. Под бинокулярной лупой отличается синеватым оттенком и прозрачностью. Характерны полисинтетические двойники и тройники прорастания, часто висячие. Для кордиерита характерны большие углы оптических осей. Оптический знак бывает положительный и отрицательный в пределах одного шлифа. Кордиерит имеет очень четкие плеохроичные дворики лимонно-желтого цвета при одном николе, фиолетово-синего — в скрещенных.

Химически анализировались кордиериты из кинцигитов и гиперстенсодержащих гнейсов (см. табл. 1). Колебания в составе кордиеритов из этих пород очень незначительные. Для всех характерна высокая магнезиальность и соответственно низкая железистость и незначительное содержание связанной воды. Наиболее магнезиальным является кордиерит из силлиманит-гиперстеновой породы, наиболее железистый — из меланкратовых обособлений (кордиерит-гранат-силлиманитового состава) в кинцигитах. В той же последовательности отмечается увеличение количества связанной воды. Кордиериты рассматриваемых районов по составу близки к кордиеритам из аналогичных ассоциаций гранулитового комплекса Канадского и Анабарского (Рыбкин, 1971) щитов. Наиболее магнезиальный кордиерит (13,35 вес. % MgO) отмечается только в силлиманит-гиперстеновых гнейсах Родезии (Reinhardt, 1968).

Равновесия минералов

Для изучения влияния внешних параметров на равновесие минералов переменного состава в глубинных комплексах весьма важным является распределение в них магния, особенно в таких парах, как гранат — кордиерит, гранат — гиперстен и кордиерит — гиперстен.

Корреляция магнезиальности пары гранат — кордиерит. Изучение магнезиальности в паре гранат — кордиерит является важным в связи с тем, что она отражает не только колебание глубинности (Маракушев,

1965), но и температуры (Перчук, 1970). Более магниальным в этой паре является кордиерит (табл. 6). По сосуществующим гранату и кордиериту из глубинных гранулитовых комплексов имеется довольно ограниченное количество анализов. На график (рис. 2) вынесены результаты анализов по южной окраине Алданского (данные автора) и другим щитам. Наиболее высокая магниальность пары гранат – кордиерит отмечается в сапфириновых породах Анабарского массива. Во всех остальных случаях магниальность этой пары (из кинцититов и гранат-кордиерит-гиперстеновых гнейсов) остается более низкой. Определение магниальности этой пары минералов дает возможность по графикам минералогической термо- и барометрии Л.Л. Перчука (1970, 1971) определить условия равновесия в высокоглиноземистых породах. В кинцититах оно устанавливается в интервале температур 750° , давления – 10,8 – 11,3 кбар; в гранат-кордиерит-гиперстеновых гнейсах – 770°C и 11,5 кбар.

Корреляция магниальности пары гранат – гиперстен. Ассоциация граната с гиперстеном является широко распространенной в глубинных кристаллических сланцах и гнейсах, а также в разнообразных по составу эклогитах. В рассматриваемом районе она встречается во всех трех группах. Этот парагенезис интересен тем, что также является критерием температуры и давления при метаморфизме (Перчук, 1970).

Таблица 6

Магниальность сосуществующих пар минералов и термодинамические условия их равновесия, определенные по диаграммам Л.Л. Перчука (1970, 1971)

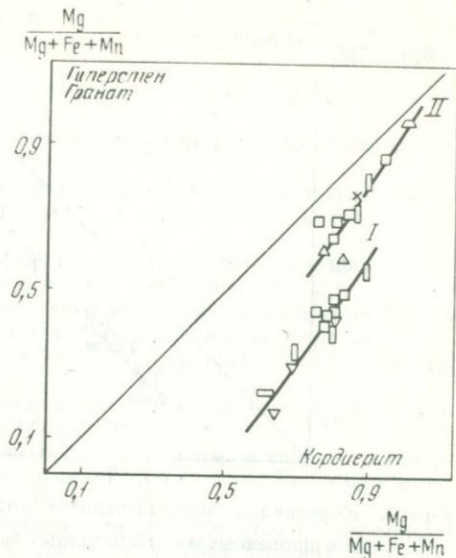
№ образца	Mg/(Mg + Fe + Mn)	K_d	$T, ^{\circ}\text{C}$	P , кбар	Порода, район	Литературный источник
1	2	3	4	5	6	7
Гранат – гиперстен						
5235/1	0,485	0,696	0,411	–	–	
5202/2	0,343	0,541	0,445	770	10,5	
3386/2	0,338	0,511	0,488	770	10,5	
5275/8	0,218	0,379	0,456	790	10,8	
Гранат – кордиерит						
5235/1	0,485	0,802	0,234	770	11,5	
5278/14	0,489	0,827	0,200	750	10,8	
5278	0,451	0,800	0,228	750	11,3	
Кордиерит – гиперстен						
2179	0,717	0,835	0,506		Силлиманит-гиперстеновый гнейс	Данные автора

Таблица 6 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
5235/1	0,696	0,802	0,607		Гранат, кордирит, биотит-гиперстеновый гнейс	Данные автора
3	0,527	0,758			Гранулит, Киуровеси (Финляндия)	Savolahti, 1966
Л-66-063	0,616	0,761			Порода, Анабарский массив, Восточная Сибирь	Лутц, 1970
630/1	0,806	0,889			Гнейс, Анабарский щит, Восточная Сибирь	То же
1150/2	0,721	0,855			Порода, Анабарский щит, Якутия, р. Ала	Лутц, Копансва, 1968
24	0,599	0,814			Пелитовый гнейс, Онтарио (Канада)	Reinhardt, 1968
136	0,624	0,804			То же	То же
53	0,612	0,800			"	"
93543	0,967	0,987			Гнейс, Бейтбридж, Южная Родезия, Африка	Chinner, Sweetman, 1968
Б/н	0,775	0,855			Сапфириновый гранулит (Италия)	Barker, 1964

Примечание. $K_d = \frac{X_{Mg}^{Гр} \cdot (1 - X_{Mg}^{Гун})}{X_{Mg}^{Гун} \cdot (1 - X_{Mg}^{Гр})}$, $X_{Mg}^{Гр} = \frac{Mg}{Mg + Fe + Mn}$

Р и с. 2. Корреляция магнезиальности сосуществующих граната-кордиерита (I), гиперстена-кордиерита (II)



Магнезиальность в гранате и сосуществующем с ним гиперстене находится в тесной зависимости от основности вмещающих пород и закономерно возрастает от более основных к высокоглиноземистым (см. табл. 6). На графике (рис. 3) вынесены результаты магнезиальности этой пары из аналогичных ассоциаций по Анабарскому, Канадскому, Алданскому и другим щитам, а также из ксенолитов трубок взрыва. Наиболее магнезиальным в этой паре является гиперстен. С глубиной, видимо, происходит перераспределение магния из гиперстена в гранат, но до определенного предела температур и давлений (возможно, это верхний предел гранулитовой фации). В эклогитах (из трубок взрыва), видимо, такого перераспределения не происходит. Коэффициент распределения магния (K_D) возрастает приближаясь к 1, но не достигая ее остается постоянным. На графике (рис. 3) точки, отвечающие таким эклогитам, ложатся на прямую линию, параллельную прямой $K_D = 1$. По магнезиальности сосуществующих граната и гиперстена условия равновесия определены в эклогитовых кристаллических сланцах — $T = 790^\circ\text{C}$, $P = 10,8$ кбар; в чарнокитовых гнейсах и эндербитах — $T = 770^\circ\text{C}$, $P = 10,5$ кбар.

Корреляция магнезиальности в паре гиперстен — кордиерит. Ассоциация гиперстена с кордиеритом и особенно с кордиеритом и sillиманитом встречается довольно редко в наиболее глубинных комплексах земной коры. Коррелятивной кривой построено не было ввиду малого количества анализов в литературе по этой паре минералов. По имеющимся в литературе данным по Канадскому, Анабарскому, Африканскому и южной окраине Алданского (данные автора) щитов построена такая кривая (см. рис. 2).

Во всех приведенных анализах кордиерит является более магнезиальным, чем сосуществующий с ним гиперстен. На это обстоятельство указывает Л.Л. Перчук (1970). Объясняется это высокой глиноземистостью гиперстена. Поскольку Al шестерной координации замещает Mg, то мы получаем заниженные значения отношения $Mg/(Mg + Fe + Mn)$ в гиперстене.

На диаграмме (см. рис. 2) видно, что наибольшее значение магнезиальности имеют гиперстен и кордиерит из гнейсов Южной Родезии и

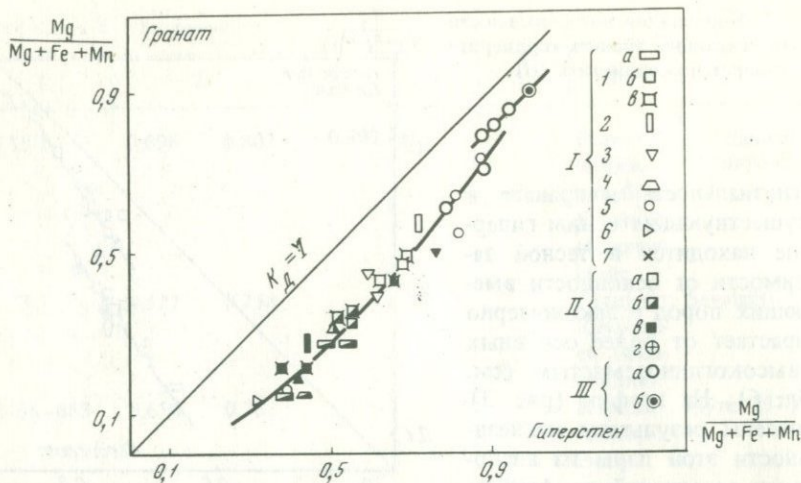


Рис. 3. Корреляция магниальности сосуществующих граната и гиперстена

I – анализированные минералы разных районов: 1 – Алданского щита: а) центральных частей, б) южной окраины, в) – по данным автора; 2 – Анабарского щита; 3 – Канадского; 4 – Африканского; 5 – Балтийского; 6 – Украинского кристаллического массива, 7 – Италии; II – анализированные минералы из разных пород: а) высокоглиноземистых пород, б) средних, в) основных, г) эколгитов; III – анализированные минералы из ксенолитов трубок взрыва: а) якутских, б) африканских

наименьшее – из гнейсов Гренландии. С возрастанием магниальности в гиперстене и кордиерите коэффициент распределения (K_D) приближается к 1, и, видимо, с глубиной соотношения магниальности в этой паре становятся обратными.

Анализируя приведенный материал по составу, свойствам минералов и условиям их равновесия, необходимо отметить следующее: метаморфические образования, содержащие рассмотренные минералы, являются наиболее глубинными в земной коре, уступая (по глубинности) лишь аналогичным породам гранулитовых комплексов Анабарского и Африканского щитов. Рассмотренные породы являются более глубинными, чем подобные образования центральных частей Алданского, а также Канадского щитов.

Участки развития таких пород в Сутамском районе должны быть отнесены к сутамскому метаморфическому комплексу, более глубинному, чем иенгский и тимптоно-желтулинский.

ЛИТЕРАТУРА

- Бобревич А.Б., Соболев В.С. Эколгитизация пироксеновых кристаллических сланцев архейского комплекса. – Записки Всес. мин. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 1.
- Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчету формул минералов. "Наука", 1964.
- Булах А.Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. "Недра", 1967.

- Дзевановский Ю.К.* Архейские образования Дальнего Востока. – Совещ. по разработке унифицир. стратигр. схем Дальнего Востока. Тезисы Хабаровск. стратиграф. совещания. Хабаровск, 1956.
- Дзевановский Ю.К.* Геология западной окраины Станового хребта. – Бюлл. ВСЕГЕИ, 1958, № 1.
- Другова Г.М.* К характеристике гранулитовой фации Алдана. – Труды Лабор. геологии докембрия АН СССР, 1960, вып. 9.
- Другова Г.М., Неелов А.Н.* Полиметаморфизм докембрийских образований южной части Алданского щита и Станового хребта. – Труды Лабор. геологии докембрия АН СССР, 1960, вып. 11.
- Другова Г.М., Бугрова В.Д.* Гранаты гранулитовой фации Алданского щита в условиях полиметаморфизма. – Записки Всес. мин. об-ва, 1964, ч. 93, № 1.
- Другова Г.М., Глебовицкий В.А.* Некоторые закономерности изменения состава граната, биотита и роговой обманки при региональном метаморфизме. – В кн. "Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР". "Наука", 1965.
- Каденский А.А.* Магнетитовое оруденение в Сутамской районе. – В сб. "Железные руды Южной Якутии". Изд-во АН СССР, 1960.
- Кицул В.И.* Оптические свойства и химический состав пироксенов из метаморфических пород иенгрской серии Алданского щита. – В сб. "Геология и петрология докембрия Алданского щита". "Наука", 1966.
- Кицул В.И.* Химический состав и физические свойства гранатов из метаморфических пород иенгрской серии и унгринского комплекса Алданского щита. "Наука", 1966.
- Коржинский Д.С.* Петрология архейского комплекса Алданской плиты. – Труды ЦНИГРИ, 1936, вып. 86.
- Коржинский Д.С.* Стратиграфия Алданской плиты хребта Станового. Стратиграфия СССР, т. 1, 1939.
- Коржинский Д.С.* Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири. – Труды ИГН АН СССР, 1945, вып. 61, петрограф. серия, 21.
- Кориковский С.П.* Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. "Наука", 1967.
- Кудрявцев В.А.* Архей бассейна р. Сутам. – В сб. "Геология и петрология докембрия Алданского щита". "Наука", 1966.
- Кулиш Е.А.* Кварциты архея южной части Алданского щита. – Труды Дальневосточного филиала СО АН СССР, 1965.
- Лавренко Е.И., Лазько Е.М.* О гранатах из архейских и протерозойских отложений Алданского щита. – Докл. АН СССР, 1954, 99, № 4.
- Лавренко Е.И.* Парагенетические соотношения в богатых глиноземом кристаллических сланцах и гнейсах Алданского комплекса. – Записки Всес. мин. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 1.
- Лутц Б.Г.* Петрология гранулитовой фации Анабарского массива. "Наука", 1964.
- Лутц Б.Г.* Парагенетический анализ гранитизированных высокоглиноземистых пород Алдана. – В сб. "Геология и петрология докембрия Алданского щита". "Наука", 1966.
- Лутц Б.Г.* Минеральные превращения в нижних частях земной коры и в верхней мантии. Проблемы строения земной коры и верхней мантии. – "Верхняя мантия", "Наука", 1970, № 7.
- Лутц Б.Г.* Петрология глубинного метаморфизма. "Недра", 1970.
- Лутц Б.Г., Копанева Л.Н.* Пироп-сапфириновая порода Анабарского массива и условия ее метаморфизма. – Докл. АН СССР, 1968, 179, № 5.
- Маракушев А.А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. "Наука", 1965.
- Маракушев А.А., Полин Ю.К.* Эклогитовые кристаллические сланцы в докембрийских метаморфических комплексах и условия их образования. – Геол. и геофиз., 1962, № 1.
- Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. "Наука", 1970.
- Перчук Л.Л.* Сосуществующие минералы. Л., "Недра", 1971.

- Рабкин М.И., Вишневецкий А.Н.* Метасоматические фации и субфации Анабарского щита. — В сб. "Метаморфические пояса СССР". Л., "Наука", 1971.
- Сердюченко Д.П., Каденский А.А.* Кордиериты из архейских пород Южной Якутии. — В сб. "Железные руды Южной Якутии". Изд-во АН СССР, 1960.
- Сердюченко Д.П., Павлов В.А.* Гранаты из рудоносного комплекса алданского архея. Изд-во АН СССР, 1960.
- Соболев Н.В.* Парагенетические типы гранатов. "Наука", 1964.
- Фрумкин И.М., Нужнов С.В.* Основные проблемы геологии архейских образований Алданского щита. — Материалы по геологии и полезным ископаемым Якутской АССР. Якутск, 1968, вып. 18.
- Шашкина В.П.* Эклотитоподобные и другие породы интрузии р. Сокол (Сусунайский хребет, Ю. Сахалин). — В сб.: "Петрология изверженных и метаморфических пород". Дальневосточный геол. ин-т, 1969.
- Banno Shohei.* Aluminium content of orthopyroxene as a geologic barometer. — Japan. J. Geol. and Geogr., 1964, N 2-4, p. 35.
- Barker F.* Sapphire-bearing rock, val Codera, Italy. Amer. miner., 49, N 1-2, p. 146.
- Reinhardt E.W.* Phase relations in cordierite-bearing gneisses from the Caranogue area, Ontario. — Canad. J. Earth sci., 1968, 5, N 3, p. 455-482.
- Savolanti A.* On rocks containing garnet, hypersthene, cordierite and gedrite in the kiu-rusevi region, Finland. Part I, Iuurikkajärvi. — Bull. Commies. geol. Finlande, 1966, N 222.

ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ КРИСТАЛЛОВ ПИРИТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

А. Д. РАКЧЕЕВ

Пирит является одним из наиболее распространенных сульфидов. Диапазон условий его образования чрезвычайно широк, что обуславливает изменение его типоморфных особенностей. Закономерности изменения состава и свойств пирита в зависимости от условий его образования давно интересовали исследователей.

Ф.Г. Смит (Smith, 1942) обратил внимание на то, что пириты из разных месторождений обладают различной электропроводностью и предложил использовать термоэлектрические свойства пиритов в качестве индикатора температур их образования. В основе его методики лежали следующие допущения: а) высокотемпературные кристаллы содержат меньше структурных дефектов в кристаллической решетке, б) с увеличением степени дефектности кристаллической решетки уменьшается электропроводность кристалла. Однако эти допущения с точки зрения современных представлений являются ошибочными, что, естественно, не могло не сказаться на результатах термометрических измерений. Методика определения температур образования пиритов по их термоэлектрическому потенциалу давала слишком противоречивые результаты и на практике себя не оправдала.

Некоторые исследователи отмечали изменение электрических свойств пирита даже в пределах одного кристалла. Так, К. Хаясе и Р. Оцука (Hayase K., Otsuka R., 1952), а также Т. Сузуки (1970) обнаружили, что в разных зонах одного и того же зерна пирита знак термоэлектрического потенциала может меняться с минуса на плюс. Установлено также, что микротвердость (Иванов, Прахова, 1965) и оптические свойства (Ракчев, 1971) отдельных зон в кристаллах пирита могут также заметно изменяться.

По мнению Г. Куллеруда и Х. Йодера (1966) пирит является строго стехиометрическим соединением со всегда постоянным отношением $Fe : S$, равным $1 : 2$. Однако анализ опубликованных данных по химизму пиритов показывает, что количества железа и серы в них в определенных пределах варьируют. Так, по данным Б.И. Вейц (1957), в пиритах Алтайских полиметаллических месторождений отношение атомных количеств железа и серы колеблется в пределах от $1 : 1,9$ до $1 : 2,11$. Примерно в этих же пределах варьирует отношение $Fe : S$ в пиритах Урала и других регионов. Г. Куллеруд и Х. Йодер (1966) указанные отклонения от стехиометрии пиритов объясняют аналитическими ошибками

или недостаточной чистотой анализируемого материала. Однако, если согласится с этим, то не ясно почему во многих случаях закономерно изменяются как состав, так и физические свойства пиритов различного генезиса, что неоднократно отмечалось в литературе.

Известно, что в начале 19 века происходил знаменитый спор между Бертоле и Пру о существовании соединений переменного состава. Как известно, спор этот закончился победой Пру, а вскоре после этого Дальтон сформулировал свой закон кратных отношений в соединениях стехиометрического состава. Справедливость мнения Пру и Дальтона доказывалась в то время результатами химических анализов простейших соединений, в том числе и пирита. Представления Пру и Дальтона долгое время господствовали в химии. Однако совершенство методики химического исследования, физико-химический анализ диаграмм плавкости и другие виды исследования твердых фаз, в конечном итоге, подтвердили правоту представлений Бертоле о существовании соединений переменного состава — бертоллидов. В настоящее время устанавливается, что и дальтонида — соединения определенного состава, могут образовывать с компонентами сравнительно протяженные области твердых растворов (Ормонт, 1969; Сирота, 1970 и др.).

Непонимание весьма ограниченной применимости законов Пру и Дальтона к твердофазовым соединениям приводило к тому, что многим соединениям, в том числе и пириту, приписывали целостный стехиометрический состав, который на самом деле им не свойствен.

Н.Н. Сирота (1970) показал, что результаты химического и рентгенографического анализов, а также анализ диаграммы состояния железо — сера свидетельствуют о том, что соединения FeS_2 строго стехиометрического состава не существует.

П. Рамдор (1962) пришел к выводу о том, что даже ничтожное отклонение отношения $Fe : S$ от стехиометрического влечет за собой весьма ощутимые изменения физических свойств пирита. Это хорошо согласуется с мнением Б.Ф. Ормонта (1969), который указывает, что "вакансия в структуре полупроводника влияет на формирование свойств сильнее, чем атом основного состава или примеси. Создается химия незанятых мест, дырок в решетке, явление неслыханное в старой классической химии".

Физические и физико-химические исследования, проведенные за последние годы, показали, что пирит относится к числу амфотерных полупроводниковых веществ, в которых наблюдается отклонение от стехиометрии в сторону дефицита аниона или его избытка. Это может обуславливать разный тип проводимости пирита (Угай, 1965) и влиять на его другие свойства.

При изучении спектров поглощения пиритов различного генезиса было замечено, что главный максимум основного поглощения смещается в коротковолновую область спектра по мере перехода к пиритам более высокотемпературных месторождений (Ракчеев, Чернышев, 1968). Такое смещение обычно связывают с изменением ширины запрещенной зоны кристаллов — ΔE_g . Учитывая, что пирит по своему электронно-энергетическому спектру является полупроводником с шириной за-

прещенной зоны, доступной для измерения ее оптическим путем в ближней инфракрасной области ($\Delta E_g = 1,2-1,25$ эв, Жузе, 1955; Угай, 1965 и др.), автором была изучена величина ΔE_g у пиритов, синтезированных Л.В. Чернышевым гидротермальным способом в системе $Fe - Zn - S - H_2O - NH_4Cl$ при разных температурах от 250 до 500°C и постоянном давлении в 1000 атм. Большинство пиритов было синтезировано при одинаковом режиме серы и только два пирита (на рис. 1 они показаны крестиками) получены при относительно повышенных содержаниях серы в системе.

Ширина запрещенной зоны кристаллов пирита определялась по длинноволновому краю основного поглощения (Мосс, 1961). Измерения производились в полированных шлифах путем анализа эллиптичности отраженного света по способу У. Вустера (1958). При измерениях в инфракрасной области использовался электронно-оптический преобразователь. Принцип метода был описан ранее (Ракчеев, Румянцев, 1967; Ракчеев, 1968).

Ширина запрещенной зоны кристалла была выбрана при измерениях потому, что она является важнейшей энергетической константой, служащей не только для расчета зонной структуры кристаллов, но и для предсказания их свойств. В опубликованной литературе имеется много данных по корреляции ΔE_q с энергией кристаллической решетки, с энергией атомизации и, наконец, с величиной изобарного термодинамического потенциала и энтальпией образования кристаллов (Ормонт, 1959; Жузе, 1955; Семенкович, 1965 и др.). Величина ΔE_q удобна еще и потому, что она мало изменяется в зависимости от наличия в кристалле элементов-примесей, если содержание их измеряется сотыми и тысячными долями процента¹, но зависит от вариаций содержания серы в пирите, что связано с условиями его образования (Ракчеев, 1973₁).

В табл. 1 показана зависимость изменения величины ΔE_q от температуры синтеза пиритов. Чем выше температура синтеза, тем больше ΔE_q и наоборот. Значения ΔE_q пиритов, синтезированных при повышенной концентрации серы в системе, несколько отклонились от общей закономерности (см. рис. 1).

Работами целого ряда исследователей (Сузуки, 1970; Прохоров, 1970_{1,2}; Ракчеев, 1973₁ и др.) установлено, что пирит из относительно высокотемпературных месторождений, как правило, обладает некоторым дефицитом серы по отношению к стехиометрическому составу. Это указывает на то, что в кристаллической решетке высокотемпературных пиритов имеются анионные вакансии. А. Уббелоде (Ubbelohde, 1952) показал, что даже в полностью отоженном равновесном состоянии во многих кристаллах при любой температуре постоянно сохраняется конечная доля дефектов. По его мнению, дефектные структуры кристаллов, содержащие вакансии, термодинамически более стабильны, чем идеальные структуры. Объяснение этому, как показал А. Уббелоде, можно получить путем сравнения свободной энергии идеального кристалла

¹ Величина ΔE_q может заметно измениться при содержании элементов-примесей в кристалле более 1%.

Таблица 1

Значения ΔE_q и состав пиритов, синтезированных при разных температурах

№ обр.	T, °C	ΔE_q			Содержание серы в вес. %	Формула	Знак термо-э.д.с.
		в нм	эВ	ккал/моль			
1	250	991	1,25	28,86	53,2	$FeS_{1,98}$	-
2		972	1,28	29,39	52,9		-
3		971	1,28	29,45	52,9	$FeS_{1,95}$	-
4	300	970	1,28	29,47	52,9		-
5		950	1,30	30,10	52,7	$FeS_{1,94}$	-
6		948	1,30	30,19	52,7		-
7	400	931	1,33	30,74	52,4	$FeS_{1,91}$	-
8		928	1,33	30,80	52,4		-
9	450	912	1,36	31,35	52,1	$FeS_{1,89}$	-
10		910	1,36	31,39	52,1		-
11	500	895	1,38	31,95	51,9	$FeS_{1,88}$	-
12		893	1,38	32,00	51,9		-
13		894	1,38	31,98	51,9		-
14	500	903	1,37	31,62	52,0		+
15		907	1,36	31,41	52,1		+

Примечание. Обр. 1–13 синтезированы в равновесии с пирротинном и сфалеритом, обр. 14 в равновесии со сфалеритом и обр. 15 в равновесии с жидкой серой и сфалеритом.

${}^0Z = {}^0H - T^0S$ со свободной энергией Z более стабильного кристалла, содержащего n вакантных мест на N нормальных мест в кристаллической решетке. Когда концентрация вакансий относительно невелика, работу создания любой вакансии $-\epsilon$ можно считать независимой от наличия по соседству других вакансий, т.е. от n/N . Теплосодержание такого дефектного кристалла будет равно $H = {}^0H + n\epsilon$, а энтропия $S = {}^0S + f(\frac{n}{N})$.

Если наличие вакансий заметно не искажает колебательной энергии твердого тела, то свободная энергия будет минимальной не в случае идеального, а в случае дефектного кристалла: $Z = {}^0H - T^0S + [n\epsilon - Tf(\frac{n}{N})] = {}^0Z + [n\epsilon - Tf(\frac{n}{N})]$.

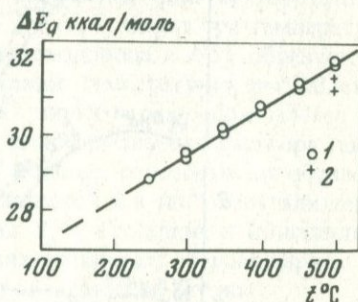
Смещение по спектру основной полосы поглощения и изменение величины ΔE_q у пиритов обусловлено наличием в их кристаллах большой концентрации свободных электронов или дырок, число которых в природных образцах обычно колеблется в пределах от $10^{18} - 20^{20} \text{ см}^{-3}$ (Maginase, 1954; Корсунский и Муратов, 1970; Ракчеев, 1973₂ и др.). Пирит относится к дисульфидам переходных металлов. Несвязывающие t_{2g} — орбитали у него заняты спаренными электронами и соответству-

ют дискретным уровням, а антисвязывающие e_g^* — состояния в условиях сильного кристаллического поля вследствие ковалентного смешения орбиталей Fe—S образуют зону, свободную от электронов и играющую роль зоны проводимости (Bither, Bouchard a.o., 1968; Wilson, Yoffe, 1969 и др.).

Эта особенность энергетического строения пирита; с первого взгляда, кажется может объяснить его высокую, почти металлическую электропроводность такими примесями, как Co, Ni, замещающими железо. При таком замещении в кристаллической решетке пирита должно увеличиться число $3d$ -электронов и в зоне e_g^* окажутся неспаренные электроны,

Рис. 1. Зависимость величины ΔE_q от температуры синтеза пиритов

1 — пириты, синтезированные в равновесии с FeS и ZnS, 2 — с жидкой серой



что в итоге должно увеличить металлические свойства FeS_2 и его электропроводность. Однако высокая электропроводность наблюдается также и у образцов пирита, лишенных примеси Co и Ni и, кроме того, эти два примесных элемента вообще не могут объяснить наличие высокой электропроводности в пиритах p -типа.

Высокая концентрация свободных носителей тока в пиритах, о которой говорилось выше, обусловлена не столько наличием в их составе тех или иных элементов-примесей, содержание которых в природных образцах в большинстве случаев не превышает сотых или тысячных долей процента¹, сколько наличием анионных (n -тип) или катионных (p -тип) вакансий. Если допустить, что все элементы-примеси ионизированы и каждый примесный атом обуславливает появление одного свободного электрона или дырки в кристалле пирита, то соответствующие расчеты показывают, что такие количества (сотые и тысячные доли процента) элементов-примесей не могут объяснить высокую, почти металлическую электропроводность пирита. При сравнительно небольшой подвижности свободных носителей тока в пирите ($U_3 = 100-200 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ и $U_D = 1-2 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$., Жузе, 1955; Угай, 1965) электропроводность его обусловлена высокой концентрацией свободных электронов (n -тип) или дырок (p -тип), которую могут обеспечить только анионные или катионные вакансии, количество которых в пирите обычно значительно больше, чем элементов-примесей. Об этом же свидетельствует и высокая электропроводность синтетических пиритов, в которых элементы-примеси отсутствуют.

¹Примеси с большими содержаниями часто обусловлены микровключениями других минеральных фаз (халькопирита, сфалерита, арсенопирита и др.), с трудом видимых даже при больших увеличениях в обычном микроскопе.

Известно, что при высокой концентрации свободных носителей одного типа электронные переходы между краями энергетических зон невозможны в связи с тем, что нижние уровни зоны проводимости кристалла заняты электронами. В этом случае длинноволновый край основного поглощения смещается в более коротковолновую область спектра, что в конечном итоге ведет к изменению величины ΔE_q . Этот

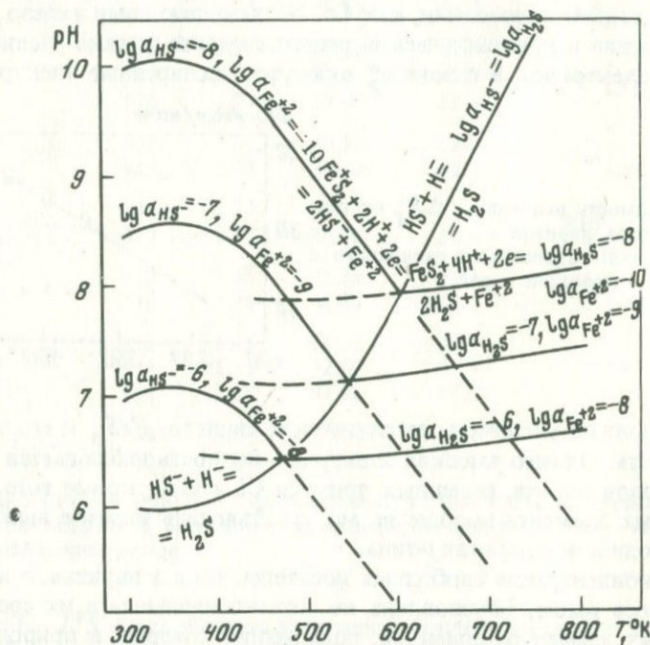


Рис. 2. Кривые равновесия реакций образования пирита с H_2S и HS^- на диаграмме $\text{pH}-T^{\circ}\text{C}$ при $E = -0,3$

сдвиг края основной полосы поглощения, связанный с заселенностью дна зоны проводимости кристалла, получил название сдвига или эффекта Бурштейна — Мосса. В этом случае энергия свободных электронов в кристалле почти не зависит от температуры. Полупроводниковые кристаллы с таким состоянием электронов принято называть вырожденными. Вырождение обычно наступает при высокой концентрации свободных носителей в кристалле ($10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$). В пиритах оно зависит главным образом от концентрации анионных или катионных вакансий, наличие которых обуславливает и появление свободных носителей тока в полупроводниковом кристалле. Количество таких вакансий в пиритах не столь велико, чтобы вызвать большие отклонения от стехиометрии и ощутимые изменения параметра кристаллической решетки как, например в пирротинах¹, однако оно достаточно, чтобы вызвать вырождение и сдвиг Бурштейна — Мосса.

¹Лепп (Lepp, 1956) установил уменьшение параметра элементарной ячейки пирита с уменьшением в нем серы.

Состав и свойства пирита, несомненно, зависят от условий их образования и, в частности, от температуры, щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных свойств среды минералообразования. Пириты, образовавшиеся при относительно высоких температурах, как уже указывалось выше, содержат обычно анионные вакансии. Повышение щелочности и восстановительных свойств среды также способствует образованию пиритов с дефицитом серы (Ракчеев, 1973). При повышении температуры гидротермальных растворов активность ионов серы, HS^- или H_2S обычно уменьшается (Бетехтин, 1953; Маракушев, Безмен, 1972 и др.). Как видно из приводимой диаграммы (рис. 2), рассчитанной автором для разной активности HS^- и H_2S , пирит при температурах выше $200^\circ C$ и низкой активности сероводорода и HS^- образуется только в щелочной среде. При понижении температуры активность H_2S будет возрастать и в этих условиях пирит может образоваться в кислой среде. Понижение температуры гидротермального раствора также, как и возрастание его кислотности вообще, способствуют образованию более окисленных форм серы в растворах и в таких случаях легче образуются комплексированные ионы S_2^{2-} , входящие в кристаллическую решетку пирита. В таких условиях возникают обычно пириты с некоторым избытком серы и дырочной проводимостью (p -тип).

На основе измерения величины ΔE_q у пиритов, синтезированных при разных температурах, был построен график, показывающий зависимость ширины запрещенной зоны пиритов от температуры их синтеза (см. рис. 1). С помощью уравнения парной регрессии S (вес. %) = $66,08 - 10,3 \Delta E_q$ (Ракчеев, 1973) определено также содержание серы в синтезированных образцах. В отличие от результатов, полученных ранее (Ракчеев, Чернышев, 1968) с помощью рентгеноспектрального микроанализатора, где ошибка может достигать иногда не менее 1% абсолютных значений, оказалось, что все синтезированные образцы пиритов с 1 по 13 обладают некоторым дефицитом серы (см. табл. 1) и относятся к n -типу.

С помощью составленного графика (см. рис. 1) сделана попытка оценить значения температур образования природных пиритов. При этом, безусловно, имелось в виду, что в природных условиях в силу влияния многих факторов, не учтенных здесь, зависимость могла оказаться значительно более сложной. Рассмотрение полученных данных (табл. 2) показывает, что они не находятся в противоречии с геологическими наблюдениями.

Наиболее высокотемпературными ($320-375^\circ$) оказались пириты скарновых месторождений и метаморфогенные разности, образовавшиеся в результате прогрессивного метаморфизма, который испытали как колчеданные руды, так и вмещающие их породы в районе Южно-Кузнечихинского и Маукского месторождений (Ракчеев, 1956, 1962; Маркс, 1969).

Руды и вмещающие породы Карабашских месторождений не были затронуты прогрессивным метаморфизмом орогенного этапа. Пириты здесь оказались более низкотемпературными ($230-260^\circ C$).

Таблица 2

Температуры образования пиритов некоторых месторождений Среднего Урала, определенные по градуировочной кривой

Месторождения, тип руд	Колич. образцов	λ , нм	ΔE_g , эв	ΔE_q , кал/моль	T°, C	Знак термо-э.д.с.
Прожилково-вкрапленные руды Сугурского скарнового месторождения	5	946-953	1,30-1,31	30,10-30,22	345-360	-
Прожилково-вкрапленные руды Гумешевского скарнового месторождения	8	939-961	1,29-1,32	30,04-30,45	320-375	-
Метаморфогенные медно-пирротиновые руды Маукского месторождения	4	939-958	1,30-1,32	30,10-30,46	345-375	-
Перекристаллизованные колчеданные руды Южно-Кузнечихинского месторождения	8	939-961	1,29-1,30	30,06-30,11	320-345	-
Массивные колчеданные руды. Рудник № 1 (Карабаш)	10	984-1000	1,24-1,26	28,60-29,06	230-260	-
Массивные колчеданные руды Южного месторождения (Карабаш)	8	992-1000	1,24-1,25	28,63-28,75	230-240	-

Измерения ΔE_q пиритов во всех случаях проводились на однородных по свойствам кристаллах или отдельных зонах их, не испытавших явлений послерудной перекристаллизации. Однородность свойств пиритов контролировалась с помощью электрохимических пленок, наносимых на полированную поверхность исследуемых образцов (Ракчеев, 1973₃).

На основании полученных зависимостей и всего изложенного выше, можно заключить, что определение величины ΔE_q может оказаться

полезным не только для предсказания целого ряда физических свойств кристаллов, но и для оценки температур образования пиритов, а также, по-видимому, и других минералов, хотя не исключено, что в отдельных случаях зависимость между шириной запрещенной зоны кристалла и температурой его образования может оказаться более сложной.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А.Г.* Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудн. месторожд. Изд-во АН СССР. М., 1953.
- Вейц Б.И.* Группа пирита. — В кн.: Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая, т. 1. Алма-Ата, 1957.
- Вустер У.* Практическое руководство по кристаллофизике. ИЛ, 1958.
- Жузе В.П.* Корреляция между теплотой образования полупроводника и подвижностью электронов. — ЖТФ, 1955, т. 25, вып. 12.
- Иванов С.Н., Прахова Е.В.* Микротвердость как возможный признак отличия метакристаллов пирита от его зерен главного этапа оруденения в колчеданных месторождениях Урала. — Симпозиум по проблемам постмагм. рудообраз. т. 2, Прага, 1965.
- Корсунский М.И., Муратов Э.М.* Спектр отражения пирита в области $2 \div 65 \mu$ — Изв. АН КазССР, серия физ.-мат., 1970, № 6.
- Куллеруд Г., Йодер Х.* Стабильные отношения пирита в системе Fe-S — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений, 1966, вып. 3.
- Маракушев А.А., Безмен Н.И.* Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. "Наука", 1972.
- Маркс В.А.* Метаморфизм альбит-эпидот-амфиболитовой фации горных пород зеленокаменной зоны в Верхне-Уфалейском районе на Среднем Урале. — В кн.: Метаморфизм горных пород главной вулканогенной зоны Урала. "Наука", 1969.
- Мосс Т.* Оптические свойства полупроводников. ИЛ., 1961.
- Прохоров В.Г.* Типоморфные особенности пирита. — Тезисы докл. к совещанию по типоморфизму минералов. М., 1970₁.
- Прохоров В.Г.* Пирит. Красноярск, 1970₂.
- Ормонт Б.Ф.* О зависимости между энергетическими, электрофизическими и механическими свойствами полупроводников. ДАН СССР, т. 124, № 1, 1959 г.
- Ормонт Б.Ф. и др.* Соединения переменного состава. Изд-во "Химия", Л., 1969.
- Ракчеев А.Д.* Метаморфизм пород зеленокаменной полосы и его отношение к колчеданному и медно-цинковому оруденению в районе Южно-Кузнецкихинского месторождения на Среднем Урале. — Сов. геол., 1956, № 51.
- Ракчеев А.Д.* Закономерности размещения колчеданных тел на Урале на примере карабашской группы месторождений. — Сов. геол., 1962, № 7.
- Ракчеев А.Д.* Опыт использования оптических свойств акцессорных магнетитов и пиритов для возрастной корреляции магматических образований. — В кн.: Акцессорные минералы в решении вопросов металлогении и происхождения магматических комплексов. М., 1968.
- Ракчеев А.Д.* Об оптической неоднородности зерен пиритов из руд колчеданных месторождений Урала. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., "Наука", 1970.
- Ракчеев А.Д.* Зависимость состава и свойств пиритов от условий их образования. — В кн.: Новые методы исследования минералов и горных пород. М., Изд-во МГУ, 1973₁.
- Ракчеев А.Д.* Критерий электронных равновесий в ассоциациях рудных минералов. — Геол. рудн. месторожд., 1973₂, № 4.
- Ракчеев А.Д.* Выявление неоднородности свойств кристаллов пирита и других полупроводниковых минералов с помощью тонких электрохимических пленок. — В кн.: Новые методы исследования минералов и горных пород. Изд-во МГУ, 1973₃.

- Ракчеев А.Д., Румянцев Г.С.* О зависимости оптических свойств минералов от их состава в изоморфном ряду магнетит – яacobсит. – Геол. рудн. месторождения, 1967, № 4.
- Ракчеев А.Д., Чернышев Л.В.* Зависимость энергии активации и химического состава пиритов от условий их синтеза. – Докл. АН СССР, 1968, 183, № 5.
- Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. ИЛ., 1962.
- Семенкович С.А.* Термодинамический потенциал и ширина запрещенной зоны. – В кн.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск, 1965, стр. 108–112.
- Сирота Н.Н.* Физико-химическая природа фаз переменного состава. Минск, изд-во "Наука и техника", 1970.
- Сузуки Т.* Связь между некоторыми свойствами пиритов и их образованием. – В кн.: Онтогенетические методы изучения минералов. М., "Наука", 1970.
- Уэй Я.* Введение в химию полупроводников. М., Изд-во "Высшая школа", 1965.
- Biher T.A., Bouchard R.I., Cloud W.H., Donchue P.C., Siemons W.I.* Transition metal pyrite dichalcogenides. – "Inorg. Chem.", 1968, 7, N 11, 2208–2220.
- Hayase K., Otsuka R.* Study on pyrite (pt. 1), On the electrical properties of pyrite. – J. Geol. Soc. Japan., 1952, 58, p. 133–143.
- Lepp H.* Precision measurements of the cell edge of synthetic pyrite. – Am. Mineral., 1956, 41, N 1.
- Marinace John C.* Some Electrical Properties of Natural Crystals of Iron Pyrite. Physical Review., 1954, 96, N 3, p. 593.
- Sigamony A.* Magnetic behaviour of iron-pyrites. Proc. Indian Acad. Sci., sect. A., 1944, 20, p. 204.
- Smith F.G.* Variation in the properties pyrite. – Am. Mineral., 1942, 27, 1.
- Stanton R.L.* Studies of polished surfaces of pyrite and some implications. Canadian Min., 1957, 6, 87.
- Ubbelohde A.R.* Introduction to Modern Thermodynamical Principles. Oxford, 1952.
- Wilson L.A., Yofje A.D.* The transition metal dichalcogenides. Discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. Adv. Phys.", 1969, 18, N 73, 193–335.

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОГО РАСТВОРА МОЛИБДОШЕЕЛИТА

Л. Я. АРАНОВИЧ, Е. Н. ГРАМЕНИЦКИЙ

Одним из ведущих рудных минералов редкометалльных скарновых, а также некоторых других типов месторождений является шеелит, содержащий молибден, изоморфно замещающий вольфрам. Мольная доля молибденового (повеллитового — CaMoO_4) минала достигает 0,20–0,25, а в зейригитах, даже 0,5 (Кононов, 1960).

Ранее было показано, что соотношение Mo/W в ассоциирующих шеелите и молибдените является геологическим термометром, а состав молибдошеелита в ассоциациях с молибденитом и различными нерудными минералами (волластонитом, пироксеном, плагиоклазом, гранатом) — в конкретной геологической обстановке показателем ряда физико-химических условий образования: температуры, фугитивности кислорода и серы. Эти положения непосредственно вытекали из геологических и минералогических соотношений и были подтверждены и объяснены термодинамическими расчетами (Граменицкий, Кононов, 1971).

Авторам настоящей работы удалось экспериментально подтвердить перераспределение молибдена и вольфрама между фазами шеелита и молибденита при повышении температуры. Исходные вещества: шеелит, не содержащий молибдена, и молибденит без вольфрама — выдерживались в гидротермальных условиях при температурах 300 и 500°C. Продолжительность опытов составляла от 25 до 160 часов. В продуктах опытов методами люминесцентной, рентгеновской дифрактометрии и химическим путем было установлено появление молибдошеелитовой фазы и входение вольфрама в структуру молибденита. Экспериментальное изучение этого обменного равновесия не закончено, но оно уже дало однозначный результат, качественное подтверждение закономерностей, полученных по геологическим данным и теоретическим путем.

Расчеты, выполненные Е.Н. Граменицким и О.В. Кононовым (1971), основывались на предположении об идеальности твердого раствора молибдошеелита. Вместе с тем О.В. Кононов (1967) показал, что изоморфизм молибдена и вольфрама в молибдошеелитах имеет более сложную природу. Им выделено три структурно-химических типа молибдошеелитов. Первый из них (до 1,6 мол% CaMoO_4) характеризуется статистическим распределением молибдена по позициям вольфрама. Второй (1,6–10 мол% CaMoO_4) — упорядоченным распределением вдоль плоских сеток (001). Для третьего структурно-химического типа характерны структуры распада с появлением тонких (0,001 мм) включений повеллита, одинаково ориентированных параллельно пинакoiду (001).

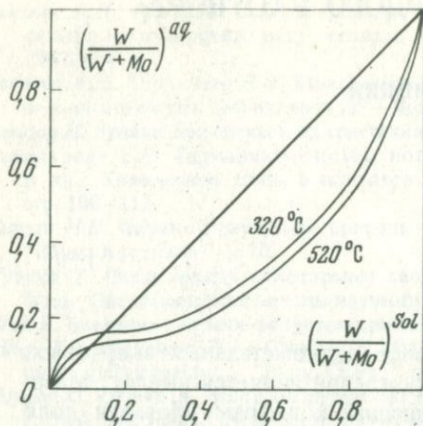


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки от состава фаз в изоморфном ряду шеелит-повеллит

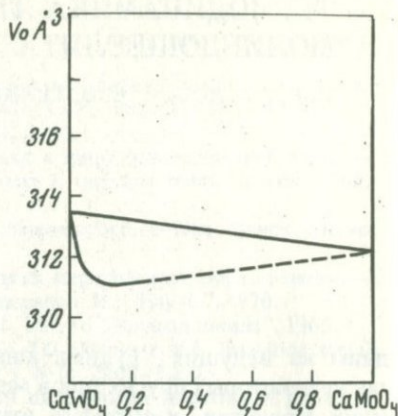
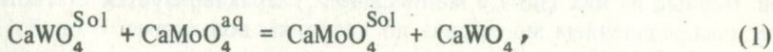


Рис. 2. Распределение *Mo* и *W* между молибдошеелитом и водным раствором *NaCl* + *KCl* (по данным Равича и Бориной, 1965)

Отклонения от идеальности твердого раствора молибдошеелита ясно видны из неаддитивного изменения объема элементарной ячейки с изменением его состава (рис. 1).

Участие в равновесиях фаз переменного состава с неидеальным распределением сказывается в выражениях энергетического баланса появлением членов G^E (избыточные молярные свободные энергии), связанных с коэффициентами активности γ компонентов в твердом растворе. Непосредственное экспериментальное определение избыточных функций сопряжено с большими трудностями, поскольку их величина составляет порядка 1% от свободной энергии твердого раствора, т.е. близка к точности современных термодимических методов. Вместе с тем эти сравнительно небольшие энергетические эффекты оказывают значительное влияние на распределение компонентов между сосуществующими фазами и могут быть вычислены из экспериментальных данных по такому распределению (Перчук, 1970). Для твердого раствора молибдошеелита опубликованы интересные работы М.Г. Равича и А.Ф. Бориной (1964, 1965), в которых изучалась его кристаллизация из концентрированных водных растворов хлоридов щелочей при температурах 320 и 520°C (рис. 2); эти данные и были нами использованы для расчетов.

Равновесие между кристаллическим молибдошеелитом и раствором может быть записано схематически следующим образом:



где *Sol*, *aq* обозначают соответственно твердую и жидкую фазы. Для каждой температуры справедливы следующие уравнения:

$$RT \ln X_{CaWO_4}^{Sol} + G_{CaWO_4}^{ESol} + G_{CaWO_4}^{O Sol} = RT \ln X_{CaWO_4}^{aq} + G_{CaWO_4}^{Eaq} + G_{CaWO_4}^{O aq}, \quad (2)$$

$$RT \ln X_{CaMoO_4}^{Sol} + G_{CaMoO_4}^{ESol} + G_{CaMoO_4}^{O Sol} = RT \ln X_{CaMoO_4}^{aq} + G_{CaMoO_4}^{Eaq} + G_{CaMoO_4}^{O aq}, \quad (3)$$

где X_i — молярные доли компонентов в соответствующих фазах; G_i^O — свободные энергии чистых компонентов (минералов); G_i^E — избыточные парциальные молярные энергии компонентов в растворах. Для вычисления зависимости G_i^E от состава фаз воспользуемся методом разложения этой функции в ряд по степеням X . Возможность такого разложения доказывается непрерывностью и монотонностью $G_i^E = G_i^E(X)$. Мы будем использовать следующие ряды (Вагнер, 1957):

$$G_{CaWO_4}^E = X_{CaMoO_4}^2 \left\{ A_0^G + \sum_1^n A_n^G [(2n+1)X_{CaWO_4} - X_{CaMoO_4}] (X_{CaWO_4} - X_{CaMoO_4})^{n-1} \right\}, \quad (4)$$

$$G_{CaMoO_4}^E = X_{CaWO_4}^2 \left\{ A_0^G + \sum_1^n A_n^G [-(2n+1)X_{CaMoO_4} + X_{CaWO_4}] (X_{CaWO_4} - X_{CaMoO_4})^{n-1} \right\}, \quad (5)$$

где A_n^G — постоянные коэффициенты, не зависящие от состава твердого раствора. Эти коэффициенты отражают энергию взаимодействия изоморфных катионов на разных уровнях (ближний и дальний порядок) (Кожеуров, 1955), причем для них справедливо уравнение Гиббса — Гельмгольца:

$$\begin{aligned} A_0^G &= A_0^H - TA_0^S \\ A_1^G &= A_1^H - TA_1^S \\ &\dots \dots \dots \\ A_n^G &= A_n^H - TA_n^S. \end{aligned} \quad (6)$$

Преобразуя уравнение (2), получим

$$G_{CaWO_4}^{ESol} - G_{CaWO_4}^{Eaq} + \Delta G_{CaWO_4}^O = -RT \ln \frac{X_{CaWO_4}^{Sol}}{X_{CaWO_4}^{aq}}. \quad (7)$$

Выразим в (7) значения $G_{CaWO_4}^E$ в твердой и жидкой фазах при помощи рядов (4). Ограничившись 4-мя членами разложения, получим урав-

Таблица 1

Значения коэффициентов A_n^G (в кал/моль) и $\Delta G_{CaWO_4}^o$ в уравнениях (4) и (7) при $n = 3$ для равновесных молибдошеелита и водного раствора при 320 и 520°C

Коэффициент	Молибдошеелит		Водный раствор	
	320°C	520°C	320°C	520°C
A_0	+3786,78	+3954,41	+3235,50	+2600,42
A_1	+10,84	-70,79	-902,68	-1495,41
A_2	+362,39	+295,43	+586,61	-177,28
A_3	-534,85	-1089,09	-338,04	+83,99
$\Delta G_{CaWO_4}^o$	-	-	-126,85	-554,44

Таблица 2

Значения A_n^H и A_n^S в уравнениях (6) и (8) для молибдошеелита

n	A_n^S	A_n^H
0	-0,838	+3289,85
1	+0,408	+252,78
2	+0,335	+561,05
3	+2,771	+1108,35

нение, содержащее 9 неизвестных: 8 констант разложения и $\Delta G_{CaWO_4}^o = G_{CaWO_4}^{o, Sol} - G_{CaWO_4}^{o, aq}$. Для нахождения этих неизвестных необходимо и достаточно иметь 9 уравнений типа (7), которые легко получить из экспериментальной кривой (см. рис. 2), снимая с изотерм соотношения вольфрама и молибдена в жидкой и твердой фазах в 9 точках (коэффициенты A_n и величина $\Delta G_{CaWO_4}^o$ не зависят от состава). Найденные значения коэффициентов A_n^G для температуры 320 и 520°C приведены в табл. 1.

Экстраполяцию значений коэффициентов A_n^G на иные температуры можно осуществить по уравнениям (6), считая в первом приближении коэффициенты A_n^H и A_n^S не зависящими от температуры и решая систему двух уравнений с двумя неизвестными

$$\begin{aligned} A_n^{G_{320}} &= A_n^H - 593A_n^S, \\ A_n^{G_{520}} &= A_n^H - 793A_n^S. \end{aligned} \quad (8)$$

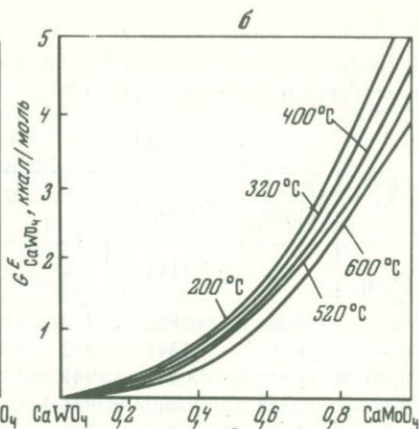
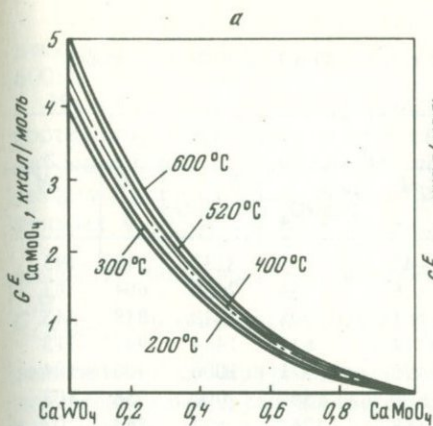


Рис. 3.

Рис. 3. Концентрационные зависимости избыточных парциальных (а, б) и интегральной (в) молярных свободных энергий Гиббса для молибдошеелита при температурах 200–600°C

Рис. 4. Концентрационные зависимости энергии смешения молибдошеелита при температурах 200–600°C (а) и диаграмма распада твердого раствора молибдошеелита (б)

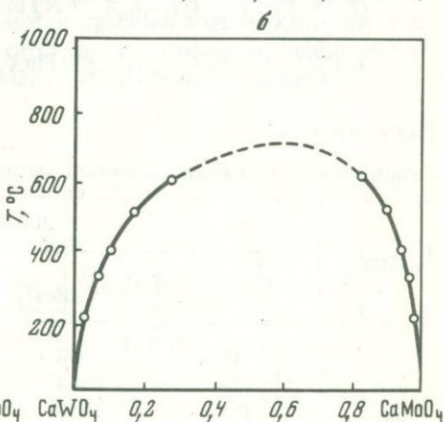
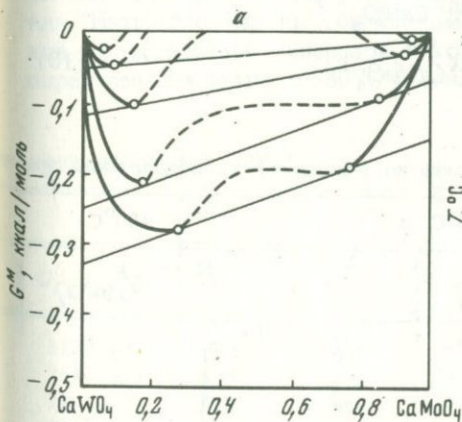
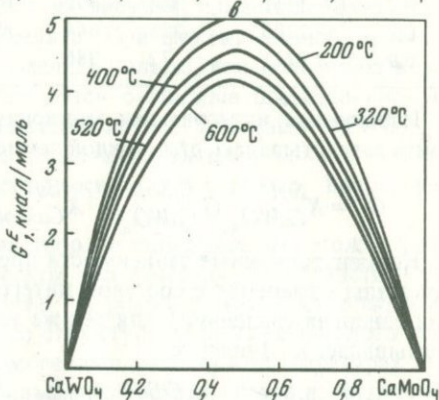


Рис. 4

Полученные значения коэффициентов A_n^H и A_n^S приведены в табл. 2. Рассчитанные с их помощью по уравнениям (4) и (5) концентрационные зависимости функции $G_{CaWO_4}^E$ и $G_{CaMoO_4}^E$ молибдошеелита для нескольких температур иллюстрируются рис. 3 (а, б).

Таблица 3

Избыточные и относительные свободные энергии Гиббса (в кал/моль) молибдошеелита при температурах 320 и 520°C

X_{CaMoO_4}	320°C				520°C			
	$G_{CaWO_4}^E$	$G_{CaMoO_4}^E$	G^E	G^M	$G_{CaWO_4}^E$	$G_{CaMoO_4}^E$	G^E	G^M
0,1	30	3111	338	-47	5	3132	318	-195
0,2	144	2471	609	-16	94	2650	604	-183
0,3	349	1856	799	+61	306	2018	819	-143
0,4	625	1341	912	+114	617	1444	947	-113
0,5	949	944	947	+126	971	1006	986	-104
0,6	1312	647	913	+116	1344	900	958	-103
0,7	1741	384	790	+68	1765	474	844	-102
0,8	2320	225	644	+51	2367	276	670	-94
0,9	3211	72	386	-10	3427	95	429	-84

Избыточная интегральная молярная свободная энергия молибдошеелита рассчитывалась для каждой температуры по формуле

$$G^E = X_{CaWO_4}^{Sol} G_{CaWO_4}^{E Sol} + X_{CaMoO_4}^{Sol} G_{CaMoO_4}^{E Sol} \quad (9)$$

Концентрационные зависимости представлены на рис. 3, в. На рис. 4, а показаны изменения с составом интегральной молярной свободной энергии (энергия смешения) для тех же температур. Энергия смешения рассчитывалась по формуле

$$G^M = X_{CaWO_4}^{Sol} (G_{CaWO_4}^{E Sol} + RT \ln X_{CaWO_4}^{Sol}) + X_{CaMoO_4}^{Sol} (G_{CaMoO_4}^{E Sol} + RT \ln X_{CaMoO_4}^{Sol}) \quad (10)$$

Таблица 4

Избыточные и относительные свободные энергии (кал/моль) молибдошеелита при

X_{CaMoO_4}	200°C				400°C
	$G_{CaWO_4}^E$	$G_{CaMoO_4}^E$	G^E	G^M	$G_{CaWO_4}^E$
0,1	45	3098	350	-41	20
0,2	174	2364	612	-4	124
0,3	374	1759	790	+73	332
0,4	630	1280	890	+119	622
0,5	937	907	923	+138	958
0,6	1293	615	886	+127	1323
0,7	1727	370	777	+84	1751
0,8	2293	195	614	+67	2339
0,9	3082	58	361	+2	3298

Значения всех указанных величин при температурах 320 и 520°C сведены в табл. 3, а полученные экстраполяцией для температур 200, 400 и 600°C — в табл. 4.

Изолинии всех рассматриваемых температур имеют точки перегиба, соответствующие энергиям смешения двух равновесных составов молибдошеелитов, т.е. фиксируют распад твердого раствора. Отрезки, отсекаемые касательными, проведенными к кривым в точках перегиба на прямых $X_{CaMoO_4} = 0$ и $X_{CaMoO_4} = 1$ соответствуют значениям парциальных молярных энергий смешения (соответственно $G_{CaWO_4}^M$ и $G_{CaMoO_4}^M$) в обеих равновесных фазах. По данным концентрационных зависимостей G^M при различных температурах, таким образом, возможно построение кривой распада твердого раствора молибдошеелита (рис. 4, б). Ассиметрия кривой распада, видная на рисунке, свидетельствует о полярном изоморфизме Mo-W в шеелите. При фиксированной температуре растворимость молибдена в шеелите больше, чем вольфрама в повеллите. Эти данные хорошо согласуются с общими представлениями о полярности изоморфизма, развиваемыми В.С. Урусовым (1970_{1,2}), согласно которым растворимость более ковалентного компонента (в данном случае Mo) в более металлическом (вольфраме) выше, чем наоборот.

Диаграмма распада твердого раствора молибдошеелита может быть использована для целей геологической термометрии. В частности, упоминавшиеся выше молибдошеелиты Тырнаузского месторождения с содержанием 15–17% $CaMoO_4$ и со структурами распада твердого раствора могли существовать как гомогенные фазы при температурах выше 400–500°C, что и является минимальной температурой их образования. Интересно, что по данным гомогенизации газовой-жидких включений для ассоциации минералов, в которую входит этот молибдошеелит, определена температура 580°C (Лесняк, 1957).

температурах 200, 400 и 600°C

400°C			600°C			
G_{CaMoO_4}	G^E	G^M	$G_{CaWO_4}^E$	$G_{CaMoO_4}^E$	G^E	G^M
3120	330	-105	-5	3155	311	-253
2542	608	-127	+74	2702	600	-268
1921	809	-70	289	2067	823	-257
1382	926	-6	614	1480	960	-207
969	963	+30	980	1031	1005	-197
668	931	+31	1357	717	973	-194
394	801	+19	1774	417	824	-205
246	664	-22	2385	286	706	-183
81	403	-56	3513	93	441	-123

Отсутствие структур распада в Тырнаузских молибдошеелитах II структурно-химического типа с содержанием CaMoO_4 , не превышающим 8–10%, по-видимому, связано с низкой скоростью диффузии ионов в кристаллической решетке при температурах ниже 250–300°C. В этих случаях фиксируется метастабильный твердый раствор молибдошеелита. Образование плоских сеток CaMoO_4 параллельно пинакoidу (001) является показателем направленности процесса в сторону образования структур распада и выделения вростков повеллитовой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

- Кононов О.В. О составе и некоторых физических свойствах шеелитов Тырнаузского месторождения. — Вестник МГУ, серия геол., 1960, 4, № 2.
- Граменицкий Е.Н., Кононов О.В. К геохимии Mo и W в скарново-рудном процессе (на примере месторождения Тырнауз). — В сб.: Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов. 1971, т. 1.
- Кононов О.В. Особенности фотolumинесценции молибденсодержащих шеелитов. — Докл. АН СССР, 1967, 175, № 1.
- Равич М.И., Борина А.Ф. Совместная кристаллизация молибдата и вольфрамата кальция из раствора их в водном растворе. — Ж. неорг. хим., 1964, № 9.
- Борина А.Ф., Равич М.И. Совместная кристаллизация молибдата и вольфрамата кальция из раствора их в водном растворе. — Ж. неорг. хим., 1965, № 3.
- Вагнер К. Термодинамика сплавов. М., Metallurgizdat, 1957.
- Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. М., Metallurgizdat, 1955.
- Урусов В.С. Границы изовалентного изоморфизма в зависимости от различия в характере химической связи компонентов. — Геохимия, 1970, № 1.
- Урусов В.С. Энергетическая теория изовалентного изоморфизма. — Геохимия, 1970, № 4.
- Лесняк В.Ф. Опыт минералотермометрических исследований Тырнаузского скарново-рудного комплекса на Северном Кавказе. — Труды ВНИИП, 1967, № 1, вып. 2.
- Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М., "Наука", 1970.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФЛОТИРУЕМОСТИ ШЕЕЛИТА, МОЛИБДОШЕЕЛИТА И ПОВЕЛЛИТА

О. В. КОНОНОВ

Как показывает практика обогащения молибден-шеелитовых руд месторождений скарнового типа (Барский и др., 1965), извлечение молибдатов и вольфраматов кальция в концентраты не полное и испытывает известные колебания. В значительной мере это обусловлено непостоянством содержания в рудах главных рудных минералов — шеелита, молибдошеелита с содержанием до 25% CaMoO_4 и повеллита, поскольку для повеллита установлены значительно большие потери, чем остальных минералов. Однако данных об относительной флотуемости шеелита и молибдошеелита и зависимости этой величины от состава до последнего времени не было. Поэтому теоретическое рассмотрение природы флотуемости шеелита, молибдошеелита и повеллита может служить основой для выявления причин изменчивости флотационных показателей, а также оценки технологических свойств с известным содержанием этих минералов.

Совершенно очевидно, что флотуемость шеелита и его аналогов зависит от многих факторов, но определяется она в основном способностью поверхности зерен этих кальциевых минералов вступать во взаимодействие с флотационными реагентами, прежде всего реагентами-собирателями, такими как олеиновая кислота, олеат натрия и др. В соответствии с существующими представлениями радикал олеиновой кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{COOH})$ образует на поверхности минеральных зерен труднорастворимый олеат кальция, благодаря защитному слою которого поверхность зерен становится гидрофобной, что и обеспечивает хорошую флотуемость. Очевидно, флотационные свойства шеелита и его ближайших аналогов зависят от самой возможности образования гидрофобного слоя олеата; от доступности ионов кальция и от прочности закрепления олеата кальция на поверхности зерен, т.е. так или иначе связаны с особенностями строения поверхности зерен.

В структурном отношении рассматриваемые минералы очень близки: они относятся к тетрагональной сингонии, пространственная группа $J4_1/a$. Размеры элементарной ячейки крайних членов ряда отличаются мало: у шеелита $a_0 = 5,24-5,25 \text{ \AA}$; $c_0 = 11,35-11,40 \text{ \AA}$; у повеллита $a_0 = 5,21-5,23 \text{ \AA}$; $c_0 = 11,44-11,47 \text{ \AA}$. В кристаллической структуре этих минералов [3] каждый ион W или Mo окружен четырьмя ионами кислорода, образующими слегка сжатый по оси тетраэдр (Брегг, Кларингбулл, 1967). Ионы кальция находятся в окружении 8-ми ионов

кислорода; координационный многогранник можно представить как комбинацию тетрагонального скаленоэдра с тетрагональным тетраэдром. В плоскости, перпендикулярной оси c , ионы Ca и W или Mo образуют квадратную сетку, центрированную противоположным ионом.

Кристаллическая структура молибдошеелитов идентична шеелиту и повеллиту и по своим параметрам является промежуточной (Кононов, 1960). Отмечается преобладание среди природных представителей этого ряда фаз, по составу тяготеющих к шеелиту с содержанием до 8–12% $CaMoO_4$, хотя изредка встречаются образцы с более высоким содержанием молибдена (Дэна и др., 1954). На этом основании, а также в результате изучения молибдошеелитов Тырнаузского месторождения сначала было предположено (Кононов, 1967), а затем доказано (Кононов, 1972), что в пределах изоморфной природной серии шеелит – повеллит существует область несмесимости твердых растворов. Этой области неполной смесимости твердых растворов соответствуют явления упорядочения в структуре шеелитов с содержанием выше 1,6% $CaMoO_4$. Оно выражается в образовании плоских $Ca-Mo$ -сеток, параллельных пинакоиду (001). В образцах с содержанием более 10–12% $CaMoO_4$ обнаружены таким же образом ориентированные уплощенные включения фазы повеллита, которые рассматриваются как продукты распада твердых растворов (Кононов, 1972).

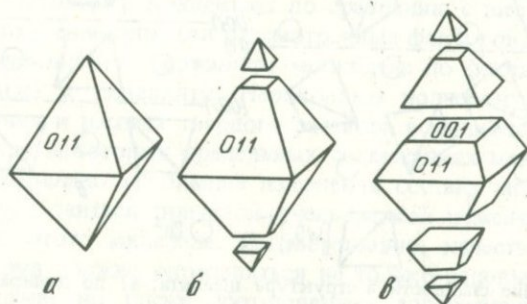
Среди свойств, важных для рассмотрения природы флотуемости шеелита и его аналогов и непосредственно связанных с их структурно-химическими особенностями, следует выделить способность преимущественного скалывания зерен этих минералов при дроблении вдоль определенных плоскостей спайности. В соответствии с особенностями кристаллической структуры в чистом шеелите наиболее вероятной и действительно реализуемой при дроблении зерен является совершенная спайность по дипирамиде (011). Спайность по призме (100) и пинакоиду (001) обычно неясная или отсутствует. Дипирамида – закрытая форма, поэтому зерна шеелита огранены в основном поверхностью только этого типа.

Повеллит обычно образует в зоне окисления тонкочешуйчатые псевдоморфозы по молибдениту, унаследова при этом его спайность по пинакоиду (001). Другие закономерные направления скола в гипергенном повеллите практически не выражены и преобладающей поверхностью раздробленных минеральных частиц этого минерала является пинакоид (001).

Молибдошеелиты в этом отношении занимают промежуточное положение. Вероятность раскалывания по дипирамиде (011) или пинакоиду (001) целиком определяется его структурно-химическими особенностями. В молибдошеелитах со статистическим распределением молибдена преимущественным направлением спайности, как и в чистом шеелите, остается дипирамида (011). В упорядоченных и особенно в гетерогенных молибдошеелитах прочность связей вдоль плоских сеток (001), по границам раздела фаз и во включениях повеллита, очевидно, ниже, чем в чистом шеелите или в молибдошеелитах со статистическим распределением молибдена. Поэтому такие молибдошеелиты при дроб-

лении раскалываются как вдоль совершенной спайности (011), так и по пинакоиду (001). Комбинация этих форм является закрытой. Минеральные зерна в этом случае ограничены поверхностями двух типов. Наиболее вероятные формы спайных выколков шеелита и молибдощеелита схематически показаны на рис. 1, иллюстрирующем также изменение удельной площади каждого типа поверхности этих минералов.

Конкретный анализ флотационных свойств преобладающих поверхностей спайности по дипирамиде (011) и пинакоиду (001) удобно про-



Р и с. 1. Формы спайных выколков шеелита (а) и молибдощеелита (б, в)

водить по методике, предложенной В.В. Бакакиным (1960). В соответствии с ней по структурным данным о координатах атомов и межатомных расстояниях для разных направлений в структуре были составлены проекции атомов и тетраэдров на поверхности различных направлений в структуре (рис. 2). Это наглядно иллюстрирует положение поверхностей спайности в структуре, плотность и распределение ионов (и связанных с ними нескомпенсированных зарядов разного знака) на поверхности спайности, относительную глубину (следовательно, доступность расположения ионов относительно верхнего уровня поверхности скола).

Параллельно дипирамиде (011) атомы сгруппированы в пакеты, между которыми проходит плоскость совершенной спайности (рис. 3,а), между которыми проходит плоскость совершенной спайности (рис. 3,а). На каждой поверхности раскола обнажаются нескомпенсированные ионы кальция. Почти на одном уровне с ними находятся ионы кислорода, принадлежащие одной из вершин первого слоя тетраэдров. Другие ионы кислорода того же слоя тетраэдров расположены несколько ниже. Поверхность скола достаточно рельефна. Благодаря тому, что вблизи каждого иона кальция располагаются свободные полости, они хорошо обнажены, доступны радикалам олеата.

На поверхности скола по пинакоиду (001) (рис. 3,а,б) обнажены ионы кислорода, сгруппированные в пары, принадлежащие ребрам тетраэдрических анионов. Ионы кальция находятся на одном уровне с центральными ионами тетраэдрических комплексов, погружены относительно уровня спайности на $1,4 \text{ \AA}$ и в значительной степени экранированы ионами кислорода. Поэтому возможность взаимодействия ионов кальция этой поверхности скола с радикалами олеата весьма ограничена.

Таким образом, поверхность скола минералов со структурой шеелита по дипирамиде (011) является более предпочтительной с точки

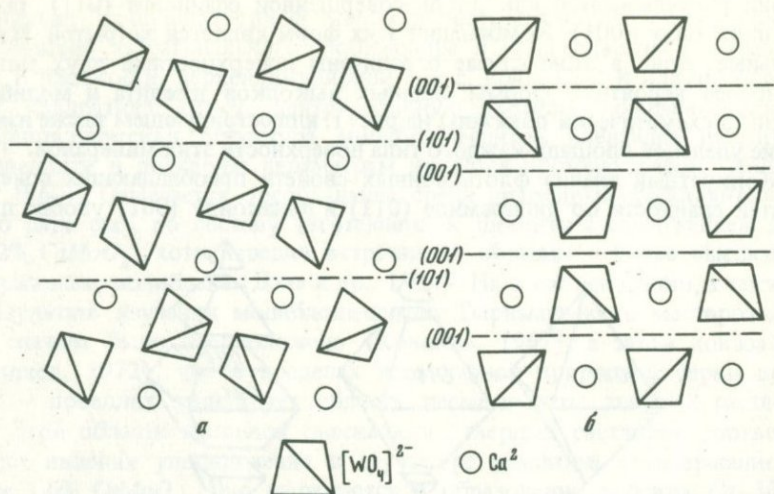


Рис. 2. Положение спайности в структуре шеелита: а) по дипирамиде (101) и б) по пинакоиду (001)

зрения доступности и возможности взаимодействия ионов кальция с радикалами олеата, чем по пинакоиду (001). Отсюда следует важный вывод о том, что флотуемость рассматриваемых минералов может зависеть от преобладающего развития тех или иных направлений спайности, поскольку именно этим определяется соотношение удельной площади поверхности дипирамиды (011) и пинакоида (001), ограничивающих минеральные частицы. Следовательно, зерна чистого шеелита и молибдошеелита со статистическим распределением молибдена характеризуются в основном флотоактивной поверхностью дипирамиды (011), а чешуйки повеллита — преимущественно неактивной поверхно-

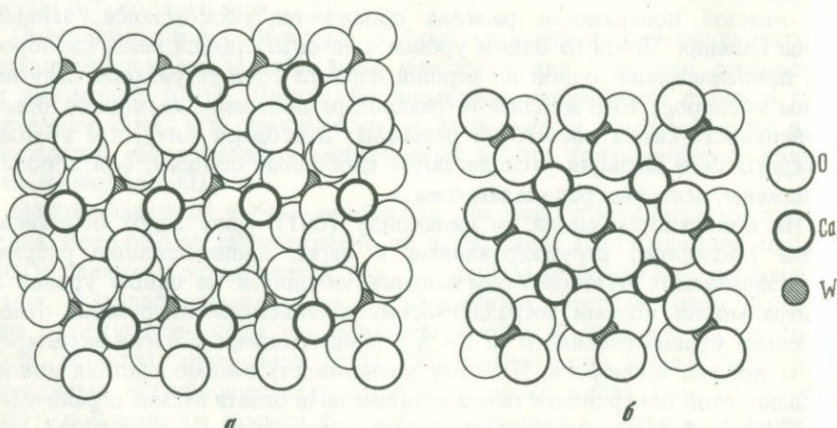


Рис. 3. Проекция атомов на поверхность спайности: а) по дипирамиде (101) и б) по пинакоиду (001)

стью по пинакоиду (001). В молибдошеелитах с высоким содержанием молибдена отношение ограничивающих поверхностей (011) и (001) должно находиться в зависимости от степени упорядоченности и от распада твердого раствора с выделением повеллита, в которых вероятность раскола по пинакоиду (001) особенно велика. Необходимо учесть также, что при расколе в этом направлении на поверхности обнажаются включения повеллита, характеризующиеся, как уже отмечалось, меньшим выходом в концентрат по сравнению с шеелитом. Благодаря влиянию всей совокупности рассмотренных факторов, молибдошеелиты даже с умеренным содержанием молибдена по флотационным показателям ближе к повеллиту. Необходимо подчеркнуть, что процессы упорядочения и распада твердого раствора в молибдошеелите осуществляются при некоторых предельных содержаниях молибдена. Поэтому даже сравнительно небольшие изменения состава молибдошеелитов в рудах могут явиться причиной очень резкой изменчивости выхода в концентрат этого минерала. Соответственно, качество молибдено-шеелитовых руд должно определяться не только валовым содержанием в них металлов, но также соотношением содержания разновидностей шеелита и особенно составом молибдошеелита.

ЛИТЕРАТУРА

- Бакакин В.В. К вопросу о связи структуры минералов с их флотационными свойствами. — Ж. структ. хим., 1960, т. 1, № 2.
- Барский Л.А., Плаксин И.Н., Тюрикова В.И. Комплексное обогащение молибденовых руд. "Недра", 1965.
- Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. Серия "Науки о земле". "Мир", 1967.
- Дэна Дж. Д. Система минералогии. ИЛ, т. 2, п/т 2, 1954.
- Кононов О.В. Особенности фотолюминесценции молибденсодержащих шеелитов. — Докл. АН СССР, 1967, 175, № 1.
- Кононов О.В. Структуры распада твердых растворов в молибдошеелите. — Докл. АН СССР, 1972, 202, № 5.
- Кононов О.В. О составе и некоторых физических свойствах шеелита Тырныаузского месторождения. — Вестник МГУ, 1960, IV. геол., № 2.

О СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛАХ ПРИ АВТОМЕТАМОРФИЗМЕ

В. Н. АПОЛЛОНОВ

В процессе роста зерна минералов захватывают те или иные изоморфные и механические примеси. К примесям следует также отнести и дефекты кристаллической решетки — вакансии и дислокации (примеси с нулевой массой), равновесное количество которых всегда входит в кристалл. Общее количество примесей в кристаллах зависит от физико-химических условий кристаллизации (Крегер, 1969).

После завершения роста начинается более или менее продолжительный период их охлаждения в условиях понижающегося за счет контракции давления, сопровождающийся явлениями перекристаллизации минералов и освобождением их от примесей, концентрация которых в новых условиях становится избыточной. В узком смысле этот период истории минерального агрегата следует назвать автометаморфическим, хотя продолжительность его зависит от теплового режима окружающей среды.

Понижение температуры и давления вызывает обособление примесей в самостоятельные гомогенные и гетерогенные включения. Количество и размер зародышей образующихся фаз зависит от величины переохлаждения (пересыщения). Дисперсные включения имеют большую поверхность и вследствие этого избыточную свободную поверхностную энергию. Стремление к уменьшению свободной поверхностной энергии может быть реализовано путем коалесценции включений, сопровождающейся уменьшением их суммарной поверхности при неизменном объеме. Можно оценить максимальное уменьшение свободной энергии, обусловленное коалесценцией, предположив, что в кристалле первоначально содержится n одинаковых включений радиуса R и что все включения объединяются в одно с радиусом R_0 . Тогда $\Delta F_{\text{КОАЛ}} = 4\pi a_{\text{AB}} (nR^2 - R_0^2)$, где a_{AB} — удельная поверхностная энергия на контакте фаз А и В. Из условия сохранения объема включений следует, что $R_0 = n^{1/3}R$ и, таким образом, $\Delta F_{\text{КОАЛ}} = 4\pi R^2 a_{\text{AB}} n(1 - n^{-1/3})$. Отсюда видно, что энергетический эффект особенно велик у включений с высокой a_{AB} , вследствие чего такие включения будут наиболее интенсивно коалесцировать.

Последовательное изложение диффузионной теории коалесценции дисперсных выделений новой фазы из пересыщенного раствора содержится в работах Лифшица, Слезова (1958, 1959) и Гегузина (1967).

Рассмотрим собственно процесс коалесценции, когда избыток примеси выпал в основном из раствора и пересыщение мало:

$$\frac{\Delta}{\xi_0} = \frac{\xi - \xi_0}{\xi_0} \ll 1,$$

где Δ — пересыщение, ξ_0 и ξ — соответственно равновесная и наблюдаемая концентрации примеси.

Изменение радиуса отдельно взятого включения со временем можно записать в виде

$$\frac{dR}{dt} = D \left(\frac{d\xi}{dr} \right) r = R \approx \frac{D}{R} \left(\Delta - \frac{2a_{AB}}{KT} V \xi_0 \right),$$

где D — коэффициент диффузии, K — постоянная Больцмана, T — температура, V — атомный объем. Из этого уравнения следует, что при каждом пересыщении существуют включения, которые находятся в равновесии с раствором ($\frac{dR}{dt} = 0$) и имеющие критический размер с

$$R_{\text{крит}} = 2a_{AB} \frac{V}{KT} \cdot \frac{\xi_0}{\Delta}. \quad \text{При } R > R_{\text{крит}} \text{ включение растет, при}$$

$R < R_{\text{крит}}$ — растворяется. Величина пересыщения Δ , а следовательно, и

$$R_{\text{крит}} \approx \frac{1}{\Delta} \text{ со временем изменяются вследствие приближения системы}$$

к равновесию, когда $\Delta = 0$ и $R_{\text{крит}} = \infty$.

Описанный ход процесса коалесценции включений учитывает лишь вклад поверхностей энергии на границе включения с кристаллом — хозяином, однако в системе, состоящей из двух контактирующих фаз, равновесным должно считаться такое состояние, при котором $\Sigma F_{\text{пов}} = F_A + F_B + F_{AB} = \min$, где F_A — свободная поверхностная энергия кристалла-хозяина на внешней поверхности, F_B — то же включения и F_{AB} — свободная поверхностная энергия контакта включения с кристаллом-хозяином. Зависимость формы срастания двух контактирующих фаз от соотношения их удельных поверхностных энергий рассмотрена в работах Пинеса (1956) и Гегузина (1967).

При малой удельной поверхностной энергии включения (a_B) по сравнению с удельной поверхностной энергией кристалла-хозяина (a_A) энергетически выгодно окружение кристалла-хозяина каймой примеси (рис. 1, а), при обратном соотношении видна целесообразность включению остаться узником (рис. 1, б). В первом случае величина свободной поверхностной энергии равна

$$F_1 = 2\pi r a_{B|AB} + 2\pi R a_A,$$

во втором

$$F_2 = 2\pi r \frac{a}{A} + 2\pi R \frac{a}{B}$$

При малом r мы можем принять

$$\Delta F = F_1 - F_2 = 2\pi R \left(\frac{a}{A} - \frac{a}{B} - \frac{a}{B} \right),$$

т.е. направленность процесса (движение примеси к центру кристалла или за его пределы) определяется соотношением удельных поверхностных энергий. Так как природные кристаллы часто содержат примеси с различным соотношением a , то в них должно идти разделение примесей: кристалл будет окружен зонами примесных соединений с низкой a , а в центральных частях будут концентрироваться примеси с высокой a .

Хотя процессы коалесценции включений и их перераспределения идут одновременно и взаимосвязаны, перераспределение их начинается и первоначально наиболее сильно сказывается вблизи внешней границы кристалла. Не останавливаясь на подробностях диффузионной теории этого процесса, приведенной в работах Гегузина (1967) и др., можно показать, что на ранних этапах сегрегации область кристаллического тела, примыкающая к его границе, может быть разделена на несколько зон. В центральной зоне, удаленной от границы, как и в случае неограниченного пространства, наблюдается только коалесценция включений. В краевой зоне происходит полное очищение кристалла от включений вследствие диффузии примесей с низкой удельной поверхностной энергией за пределы зерна (образование каемок), а примесей с высокой удельной поверхностной энергией — в центральной части кристалла. Толщина корки, свободной от примесей, с течением времени увеличивается и зависит от продолжительности процесса автотемпературного метаморфизма. Между этими зонами можно выделить подзону, где процессы коалесценции проявляются уже слабо, идет процесс растворения включений и изменения состава гетерогенных включений за счет интенсивного удаления из них примесей с наиболее низкими и наиболее высокими удельными поверхностными энергиями.

При описании процесса сегрегации примесей в кристаллах предполагалось, что включения и кристаллы имеют сферическую форму. В свя-

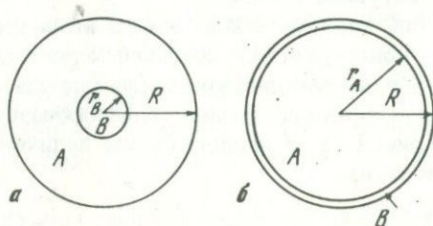


Рис. 1. Разделение примеси в кристалле: а — примесь с малой удельной поверхностью, б — примесь с большой удельной поверхностью

зи с тем, что a у кристаллических тел анизотропна, включения будут не сферическими, а огранены поверхностями с минимальными индексами. Поэтому величине R следует придавать везде смысл некоторого эффективного радиуса $R = (3V/4\pi)^{1/3}$, где V — объем включения или кристалла.

Таким образом, некоторые особенности внутреннего строения зерен минералов горных пород и руд (образование каемок, очищение кристаллов от примесей вблизи контактов, трещин и крупных включений, изменение состава включений в зависимости от расположения в кристалле и др.) могут быть объяснены процессами аутометаморфизма.

ЛИТЕРАТУРА

- Гегузин Я.Е. Физика спекания. М., "Наука", 1967.
Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., "Мир", 1969.
Лифшиц И.М., В.В. Слезов. — ЖЭТФ, 1958, 35, 1401, ФТТ, 1959, 1, № 9, 1401.
Пинес Б.Я. — ЖТФ, 1956, 26, № 9.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЭНСТАТИТОВЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНОВ

И. А. ЗОТОВ

Энстатитовые разности магнезиальных скарнов встречаются только в глубинных комплексах. Они описаны на Алдане (Шабынин, 1958₂, 1969; Коржинский, 1963; Маракушев, 1965), на Сино-Корейском щите (Маракушев, 1965; Маракушев и др., 1966), на Юго-Западном Памире (Россовский, 1963; Зотов, 1966, 1968), т.е. в глубинных комплексах, но до сих пор они не обнаружены в гипабиссальных комплексах. Эта эмпирическая закономерность рассматривалась в работах Л.И. Шабынина (1958₁, 1958₂, 1969), А.А. Маракушева (1965), В.А. Жарикова (1968).

В магнезиальных скарнах ромбический пироксен появляется в разных позициях. В некоторых телах скарнов гиперстен присутствует только в составе околоскарновых пироксен-плаггиоклазовых пород, в других случаях он слагает шпинель-энстатитовую зону, располагающуюся между шпинель-форстеритовой зоной и околоскарновыми породами. В этом случае последние могут быть представлены как гиперстен-плаггиоклазовыми, так и клинопироксен-полевошпатовыми разностями.

Состав ромбического пироксена магнезиальных скарнов (Шабынин, 1958; Жариков, 1968) располагается между клинопироксеном и форстеритом скарнов без учета CaO , так что задачу можно свести к выявлению факторов, обеспечивающих устойчивость энстатита в этой минеральной системе.

Л.И. Шабынин (1961, 1958₂) высказал предположение, что энстатитовые скарны появляются лишь в контакте алюмосиликатных пород с магнетитовыми или доломитовыми мраморами, т.е. возникновение энстатита в скарнах возможно в условиях высокого химического потенциала магния и низкого — кальция.

А.А. Маркушев исследовал влияние химических потенциалов магния, железа, кислорода и кремнекислоты на устойчивость ромбического пироксена в разных ассоциациях. Им было показано (Маракушев, 1965), что устойчивость маложелезистых ортопироксенов ($F = \frac{Fe \cdot 100\%}{Fe + Mg} < 30\%$), которые только и присутствуют в скарнах (Шабынин, 1958₁), зависит исключительно от кремнекислотности, с понижением которой ниже некоторого уровня в ассоциации с диопсидом оказывается устойчивым оливин. Ассоциация гиперстена низкой железистости с магне-

титом стабильна при высоком μ_{O_2} , но при этом поле ее стабильности находится в преимущественной зависимости от μ_{MgO} . При значениях μ_{MgO} выше некоторой величины ассоциация гиперстена с магнетитом сменяется оливином, но гиперстен остается устойчивым в парагенезисе с оливином. Изложенное выше относится к процессам, в которых FeO , MgO , SiO_2 и O_2 ведут себя как вполне подвижные компоненты (в термодинамическом смысле) и, следовательно, выявленные закономерности характеризуют условия формирования тыловых зон магнезиальных скарнов магматической стадии (Шабынин, 1960).

В.А. Жариков (1968) показал, что устойчивость гиперстена в магнезиальных скарнах обусловлена в основном химическим потенциалом CaO , при высоком значении которого гиперстен сменяется ассоциацией клинопироксена с оливином. С ростом потенциала железа поле устойчивости гиперстена сначала несколько расширяется в область более высоких потенциалов CaO , а затем сужается, проходя через максимум.

Геологические данные, характеризующие условия образования гиперстеновых скарнов, ограничены. Связь их со спецификой состава карбонатных пород неоднозначна. Если на Сино-Корейском щите (КНР и КНДР) энстатитовые скарны локализованы в участках распространения магнезитов в составе скарнированных пачек карбонатных пород (Маракушев и др., 1969), то на Алданском щите такая связь пока не установлена, и можно предполагать, что там энстатитовые скарны развиваются по доломитам. По нашим данным энстатитовые скарны на Юго-Западном Памире возникали не только в контакте с магнезитовыми мраморами, но и с существенно доломитовыми с примесью магнезита. Так, на месторождении Кугиляль энстатитовые зоны присутствуют везде, где обнажен весь разрез магнезиальных скарнов. Методом прокрашивания мраморов нами было установлено, что существенно доломитовые мраморы (с 5–10% магнезита) распространены на этом месторождении достаточно широко. В то же время энстатитовые скарны отсутствуют на месторождении Ляджвардара, где развиты исключительно безмагнезитовые разности магнезиальных карбонатных пород.

Известно также, что магнезиты среди молодых осадков хотя редко, но встречаются. Иногда карбонатные толщи с пропластками магнезитов подвергаются скарнированию. По устному сообщению Н.Н. Перцева (ИГЕМ АН СССР), на хребте Тас-Хаяхта (Восточное Верхоянье) среди скарнируемой пачки карбонатных пород встречаются линзы пород периклаз-бруситового состава, которые, очевидно, являются метаморфизованными магнезитовыми мраморами. Мощность линзовидных тел этих пород достигает 1 м. Комплекс является отчетливо гипабиссальным. В магнезиальных скарнах, замещающих описанную карбонатную толщу, ромбический пироксен не обнаружен. Вполне вероятно присутствие магнезитовых мраморов среди скарнированных комплексов малых глубин в других регионах, но энстатитовые скарны в них достоверно не известны.

Преимущественная приуроченность всех известных проявлений энстатитовых скарнов к глубинным комплексам дает основание пред-

полагать, что появление энстатитовых скарнов связано не только и не столько с составом исходных пород и растворов, сколько со спецификой областей их развития — высоким давлением. Для метаморфических и магматических пород подобной "гиперстеновой" проблемы не существует. Гиперстен в них встречается во всех фациях давления (Terner, Verhoogen, 1951).

Факторы, влияющие на устойчивость энстатита в природных парагенезисах, и их роль в образовании энстатитовых скарнов

Выше было показано, что некоторые исследователи считают активности или химические потенциалы SiO_2 , MgO , CaO , FeO , O_2 наиболее важными факторами генезиса энстатитовых скарнов. Не меньшее значение играют также T , P , давление H_2O , химический потенциал щелочей (прежде всего K_2O).

P_{H_2O} является важным фактором, так как в зависимости от его величины некоторые типы энстатитсодержащих пород (с кварцем, близскарновые или околоскарновые породы), возникающие при скарнообразовании (Зотов, 1972), могут отсутствовать, замещаясь амфиболовыми породами. При высоком давлении воды ассоциация энстатит + кварц замещается ромбическим амфиболом при температурах выше $770^\circ C$ и $P > 2$ кбар. И хотя околоскарновые породы с ромбическим амфиболом среди магнезиальных скарнов не описаны, тем не менее теоретическая возможность их появления существует. Соответствующие реакции возможны при условии сближения P воды с общим давлением в глубинных комплексах.

Очевидно, что при высоком химическом потенциале щелочей (особенно K_2O) из магнезиально-железистых силикатов магнезиальных скарнов энстатит будет наиболее охотно замещаться щелочными силикатами (слюдами и амфиболами), так как его состав и состав зоны энстатит + шпинель ближе всего к составу последних.

Как показано А.А. Маракушевым (1965), влияние изменения химического потенциала O_2 существенно для высокожелезистых составов оливина, гиперстена, клинопироксена. В скарнах же эти минералы имеют ограниченную железистость (менее 30%). В то же время ряд химических особенностей пироксенов и форстеритов магнезиальных скарнов отражает специфические условия режима кислорода в скарновом процессе. Так, характерно, что силикаты магнезиальных скарнов в ассоциации с магнетитом имеют более низкую железистость, чем аналогичные минералы в материнских магматических породах. Фассаитам скарнов свойственно высокое содержание Fe^{+3} (Шабынин, 1958₁). Эти факты свидетельствуют о более высоком химическом потенциале O_2 в скарнах сравнительно с магмой, на фронте внедрения которой они образуются. Увеличение химического потенциала кислорода должно вести к понижению железистости оливина и гиперстена в ассоциации с магне-

титом, как это было показано А.А. Маракушевым (1965), а также способствовать возрастанию отношения Fe^{+3}/Fe^{+2} в фассаитах. Повышение μ_{O_2} в магнезиальных скарнах сравнительно с магмой, очевидно, связано с их образованием в потоке идущих из магмы растворов. При взаимодействии с карбонатными породами повышается основность растворов, с чем сопряжено реакционное повышение потенциала O_2 за счет реакции $2H_2O = 4H^+ + O_2 + 4e^-$ (Коржинский, 1963).

Обратимся к анализу роли следующих факторов магнезиального скарнообразования: $P_{общ}$, μ_{CaO} , μ_{FeO} , μ_{MgO} и температуры.

Общая диаграмма парагенезисов минералов магнезиальных скарнов в зависимости от общего давления и химического потенциала CaO

Давление является немаловажным фактором генезиса энстатитовых магнезиальных скарнов. Целесообразно исследование роли давления произвести с помощью метода Скрейнемакерса в разработке Д.С. Коржинского (1957) и А.А. Маракушева (1955). Вторым интенсивным параметром исследуемой системы следует принять химический потенциал CaO , как важнейший фактор в рассматриваемом процессе. Известно (Шабынин, 1960, 1961; Жариков, 1968), что CaO в большинстве зон магнезиальных скарнов ведет себя как вполне подвижный компонент.

Al_2O_3 , SiO_2 принимаются нами за виртуальные инертные компоненты. Биминеральный характер внутренних зон скарнов показывает, что в этих случаях кремнезем и магний ведут себя как вполне подвижные компоненты и рассматриваются в качестве виртуальных условно. На треугольных диаграммах парагенезисы этих зон будут представлены не полями, а коннодами.

Выбор используемых в расчетах минералов производился по геологическим данным. На Юго-Западном Памире автором изучались редкие магнезиальные скарны, в составе которых отмечались кордиерит в ассоциации с кианитом и кварцем, кианит-плагноклазовые близскарновые породы с кварцем (Зотов, 1966, 1968). Ранее кордиерит в магнезиальных скарнах описывался Д.С. Коржинским (1955). По нашим представлениям, специфика минеральных ассоциаций магнезиальных скарнов Юго-Западного Памира связана с участием в реакции магнезитовых мраморов, которые находились в некоторых случаях в контакте с богатыми глиноземом существенно кварцевыми сланцами. Это обусловило наличие в составе близскарновых или околоскарновых пород реликтового кианита и новообразованного кордиерита. На основании этого, кроме обычных минералов магнезиальных скарнов, в расчет приняты кианит, кордиерит.

Для простоты при расчете использовались теоретические составы минералов. Глиноземистость пироксенов не оказывает влияния на парагенезисы скарнов и не учитывалась.

По результатам расчетов построена диаграмма рис. 1. Отстраивать полную систему было нецелесообразно и на рисунке изображена лишь часть ее, которая характеризует основные особенности схемы. Не рассмотрены парагенетические ассоциации с магнетитом, доломитом и кальцитом.

Исследуем диаграмму рис. 1. По уровню химического потенциала μ_{CaO} в фации умеренных давлений устанавливается четыре субфации: 1) кварц-кордиеритовая (кварц-энстатитовая); 2) кордиеритовая; 3) безкордиеритовая и 4) безэнстатитовая. На диаграмме субфации разделены моновариантными реакциями, изображенными сдвоенными линиями, а парагенезисы отражены на треугольных диаграммах 1, 2, 3, 4. В области низкого μ_{CaO} в порядке возрастания давления выделяются субфации: 1) форстерит-кордиеритовая; 2) энстатит-кордиерит-шпинелевая; 3) энстатит-кианитовая (кордиеритовая); 4) безкордиеритовая. На диаграмме выделенные субфации разделены сдвоенными линиями, а парагенезисы субфаций 1 и 2 изображены на треугольных диаграммах 6 и 1,2. В области высокого μ_{CaO} по давлению можно выделить субфации 5) безэнстатитовую; 6) форстерит-анортитовую; 7) энстатит-анортит-шпинелевую и 8) энстатит-кианитовую (нумерация субфаций давления единая). Области устойчивости ассоциаций последних четырех субфаций давления находятся в сильной зависимости от μ_{CaO} (см. рис. 1).

Все разнообразие выделенных субфаций относится в основном к метаморфическим породам. Экспериментальное исследование некоторых переходных реакций (Fawcett, Yoder, 1966; Schreyer, Yoder, 1964) показало, что верхняя граница форстерит-кордиеритовой субфации мало зависит от температуры и располагается в интервале давления от 2,8 до 3,2 кбар (Fawcett, Yoder, 1966). Равновесие перехода от энстатит-кианит-кордиеритовой субфации к безкордиеритовой также мало зависит от температуры и расположено в области очень больших давлений — 10–12 кбар (Schreyer, Yoder, 1964). Сопоставление скарнов с субфациями давления пространственно совмещенных с ними метаморфических пород позволит получить дополнительную информацию о факторах, определяющих условия формирования магнезиальных скарнов.

Прямое отношение к рассматриваемой в настоящей статье проблеме имеет область безэнстатитовой (форстерит-диопсидовой) субфации, которая занимает правую часть диаграммы рис. 1. Граничной реакцией субфации является форстерит + пироксен = 3 энстатит + CaO . Равновесная кривая проходит через всю диаграмму. Она имеет большой положительный угол наклона к оси μ_{CaO} , указывая на то, что с ростом давления (P) устойчивость энстатита распространяется в область среды с более высоким потенциалом μ_{CaO} .

Устойчивость диопсида находится в преимущественной зависимости от химического потенциала CaO . Кривая граничной моновариантной реакции диопсид = кварц + энстатит + CaO имеет большой положительный угол наклона, показывая, что с ростом давления область устойчи-

ности диоксида сокращается и его образование возможно при более высоких значениях μ_{CaO} .

Таким образом, с ростом давления расширяется не только область устойчивости шпинель-энстатитовых скарнов, но также последовательно увеличивается возможность появления магнезиальных скарнов, в которых диоксид отсутствует совсем. Конечно, на устойчивость энстатита и диоксида в рассматриваемой системе влияет не только P и μ_{CaO} , но также температура, μ_{FeO} , μ_{O_2} , μ_{SiO_2} .

Сопоставление влияния температуры (T) и давления (P) на устойчивость энстатита

Для изучения влияния температуры на равновесие $3 \text{ энстатит} + CaO = \text{форстерит} + \text{диоксид}$ был произведен термодинамический расчет реакции между этими минералами по известным зависимостям свободной энергии реакций от T , P , μ_i , где μ_i — химический потенциал вполне подвижного компонента (в данном случае CaO). В общем виде эта зависимость такова (Коржинский, 1957): изменение свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала равновесной реакции)

$$dZ_{pe} = -\Delta S_{pe} dT + \Delta V_{pe} dP - n_{CaO} d\mu_{CaO} = 0$$

или

$$dZ_{pe} = \Delta Z_{pe}^0 T + \Delta V_{pe} dP - n_{CaO} d\mu_{CaO} = 0.$$

Термодинамические константы минералов, участвующих в реакции заимствовались из справочника Р. Роби и Д. Валдбаума (Robie, Waldbaum, 1968). По результатам расчетов построена диаграмма рис. 2. Рассмотрим эту диаграмму. Зависимость устойчивости энстатита от давления, выявленная в качественной форме (см. рис. 1), подтверждается полностью. Поле устойчивости энстатита расширяется с ростом давления. Увеличение последнего на 10 кбар вызывает изменение $\lg a_{CaO}$ на 0,7, что при $T = 727^\circ$ отвечает росту a_{CaO} от 8×10^{-34} молей ($P = 1$ бар) до 5×10^{-33} молей ($P = 10$ кбар).

Значительно большее влияние на устойчивость энстатита оказывает температура. Изменение ее на 100° (с 727° до $827^\circ C$) приводит к увеличению $\lg a_{CaO}$ в равновесной реакции от $-33,1$ до $-29,6$ при $P = 1$ бар, т.е. a_{CaO} возрастает на 3,5 порядка. С ростом температуры энстатит устойчив в средах с прогрессивно возрастающей a_{CaO} . Возможно, с этим обстоятельством связан тот факт, что согласно геологическим наблюдениям (Шабынин, 1958₂, 1960, 1961, 1969) гиперстеновые скарны образуются только в магматическую стадию и в составе послемагматических образований не обнаружены.

Активность CaO в природных растворах, по-видимому, может варьировать в значительных пределах, достигая максимального значения в породах с кальцитом. Для сопоставления с условиями образования эн-

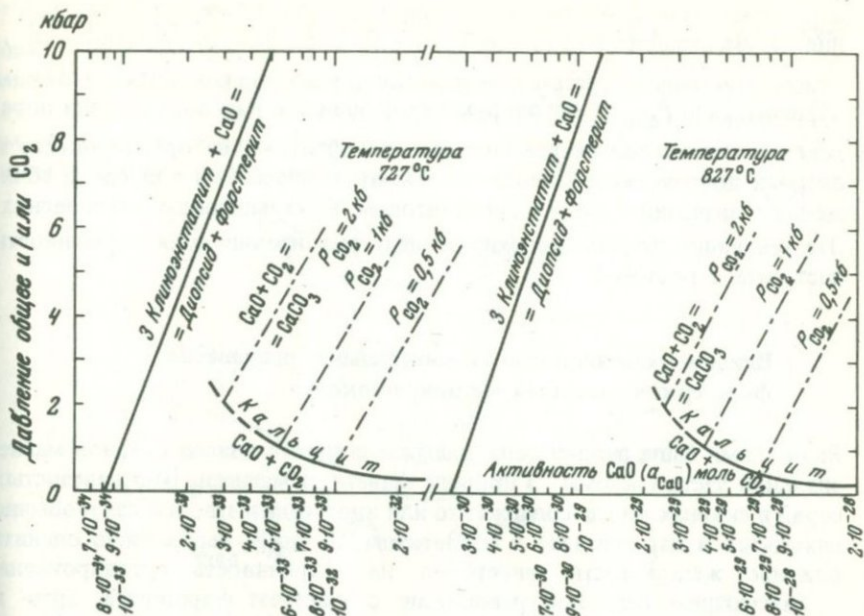


Рис. 2. Влияние температуры, общего давления и активности CaO на устойчивость энстатита

статита нанесена кривая диссоциации кальцита $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ в интервале от 1 бар до 1,4 кбар (предел экспериментального изучения параметров CO_2) с экстраполяцией до 2–2,5 кбар. Из-за сложного состава природных флюидов P_{CO_2} составляет некоторую долю от $P_{\text{флюида}}$, так что кальцит находится под давлением $P > P_{\text{CO}_2}$. В связи с этим кальцитовое равновесие было пересчитано для некоторых $P_{\text{CO}_2} = \text{const}$ по формуле

$$\left(\frac{d \ln a_{\text{CaO}}}{dP} \right)_{T, P_{\text{CO}_2}} = + \frac{V_{\text{CaCO}_3}}{RT},$$

что легко вывести из общего выражения изобарно-изотермического потенциала реакции диссоциации кальцита. Результаты расчетов изображены на рис. 2.

С ростом температуры на 100° реакция диссоциации кальцита смещается в область более высокой активности CaO примерно на 4 порядка (для $P_{\text{CO}_2} = 1$ кбар от 5×10^{-33} при $T = 727^\circ\text{C}$ до 4×10^{-29} при 827°C). При неравенстве $P_{\text{CO}_2} < P_{\text{фл}}$ устойчивость кальцита резко сокращается, изменяясь при умеренных давлениях на полпорядка, и ограничивается областью высокой активности CaO .

Сравнение соотношения активности CaO в реакциях между силикатами и диссоциации кальцита при температурах 727 и 827°C показывает, что с ростом температуры увеличивается разрыв в значении равновесных

μ_{CaO} между сопоставляемыми реакциями. С увеличением общего давления и уменьшением разности $P_{общ} - P_{CO_2}$ разрыв в значениях μ_{CaO} между реакциями образования энстатита и кальцита сокращается. Таким образом, если P_{CO_2} в скарнирующих флюидах в какой-то степени определяется кальцитовым равновесием, то образованию ортопироксена в скарнах должно способствовать снижение температуры в связи со сближением значений μ_{CaO} в энстатитовом и кальцитовом равновесиях. Эта тенденция противоположна общему расширению поля устойчивости энстатита с ростом T .

Влияние железистости на минеральное равновесие форстерит + гиперстен + клинопироксен

Выше нами была рассмотрена диаграмма парагенезисов скарнов магнезиальной части системы. В природе минералы магнезиально-железистых серий в скарнах всегда содержат то или иное количество железа и обычно находятся в парагенезисе с магнетитом. Поэтому необходимо оценить влияние железистости минералов на устойчивость ортопироксена.

Рассмотрим основное равновесие с участием форстерита, орто- и клинопироксена. Глиноземистость пироксенов не учитывается. Магний и кремнезем рассматриваются в качестве инертных компонентов, а кислород, CaO и FeO — как вполне подвижные. Температуры и величины химических потенциалов других компонентов природных минералообразующих растворов произвольны, но обеспечивают устойчивость фаз системы. Согласно правилу фаз Д.С. Коржинского (1957)

$$n = K_{ин} - \phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1,$$

равновесие трех минералов моновариантно. Изменение железистости силикатов (реализация одной степени свободы) ведет к сосуществованию трех фаз только в одной точке поля $P - \mu_{FeO}$. При изменении давления P неинвариантная точка перемещается по кривой с закономерным изменением железистости минералов. Вне линии равновесия совместно устойчивы два минерала при двух степенях свободы. Фиксация состава какой-либо фазы делает равновесие моновариантным (линии постоянного состава минералов).

Расчет равновесия производился по методу Д.С. Коржинского (1957) и А.А. Маракушева (1965). В рассматриваемой системе возможно несколько экстремальных точек: два экстремума по железистости между оливином и клинопироксеном ($F = Fe/Fe + M = 20\%$), между оливином и гиперстеном ($Fe = 25\%$) и экстремальное соотношение одновременно между тремя фазами. Поиск экстремумов по природным парагенезисам проведен В.А. Жариковым (1968). Некоторую сложность составляет определение состава фаз в точке тройного экстремума, который по В.А. Жарикову (1968), наблюдается при составах: оливин ($F = 28\%$), гиперстен ($F = 26\%$) и пироксен ($F = 23\%$).

По расчетным данным, которые опущены, отстроена диаграмма рис. 3. Кривая равновесия гиперстен + форстерит + клинопироксен на ней имеет корытообразную форму со сменой в точке тройного экстремума зависимости устойчивости гиперстена от давления и с уменьшением углов наклона линии при переходе к областям крайних членов магнезиально-железистых минеральных серий. Последняя особенность

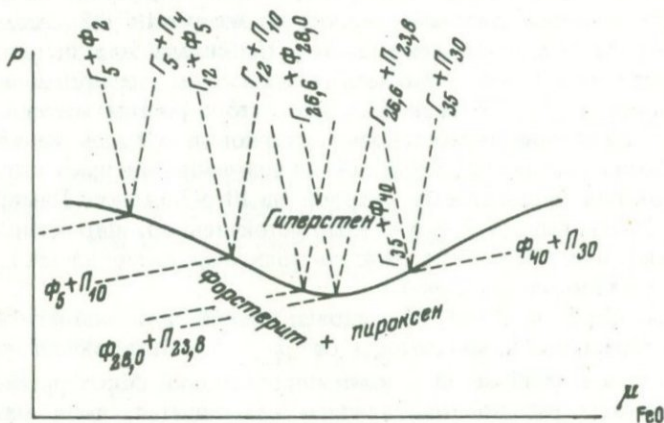


Рис. 3. Влияние железистости на минеральное равновесие форстерит + гиперстен + клинопироксен

подобных кривых не обсуждалась в литературе и заслуживает внимания. Выполаживание моновариантной кривой в области крайних магнезиальных и железистых составов как бы соответствует двум экстремумам. Графически это отвечает расположению всех трех минералов на одной конноде в системе $MgO-SiO_2-FeO$, что действительно отмечается для крайних составов фаз. Для магнезиальных минералов это можно наблюдать на треугольных диаграммах 2, 3, 5 и 6 рис. 1. Аналитически выполаживание кривой моновариантного равновесия в крайних частях системы выражается

$$\lim_{F \rightarrow 0} \operatorname{tg} \alpha = \lim_{F \rightarrow \max} \operatorname{tg} \alpha = 0,$$

где F — железистость системы. Покажем, что это действительно так.

Запишем: $\operatorname{tg} \alpha = \frac{dP}{d\mu_{FeO}} = \frac{\Delta n_{FeO}}{\Delta V}$, где Δn_{FeO} — количество молей FeO

в реакции и ΔV — объемный эффект реакции. При переходе к крайним частям системы очевидно $\lim_{F \rightarrow 0} \Delta n_{FeO} \rightarrow 0$, тогда как ΔV остается конеч-

$$F \rightarrow 0$$

$$F \rightarrow \max$$

ной величиной. Для крайне магнезиальных составов по экстремальной реакции $CaO + 3$ гиперстена = форстерит + клинопироксен объемный эффект $\Delta V = +26,8 \text{ см}^3/\text{моль}$, а для железистых — $\Delta V = +33,7 \text{ см}^3/\text{моль}$.

$$\text{Тогда } \lim_{\substack{F \rightarrow 0 \\ F \rightarrow \max}} \text{tg } a = \frac{\lim \Delta n_{FeO}}{\lim \Delta V} = \frac{0}{\Delta V} = 0.$$

Вернемся к рассмотрению общих свойств диаграммы (см. рис. 2). С ростом железистости поле устойчивости гиперстена расширяется в область меньших давлений — вплоть до экстремальной точки, после которой поле гиперстена сокращается. Поскольку железистость рассматриваемых минералов в магнезиальных скарнах не превышает 25–30% (Жариков, 1968), то можно сказать, что с ростом железистости возможно появление гиперстеновых скарнов в области меньших давлений. Точные оценки давлений едва ли возможны. Но имея ввиду условия образования энстатитовых скарнов на Юго-Западном Памире (Зотов, 1966, 1972), где при $P \approx 6-7$ кбар устойчивы ортопироксены с железистостью менее 5%, можно ожидать появления гиперстеновых скарнов в менее глубинных комплексах.

В.А. Жариков (1968) исследовал влияние железистости на устойчивость гиперстена в зависимости от μ_{CaO} . Им было выявлено, что поле гиперстена в равновесии с клинопироксеном и форстеритом с ростом μ_{Fe} вначале расширяется, а затем сокращается, имея максимум в области тройного экстремума. В совокупности с выявленным выше влиянием железистости на равновесие в зависимости от P установленная В.А. Жарковым (1968) закономерность может быть сформулирована в более общей форме. С ростом железистости поле устойчивости ортопироксена вначале расширяется, а затем сужается в зависимости от P и μ_{CaO} , проходя через максимум при железистости пироксена 23%, гиперстена 26% и оливина 28%. В соответствии с этим наиболее широкое распространение в природе должны иметь разновидности скарнов с ромбическим пироксеном, в которых железистость силикатов находится в пределах 25–30%, если в скарнирующих растворах достигается соответствующая активность FeO . Вариации P_{O_2} в этих условиях должны оказывать существенное влияние на рассматриваемое равновесие.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

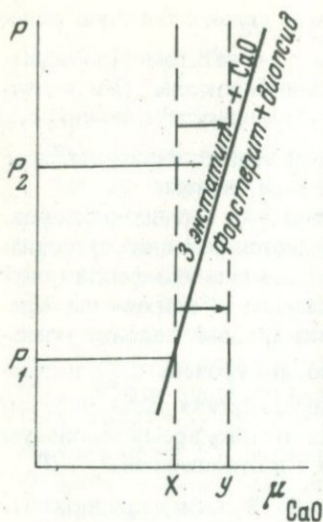
Рассматриваемая система энстатит + диопсид + форстерит является многофакторной. Рост P , T , μ_{FeO} расширяет поле устойчивости ортопироксена и способствует образованию гиперстеновых магнезиальных скарнов. С увеличением этих параметров ромбический пироксен может образовываться в средах с более высокими значениями μ_{CaO} . Активность CaO является главным ограничительным фактором устойчивости ортопироксена. С ростом μ_{CaO} гиперстен или энстатит замещается ассоциацией форстерит + диопсид (салит или фассаит). Влияние P_{O_2} оказывается сложным. Согласно данным А.А. Маракужева (1965) с

ростом P_{O_2} в маложелезистой области оливин в связи с большой железистостью замещается ассоциацией гиперстена с магнетитом. При обратном соотношении железистости орто- и клинопироксена (последний менее железистый) рост P_{O_2} способствует устойчивости клинопироксена в ассоциации с магнетитом. На это же указывает более высокое отношение Fe^{+3}/Fe^{+2} в салитах сравнительно с гиперстеном.

Активность CaO в скарновом процессе зависит от многих факторов. Во внешних зонах скарновых тел она определяется реакцией диссоциации кальцита. Часто кальцит появляется в составе шпинель-фассаитовой зоны. В пироксен-плагноклазовых породах кальцит не встречается. Следовательно, по направлению к граниту a_{CaO} в скарновой колонке уменьшается, хотя здесь нет единообразия. Очевидно, что уровень a_{CaO} в скарновом процессе задается особенностями взаимодействия растворов, выходящих из магмы, с карбонатными породами. В то же время максимум a_{CaO} в кальцитовом равновесии определяется T и отношением $P_{CO_2}/P_{фл}$, с ростом которых он увеличивается (см. рис. 2). В связи с предполагаемой выдержанностью величины P_{H_2O} в природных процессах (Маракушев, 1968) можно допустить, что температуры кристаллизации гранитных магм (гранитных эвтектик) изменяются не очень значительно и близки к $700^\circ C$, так как CO_2 , компенсирующее разницу $P_{общ} - P_{H_2O}$, почти не оказывает влияния на T эвтектики гранита (Добрецов и др., 1970). Вариации a_{CaO} в зависимости от $P_{CO_2}/P_{фл}$ при постоянной T не превышают $10^{0,5}$ и соизмеримы с изменениями a_{CaO} в рассматриваемом силикатном равновесии в зависимости от давления ($10^{0,7}$ при изменении P на 10 кбар). Кроме того, влияние T на a_{CaO} в силикатном и кальцитовом равновесии является однонаправленным и сходно в количественном отношении.

Учитывая все эти обстоятельства, попытаемся объяснить условия образования гиперстеновых скарнов, а также отличие последних от метаморфических пород, для которых подобной "гиперстеновой" проблемы не существует.

Как известно (Коржинский, 1955), скарны в отличие от метаморфических пород являются продуктом взаимодействия карбонатных пород и магмы или алюмо-силикатных пород. Гиперстеновые магнетитовые скарны образуются в магматическую стадию (Шабьнин, 1960, 1969) и в составе послемагматических образований не встречаются, вероятно ввиду низкотемпературного характера последних. Поэтому можно сказать, что гиперстеновые скарны образуются в потоке ювенильных сквозьмагматических растворов. Во внутренних зонах колонки скарнов потенциал CaO (μ_{CaO}) и H_2 в растворах находится на уровнях, заданных магмой. Ближе к карбонатным породам в растворах возрастает μ_{CaO} и H_2 в результате снижения кислотности растворов и реакционного повышения коэффициентов активности сильных оснований. Увеличение H_2 происходит за счет реакции диссоциации



Р и с. 4. Влияние общего давления и величины химического потенциала CaO на устойчивость ромбического пироксена

H_2O , по которой a_{H^+} и a_{O_2} связаны обратной зависимостью (Коржинский, 1955, 1963). Рост μ_{O_2} вызывает сокращение поля оливина в ассоциации с магнетитом за счет образования гиперстена. В этих условиях оливин устойчив в высокомагнезиальной среде (Маракушев, 1965). В то же время с ростом μ_{O_2} ассоциация гиперстен + магнетит сменяется 2 салитом или фассаитом. Двойное влияние μ_{O_2} на устойчивость гиперстена компенсируется и поэтому им можно пренебречь. Возможно, колебаниями μ_{O_2} следует объяснить наличие гиперстеновых

скарнов, в составе которых клинопироксен отсутствует совсем. Рост μ_{CaO} резко сокращает устойчивость ортопироксена и способствует возникновению парагенезиса клинопироксен + форстерит. Представляется, что в зависимости от динамики взаимодействия сквозьмагматических растворов с карбонатными породами (прежде всего от их скорости) интенсивность реакционного повышения μ_{CaO} может быть различной и достигает максимума в скарнах, где кальцит образуется в шпинель-пироксеновой зоне. Но, вероятно, что незначительное повышение μ_{CaO} , которое всегда имеется в скарновом процессе при взаимодействии даже с магнезитами, достигает такого уровня $\mu_{CaO} = Y$, когда гиперстен оказывается принципиально неустойчив при малом $P_{общ}$. Эти рассуждения можно проиллюстрировать схемой, изображенной на рис. 4. На нем показано как в ювенильных растворах с $\mu_{CaO} = X$, при котором энстатит (гиперстен) устойчив при малом P_1 , реакционно возрастает μ_{CaO} до уровня Y . При этом уровне $\mu_{CaO} = Y$ ортопироксен может появиться при $P \geq P_2$, причем $P_2 \gg P_1$. Но в этом случае в магматических и метаморфических породах гиперстен устойчив при P_1 из-за относительно низкого уровня $\mu_{CaO} = X$ в первых и вариации μ_{CaO} в метаморфических породах в зависимости от первоначального количества в них CaO . По-видимому, в этом кроется главная причина широкого распространения гиперстеновых скарнов в глубинных комплексах. Но и в пределах последних в зависимости от состава карбонатных пород, характера взаимодействия сквозьмагматических растворов с карбонатными породами и вариации μ_{CaO} и μ_{O_2} , а также от железистости магм и равновесных с ними растворов магнезиальные скарны с ромбическим пироксеном будут проявляться локально. Общее строение скарнов и состав минералов в них будут варьировать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше было исследовано влияние многообразных факторов, определяющих устойчивость ортопироксена в магнезиальных скарнах. Показано, что рост таких параметров, как T , $P_{\text{общ}}$, разность $P_{\text{общ}} - P_{\text{CO}_2}$, μ_{Fe} способствуют расширению поля устойчивости ортопироксена. Основным ограничительным фактором процесса является μ_{CaO} , с ростом которого поле гиперстена сокращается. Отсутствие гиперстеновых и энстатитовых скарнов в гипабиссальных областях связано с реакционным повышением μ_{CaO} в скарнирующих растворах и низким давлением.

Автор выражает благодарность Д.С. Коржинскому, С.П. Кориковскому, Н.Н. Перцеву, Л.И. Шабынину за просмотр статьи и сделанные критические замечания и советы. Это позволило значительно углубить и расширить анализ проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

- Добрецов Н.Л., Ревердатто В.В., Соболев В.С., Соболев Н.В., Хлестов В.В. Фации метаморфизма. М., "Недра", 1970.
- Жариков В.А. Скарновые месторождения. — В сб. "Генезис эндогенных рудных месторождений". "Недра", 1968.
- Зотов И.В. О находке сапфирина в магнезиальных скарнах Юго-Западного Памира. — Докл. АН СССР, 1966, 170, № 3.
- Зотов И.А. Давление воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) при метаморфизме пород кристаллического комплекса Юго-западного Памира. — Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 7.
- Зотов И.А., Сидоренко Г.А. О магнезиальном жедрите Юго-Западного Памира. — Докл. АН СССР, 1968, 180, № 3.
- Коржинский Д.С. Очерки метасоматических процессов. — В кн. "Основные проблемы в изучении о магмат. рудн. местор." Изд-во АН СССР, 1955.
- Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д.С. Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералообразовании. — Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 3.
- Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. "Наука", 1965.
- Маракушев А.А., Ким Жак Дзе, Ким Жемео, Мишкин М.А. Докембрийские метаморфические комплексы Северо-Восточной Кореи и Юго-Западного Приморья и связанные с ними полезные ископаемые. — В сб. "Геол. строение Северо-Западной Кореи и Юга Приморья". "Наука", 1966.
- Россовский Л.Н. Пегматиты в магнезитовых мраморах из района месторождения благородной шпинели Куги-Ляль на Юго-Западном Памире. — В сб. "Минералы СССР". Труды Мин. муз. АН СССР им. А.Е. Ферсмана, 1963, вып. 14.
- Шабынин Л.И. Еще раз о значении железистости фемических минералов. — Минер. сб. Львов. геол. об-ва, 1958, № 12.
- Шабынин Л.И. О генезисе южно-якутских железорудных месторождений. — Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 1.
- Шабынин Л.И. О магнезиальных скарнах и связанном с ними оруденении. — Докл. сов. геологов на XXI сесс. Межд. геол. конгресса. Проблема 16, 1960.

- Шабынин Л.И. О некоторых особенностях образования рудоносных скарнов в доломитовых контактах. — Геол. рудн. месторожд., 1961, № 1.
- Шабынин Л.И. Магнетитовое оруденение магматической стадии в месторождениях магнезиально-скарновой рудной формации. — Геол. рудн. месторожд., 1969, № 4.
- Fawcett J.J., Yoder H.S. Phase relationships of chlorites in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — Amer. miner., 1966, 51, № 3-4.
- Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15°K(25°C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and the higher temperatures. — US Geol. Surv. Bull., 1968, № 1259.
- Schreyer W., Yoder H.S., Jr. The system Mg-cordierite- H_2O and related rocks. — N. Jb. Min., 1964, Bd. 101, H. 3.
- Turner F.A., Verhoogen J. Igneous and metamorphic petrology. N.Y., 1951.

О ПОЛИГЕННОСТИ РУД КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

М. Б. БОРОДАЕВСКАЯ, А. Д. РАКЧЕЕВ

Генетическая связь колчеданного оруденения с базальтоидным вулканизмом геосинклинальной мегастадии развития подвижных поясов, впервые подмеченная А.Н. Заварицким (1936, 1941, 1943), в настоящее время признается большинством исследователей. Однако вопрос о месте колчеданного оруденения в общей истории раннегеосинклинального вулканизма, его масштабах и этапах рудообразования до настоящего времени еще порождает много дискуссий. Одной из причин разногласий по этому вопросу является недоучет фактора многоактности и длительности процессов колчеданного оруденения, обусловивших полигенный характер многих месторождений.

За последние годы на Южном Урале установлено, что в зависимости от особенностей тектономагматического развития и строения отдельных структурно-формационных зон Магнитогорского мегасинклинория при базальтоидном вулканизме возникали разные комплексы вулканогенных образований натровой серии, соответствующие четырем формациям: собственно базальтовой (недифференцированной), базальтоидной (слабодифференцированной), липарит-базальтовой (контрастной) и базальт-андезит-дацит-липаритовой (последовательно-дифференцированной) (Бородаевская и др., 1970 и др.).

Проведенные исследования показали, что колчеданное оруденение связано главным образом с вулканизмом, породившим породы контрастной и последовательно-дифференцированной формаций, образование которых, так же, как и связанного с ним оруденения, охватывало значительные промежутки времени и было многостадийным. При этом эволюция как магматизма, так и рудообразования протекала в целом синхронно. Это нашло отражение в том, что магматическим породам, образованным на разных стадиях развития рудогенерирующих очагов, сопутствовала минерализация несколько различного состава, нередко отличающаяся как по механизму рудоотложения, так и по структурным условиям локализации.

Накопленный к настоящему времени фактический материал свидетельствует о сложной и длительной истории процесса рудоотложения, который протекал параллельно и в связи с магматической деятельностью, что обусловило сложные возрастные переплетения процессов сульфидной минерализации и дайковых субвулканических образований (Бородаевская и др., 1973).

В связи с этим рассмотрим преобразования рудного вещества ранних этапов оруденения вследствие наложения более поздних фаз сульфидной минерализации и при процессах послерудного метаморфизма. Следы этих преобразований устанавливаются повсеместно. Они неоднократно описывались в литературе С.Н. Ивановым (1939), Т.Н. Шадлун (1950), П.Я. Ярошем (1964, 1969), А.Д. Ракчевым (1956, 1970, 1971, 1972), Л.И. Яковлевым (1959), Н.В. Петровской (1961), М.Б. Бородавской и др. (1970). Наиболее сильный метаморфизм испытали ранние серноколчеданные руды. Преобразования зерен раннего пирита выражены не только в их катаклазе, но и в частичной или полной перекристаллизации. Кристаллы раннего пирита в слабо метаморфизованных рудах обычно сохраняют тонкую зональность роста, выявляемую при электролитическом травлении. При метаморфизме руд эта зональность полностью или частично (по краям зерен) утрачивается. Перекристаллизация раннего пирита вызывает обычно укрупнение его кристаллов и появление у них новых физических свойств. Во многих среднеуральских рудных залежах ранние ассоциации минералов оказываются ориентированными и руды частично рассланцованы.

Пирит и другие минералы, входящие в состав более поздних ассоциаций, не содержат или несут значительно меньше следов преобразований. Пириты поздней сфалерит-пиритовой ассоциации нередко обладают отчетливо выраженным почковидным или полосчато-фестончатым строением. Степень деформации и перекристаллизации колчеданных руд постепенно уменьшается при переходе к более поздним ассоциациям.

Наряду с перекристаллизацией минералов ранних ассоциаций в процессе послерудного метаморфизма и при наложении последующих фаз оруденения происходили и явления миграции (переотложения) рудного вещества с образованием новых минеральных ассоциаций. Это особенно отчетливо проявилось при наложении на колчеданные руды более поздних процессов регионально- или локально-контактового метаморфизма, связанного с интрузиями позднегеосинклинальных и орогенных гранитоидов (Жыштымский, Верхне-Уфалейский, Домбаровский, Куро-санский, Приорский и другие районы). Этот метаморфизм обусловил перекристаллизацию и укрупнение раннего пирита и других минералов, прогрессивный характер преобразований во вмещающих породах, а также появление новых минеральных ассоциаций в рудах, таких как, например халькопирит-пирротиновая и др. В рудах появился комплекс новых нерудных минералов: роговой обманки, биотита, граната, кордиерита, антофилита, скаполита, турмалина и др. Указанные преобразования рудного вещества нередко сопровождалось и некоторым усложнением формы колчеданных залежей, которое выразилось в дорастивании рудных тел в их всячем боку или вдоль разломов по восстанию и по падению рудных залежей.

В затухающие стадии указанных преобразований в регрессивных условиях нередко происходило дальнейшее усложнение рудных тел. Оно сводилось: а) к продолжающемуся переотложению рудного вещества с образованием новых поколений рудных минералов (например, сфалерит-пиритовая ассоциация в всячем боку Приорского месторождения),

б) к отложению новых минеральных ассоциаций, генетически связанных с деятельностью затухающих очагов гранитной магмы. В связи с этим в рудах появляется галенит, теннантит, арсенопирит; молибденит, самородное золото и серебро, барит, ангидрит, турмалин и другие минералы. Во вмещающих породах в это время иногда происходили процессы поздней серицитизации, хлоритизации и карбонатизации, хотя масштаб преобразований регрессивной стадии в целом незначителен.

Указанные преобразования, связанные с деятельностью очагов гранитной магмы, были описаны сначала в пределах южной части Тагильского и крайней северной части Магнитогорского мегасинклиналиев (Ракчеев, 1956, 1962; Маркс, 1958; Яковлев, 1959; Широкова, 1960; Ярош, 1964, 1969; Бородаевская, Ракчеев, 1968).

Примеры подобных преобразований руд и вмещающих пород известны и в восточной части Магнитогорского мегасинклиналия, в пределах Приорского, Домбаровского, Куросанского и Джусинского районов, где они были описаны А.И. Шмидтом (1961), Н.И. Ереминым (1964), М.Б. Бородаевской, А.Д. Ракчевым и др. (1970).

Более поздние минеральные ассоциации, связанные или с прогрессивным метаморфизмом колчеданных руд или с регрессивной гидротермальной деятельностью остывающих гранитных очагов, в отдельных случаях образуют самостоятельные рудные тела, которые или удалены на сравнительно большое расстояние от ранних колчеданных тел (медно-пирротиновая минерализация Верхне-Уфаленского района) или пространственно совмещены нередко даже в пределах одного забоя (медно-цинково-баритовые жилы Южно- и Северо-Кузнецких месторождений).

Совмещение всех указанных процессов, происходивших в различные металлогенические эпохи и при различных физико-химических условиях позволяет выделить многие колчеданные месторождения Урала в группу полигенных образований. К числу таковых на Урале уже сейчас можно смело отнести такие месторождения как Южно- и Северо-Кузнецкие, Маукское, Держинское, Зюзельское, некоторые рудные тела на месторождении им. III Интернационала, месторождения Куросанского, Джусинского, Приорского и Домбаровского районов. Черты полигенности устанавливаются и на многих других месторождениях как Среднего, так и Южного Урала.

Примеры полигенных колчеданно-полиметаллических месторождений устанавливаются в последнее время и на Алтае (Демин и Ловчук, 1971 Яковлев, 1972).

Таким образом, накопленный к настоящему времени фактический материал свидетельствует о том, что процесс формирования колчеданных и особенно колчеданно-полиметаллических месторождений на Урале был весьма сложным и растянутым во времени. К сожалению, у геологов нет еще единой возрастной схемы, увязывающей те или иные стадии или этапы сложного и многоактного процесса оруденения с конкретными проявлениями эффузивного или интрузивного магматизма. Одной из причин разногласий по этому вопросу и неоднозначности трактовки наблюдаемых соотношений является недостаточная изученность различных минеральных ассоциаций и, в частности, таких сквозных минералов

Таблица 1

Физические константы сульфидов из руд Маукского месторождения

Минерал, тип руд	ΔE_q , эВ	Кoeff. Холла R_H , см ³ ·кул ⁻¹	Знак термо-э.д.с.	$\frac{m_e^*}{m_0}$	$\frac{m_p^*}{m_0}$
Пирит из реликтовых медноколчеданных руд	1,24	-0,374	-	0,58	
	1,25	-0,341	-	0,57	
Пирит из перекристаллизованных медноколчеданных руд	1,29	-0,050	-	0,60	
	1,30	-0,059	-	0,56	
Пирит кубического габитуса из меднопирротиновых руд	1,30	-0,12	-	0,60	
	1,30	-0,05	-	0,59	
Пирротин из меднопирротиновых руд	0,10	+5,68	+		0,14
	0,10	+7,81	+		0,13
Халькопирит из меднопирротиновых руд	0,53	-148,8	-	0,18	
	0,53	-0,18	-	0,18	

Примечания: ΔE_q — ширина запрещенной зоны кристалла, m_e^* — эффективная масса электрона в кристалле, m_p^* — эффективная масса дырки в кристалле, n_e — концентрация электронов в зоне проводимости кристалла, n_p — концентрация положительно заряженных дырок в валентной зоне кристалла, N_e — эффектив-

n_e	n_p	$N_{e, \nu}$	$F_{1/2}$	η^*
$1,67 \cdot 10^{19}$		$1,05 \cdot 10^{19}$	1,586	+1,2
$1,83 \cdot 10^{19}$		$1,02 \cdot 10^{19}$	1,792	+1,4
$1,25 \cdot 10^{20}$		$1,1 \cdot 10^{19}$	11,379	+6,5
$1,06 \cdot 10^{20}$		$9,9 \cdot 10^{18}$	10,632	+6,2
$1,2 \cdot 10^{20}$		$1,09 \cdot 10^{19}$	11,0	+6,3
$1,3 \cdot 10^{20}$		$1,1 \cdot 10^{19}$	11,9	+6,7
	$1,1 \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	0,91	-4,2
	$0,8 \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	0,72	-3,9
$4,2 \cdot 10^{16}$		$1,9 \cdot 10^{18}$	0,022	-3,7
$4,6 \cdot 10^{16}$		$1,9 \cdot 10^{18}$	0,024	-3,6

ная плотность состояний в зоне проводимости кристалла, N_{ν} — эффективная плотность состояний в валентной зоне кристалла, $F_{1/2}$ — интеграл Ферми половинного индекса, η^* — приведенный электрохимический потенциал.

Таблица 2

Физические константы сульфидов из руд Южно-Кузнецихинского месторождения

Минерал, тип руд	ΔE_q , эВ	Кoeff. Холла R_H , см ³ ·кул ⁻¹	Знак термо-э.д.с.	$\frac{m_e^*}{m_0}$	$\frac{m_p^*}{m_0}$
Пирит из реликтовых медноколчеданных руд	1,23	-0,125	-	0,66	
	1,23	-0,284	-	0,59	
Крупнокристаллический метаморфогенный пирит кубического габитуса	1,31	-0,76	-	0,55	
	1,30	-0,08	-	0,56	
	1,31	-0,069	-	0,55	
Поздний пирит, ксеноморфный по отношению к метаморфогенному	1,22	+0,97	+		0,70
	1,22	+1,95	+		0,69
Халькопирит из барит-полиметаллических руд	0,52	-1,39	-	0,20	
	0,51	-1,27	-	0,19	
Галенит из барит-полиметаллических руд	0,48	-1,84	-	0,18	
	0,49	-1,69	-	0,17	

n_e	n_p	$N_{e, \nu}$	$F_{1/2}$	η^*
$5 \cdot 10^{19}$		$1,22 \cdot 10^{19}$	4,01	+3,0
$2,2 \cdot 10^{19}$		$1,1 \cdot 10^{19}$	2,00	+2,5
$8,2 \cdot 10^{19}$		$8,3 \cdot 10^{18}$	9,87	+5,9
$7,6 \cdot 10^{19}$		$8,3 \cdot 10^{18}$	7,60	+6,6
$9,1 \cdot 10^{19}$		$8,3 \cdot 10^{18}$	11,0	+6,3
	$6,4 \cdot 10^{18}$	$1,4 \cdot 10^{19}$	0,45	-46,6
	$3,2 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{19}$	0,24	-45,9
$4,5 \cdot 10^{18}$		$2,1 \cdot 10^{18}$	2,13	+1,7
$4,9 \cdot 10^{18}$		$2,0 \cdot 10^{18}$	2,44	+2,0
$8,4 \cdot 10^{18}$		$1,9 \cdot 10^{18}$	1,78	+1,4
$8,7 \cdot 10^{18}$		$1,7 \cdot 10^{18}$	2,17	+1,7

как пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит и других, принадлежность которых к той или иной возрастной группе часто не может быть установлена без специальных физических исследований. Кроме того, минерализация (или пострудный метаморфизм) каждого этапа или стадии происходила, несомненно, в условиях не только разных температур и давлений, но и в разной щелочно-кислотной и окислительно-восстановительной среде, что не могло не отразиться на составе и физических свойствах рудообразующих минералов (Ракчеев, 1973). Поэтому для понимания условий рудообразования в каждый этап или стадию рудогенеза необходимы сведения о составе и свойствах минеральных фаз каждого парагенезиса.

На примере некоторых месторождений Урала нами было проведено детальное изучение физических свойств главнейших рудообразующих сульфидов разных стадий и этапов оруденения, а также сульфидов, образовавшихся метаморфогенным путем при перекристаллизации и переотложении рудного вещества. Были изучены сульфиды разных генераций из руд двух колчеданных месторождений Среднего Урала (Маукского и Южно-Кузнечихинского) и месторождения им. 50 лет Октября (Южный Урал).

Путем анализа эллиптичности отраженного света по способу У. Вустера (1958) были изучены показатели преломления n и поглощения χ главнейших сульфидов. Методика получения указанных констант изложена в более ранних работах (Ракчеев, Румянцев, 1967; Ракчеев, 1971; Брызгалов, Ракчеев, 1970). Измерения производились в монохроматическом свете, источником которого служил монохроматор ЗМР-2. По формуле Бера была рассчитана отражательная способность изученных минералов.

Для некоторых пиритов, халькопиритов, пирротинов и галенитов по длинноволновому краю основного поглощения и по спектрам фотопроводимости (Мосс, 1961) определялась ширина запрещенной зоны их кристаллов — ΔE_q . Это дало возможность по уравнению парной регрессии S (вес. %) = $66,08 - 10,3 \Delta E_q$ (Ракчеев, 1972) определить содержание серы в некоторых пиритах, а также сделать оценку температур по градуировочной кривой (см. статью Ракчеева в настоящем сборнике).

Для наиболее крупных выделений сульфидов изготавливались специальные пластинки (не менее 3 мм по наибольшему измерению) и с помощью измерений эффекта Холла в изученных минералах определялось количество свободных носителей тока (Спивак, 1960), а с помощью метода Спитцера и Фена — значения эффективной массы последних. Это дало возможность, используя интегралы Ферми, определить значения приведенных электрохимических потенциалов η^* каждого сульфида в общей (для дырок и электронов) системе отсчета, что в свою очередь позволило объективно выделить равновесные ассоциации минералов (Ракчеев, 1973).

В табл. 1 приведены результаты измерения физических констант сульфидов из руд Маукского месторождения, колчеданные залежи которого испытали регионально-контактовый метаморфизм верхнепалеозойского этапа и в значительной степени перекристаллизованы с образованием новых минеральных ассоциаций и, в частности, халькопирит-пир-

Таблица 3

Оптические свойства ($\lambda = 579$ нм), состав и температуры образования пиритов из руд Маукского и Южно-Кузнецихинского месторождений

Месторождение, тип руд	n	k	$R, \%$	$\Delta E_q, \text{эв}$	Формула	t°, C
Пирит из реликтовых медноколчеданных руд Маукского месторождения	3,66	0,85	53,4	1,24	$\text{FeS}_{1,99}$	235-
	3,55	0,90	54,0	1,25	$\text{FeS}_{1,98}$	-250
Пирит из крупнозернистых перекристаллизованных медноколчеданных руд Маукского месторождения	4,18	0,83	57,0	1,29	$\text{FeS}_{1,95}$	330-
	4,24	0,81	56,8	1,30	$\text{FeS}_{1,94}$	-350
Пирит из меднопирротиновых руд Маукского месторождения	4,15	0,84	57,0	1,30	$\text{FeS}_{1,94}$	350
	4,20	0,82	56,8	1,30	$\text{FeS}_{1,94}$	
Пирит из реликтовых медноколчеданных руд Южно-Кузнецихинского месторождения	3,60	0,90	54,3	1,23	$\text{FeS}_{1,99}$	220-
	3,58	0,89	54,0	1,23	$\text{FeS}_{1,99}$	-230
Метаморфогенный пирит кубического габитуса из руд Южно-Кузнецихинского месторождения	4,13	0,83	56,6	1,31	$\text{FeS}_{1,93}$	345 - -360
	4,27	0,82	57,3	1,30	$\text{FeS}_{1,94}$	
	4,21	0,80	56,3	1,31	$\text{FeS}_{1,93}$	
Поздний пирит, ксеноморфный по отношению к метаморфогенному. Южно-Кузнецихинское месторождение	3,42	0,91	53,2	1,22	-	-
	3,30	0,96	53,7	1,22	-	

ротинных руд. Были изучены пириты реликтовых и перекристаллизованных медноколчеданных руд, а также пирит, пирротин и халькопирит из метаморфогенных меднопирротинных руд.

Полученные данные показывают, что пириты реликтовых руд Маукского месторождения по целому ряду физических параметров (см. табл. 1 и 3), а также и по составу заметно отличаются от пиритов метаморфогенного генезиса. Сравнительная близость свойств пиритов перекристаллизованных медноколчеданных и меднопирротинных руд, обусловлена, по-видимому, их общим метаморфогенным происхождением. Приведенный электрохимический потенциал пирита, находяще-

Таблица 4

Физические константы сульфидов из руд месторождения им. 50 лет Октября

Минерал	ΔE_q , эВ	Коэфф. Холла R_H , см ³ · кул ⁻¹	Знак термо-э.д.с.	$\frac{m_e^*}{m_0}$	$\frac{m_p^*}{m_0}$
Пирит из реликтовых колчеданных руд	1,24	-0,120	-	0,64	
	1,25	-0,139	-	0,65	
	1,24	-0,127	-	0,65	
Пирит из крупнозернистых перекристаллизованных медноколчеданных руд	1,31	-0,0148	-	0,61	
	1,30	-0,016	-	0,62	
	1,31	-0,138	-	0,62	
Пирит поздней сфалерит пиритовой ассоциации	1,21	+1,22	+		0,67
	1,22	+1,04	+		0,67
Пирит порфиробластический из медно-пирротиновых руд	1,30	-0,68	-	0,60	
	1,30	-0,064	-	0,61	
Халькопирит из медно-пирротиновых руд	0,52	-145,34	-	0,19	
	0,52	-122,54	-	0,18	
Халькопирит из поздних прожилковых скоплений	0,51	-3,472	-	0,17	
	0,52	-5,208	-	0,16	
Пирротин из медно-пирротиновых руд	0,11	+12,50	+		0,14
	0,1	+8,928	+		0,14

гося в халькопирит-пирротиновой массе, отличается как по величине, так и по знаку от η^* халькопирита и пирротина, что указывает на то, что между пиритом и двумя другими сульфидными равновесие отсутствует. Это согласуется и с минераграфическими наблюдениями, ибо тонкие прожилки пирротинового или халькопирит-пирротинового состава пересекают кристаллы (или их обломки) пирита. Значения η^* пирротина и халькопирита весьма близки и эти два минерала представляют равновесную ассоциацию.

В табл. 2 и 3 показаны физические константы сульфидов Южно-Кузнечихинского месторождения из реликтовых и метаморфизованных медноколчеданных, а также поздних барит-полиметаллических руд.

Из полученных данных видно, что пириты реликтовые, метаморфогенные и более поздние заметно отличаются так же, как и в предыдущем случае, по составу, физическим свойствам и по величине приведенного электрохимического потенциала, что указывает на то, что они не относятся к одной равновесной ассоциации. Величины η^* у галенита и халькопирита весьма близки и они, несомненно, представляют пример равновесных минералов.

Было проведено также детальное изучение свойств пиритов разных стадий и этапов формирования руд одного из типичных полигенных месторождений Южного Урала (месторождение им. 50 лет Октября), а так-

n_e	n_p	$N_{e,p}$	$F_{1/2}$	η^*
$5,2 \cdot 10^{19}$		$1,23 \cdot 10^{19}$	4,23	+3,2
$4,5 \cdot 10^{19}$		$1,22 \cdot 10^{19}$	3,68	+2,8
$4,9 \cdot 10^{19}$		$1,22 \cdot 10^{19}$	4,01	+3,0
$4,2 \cdot 10^{20}$		$1,13 \cdot 10^{19}$	37,2	+14,5
$3,9 \cdot 10^{20}$		$1,16 \cdot 10^{19}$	33,2	+13,5
$4,5 \cdot 10^{20}$		$1,16 \cdot 10^{19}$	38,8	+15,0
	$5,1 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{19}$	0,392	-47,5
	$6 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{19}$	0,461	-46,6
$9,2 \cdot 10^{19}$		$1,09 \cdot 10^{19}$	8,44	+5,3
$9,8 \cdot 10^{19}$		$1,12 \cdot 10^{19}$	8,75	+5,4
$4,3 \cdot 10^{16}$		$1,9 \cdot 10^{18}$	0,0226	-3,6
$5,1 \cdot 10^{16}$		$1,8 \cdot 10^{18}$	0,0283	-3,4
$1,8 \cdot 10^{18}$		$1,6 \cdot 10^{18}$	1,12	+0,7
$2,1 \cdot 10^{18}$		$1,5 \cdot 10^{18}$	1,40	+1,0
	$0,5 \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	0,41	-4,85
	$0,7 \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	0,58	-4,45

же халькопиритов и пирротинов, сопутствующих некоторым пиритам на этом месторождении. Полученные результаты, сведенные в табл. 4, 5, 6, хорошо согласуются с геологическими наблюдениями, свидетельствующими о полигенности этого месторождения (Бородаевская, Ракчеев и др., 1970). Как видно из табл. 4, 5 укрупненнозернистый пирит, возникший в обстановке контактового метаморфизма, заметно отличается как от пирита ранних реликтовых руд, так и от более позднего пирита по составу, температуре образования и целому ряду физических параметров. У всех трех разновидностей пиритов разные величины приведенных электрохимических потенциалов η^* , что свидетельствует о их неравновесности и разновременности. Отличаются по физическим константам также пирротины и халькопириты указанного месторождения. Близкие значения электрохимических потенциалов пирротина и халькопирита из медно-пирротиновых руд здесь так же, как и на Маукском месторождении представляют пример равновесной ассоциации.

Приведенные материалы показывают, что в пределах каждого из рассмотренных месторождений устанавливается по несколько поколений одних и тех же сульфидов, состав и физические свойства которых заметно варьируют, отражая физико-химические условия их образования. Подобная картина наблюдается и на многих других колчеданных месторождениях как Среднего, так и Южного Урала. Все это указывает на

сложную и весьма длительную историю формирования колчеданных руд. В ряде районов Урала отчетливо устанавливаются, по крайней мере, два крупных этапа становления руд.

Первый этап охватывает образование собственно колчеданных руд после образования наиболее кислых членов вулканогенных формаций раннегеосинклинальной стадии развития. Процесс колчеданной минерализации этого этапа в свою очередь был стадийным, что выразилось, прежде всего, в возрастной и закономерной смене одних сульфидов другими и во взаимоотношениях сульфидной минерализации с субвулканическими интрузиями (Бородаевская и др., 1973). Стадийность этого этапа обусловлена тем, что минерализация протекала на фоне продолжающейся магматической деятельности раннегеосинклинального периода.

Второй этап формирования руд связан с воздействием позднегеосинклинальных или орогенных гранитоидных очагов, что приводило, с одной стороны, к перегруппировке ранее сформированных рудных агрегатов, к переотложению и частичной регенерации сульфидов и, с другой — к обогащению руд новыми минералами (галенит, арсенопирит, молибденит, теннантит, самородное золото и серебро, барит, ангидрит, турмалин и др.).

Таблица 5

Состав и температуры образования пиритов месторождения 50 лет Октября, определенные по величине ΔE_q

Разновидность пирита	λ , нм	ΔE_q		S , вес. %	Формула	t , °C
		эВ	ккал/моль			
Пириты мелкозернистых первичных колчеданных руд	1002	1,24	28,55	53,5	$FeS_{1,99}$	230–245
	996	1,24	28,70	53,3		
	995	1,25	28,75	53,2		
Пириты перекристаллизованных крупных нозернистых руд	945	1,31	30,25	52,6	$FeS_{1,93}$	355–365
	944	1,31	30,30	52,6		
	948	1,31	30,18	52,6		
Пириты из медно-пирротиновых руд	949	1,30	30,12	52,7	$FeS_{1,94}$	350
	930	1,30	30,09	52,7		
	949	1,30	30,13	52,7		
Пириты из прожилково-вкрапленной минерализации в гранитоидах	979	1,26	29,20	53,1	$FeS_{1,97}$	270–280
	982	1,26	28,11	53,1		
	978	1,27	29,25	53,0		
Поздние пириты из секущих прожилковых скоплений	1025	1,21	27,90	—	—	—
	1021	1,21	28,0	—	—	—

Таблица 6

Состав и свойства пирротинов месторождения им. 50 лет Октября

Генерация	Сингония	$\lambda = 1010 \text{ нм}$				Содерж. S, атомн. %	Формула
		$n_{\parallel c}$	$n_{\perp c}$	$x_{\parallel c}$	$x_{\perp c}$		
	Гексагональная	3,28	2,87	0,84	0,97	47,3	Fe_9S_{10}
Ранняя	Гексагональная	3,32	2,91	0,82	0,96	47,4	Fe_9S_{10}
Поздняя	Моноклинная	3,05	2,76	0,93	1,02	46,7	Fe_7S_8
	Моноклинная	3,07	2,77	0,92	1,01	46,8	Fe_7S_8

Изложенные данные об истории развития колчеданных руд Урала заставляют подходить к проблеме их генезиса с учетом длительности и сложности сменяющих друг друга во времени процессов магматизма, тектоники, рудоотложения и метаморфизма и, кроме того, с углубленным изучением свойств и состава рудообразующих минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бородаевская М.Б.* Соотношение колчеданного оруденения с магматизмом и некоторые вопросы генезиса колчеданных руд на примере Южного Урала. — В кн.: "Проблемы генезиса руд". Междунар. конгресс, XXIII сессия. Доклады советских геологов. М., 1964.
- Бородаевская М.Б.* Некоторые вопросы структурно-формационного районирования палеовулканических колчеданных областей. — Труды ЦНИГРИ, 1970, вып. 92.
- Бородаевская М.Б., Курбанов Н.К., Кривцов А.И., Ракчеев А.Д.* О длительности и многоактности формирования колчеданных руд. — Сов. геол., 1973, № 8.
- Бородаевская М.Б., Ракчеев А.Д.* Метаморфизм магматических комплексов Магнитогорского и южной части Тагильского мегасинклиниориев. — В кн.: "Палеозойский вулканизм и колчеданные месторождения Южного Урала". Изд-во МГУ, 1968.
- Бородаевская М.Б., Ракчеев А.Д., Вахрушев М.И., Милецкий Б.Е., Новгородова М.И.* О полигенном характере медноколчеданных месторождений в Северных Мугоджарах. — Докл. АН СССР, 1970, 194, № 2.
- Брызгалов И.А., Ракчеев А.Д.* Поглощение и светопреломление троилитов гексагональных и моноклинных пирротинов и диагностика их по оптическим свойствам. — Вестник МГУ, серия геол., 1970, № 6.
- Вустер У.* Практическое руководство по кристаллофизике. ИЛ, 1958.
- Демин Ю.И., Ловчук В.В.* Температурный режим формирования Белоубинского массива и некоторые вопросы генезиса полиметаллической минерализации Старковского рудного поля. — Геол. рудн. месторож., 1971, № 2.
- Еремин Н.И.* Геологические условия формирования Джусинского колчеданно-полиметаллического месторождения (Южный Урал). Автореф. канд. дисс. М., 1964.
- Заварицкий А.Н.* Колчеданное месторождение Блява на Южном Урале и колчеданные залежи Урала вообще. — Труды ГИН АН СССР, 1936, вып. 5.

- Заварицкий А.Н.* Некоторые основные вопросы геологии Урала. — Изв. АН СССР, серия геол., 1941, № 3.
- Заварицкий А.Н.* О генезисе колчеданных месторождений Урала. — Изв. АН СССР, серия геол., 1943, № 3.
- Иванов С.Н.* Метаморфизм уральских колчеданных месторождений. — Сов. геол., 1939, № 2.
- Маркс В.А.* О метаморфизме горных пород, вмещающих Маукское колчеданное месторождение на Среднем Урале. — Труды Горно-геол. ин-та УФАН СССР, 1958, вып. 34.
- Мосс Т.* Оптические свойства полупроводников. ИЛ, 1961.
- Петровская Н.В.* О минеральных ассоциациях и некоторые условия формирования колчеданных месторождений Южного Урала. — Геол. рудн. месторожд., 1961, № 2.
- Ракчеев А.Д.* Метаморфизм пород зеленокаменной полосы и его отношение к колчеданному и медноцинковому оруденению в районе Южно-Кузнецихинского месторождения на Среднем Урале. — Сов. геол., 1956, № 51.
- Ракчеев А.Д.* Закономерности размещения колчеданных тел на Урале (на примере карабашской группы месторождений). — Геол. рудн. месторожд., 1962, № 7.
- Ракчеев А.Д., Румянцев Г.С.* Зависимость оптических свойств минералов от их состава в изоморфном ряду магнетит — яковсит. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 4.
- Ракчеев А.Д.* Особенности метаморфизма горных пород и колчеданных руд в зоне регионального изгиба уральской складчатости. — Бюлл. МОИП, новая серия, отдел геол., 1970, 45, вып. 4.
- Ракчеев А.Д.* Влияние послерудного метаморфизма на оптические и другие свойства пиритов колчеданных месторождений Урала. — В кн. "Петрографические доклады". М., 1971₁.
- Ракчеев А.Д.* Упрощение формул для расчета оптических констант сильно поглощающих кристаллов. — В кн. "Петрографические доклады". М., 1971₂.
- Ракчеев А.Д.* Об оптической неоднородности зерен пирита из руд колчеданных месторождений Урала. — В кн.: "Вопросы однородности и неоднородности минералов". М., "Наука", 1972.
- Ракчеев А.Д.* Критерий электронных равновесий в ассоциациях рудных минералов. — Геол. рудн. месторожд., 1973, № 4.
- Ракчеев А.Д.* Зависимость состава и свойств пиритов от условий их образования. — В кн. "Новые методы исследования минералов и горных пород". Изд-во МГУ, 1973₂.
- Сивак В.Г.* Специальный физический практикум, т. 1. Изд-во МГУ, 1960.
- Шадлуи Т.Н.* Особенности минералогического состава, структур и текстур руд некоторых месторождений Урала. — В кн.: "Колчеданные месторождения Урала". Изд-во АН СССР, 1950.
- Широкова И.Я.* Метаморфизм горных пород в районе горы Сугомак (Средний Урал) и его отношение к сульфидной минерализации. — Бюлл. МОИП, новая серия, отд. геол., 1960, 35, вып. 4.
- Шмидт А.И.* Возрастные соотношения серноколчеданного и золото-полиметаллического оруденения в Куросанском рудном поле (Южный Урал). — Геол. рудн. месторожд., 1961, № 6.
- Яковлев Л.И.* О явлениях наложенного контактового метаморфизма в некоторых колчеданных месторождениях Среднего Урала. — Труды ЦНИГРИ, 1959, вып. 29.
- Яковлев Г.Ф.* О генезисе и возрасте Алтайских колчеданно-полиметаллических месторождений. — Вестник МГУ, серия геол., 1972, № 2.
- Ярош П.Я.* О метасоматозе и метаморфизме руд Зюзельского месторождения. — Геол. рудн. месторожд., 1964, № 4.
- Ярош П.Я.* Метаморфизм руд колчеданных месторождений Урала. — Труды второго уральского петрографич. совещания, т. 3, магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала. Свердловск, 1969.

ЕСТЕСТВЕННАЯ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МАГМАТИЧЕСКОГО КВАРЦА ИЗ ПОРОД КОЛЧЕДАННОСНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЮЖНОГО УРАЛА

А. С. БОБОХОВ

На восточном склоне Южного Урала колчеданное оруденение пространственно и по представлению многих геологов, возможно, парагенетически связано с субвулканическими телами липаритовых, липарито-дацитовых порфиров, дацитовых и дацито-андезитовых порфиров как массивной, так и обломочной или псевдообломочной текстур. В отдельных структурно-формационных зонах и блоках мегасинклиория устанавливается определенная последовательность в формировании субвулканических комплексов кислых магматических пород, которые на ряде колчеданных месторождений обнаруживают различные возрастные соотношения с основными типами руд (Бобохов, 1967; Бобохов, Пирожок, 1972). Это позволяет предположить, что минералого-геохимические особенности колчеданных руд в какой-то мере коррелируют с петрогенетическими особенностями кислых субвулканических пород.

Однако в связи с широкопроявившимися процессами регионального и околорудного метаморфизма, приводившими нередко к полному исчезновению первичных структур и значительному изменению химического состава, петрографические, петрохимические и геохимические особенности магматических пород не всегда позволяют уверенно судить об условиях их образования и проводить сопоставление отдельных комплексов друг с другом. Между тем, кварц и кислый плагиоклаз, являющиеся главными минералами этих пород, представляют собой ионные кристаллы, характер дефектов кристаллической решетки которых находится в зависимости от температуры, давления, скорости и химизма кристаллизации (Ван Бюрен, 1962 и др.). Одним из методов исследования дефектности кристаллов является термолюминесценция (ТЛ), представляющая собой свечение возбужденного искусственно или излучением естественных радиоактивных примесей (естественная ТЛ) кристалла при его нагревании (Адирович, 1951; Лущик, 1955). Влияние физико-химических условий синтеза кристаллического кварца на параметры ТЛ было экспериментально установлено В.С. Балицким, В.С. Лысаковым и А.И. Серебренниковым (1971). Если природа вкрапленников полевого шпата во многом еще остается неясной, то сравнительная устойчивость кварца внешним воздействиям делает возможным его использование в качестве источника генетической информации (Бакуменко, Лысаков, 1965; Березина, Василенко, Сотников, 1971).

Была исследована естественная *ТЛ* 90 мономинеральных проб кварца из вкрапленников кислых субвулканических пород различного состава и структурно-текстурных особенностей, рудовмещающих и безрудных, размещающихся среди вулканогенных и вулканогенно-осадочных формаций силурийского и девонского возрастов в различных структурно-формационных зонах и блоках Магнитогорского мегасинклинария. Навески по 0,20 г мономинеральных фракций кварца с размером зерен 0,5–0,25 мм высвечивались со скоростью 0,2 град/сек. Свечение регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-64.

Кривые *ТЛ* исследованных кварцев характеризуются максимумами с $T_{m_1} = 190^\circ$, $T_{m_2} = 200$, $T_{m_3} = 210$, $T_{m_4} = 220-225$, $T_{m_5} = 250$, $T_{m_6} = 290$, $T_{m_7} = 305-310$, $T_{m_8} = 330-335^\circ\text{C}$. Значения температур отдельных пиков обнаруживают хорошее совпадение в однотипных кривых, а также с данными других исследователей по *ТЛ* кварца (Medlin, 1963 и др.).

Низкотемпературная часть кривых *ТЛ* имеет, как правило, только один хорошо разрешенный пик с элементарным строением и симметричной формой. Максимумы с $T_m = 250^\circ$ отмечаются редко и обычно плохо выражены. Высокотемпературные пики ($T_m = 290-335^\circ$) наблюдаются во всех кривых *ТЛ*. Они имеют несколько асимметрично расширенную в сторону более низких температур форму. Очень часто высокотемпературные максимумы с $T_{m_7} = 305-310^\circ$ и $T_{m_8} = 330-335^\circ$ образуют один, обладающий внутренней структурой пик.

Энергия тепловой ионизации (E_T) центров захвата низкотемпературных максимумов варьирует от 0,84 до 1,24 эв, значения энергии тепловой ионизации высокотемпературных максимумов составляют 1,18–1,89 эв. Интенсивность свечения высокотемпературных максимумов в 5–7 раз превышает интенсивность свечения низкотемпературных максимумов. Исключение составляет лишь кварц из дацито-андезитовых порфиритов Учалинского рудного поля, интенсивность свечения обоих максимумов примерно одинакова.

Основным отличием кривых *ТЛ* кварца друг от друга является наличие или отсутствие низкотемпературных пиков. По этому признаку все кривые *ТЛ* можно разделить на две группы. Кривые *ТЛ* с низкотемпературными и высокотемпературными максимумами (рис. 1) характеризует кварц из субвулканических пород, с которыми ассоциирует колчеданное оруденение Гайского, Маканского, Октябрьского, Юбилейного, Сибайского, Учалинского, Узельгинского, имени XIX партсъезда месторождений и ряда рудопроявлений. Свечение кварца этих пород начинается с температуры 170–180°C. Кривые *ТЛ* второго типа, представляющие собой кварц из безрудных пород, имеют только один высокотемпературный пик, иногда с плохо выраженным максимумом $T_m = 250^\circ$ (рис. 2). Свечение начинается при 200°C.

Интенсивность свечения высокотемпературных пиков в кривых *ТЛ* обоих типов не зависит от возраста вмещающих субвулканические тела

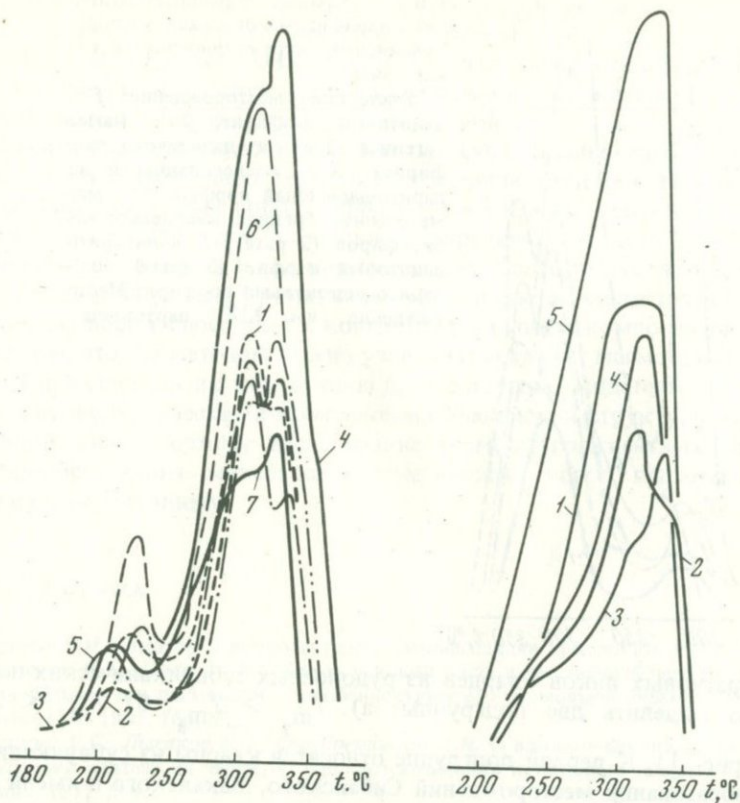


Рис. 1. Кривые термолюминесценции кварца с низко- и высокотемпературными максимумами

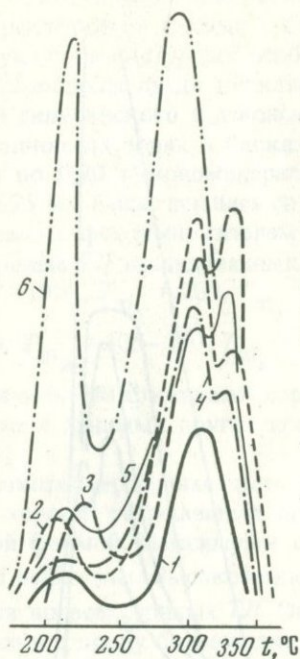
1 — липарито-дацитовый порфир Октябрьского месторождения; 2 — дацитовый порфирит Маканского месторождения; 3 — кварцевый альбитофир Гайского месторождения; 4 — магматогенная брекчия липарито-дацитовых порфиров Сибайского месторождения; 5 — магматогенная брекчия дацитовых порфиров Учалинского месторождения; 7 — липарито-дацитовый порфир месторождения имени XIX партсъезда

Рис. 2. Кривые термолюминесценции кварца из безрудных пород

1 — дацитовый порфирит (s); 2 — липаритовый порфир (D_2), 3 — липаритовый порфир (D_2); 4 — липарито-дацитовый порфир (D_2); 5 — кварцевый альбитофир (D_3)

вулканогенных и вулканогенно-осадочных комплексов (рис. 1, 2). Однако в отдельных структурно-формационных зонах отмечается тенденция к увеличению интенсивности свечения и соответственно накопление светосуммы в кварце из субвулканических пород более поздних фаз внедрения.

По соотношению интенсивности максимума $T_{m_7} = 305-310^{\circ}$ и максимума $T_{m_8} = 330-335^{\circ}$, обладающих внутренней структурой высоко-



Р и с. 3. Кривые термолюминесценции кварца из разновозрастных пород Учалинской структурно-формационной зоны

Учалинское месторождение: 1 — дацитовый порфирит; 2 — магматогенная брекчия дацитового порфирита; 3 — послескладчатый липарито-дацитовый порфир; 4 — магматогенная брекчия кварцевых альбитофиров (2 раза); 5 — липарито-дацитовый порфир (3 фаза); 6 — дацито-андезитовый порфирит Месторождение им. XIX партсъезда

температурных пиков кварцев из рудоносных субвулканических пород можно выделить две подгруппы: а) $T_{m_7} > T_{m_8}$, б) $T_{m_7} < T_{m_8}$

(см. рис. 1). К первой подгруппе относятся кварцы из субвулканических образований месторождений Сибайского, Маканского и имени XIX партсъезда. Вторая подгруппа представляет собой кварц из кислых пород Октябрьского, Гайского и Учалинского месторождений. По данным химических анализов магматические породы всех перечисленных месторождений представляют собой липаритовые, липарито-дацитовые порфиры и дацитовые порфириты. Основная масса имеет аллотриоморфно-зернистую, микролитовую, микролитосферолитовую, аповитрофировую структуру. Четкой зависимости параметров *ТЛ* от современных петрохимических и структурных особенностей не наблюдается.

Вместе с тем, отмечается некоторая корреляция между характером *ТЛ* и особенностями субвулканических пород Учалинской структурно-формационной зоны (рис. 3). К.А. Уразаевым и С.А. Галимовым (1970) на Межозерном рудном поле, А.С. Бобоховым и П.И. Пирожком (1972) на Учалинском месторождении установлена серия последовательно внедрявшихся субвулканических пород кислого состава. На Учалинском месторождении наиболее древними являются доскладчатые дацитовые порфириты (крив. 1 на рис. 3) и сопровождающие их магматогенные брекчии (кривая 2). Затем после складкообразования и внедрения базкварцевых липаритовых порфиров произошло образование липарито-дацитовых порфиров (кривая 3). Кривая *ТЛ* магматогенных брекчий первого комплекса хорошо совпадает с кривой *ТЛ* магматогенных брекчий месторождения им. XIX партсъезда (кривая 4). Параметры *ТЛ* липарито-

дацитовых порфиров Учалинского месторождения аналогичны параметрам липарито-дацитовых порфиров третьей фазы внедрения (по К.А. Уразаеву) на месторождении им. XIX партсъезда (кривая 5). Наиболее поздние в этой структурно-формационной зоне кварцевые дацито-андезитовые порфириты представлены кривой 6.

Таким образом, рудоносные кислые субвулканические породы по параметрам естественной термолюминесценции отличаются от близких по составу безрудных пород. Причина этого неясна, однако вполне вероятно, что между рудообразованием и предшествующими ему субвулканическими кислыми породами существует более тесная, чем это представляется в настоящее время, связь и, что имеются какие-то особенности кислых пород, способных к концентрации рудных компонентов.

О том, что *ТЛ* методом можно улавливать отличия магматических пород и производить их корреляцию друг с другом, свидетельствует пример с субвулканическими комплексами Учалинской структурно-формационной зоны. Поэтому исследование термолюминесцентных свойств породообразующих минералов магматических пород представляется весьма перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

- Адирович Э.И.* Некоторые вопросы термолюминесценции кристаллов. М.-Л., 1951.
- Бакуменко И.Т., Лысаков В.С.* Связь условий роста и дальнейшей истории кварца из разных зон пегматитов с особенностями его термовысвечивания. — Докл. АН СССР, 1965, 165, № 3.
- Балицкий В.С., Лысаков В.С., Серебренников А.И.* О влиянии физико-химических условий синтеза на характер термовысвечивания кристаллов кварца. — Геохимия, 1971, № 9.
- Березина А.П., Василенко В.С., Сотников В.И.* Термолюминесценция калишпатов и кварцев Сорского месторождения. — В сб. "Мат. по генет. и экспер. минералогии", т. VI, Новосибирск, 1971.
- Бобохов А.С.* Эксплозивные брекчии некоторых рудных полей колчеданных месторождений восточного склона Южного Урала. — В сб. "Мат. научн. сесс. по вопр. геологии Ю.Урала. и Русск. платф.". Уфа, 1967.
- Бобохов А.С., Пирожок П.И.* Кислые субвулканические Учалинского месторождения и взаимоотношения их с колчеданным оруденением. — Материалы семинара "Методы геол.-геоф. обоснов. поисков скрытых месторожд. на Урале". Свердловск, 1972.
- Ван Бюрен.* Дефекты в кристаллах. ИЛ, 1962.
- Луцин Ч.Б.* Исследование центров захвата в щелочно-галлоидных кристаллофосфорах. — Труды Ин-та физ. и астрон. АН СССР, 1955, № 3.
- Уразаев К.А., Галимов С.Я.* Об условиях локализации медноколчеданных руд на юго-восточном участке месторождения им. XIX партсъезда. — В сб. "Геол., минерал. и геохим. месторожд. Ю.Урала". Уфа, 1970.
- Medlin W.L.* Scony Mobil Oil Company, Gnc. Field Research Laboratory, Dallas, Texas. — J. Chem. Phys., 1963, 38.

ОСОБЕННОСТИ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ ЗОНЫ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КОРБАЛИХИНСКОГО КОЛЧЕДАННО- ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (РУДНЫЙ АЛТАЙ)

Е. И. ВЕНЦЛОВАЙТЕ

Корбалихинское месторождение относится к числу наиболее типичных колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Расположено оно в центральной части Змеиногорской брахисинклинали, представляющей северо-западное окончание Быструшинского синклинория. Рудовмещающий вулканогенно-осадочный комплекс пород относится к среднему и верхнему девону. В локализации руд Корбалихинского месторождения значительную роль играли разрывные нарушения, определившие в значительной мере и форму рудных залежей (Венцловайте, Шатагин, 1969).

Для месторождения характерен весьма интенсивный окологорный метасоматизм вмещающих пород с проявлением как зоны кислотного выщелачивания, так и зоны отложения, в понимании Д.С. Коржинского.

Метасоматиты зоны кислотного выщелачивания расположены в нижней части разреза гидротермалитов. Они имеют постепенные переходы к мало измененным породам и образуют характерную метасоматическую зональность.

Метасоматиты зоны отложения залегают по разрезу выше в виде нескольких пластообразных тел с резкими границами со вмещающими породами. Иногда они срезают отдельные участки пород зоны кислотного выщелачивания и приурочены к наиболее мобильной части рудной зоны. Внутреннее строение зоны отложения Корбалихинского месторождения частично было охарактеризовано в более ранних работах (Венцловайте, 1968).

В зоне кислотного выщелачивания месторождения устанавливается метасоматическая колонка со следующими минеральными парагенезисами: кварц (*кв*) + альбит (*аб*) + серицит (*сер*) + хлорит (*хл*) + сфен (*сф*) + пирит (*пир*)

кварц + серицит + хлорит + сфен + пирит

кварц + хлорит + сфен + пирит

кварц + сфен + пирит

кварц + сфен

кварц

Состав минеральных фаз указанной колонки и подвижность компонентов при метасоматозе показаны в табл. 1.

Мономинеральные, двух- и трехминеральные породы в пределах рассматриваемой колонки имеют ограниченное распространение. Мощность

их измеряется первыми метрами. Полиминеральные породы развиты более широко.

Зона 1 (см. табл. 1) отличается от нулевой зоны (исходные породы) отсутствием альбита и значительно большим количеством хлорита и серицита, которые вытеснили альбит. Натрий и калий здесь играли роль вполне подвижных компонентов. Первый полностью выносился из системы, а количество последнего определялось алюминием. Содержание хлорита в зоне 1 определялось массой Mg , а количество пирита и сфена определялось соответственно массой железа и титана.

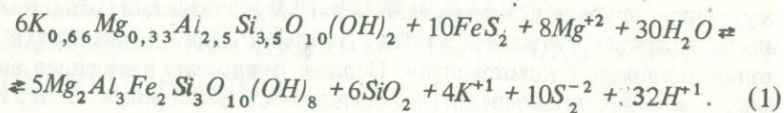
Таблица 1

Строение метасоматической колонки

Зона	Минеральный состав*	Режим компонентов	
		инертные	вполне подвижные
0 (исходные породы)	$SiO_2 + NaAlSi_3O_8 + K_{0,66}Mg_{0,33}Al_{2,5}Si_{3,5}O_{10}(OH)_2 + Mg_2Al_{2,8}Fe_{2,2}Si_3O_{10}(OH)_8 + CaTiSiO_5 + FeS_2$		
1	$SiO_2 + K_{0,66}Mg_{0,33}Al_{2,5}Si_{3,5} + Mg_2Al_{2,8}Fe_{2,2}Si_3O_{10}(OH)_8 + CaTiSiO_5 + FeS_2$	Ti, Fe, Al, Mg	$H^{+1}, H_2O, K, Na, S, Ca, Si$
2	$SiO_2 + Mg_2Al_{2,8}Fe_{2,2}Si_3O_{10}(OH)_8 + CaTiSiO_5 + FeS_2$	Ti, Fe, Al	$H^{+1}, H_2O, S, K, Na, Ca, Si, Mg$
3	$SiO_2 + CaTiSiO_5 + FeS_2$	Ti, Fe	$H^{+1}, H_2O, S, K, Na, Ca, Si, Mg, Al$
4	$SiO_2 + CaTiSiO_5$	Ti	$H^{+1}, H_2O, S, K, Na, Ca, Si, Mg, Al, Fe$
5	SiO_2		Все подвижные

*Химический анализ серицита-фенгита производился в спектро-химической лаборатории Геологического факультета МГУ. Химическая формула его рассчитана по катионному методу (Борнеман-Старынкевич, 1971). Химический состав хлорита определен по оптическим данным с помощью диаграммы Хейя (Дир и др., 1966).

Во второй зоне колонки исчезает серицит. На его месте образуется хлорит, наличие которого определялось массой алюминия. Реакцию замещения серицита хлоритом можно представить в следующем виде:



Для образования хлорита не хватало магния и он привносился растворами.

Во внутренних зонах колонки (зоны 3, 4, 5) идет накопление кварца и постепенный вынос остальных компонентов. В общем устанавливается следующий ряд подвижности компонентов, начиная с более подвижных:

H^+ , H_2O , S_2^{-2} , Na , K , Ca , Si , Mg , Al , Fe , Ti .

В пределах всей метасоматической колонки кварц присутствует в породах как вполне подвижный минерал. Он выполняет объем, оставшийся после замещения части объема инертными минералами. Принимая во внимание закон постоянства объема при метасоматизме, число минеральных фаз должно быть на единицу больше числа инертных компонентов, т.е. для рассматриваемого случая минералогическое правило фаз будет иметь следующую формулу: $\Phi = K + 1$, где Φ — число минералов в каждой зоне колонки, а K — число инертных компонентов.

Из анализа режима компонентов при метасоматозе (см. табл. 1) видно, что при переходе из одной зоны метасоматической колонки в другую, один инертный компонент переходит во вполне подвижное состояние с сокращением числа минералов на единицу. Так как на каждом последующем фронте замещения один компонент переходит из инертного во вполне подвижное состояние, то наименьшее общее число фронтов замещения должно быть равно числу инертных компонентов в исходной породе, и, следовательно, наименьшее число зон при полностью произвольных составах породы и воздействующего раствора равно $K + 1$ (Коржинский, 1969). В нашем случае мы должны иметь пять зон метасоматической колонки, что хорошо согласуется с геологическими наблюдениями.

Мы попытались рассмотреть устойчивость парагенезисов приведенной метасоматической колонки в зависимости от температуры, щелочно-кислотных свойств среды минералообразования и от активности ионов K^+ , Mg^{+2} , S_2^{-2} в растворе и, наконец, от P_{H_2O} .

Расчеты производились по уравнению

$$\Delta Z_{\text{реак}}^0 = -RT \ln K. \quad (2)$$

За основу расчетов была взята реакция (1) между первой и второй зоной метасоматической колонки (см. табл. 1). В этой реакции участвуют как чистые вещества-минералы, так и растворенные компоненты: Mg^{+2} , K^{+1} , S_2^{-2} , H^{+1} , а также вода. Принято считать, что активность любого чистого вещества в его стандартном состоянии равна единице.

И тогда константа равновесия K данной реакции будет иметь следующий вид:

$$K_{\text{реак}} = \frac{a^{4}K^{+} a^{10}S_2^{-2} a^{32}H^{+}}{a^8 Mg^{+2} P^{30} H_2O} \quad (3)$$

Подставляя в уравнение (2) значение $K_{\text{реак}}$ для определенной температуры (700°K) получим

$$\Delta Z_{700 \text{ реак}}^0 = -4RT \ln a(K^{+1}) - 10RT \ln a(S_2^{-2}) - 32RT \cdot \cdot \ln a(H^{+1}) + 8RT \ln a(Mg^{+2}) + 30RT \ln P(H_2O). \quad (4)$$

С помощью этого уравнения была рассчитана реакция (1). Результаты расчетов показаны на рис. 1, 2 и 3. Значения ΔZ_T воды рассчитывались при $P = 200$ атм (Маракушев, 1968). Термодинамические константы минералов и ионов, используемые в расчетах приведены в табл. 2.

На приводимой диаграмме $\lg aK^{+1}$ и $\lg aMg^{+2}$ (см. рис. 1) видно, что при $pH = 3$, $P_{H_2O} = 200$ атм и $T = 700^{\circ}\text{K}$ устойчивость парагенезиса $xl + kv$ обуславливается высокой активностью Mg^{+2} , которая в несколько раз превышает активность K^{+1} , а также зависит от активности S_2^{-2} .

На диаграмме $pH - \lg aMg^{+2}$ (см. рис. 2) хорошо видно расширение поля устойчивости парагенезиса $kv + xl$ с увеличением pH . При уменьшении активности K^{+1} поле устойчивости парагенезиса $kv + xl$ перемещается в область более высоких значений pH . В наиболее реальных условиях ($\lg aK^{+1} = -10$; $\lg aMg^{+2} = -1,5$; $\lg S_2^{-2} = -12$) моновариантная кривая не опускается ниже значений $pH = 3,6$.

Влияние температуры и P_{H_2O} на устойчивость ассоциирующихся кварца и хлорита можно видеть на диаграмме $T - \lg aM^{+2}$ (см. рис. 3).

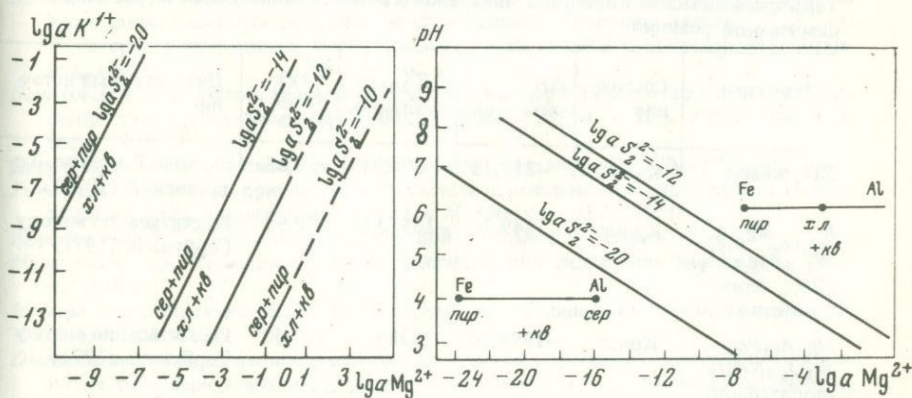


Рис. 1. Зависимость моновариантного равновесия $сер + пир = xl + kv$ от активности магния (aMg^{+2}), калия (aK^{+1}) и серы (aS_2^{-2}) при $pH = 3$, $P_{H_2O} = 200$ атм и $T = 700^{\circ}\text{K}$ в системе $Fe-Al$

Рис. 2. Диаграмма $pH - \lg aMg^{+2}$ для равновесия $сер + пир = xl + kv$ в системе $Fe-Al$ при разных активностях S_2^{-2}

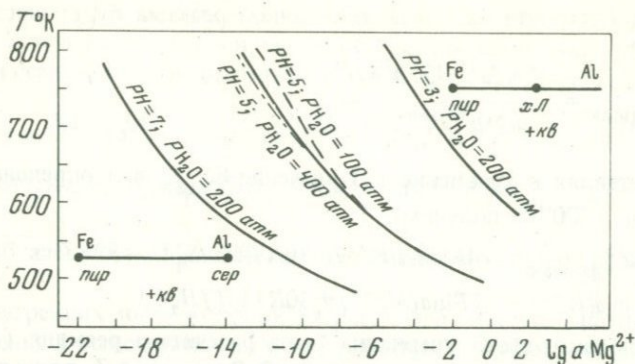


Рис. 3. Диаграмма $T^{\circ}\text{K} - \lg a\text{Mg}^{+2}$ для равновесия $\text{сер} + \text{пир} = \text{хл} + \text{кв}$ в системе $\text{Fe}-\text{Al}$ в условиях $\lg a\text{K}^{+1} = -5$, $\text{pH} = 3,5$ и 7

————— условия реальные, ----- условия нереальные

С повышением температуры и щелочности среды поле устойчивости парагенезиса $\text{кв} + \text{хл}$ расширяется в сторону более низких значений активности Mg^{+2} . Аналогичный эффект, но в значительно меньшей степени, получается и при увеличении $P_{\text{H}_2\text{O}}$. При этом следует отметить, что чем больше $P_{\text{H}_2\text{O}}$, тем меньший эффект расширения поля устойчивости парагенезиса $\text{кв} + \text{хл}$ (см. рис. 3). В условиях: $\lg a\text{K}^{+1} = -5$, $\lg a\text{M}^{+2} = -1,5$, $\text{pH} = 3$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 200$ атм указанный парагенезис может быть устойчивым при температуре не ниже 650°K .

Таблица 2

Термодинамические константы минералов и ионов, используемые в расчетах химической реакции

Минералы, ионы	Состояние	ΔH_{298}° , ккал/моль	ΔZ_{298}° , ккал/моль	S_{298}° , ккал/моль·гр	Литературный источник
SiO_2 кварц	Крист.	-217,72	-204,71	9,88	Наумов, Рыженко, Хо- даковский (1971)
$\text{K}_{0,66}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}$ (OH) ₂ сери- цит-фенгит	Крист.	-1449,74	-1351,95	70,95	Рассчитаны по методу Горбунова (1971)
$\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ пикнохлорит	Крист.	-1994,50	-1838,0	127,50	Рассчитаны по методу Горбунова (1971)
FeS_2 пирит	Крист.	-41,62	-38,90	12,65	Наумов, Рыженко, Ходаковский (1971)
Mg^{+2}	Водн.	-110,36	-108,81	-26,6	То же
K^{+1}	"	-60,303	-67,557	24,18	"
S_2^{-2}	"	7,2	19,0	6,8	"
H_2O	Жидк.	-68,31	-56,69	16,71	"

Таким образом, сравнивая условия образования парагенезиса $xl + kv$ и значительно более широко развитого парагенезиса $ser + kv$, можно сделать вывод, что парагенезис $kv + xl$ возникает в условиях высокой активности Mg^{+2} и при pH не менее 3. Повышение температуры способствует образованию этого парагенезиса. Наоборот, снижение температуры и активности Mg^{+2} будет способствовать появлению ассоциации $ser + kv$. Так как во внутренней зоне рассматриваемой метасоматической колонки развиваются хлорит с кварцем, то можно заключить, что метасоматический процесс происходил с нарастанием как активности магния, так и температуры на этой стадии общего процесса.

Полученные расчетные данные и выводы об условиях образования кварц-хлоритового парагенезиса согласуются с данными и выводами экспериментальных и расчетных работ других исследователей (Омельяненко, 1968; Попов, 1969; Щербань, 1971; Андреева, 1973).

ЛИТЕРАТУРА

- Андреева О.В. Физико-химические закономерности метасоматических процессов на колчеданно-полиметаллических месторождениях (на примерах месторождений Тишинское и Хандиза). Автореф. канд. дисс. М., 1973.
- Борнеман-Старынкевич И.Д. Расчет химической формулы минерала по данным химического анализа. — В кн. "Методы химического анализа и состав минералов". "Наука" 1971.
- Венцловайте Е.И. Процессы окolorудного оталькования на Корбалихинском колчеданно-полиметаллическом месторождении (Рудный Алтай). — Бюлл. МОИП, отдел. геол. М., 1968, № 3.
- Венцловайте Е.И. Окolorудные изменения боковых пород Корбалихинского колчеданно-полиметаллического месторождения на Рудном Алтае. — Тезисы юбилейной конф. молодых ученых-геологов г. Москвы, посвящ. 50-летию ВЛКС. М., 1968, вып. 1.
- Венцловайте Е.И. Особенности окolorудного метаморфизма на Корбалихинском колчеданно-полиметаллическом месторождении (Рудный Алтай). — В кн. "Критерии рудоносности метасоматитов". (Материалы к симпозиуму). Алма-Ата, 1969.
- Венцловайте Е.И., Шатагин Н.Н. Вопросы генезиса Корбалихинского и Зареченского полиметаллических месторождений на Рудном Алтае. — Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 9.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. "Мир", 1966.
- Горбунов Л.В. Метод приближенного расчета термодинамических величин композиций окислов и кристаллогидратов. — Ж. физ. хим. 1971, 45, № 7.
- Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. "Наука", 1969.
- Маракушев А.А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. "Наука", 1968.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., 1971.
- Омельяненко Б.И. О физико-химических условиях процессов окolorудного изменения типа березитизации. — В кн. "Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии". "Наука", 1968.
- Попов А.А. Экспериментальные данные по гидротермальной серицитизации. Автореф. канд. дисс. М., 1969.
- Щербань И.П. О положении температурной границы между низко- и среднетемпературными формациями метасоматически измененных пород. — Докл. АН СССР, 1971.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОЛИВИНА УЛЬТРАОСНОВНЫХ И ОСНОВНЫХ ПОРОД

В. И. ВАГАНОВ, И. Е. КУЗНЕЦОВ

Определение термодинамических параметров формирования горных пород и минералов является одним из решающих условий познания их генезиса. В настоящее время методы минералогической термо- и барометрии, основанные на принципе фазового соответствия (Перчук, 1970), позволили поставить на строгую количественную основу схему фаций метаморфизма. Однако до сих пор как теоретическое, так и экспериментальное изучение распределения *Mg* и *Fe* между сосуществующим оливином и ортопироксеном, оливином и клинопироксеном не привело к однозначным результатам, что резко ограничивает возможность выяснения температурных условий формирования основных и особенно ультраосновных существенно оливиновых пород, где парагенезис оливин-пироксен является ведущим. Практически отсутствуют диаграммы, позволяющие получить удовлетворительные результаты в области температур выше 1000°C (Перчук, 1972). Все это заставляет подойти к выяснению температурного режима образования ультраосновных и основных пород несколько иным путем.

Рассмотрим зависимость железистости оливина от состава равновесного с ним расплава и температуры равновесия.

По экспериментальным данным Роддера и Эмсли (Roeder, Emslie, 1970), изучавшим равновесие оливин — базальтовый расплав, добавка к чистой бинарной системе форстерит — фаялит таких элементов, как *Ca*, *Al*, *Ti*, *Na*, *Si*, практически не влияет на форму линий ликвидуса и солидуса, вызывая лишь их смещение вдоль оси температур. Это позволило авторам предположить, что в первом приближении основные и ультраосновные расплавы близки к идеальным смесям. Аналогичное мнение высказывалось рядом исследователей (Керн, Вайсброт, 1966, Аппен, 1970, Елисеев, 1971). Если это действительно так, то в многокомпонентной системе состав равновесного с расплавом оливина будет меняться в зависимости от температуры по линии, параллельной линии солидуса чистой бинарной системы форстерит — фаялит, и смещенной по оси температур. На рис. 1 изображена бинарная система форстерит — фаялит, причем состав оливина выражен в молекулярных процентах. На этот же рисунок нанесены данные Грина и Рингвуда по плавлению оливинового толеита (Грин, Рингвуд, 1968). Действительно, экспериментальные точки достаточно строго ложатся на линию, параллельную солидусу системы форстерит — фаялит.

Задача, таким образом, сводится к установлению величины смещения линий ликвидуса и солидуса вдоль оси температур в зависимости от состава многокомпонентной системы. Для этого достаточно изучить равновесие оливин фиксированной железистости — расплав переменного состава. Легче всего это сделать для равновесия чистый форстерит — расплав, так как в этом случае можно использовать многочисленные данные по плавлению в простых безжелезистых системах.

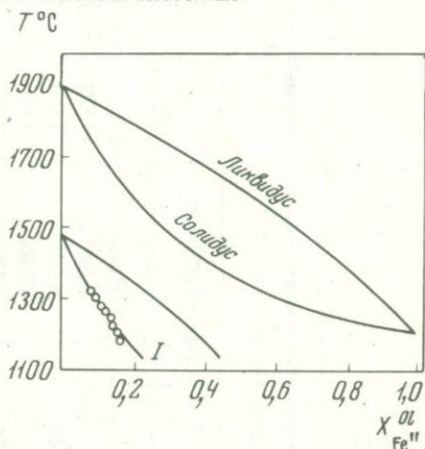


Рис. 1. Бинарная система форстерит — фаялит. Составы оливинов по экспериментальным данным Грина и Рунгвада (1968), линия I параллельна линии солидуса

В общем случае зависимость магниальности оливина от магниальности равновесного с ним расплава и температуры равновесия определяется уравнением Ван-Лаара

$$\ln \frac{a_{\text{Фo}}^{\text{Liq}}}{a_{\text{Фo}}^{\text{Ol}}} = \frac{\Delta H_{\text{Фo}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{Фo}}$ — энтальпия плавления чистого форстерита, T_0 — температура плавления чистого форстерита в $^{\circ}\text{K}$, T — температура равновесия в $^{\circ}\text{K}$, a — активность.

Примем, что расплав и оливин представляют собой идеальные растворы, тогда $a_{\text{Фo}}^{\text{Liq}} = X_{\text{Фo}}^{\text{Liq}}$, $a_{\text{Фo}}^{\text{Ol}} = X_{\text{Фo}}^{\text{Ol}}$. По данным Боузена и Шерера (1935), $\Delta H_{\text{Фo}} = 14$ ккал/моль, тогда

$$\ln \frac{X_{\text{Фo}}^{\text{Liq}}}{X_{\text{Фo}}^{\text{Ol}}} = \frac{1400}{1,987} \left(\frac{1}{2163} - \frac{1}{T} \right). \quad (2)$$

Для равновесия форстерит — расплав $X_{\text{Фo}}^{\text{Ol}} = 1$. Переходя к десятичным логарифмам, получаем в окончательном виде

$$\lg X_{\text{Фo}}^{\text{Liq}} = 1,403 - \frac{3056}{T}. \quad (3)$$

Таблица 1

Температуры кристаллизации чистого форстерита в равновесии с расплавами переменного состава (экспериментальные данные по плавлению в простых безжелезистых системах)

Система	Состав расплава (вес. %)	$-\lg X_{\text{Фo}}^{\text{Lig}}$	$-\lg X_{\text{Фo}}^{\text{Lig}}$	$(\text{Mg} + 0,6\text{Na})/\frac{1}{2}\text{O}_2$	T°, C	Литературный источник
Фo - Кор - Алб	36 Фo, 64 Кор	0,290		0,245	1420	Шерер, 1963
Фo - Кор - Алб	12 Фo, 30 Кор, 58 Алб	0,717	0,544	0,134	1300	То же
Эн - Кор - Алб	50 Фo, 50 Кор	0,330		0,220	1400	"
Эн - Кор - Алб	32,5 Эн, 47,5 Кор, 20 Алб	0,465	0,425	0,175	1350	"
Фo - Ан - Кв	28 Фo, 22 Кв, 50 Ан	0,538		0,135	1260	Заварицкий, Соболев, 1961
Фo - Ан - Кв	33 Фo, 10 Кв, 57 Ан	0,467		0,160	1320	То же
Неф - Ди - Кв	62 Неф, 38 Ди	0,893	0,498	0,158	1200	Шерер, Йодер, 1963
Неф - Ди - Кв	32 Неф, 68 Ди	0,633	0,476	0,159	1250	То же
Неф - Ди - Кв	59 Неф, 28 Ди, 13 Кв	0,725	0,564	0,132	1140	"
Неф - Ди - Кв	20 Неф, 80 Ди	0,559	0,469	0,164	1295	Йодер, Тилли, 1963
Неф - Ди - Кв	40 Ди, 60 Неф	0,873	0,496	0,157	1185	
Фo - Алб - Ди	2,5 Фo, 97,5 Алб		0,733	0,088	1100	Шерер, Моримото, 1963
Фo - Алб - Ди	14 Фo, 86 Ди	0,349		0,215	1400	То же
Фo - Алб - Ди	40 Фo, 60 Ди	0,207		0,300	1600	"
Фo - Алб - Ди	30 Фo, 70 Ди	0,256		0,270	1550	"
Фo - Алб - Ди	20 Фo, 80 Ди	0,311		0,235	1450	"
Фo - Алб - Ди	14 Фo, 67,5 Ди, 18,5 Алб	0,421	0,387	0,195	1355	То же
Фo - Алб - Ди	10 Фo, 40 Ди, 50 Алб	0,625	0,495	0,149	1300	"
Фo - Алб - Ди	8 Фo, 23 Ди, 69 Алб	0,790	0,562	0,128	1265	"
Фo - Алб - Ди	5 Фo, 9 Ди, 86 Алб		0,680	0,096	1195	"
Mg-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	56 MgO	0,189		0,330	1700	"
Mg-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	25 MgO	0,359		0,220	1370	"
Фo - Фа	100 Фo	0,000		0,500	1890	Заварицкий, Соболев, 1961
Фo - Кв	90 Фo, 10 Кв	0,046		0,442	1850	То же
Фo - Кв	80 Фo, 20 Кв	0,097		0,385	1735	"
Фo - Кв	70 Фo, 30 Кв	0,156		0,333	1610	"
Ди - Фo - Пир	46,5 Ди, 5 Фo, 48,5 Пир	0,327		0,225	1490	Девис, Шерер, 1968
Ди - Фo - Пир	44 Ди, 10 Фo, 46 Пир	0,301		0,240	1495	То же
Ди - Фo - Пир	41,5 Ди, 15 Фo, 43,5 Пир	0,276		0,254	1515	"
Ди - Фo - Пир	36 Ди, 10 Фo, 54 Пир	0,289		0,247	1500	"
Ди - Фo - Пир	35 Ди, 13 Фo, 52 Пир	0,276		0,254	1515	"

Условные обозначения: Алб - альбит, Ан - анортит, Фo - форстерит, Эн - энстатит, Кор - кордиерит, Кв - кварц, Неф - нефелин, Пир - пироп.

Величину $X_{\text{Фo}}^{\text{Liq}}$ (условная мольная доля потенциального форстерита в расплаве) можно рассчитывать как отношение числа атомов, способных образовать потенциальный форстерит (считая, что весь Mg входит в форстерит), к общей сумме атомов в расплаве

$$X_{\text{Фo}}^{\text{Liq}} = \frac{3,5Mg}{Mg + Ca + Al + Si + O + \dots} \quad (4)$$

По уравнению (3) рассчитана кривая равновесия форстерит – расплав (рис. 2, линия II). На эту же фигуру нанесены экспериментальные данные по плавлению в простых безжелезистых системах, приведенные в табл. 1. Кривая хорошо описывает равновесие форстерит – расплав для простых систем, не содержащих щелочей. Экспериментальные температуры равновесий с расплавами, содержащими щелочи, оказываются, как правило, выше рассчитанных. Эмпирически установлено, что расчет величины $X_{\text{Фo}}^{\text{Liq}}$ по формуле

$$X_{\text{Фo}}^{\text{Liq}} = \frac{3,5 [Mg + 0,6(Na + K)]}{Mg + Na + K + Ca + Al + Si + O + \dots} \quad (5)$$

дает лучшее согласование с результатами эксперимента. Такая поправка может трактоваться как результат увеличения активности Mg в расплаве вследствие повышения основности расплава, согласно эффекту кислотно-основного взаимодействия (Коржинский, 1959).

Брэдли (Roeder, Emslie, 1970) применил уравнение Ван-Лаара к системе форстерит – фаялит в таком виде

$$\lg \frac{X_{\text{Фo}}^{\text{Ol}}}{X_{\text{Фo}}^{\text{Liq}}} = -1550 \left(\frac{1}{1478} - \frac{1}{T} \right) - 1,887 \lg \left(\frac{T}{2163} \right). \quad (6)$$

Рассчитанная по этому уравнению кривая равновесия также нанесена на рис. 2 (кривая I). Выше 1600°C обе кривые сливаются в одну, ниже – расходятся, причем расхождение тем больше, чем ниже температура. Сопоставление с экспериментальными данными по простым системам показывает, что использование уравнения Брэдли дает более точные результаты.

Эмпирически установлено, что в простых системах температура кристаллизации чистого форстерита линейно зависит от величины $Mg + 0,6(Na + K) / \frac{1}{2}O_2$, где Mg, Na, K, O – количества атомов соответствующего элемента в расплаве (рис. 3).

Таким образом, равновесие форстерит – расплав описывается тремя равноценными зависимостями, каждая из которых связывает температуру кристаллизации форстерита с валовым содержанием потенциального форстерита в расплаве, выраженного тем или иным способом. Забегая несколько вперед, отметим, что наилучшее согласование с независимыми данными по природным системам достигается при использовании зависимости, рассчитанной по уравнению Ван-Лаара. Поэтому во всех дальнейших построениях будет использоваться именно кривая II на рис. 2.

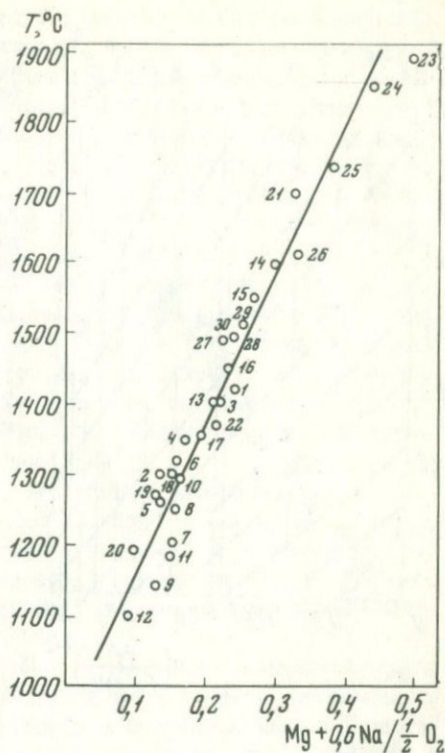
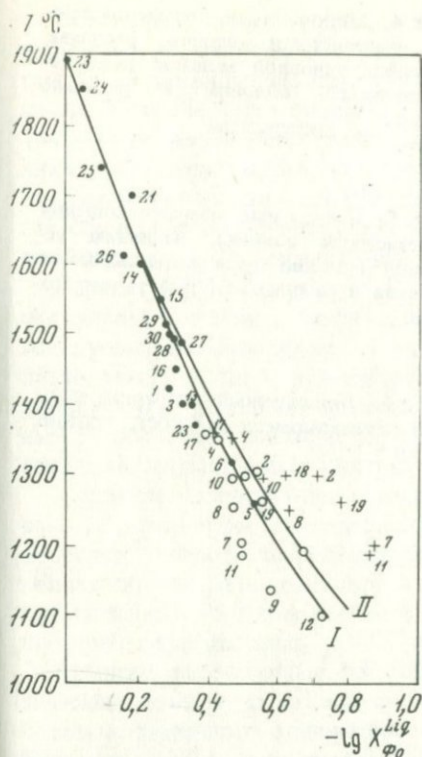


Рис. 2. Зависимость температуры кристаллизации форстерита от величины условной мольной доли форстерита ($X_{\Phi O}^{Liq} = \frac{3,5 \text{ Mg}}{\text{Mg} + \text{Si} + \text{Ca} + \text{Al} + \text{O}}$) в расплавах переменного состава по экспериментальным данным (см. табл. 1) • – бесщелочные составы, + – составы со щелочами, o – составы со щелочами, пересчитанные по формуле $X_{\Phi O}^{Liq} = \frac{3,5 (\text{Mg} + 0,6 \text{ Na})}{\text{Mg} + \text{Si} + \text{Ca} + \text{Al} + \text{Ba} + \text{O}}$. I – кривая равновесия, рассчитанная по уравнению Бредли, II – то же по уравнению Ван-Лаара

Рис. 3. Зависимость температуры кристаллизации форстерита от величины отношения $\frac{\text{Mg} + 0,6 \text{ Na}}{\frac{1}{2} \text{ O}_2}$ в расплавах различного химического состава по экспериментальным данным (см. табл. 1)

Все полученные результаты относятся к простым безжелезистым системам. При переходе к природным системам естественно предположить, что концентрация потенциального оливина в расплаве в соответствии с уравнением (5) определится выражением:

$$X_{\text{Ol}}^{\text{Liq}} = \frac{3,5 [\text{Mg} + \text{Fe} + 0,6 (\text{Na} + \text{K})]}{\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Na} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Al} + \text{Si} + \text{O} + \dots} \quad (7)$$

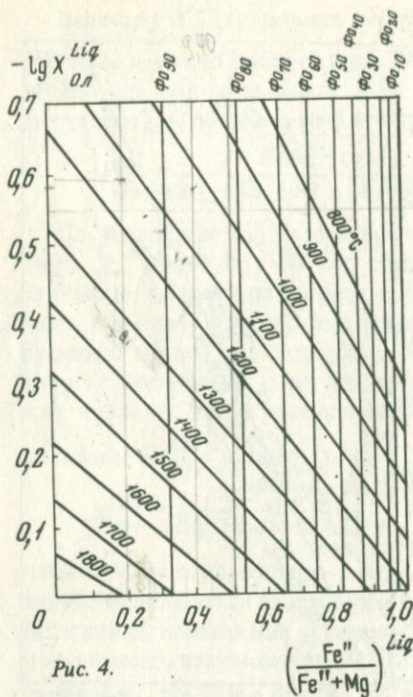


Рис. 4.

Рис. 4. Ликвидусные взаимоотношения железистости оливина, расплава, величины условной мольной доли потенциального оливина в расплаве (X_{Ol}^{Liq}) и температуры

Рис. 5. Сolidусные взаимоотношения железистости оливина, величины условной мольной доли потенциального оливина в расплаве (X_{Ol}^{Liq}) и температуры

Рис. 6. Ликвидусный экспериментальный геотермометр (Raeder, Emslie, 1970)

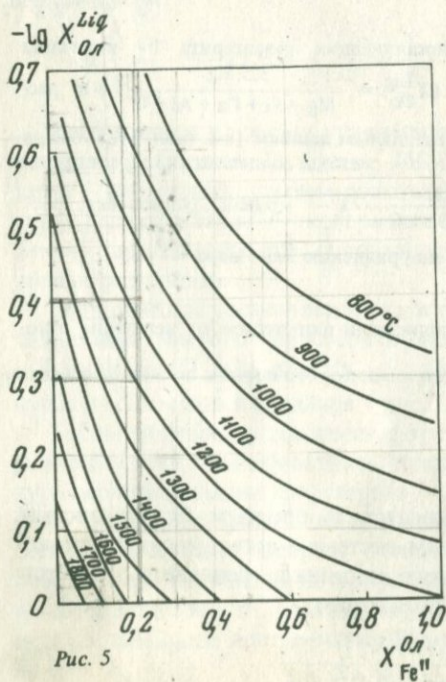


Рис. 5

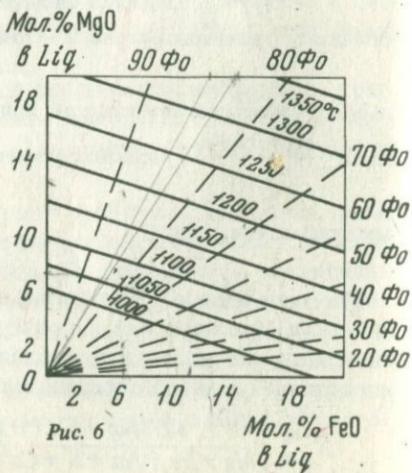


Рис. 6

Используя кривую II рис. 2 и линию ликвидуса бинарной системы форстерит — фаялит, чисто графически легко выводится диаграмма, отражающая ликвидусные взаимоотношения условной мольной доли оливина в расплаве, железистости расплава и температуры. Диаграмма (рис. 4) позволяет определять температуру ликвидуса и состав оливина ликвидуса, если считать, что состав расплава отвечал составу породы. Эта диаграмма фактически представляет собой распространенный на более обширную область составов вариант "экспериментальной ликвидусной" диаграммы Роддера и Эмсли (рис. 6).

Используя ту же кривую II и линию солидуса бинарной системы форстерит — фаялит, графически выводится диаграмма, отражающая солидусные взаимоотношения условной мольной доли оливина в расплаве, температуры и железистости реально присутствующего в породе оливина. Она позволяет по составам оливинов оценивать температурный режим кристаллизации пород в значительном интервале температур, если известен состав исходного расплава (рис. 5).

Интересно сопоставить значения температур, считываемых с диаграмм, с результатами исследований сложных природных систем. Помимо проверки точности теоретических графиков, такое сопоставление позволяет лишний раз оценить правомерность переноса данных, полученных при экспериментальном изучении простых систем, на многокомпонентные природные системы.

Сравним рассчитанные по рис. 4 и полученные экспериментально значения температур ликвидуса для оливинового толеита, оливинового базальта, щелочного оливинового базальта и пикрита в опытах Грина и Рингвуда (1968), а также для гранатового перидотита в опытах Ито и Кеннеди (Ito, Kennedy, 1967):

Таблица 2

Сопоставление рассчитанных (по рис. 4) и определенных экспериментально (Грин, Рингвуд, 1968; Ito, Kennedy, 1967) температур ликвидуса для пород различного состава

Порода	$-\lg X_{Ol}^{Liq}$	$(\frac{Fe}{Fe + Mg})^{Liq}$	$T_{расч}$ (°C)	$T_{эксп}$ (°C)	ΔT
Оливиновый толеит	0,386	0,261	1290	1315	-25
Щелочной оливиновый базальт	0,381	0,352	1240	1225	+15
Оливиновый базальт	0,408	0,290	1250	1270	-20
Пикрит	0,321	0,192	1395	1420	-25
Гранатовый перидотит	0,077	0,087	1740	1800	

За исключением гранатового перидотита, сходимость результатов хорошая. Однако для перидотита экспериментально определенная температура ликвидуса кажется завышенной. Так, по данным авторов при 1780° с расплавом сосуществует оливин состава $\Phi_{0,55}$. Однако оливин такого состава при данной температуре может образовываться лишь в чистой бинарной системе форстерит — фаялит (см. рис. 1). Расчет температуры ликвидуса по уравнению В.А. Кутолина (1966) для базальтов да-

Таблица 3

Сопоставление экспериментальных данных Грина и Рингвуда (1968) по плавлению оливнинового толеита с расчетными данными (по рис. 5)

№ пп	$X_{\Phi_a}^{Ol}$	$T_{расч}$ (°C)	$T_{эксп}$ (°C)	ΔT
1*	0,082	1290	1325	-35
2	0,094	1260	1305	-45
3	0,105	1235	1285	-50
4	0,110	1225	1265	-40
5	0,132	1190	1245	-55
6	0,139	1180	1225	-45
7	0,151	1170	1205	-35
8	0,157	1150	1185	-35

*Номера в таблице соответствуют номерам анализов в работе Грина и Рингвуда.

ет значение температуры 1780°C. Однако в области высокомагнезиальных составов использование этого уравнения приводит к завышению температур. Так, для температуры плавления чистого форстерита получается 2049°C. Таким образом, даже температура 1780°C превышает, по-видимому, истинную температуру ликвидуса, и значение, полученное при помощи рис. 4, представляется наиболее реальным.

Для проверки рис. 5 используем данные Грина и Рингвуда (1968) по плавлению оливнинового толеита (табл. 3).

В среднем отклонение расчетных данных от экспериментальных составляет около 40°C. Интересно отметить, что все отклонения имеют один и тот же знак. Это может быть обусловлено как погрешностью расчета рис. 5, так и наличием постоянной однознаковой ошибки в экспериментальных данных, тем более что они представляют собой результаты единой серии опытов одних и тех же исследователей.

По данным Пека, Райта и Мура (Peck, Wright, Moore, 1966), температурный диапазон кристаллизации толеитового базальта в лавовом озере Alae Lake составлял 1140–950°C, а состав оливина при этом менялся от Φ_{81} до Φ_{62} . Мы не располагаем химическим анализом данного базальта, однако можно, учитывая близость состава оливнинового толеита Грина и Рингвуда к составам гавайских толеитов, использовать то же значение величины $-\lg X_{Ol}^{Liq} = 0,386$. По рис. 5 получаем, что изменению состава оливина от Φ_{81} до Φ_{62} соответствует интервал температур 1120–960°C. Согласование с данными непосредственного наблюдения весьма удовлетворительное.

Таким образом, абсолютная точность предлагаемых диаграмм относительно высока — примерно $\pm 50^\circ\text{C}$ (что составляет около $\pm 4\%$) и вполне сопоставима с точностью наиболее распространенных минералогических геотермометров.

Полученные диаграммы позволяют определить температуры кристаллизации оливина в сухих системах при атмосферном давлении. Оценить влияние общего давления на состав оливина можно, используя данные

Грина и Рингвуда. При $T = 1350^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{общ}} = 4,5$ кбар состав оливина $\Phi_{0,92}$, при той же температуре и $P_{\text{общ}} = 9$ кбар состав оливина $\Phi_{0,91}$. Следовательно, изменение $P_{\text{общ}}$ на 1 кбар вызывает изменение состава оливина на 0,266 мол.%. Φ_0 . Такое же изменение в составе оливина вызывается изменением температуры на $4,65^{\circ}\text{C}$, причем с обратным знаком. Эта величина близка к тангенсу угла наклона кривой плавкости оливина, равному примерно $4,5-5^{\circ}\text{C}/\text{кбар}$. Таким образом, вхождение оливина в состав сложной многокомпонентной системы не меняет характера зависимости его состава от давления и температуры по сравнению с таковой для чистого оливина. Это позволяет экстраполировать считываемые с диаграмм значения температур в область высоких давлений, и наоборот. Так, в табл. 3 значения $T_{\text{эксп}}$ приведены к атмосферному давлению.

Оценить влияние $P_{\text{H}_2\text{O}}$ можно на основе данных А.Т. Базилевского и А.В. Уханова (Базилевский, Уханов, 1967). Они пришли к выводу, что для оливина в интервалах $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 0-2, 2-5 и 5-10 кбар величины $dT/dP_{\text{H}_2\text{O}}$ равны соответственно 48, 11 и $6,6^{\circ}\text{C}$.

Интересно сопоставить предлагаемые диаграммы с экспериментальным геотермометром Роддера и Эмсли, которые заключили, что температура начала кристаллизации оливина в базальтовых расплавах определяется концентрацией в расплаве MgO и FeO , выраженной в молекулярных процентах (рис. 6). Молекулярные концентрации MgO и FeO также отражают валовое содержание потенциального оливина в расплаве и линейно связаны с величиной $\text{MgO} + 0,6\text{Na}/\frac{1}{2}\text{O}_2$ (рис. 7). На рис. 8 нанесена зависимость температуры кристаллизации чистого форстерита от величины $(\text{MgO} + 0,6\text{Na})$ 0 (мол. %) для составов табл. 1. Полученная диаграмма полностью аналогична рис. 3.

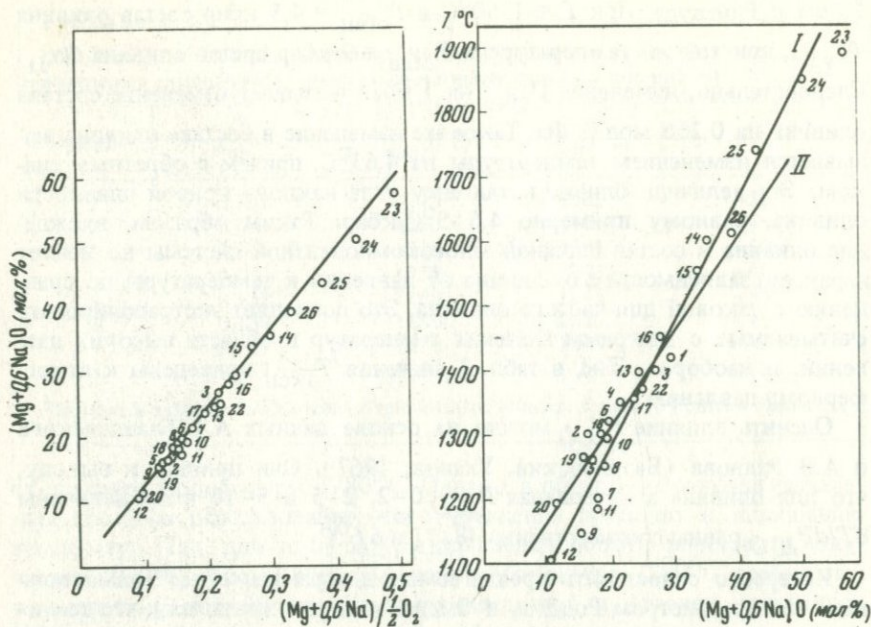
Распределение MgO между сосуществующими оливином и расплавом описывается выведенной Роддером и Эмсли формулой

$$\lg \frac{X_{\text{MgO}}^{\text{Вл}}}{X_{\text{MgO}}^{\text{Лiq}}} = \frac{3740}{T} - 1,87. \quad (8)$$

Примем

$$X_{\text{MgO}}^{\Phi_0} = \frac{2\text{MgO}}{2\text{MgO} + \text{SiO}_2} \approx 0,66,$$

тогда уравнение (8) будет описывать равновесие чистого форстерита с расплавом. Рассчитанная по (8) линия равновесия нанесена на рис. 8 (линия II). Как видно на диаграмме, отклонение экспериментальных данных по простым системам от расчетных в целом незначительно, однако и его можно легко объяснить, если учесть, что в экспериментах Роддера и Эмсли использовались исключительно базальты, в состав которых входят щелочи. Расчетная же прямая I нанесена уже с учетом щелочности расплава.



Р и с. 7. Корреляция величин $(Mg + 0,6Na)/\frac{1}{2} O_2$ и $(Mg + 0,6Na)/O$, мол. %

Р и с. 8. Зависимость температуры кристаллизации форстерита от величин $(Mg + 0,6Na)/O$ мол. % расплава

I — кривая равновесия по данным табл. 1; II — то же по экспериментальному уравнению Роддера и Эмсли (1970)

Таким образом, рис. 4 действительно представляет собой более общий вариант диаграммы Роддера и Эмсли. Однако их геотермометр работает лишь тогда, когда оливин является фазой ликвидуса. Предлагаемые диаграммы требуют лишь знания состава первичного расплава и в случае дифференциации помогают вскрыть историю его температурной эволюции.

Наконец, диаграмма Роддера и Эмсли дает хорошие результаты лишь в приложении к нормальным базальтовым расплавам, тогда как выведенные выше зависимости позволяют изучать равновесие оливин — расплав для широкого диапазона составов расплава и температур.

Попробуем применить полученные диаграммы для оценки температур полного плавления различных типов ультраосновных пород и возможных представителей вещества верхней мантии, предполагая, что состав пород соответствует составу расплавов, из которых они сформировались. Диаграммы, как отмечалось выше, позволяют получать значения температур для сухих условий и атмосферного давления: Тем не менее, можно предположить, что влияние общего давления, повышающего температуры ликвидуса, будет в определенной степени компенсироваться $P_{фл}$ снижающего их, и полученные с помощью диаграмм значения температур будут близки к реальным. Так, по данные гомогени-

зации расплавных включений, температуры образований оливинов в меймечитах Гулинского комплекса оцениваются в $1450 \pm 30^\circ\text{C}$ (Соболев, 1973). Оливины в меймечитах представляют собой или нерасплавившуюся часть мантии, или интрателлурические вкрапленники, т.е. в любом случае внедрение меймечитов происходило в виде гетерогенной кашеобразной массы, сформировавшейся при больших давлениях (Васильев, 1972). Мы располагаем средним составом гулинских меймечитов и тремя анализами оливинов из них ($\Phi_{0,90}$, $\Phi_{0,866}$ и $\Phi_{0,86}$), приведенных в работе Ю.Р. Васильева. Определенные по фиг. 5 температуры кристаллизации оливинов равны соответственно 1500, 1460 и 1450°C , что практически совпадает с результатами независимых определений, несмотря на значительную величину $P_{\text{общ}}$ при формировании оливинов.

Будем, таким образом, считать, что вычисленные значения температур действительны не только при атмосферном давлении и в сухих условиях, но и в реальных условиях верхней мантии.

В табл. 4 приведены параметры средних составов различных типов ультрабазитов Урала, нодулей шпинелевых перидотитов в базальтах,

Таблица 4

Параметры состава, температуры ликвидуса и температуры кристаллизации оливина для различных типов ультрабазитов и возможных представителей вещества верхней мантии

№ п/п	$X_{\text{Ol}}^{\text{Liq}}$	$\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mg}}\right)^{\text{Liq}}$	$T_{\text{Ol}}, (^\circ\text{C})$	$T_{\text{ликв}}, (^\circ\text{C})$
1	0,016	0,09	1730	1830
2	0,058	0,093	1660	1765
3	0,095	0,115	1600	1715
4	0,064	0,095	1650	1760
5	0,105	0,078	1560	1710
6	0,115	0,094	1460	1675
7	0,077	0,082	1630	1750
8	0,074	0,100	1640	1740
9	0,092	0,101	—	1715
10	0,105	0,107	—	1695
11	0,116	0,184	—	1640
12	0,128	0,050	1540	1695
13	0,098	0,029	1590	1755

Примечания: 1 — средний состав дунитов Урала, 2 — средний состав гарцбургитов Урала, 3 — средний состав лерцолитов Урала, 4 — средний состав всех гипербазитов Урала (Малахов, 1969), 5 — нодуль шпинелевого перидотита в базальте (Кутолин, Фролова, 1972), 6 — меймечиты Гулинского плутона (Васильев, 1972), 7 — гранатовые перидотиты из кимберлитов, среднее из 9 анализов (Carswell, Dawson, 1970), 8 — первичная мантия (Chen-Yu-Chin, 1971), 9 — пиrolит I (Green, Ringwood, 1963), 10 — пиrolит II (Ringwood, 1966), 11 — первичная мантия (Щербаков, 1968), 12 — океанический лерцолит, 13 — океанический гарцбургит (Барсуков, Дмитриев, 1972).

Предполагается, что для всех составов минералом ликвидуса является оливин. Средние составы оливинов взяты по данным М.М. Ильвицкого, Р.В. Колбанцева (1968).

нодулей гранатовых перидотитов в кимберлитах, меймечитов, океанических ультрабазитов, а также различные варианты пиrolита. Там же приведены рассчитанные по рис. 4 температуры полного плавления (считая, что для всех составов минералом ликвидуса является оливин) и температуры кристаллизации оливина (по рис. 5).

Анализ табл. 4 показывает, что собственно ультрабазиты (дуниты, гарцбургиты, лерцолиты, нодули шпинелевых и гранатовых перидотитов) полностью плавятся при температурах выше 1700°C . По-видимому, такие температуры мало вероятны в верхней мантии и следовательно, мало вероятно существование не только в коровых, но и в мантийных условиях полностью жидких ультраосновных расплавов.

Температуры полного плавления различных вариантов пиrolита также достаточно высоки — больше 1600°C .

Интересно сопоставить рассчитанные значения ликвидусных температур с экспериментальными данными. Температуры полного плавления различных типов ультраосновных пород были определены А.Т. Базилевским и А.В. Ухановым (1967). Полученные ими результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Температуры плавления ультраосновных пород по экспериментальным данным (Базилевский, Уханов, 1967)

Порода	$T_{\text{сол}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ликв}} (^{\circ}\text{C})$
Дунит	1400 ± 50	1650 ± 50
Гарцбургит	1300 ± 50	1500 ± 100
Гранатовый перидотит	1100 ± 50	1275 ± 25

Теоретические значения температур, как правило, существенно выше экспериментальных. Это может быть связано с а) несопоставимостью расчетных данных по средним составам пород с экспериментальными данными, полученными на конкретных образцах; б) неточностью расчета, в) неточностью эксперимента. Более предпочтительным является третий вариант, так как экспериментальные данные различных авторов существенно отличаются между собой. Например, по А.Т. Базилевскому и А.В. Уханову, температура ликвидуса гранатового перидотита составляет около 1300°C , по данным же Ито и Кеннеди (Ito, Kennedy, 1967) она превышает 1800°C . Расхождение очень значительное.

Таким образом, даже в условиях верхней мантии мало вероятно существование полностью жидких ультраосновных расплавов или расплавов, отвечающих по составу различным вариантам перидотитового пиrolита. Полное плавление пиrolита можно ждать лишь в том случае, если он имеет гораздо более базальтовый состав, чем перидотит.

Приведенные выше выкладки достаточно убедительно иллюстрируют полезность полученных диаграмм применительно к анализу температурных условий образования различного типа ультрабазитов и ультрабази-

товых расплавов. В настоящее время аналогичные зависимости выведены нами также для равновесий ортопироксен — расплав и клинопироксен — расплав, что дает основу для оригинального вывода диаграмм фазового соответствия для соответствующих минеральных пар.

ЛИТЕРАТУРА

- Аппен А.А. Химия стекла. М., "Химия", 1970.
- Базилевский А.Т., Уханов А.В. Температуры плавления гипербазитов и температуры кристаллизации гипербазитовых расплавов. — Геохимия, 1967, № 12.
- Барсуков В.Л., Дмитриев Л.В. О верхней мантии Земли как возможном источнике рудного вещества. — Геохимия, 1972, № 12.
- Васильев Ю.Р. Петрология ультрабазитов Гулинского плутона (Север Сибирской платформы). — В кн.: "Проблемы петрологии ультраосновных и основных пород". М., "Наука", 1972.
- Грин Д.Х., Рингвуд А.Е. Происхождение базальтовых магм. — В кн. "Петрология верхней мантии". М., "Мир", 1968.
- Девис Б.Т.К., Шерер Дж.Ф. Плавление в системе диопсид-форстерит-пироп при 40 кбар и 1 атм. — В кн. "Петрология верхней мантии". М., "Мир", 1968.
- Елисеев Э.Н. Вариационный физико-химический анализ процессов кристаллизации многокомпонентных систем. Л., "Наука", 1971.
- Заварицкий А.Н., Соболев В.С. Физико-химические основы петрографии изверженных пород. М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Ильвицкий М.М., Колбанцев Р.В. Парагенетические типы оливинов и статистический анализ их химизма. — Записки Всес. мин. об-ва, 97, 1968, № 6.
- Йодер Х.С., Тилли С.Э. Базальтовые магмы. — В кн. "Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии". ИЛ, 1963.
- Керн Р., Вайсброт А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., "Мир", 1966.
- Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. — Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Кутолин В.А. К вопросу о порядке и температурах кристаллизации минералов в породах основного состава. — Геол. и геофиз., 1966, № 11.
- Кутолин В.А., Фролова В.М. Петрология ультраосновных включений в базальтах Минусинской впадины и Забайкалья и состав верхней мантии Земли. — В кн. "Проблемы петрологии ультраосновных и основных пород". М., "Наука", 1972.
- Малахов И.А. Средний состав ультраосновных пород Урала. — В кн. "Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала", Труды II Уральского петрограф. совещ., т. 2. Свердловск, 1969.
- Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М., "Наука", 1970.
- Перчук Л.Л. Проблемы термодинамических условий минеральных равновесий в глубинных зонах земной коры и верхней мантии. — В кн. "Магматизм, формации кристаллических пород и глубины Земли". Труды IV Всес. петрограф. совещ. М., "Наука", 1972, ч. 1.
- Соболев В.С. Строение верхней мантии и способы образования магмы. XIII чтение им. Вернадского. М., "Наука", 1973.
- Шерер Дж.Ф. Кристаллизация породообразующих минералов из магм и происхождение остаточной жидкости. — В кн. "Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии". ИЛ, 1963.
- Шерер Дж.Ф., Йодер Х.С. Природа остаточных жидкостей при кристаллизации и данные по системе нефелин — диопсид — кремнезем. — В кн. "Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии". ИЛ, 1963.
- Шерер Дж.Ф., Моримото Н. Системы, содержащие оливины, пироксены и полевые шпаты. — В кн. "Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии". ИЛ, 1963.

- Щербатов Ю.Г. К расчету состава глубинных зон Земли. — Докл. АН СССР, 1968, 183, № 6.
- Bowen N.L., Shairer J.F. The system MgO-FeO-SiO₂. — Amer.J. Sci., 1935, 24.
- Carswell D.A., Dawson I.B. Garnet peridotite xenoliths in South African kimberlite pipes and their petrogenesis. — Contribs mineral and petrol, 1970, 25, N 3.
- Chen-Yu-Chin. Petrology and chemistry of garnet lherzolite nodules in kimberlite from South Africa. — Amer. miner., 1971, 56, N 11-12.
- Green D.H., Ringwood A.E. Mineral assemblages in a model mantle composition. — J.geophys. Res., 1963, 68.
- Ito K., Kennedy G. Melting and phase relation in a natural peridotite to 40 kilobars. — Amer.J.Sci., 1967, 265, N 6.
- Peck D.L., Wright T.L., Moore J.C. Crystallisation of tholeiitic basalt, Alae Lava, Hawaii. — Bull. Volkanol., 1966, v. 29.
- Ringwood A.E. The chemical composition and origin of the Earth. — In: Advances in Earth Sciens. M.I.T. Press, Cambridge, Mass, 1966.
- Roeder P.L., Emslie R.F. Olivine-liquid equilibrium. — Contribs miner and petrol, 1970, 29, N 4.

УДЛИНЕНИЕ ПЛАГИОКЛАЗОВ КАК ИНДИКАТОР ОТНОСИТЕЛЬНОГО ВОЗРАСТА БЛИЗКИХ ПО ВРЕМЕНИ ИНТРУЗИВНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

А. Н. ФЕНОГЕНОВ

В золотоносном Западном интрузиве месторождения Бестюбе (Северный Казахстан) выделены три интрузивные фазы. В первой фазе нами выделены две субфазы: первая — мелкозернистые порфириовидные кварцсодержащие и кварцевые диориты, вторая — среднезернистые габбро-диориты. Контакт между этими двумя разностями расплывчатый и смена происходит в интервале 2–5 см. Прямыми наблюдениями в поле невозможно установить их относительный возраст, если бы не были встречены лишь в одной из многочисленных выработок ксенолиты диоритов в габбро-диоритах. Эти возрастные отношения проверялись нами различными методами, в числе которых был использован коэффициент удлинения L плагиоклаза, представляющий собой отношение длины кристалла к его ширине.

Коэффициент удлинения (L) плагиоклаза изучался индийскими исследователями: а) в лавовых потоках разной мощности, для которых сделан вывод, что длина зерен, вероятно, более чувствительна к местным изменениям в условиях охлаждения и консолидации и что L плагиоклаза является функцией скорости охлаждения — чем выше скорость охлаждения, тем больше L (Mukherjee, Pratikumar, 1970); б) в плане различия разных типов по L плагиоклаза. Статистически установлено, что в магматических границах $L = 1,432$, тогда как в метасоматических — $L = 1,825$; в ряду оливиновый базальт — долерит-габбро, т.е. в породах одного химического состава, но разных условий становления, L плагиоклаза значительно больше в оливиновых базальтах, чем в габбро (Kiranchandra Pal, 1970). В основных мигматитовых и немигматитовых чарнокитах и в умеренно кислых чарнокитах $L = 1,34–1,39$, тогда как для интрузивных пород основного состава $L = 2,17$, среднего — $L = 1,84$ и кислого — $L = 1,74$ (Bhattacharya S., 1971).

Недостатком работ указанных выше исследователей является то, что в них замерялись все зерна плагиоклазов в каждом взятом шлифе и в результате в статистическую обработку вовлекались без разделения сечения всех трех пинакоидов плагиоклазов, что естественно должно несколько затушевывать истинную картину.

Нами изменение L плагиоклаза изучалось в объеме одной интрузии от центральных ее частей к контактам. Образцы отбирались по единой схеме: из контакта, 0,2 м от контакта, 0,5 м, 1 м, 5 м, 10 м от контакта

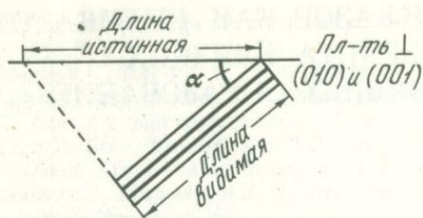


Рис. 1. Получение истинной длины кристалла путем проекции видимой длины на плоскость, перпендикулярную (010) и (001)

α — угол наклона по оси I

и далее, при больших мощностях, через 10 м. Интрузия пересечена выработками 11 горизонтов до глубины 520 м, но по разным причинам не на всех горизонтах удалось выдержать полную схему отбора образцов.

Для определения эффективности L плагиоклаза было взято тело среднезернистых кварцевых диоритов второй фазы, мощностью 20 м и залегающих в мелкозернистых кварцевых диоритах первой фазы. Для плагиоклазов в шлифах под микроскопом с помощью окуляра с линейкой измерялись длина и ширина в ориентированных сечениях \perp (010) и (001), где четко было видно двойникование по типу альбит-карлсбадского закона двойникования при одновременной видимости трещин спайности по (001). Все измерения проводились на плоском столике. Применение Федоровского столика увеличивает возможности количественного набора зерен с ориентированными разрезами, так как с учетом угла наклона по оси I до получения четкой видимости трещин спайности по (001) для любого сечения можно получить истинную длину (рис. 1) путем простой проекции замеренной длины на плоскость (010) и (001). Если для установки четкости двойниковых швов используется ось H , то истинную ширину зерна можно получить тем же путем, что и длину. Эти же величины можно получить и по формуле

$$\text{истинная длина} = \text{видимая длина} / \cos \alpha,$$

где α — угол наклона столика по оси I .

$$\text{Истинная ширина} = \text{видимая ширина} / \cos \alpha_1,$$

где α_1 — угол наклона по оси H .

Для среднезернистых кварцевых диоритов сделано шлифовое пересечение интрузии 12 точками, для которых в сумме замерено 163 кристалла плагиоклазов.

В итоге определения коэффициента удлинения (L) плагиоклазов в кварцевых диоритах второй фазы от контакта до контакта через всю

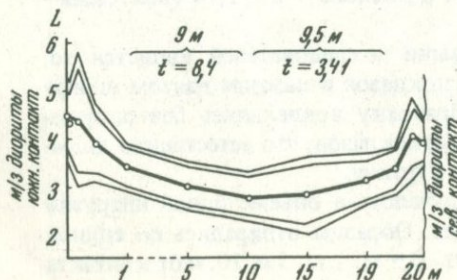


Рис. 2. Изменение коэффициента удлинения плагиоклаза в кварцевых диоритах второй фазы к контактам с диоритами первой фазы Западного интрузива Бестюбе. Горизонт 340 м, кваршлаг Северный 3

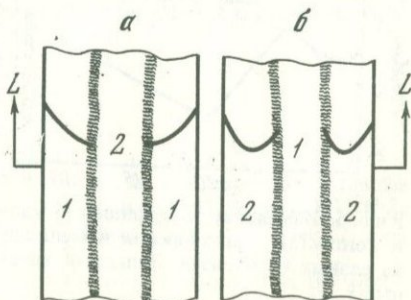
мощность тела мы получили для средних арифметических значений плавную кривую, симметричную по отношению к центру тела с ростом значений L при приближении к контактам (рис. 2). Расчет доверительного интервала с вероятностью 0,95 и даже 0,99 дает неперекрывающиеся значения L плагиоклаза середины интрузии и ее приконтактных частей. По критерию Стьюдента значимо отличаются (при уровне значимости 0,05) по L плагиоклаза кварцевые диориты середины тела и в 1 м от контакта, а сравнение середины и контактных частей дает еще большее различие ($t = 10,4$ при допустимом значении 2,03 с числом степеней свободы 36).

Минимальное число замеренных ориентированных зерен в одном шлифе равно 7, максимальное — 26, а в преобладающем числе шлифов количество замеров колеблется в пределах 10—20 зерен.

После получения обнадеживающих результатов по кварцевым диоритам второй фазы были проведены массовые замеры L плагиоклаза в габбро-диоритах, которые в виде маломощных (10—40 м) тел окаймляют Западный интрузив. В качестве исходного положения были приняты две рабочие гипотезы при учете, что L плагиоклаза увеличивается от середины интрузива к его контактам: 1) мелкозернистые кварцевые диориты первой фазы внедрялись позже среднезернистых габбро-диоритов, расщепив последние посередине на почти равные части. В этом случае кривая L плагиоклаза габбро-диоритов южного обрамления должна как бы продолжить соответствующую кривую для габбро-диоритов северного обрамления, представляя часть единой кривой (рис. 3,а); 2) среднезернистые габбро-диориты внедрились позже мелкозернистых диоритов, обрамляя их с обоих контактов. В этом случае кривые L плагиоклаза должны быть независимыми и подниматься к контактам с роговиками и с мелкозернистыми диоритами как в северном, так и в южном обрамлениях (рис. 3,б).

Было замерено в среднезернистых габбро-диоритах 880 кристаллов плагиоклазов в 130 шлифах. Коэффициент удлинения (L) плагиоклаза увеличивается к контактам с роговиками и с мелкозернистыми кварцевыми диоритами первой фазы примерно одинаково, достигая среднего значения 3,5—4, тогда как средние значения в срединных частях тел колеблются в пределах 2,5—3.

Подобное закономерное поведение плагиоклаза сохраняется до горизонта 430 м, а на горизонтах 475 м и 520 м на контакте с мелко-



Р и с. 3. Предполагаемое изменение коэффициента удлинения плагиоклаза в габбродиоритах в случае их рассечения интрузией (а) и в случае их позднего образования (б)

зернистыми диоритами уже не дает такого четкого скачка, как около роговиков (рис. 4), что, видимо, объясняется более высокой температурой диоритов, менее остывших на этом уровне к моменту внедрения расплава, давшего среднезернистые габбро-диориты.

Результаты замеров и построенные на их основе диаграммы показали, что L плагиоклаза увеличивается к контакту с мелкозернистыми диоритами и в северном обрамлении (рис. 5) и в южном (рис. 4), что однозначно подтверждает вторую гипотезу и отвергает

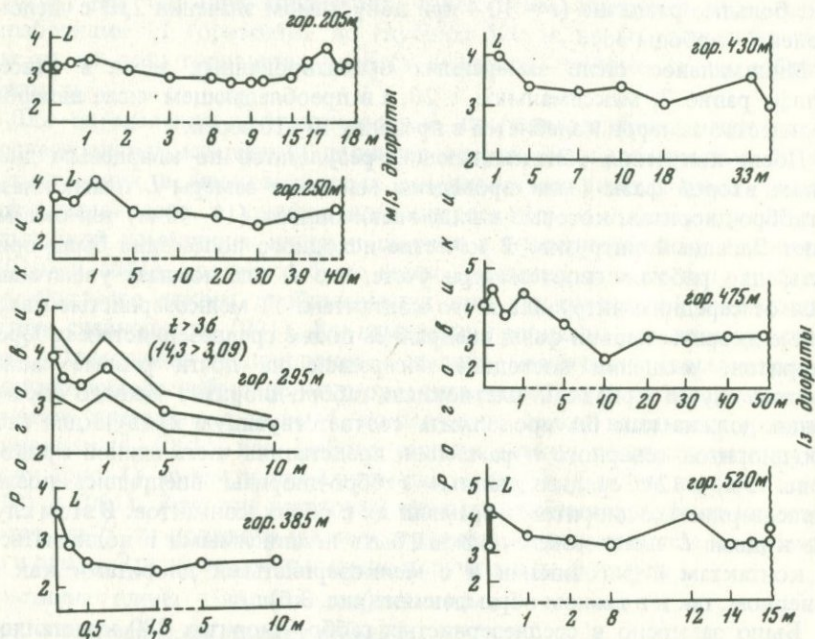


Рис. 4. Изменение коэффициента удлинения (L) плагиоклаза в габбро-диоритах к контактам с роговиками и мелкозернистыми диоритами первой фазы Бестюбе на разных горизонтах. Западный интрузив, южное обрамление, кваршлаги Северные-1

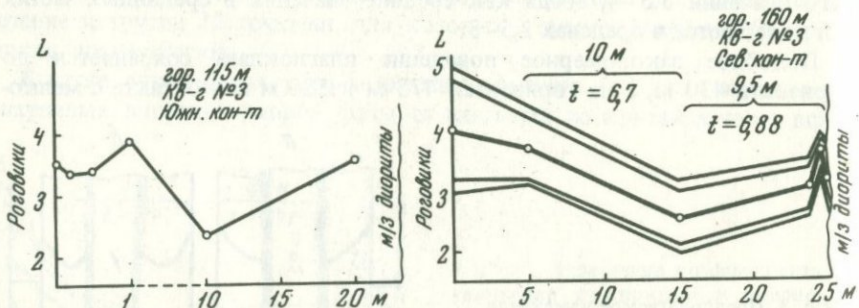


Рис. 5. Изменение коэффициента удлинения (L) плагиоклаза в габбро-диоритах к контактам с роговиками и мелкозернистыми диоритами первой фазы Бестюбе на разных горизонтах. Западный интрузив, южное обрамление, кваршлаги Северные-3

первую, т.е. среднезернистые габбро-диориты внедрились позже мелкозернистых диоритов и, несмотря на горячий контакт (о чем говорит его расплывчатый характер), плагиоклаз чутко отреагировал на более быстрое охлаждение в контакте, давая более вытянутые, чем в середине тела, кристаллы, при этом коэффициент удлинения практически не зависит от размера зерен.

Таким образом, коэффициент удлинения плагиоклаза увеличивается к контактам не только в породах, становление которых проходило среди значительно более холодных вмещающих пород, но и в кристаллизующихся расплавах, внедрившихся вслед за предыдущей интрузией с небольшим разрывом во времени, при котором ранняя порция расплава дала уже консолидированную интрузию, но еще настолько горячую, что возникали не резаные волосяные контакты, а расплывчатые, имеющие узкую зону своего рода сваривания, смешения этих двух разновидностей.

Следовательно, коэффициент удлинения плагиоклаза, являясь чутким индикатором скорости охлаждения, позволяет определять относительный возраст близких по времени интрузий (субфаз), для которых расплывчатый контакт не дает однозначного решения вопроса последовательности внедрения.

При более глубоком изучении удлинения плагиоклаза, особенно с привлечением эксперимента, можно ожидать от плагиоклазов еще большей информативности. Представляет интерес изучение изменения L плагиоклаза в объеме отдельных интрузивов разного состава, но примерно равной глубинности и одинакового пространственного положения плагиоклаза в интрузиве: а) изменение L от центральных частей интрузива к апикальным; б) изменение L в горизонтальных сечениях интрузива от его срединных частей к контактам, — что в конечном счете позволит по коэффициенту удлинения плагиоклаза определить глубины становления интрузива, величину эрозионного среза его и, возможно, температуру вмещающих толщ к моменту внедрения расплава.

Для установления глубины эрозионного среза уже сейчас можно ожидать: 1) если срез проходит через апикальную часть интрузива, то L плагиоклаза будет одинаково по всему сечению от контакта до контакта; 2) если срез проходит через верхнюю, но не апикальную часть интрузива, то L плагиоклаза должно давать наибольшую разницу между средней частью интрузива и контактами, а с глубиной эта разница должна постепенно уменьшаться.

ЛИТЕРАТУРА

- Bhattacharyya C.* Size and Shape Analysis of Plagioclase in the Charnockite Series the Eastern Ghats. Srikakulam District, India. Neues Jahrb. Mineral, Monatsh, 1971, № 2.
- Kiranchandra Pal.* A Quantitative Study of Igneous Rocks. Quart. — J. Geol. Mining and Met. Sco. India, 1970, 42, № 4.
- Mukherjee Pratikumar.* On the variation in size of the plagioclase grains in the plateau — basalts of the northwestern Rajmahal Hills, Bihar, India. Quart. — J. Geol. Mining and Met. Sco. India, 1970, 42, N 1.

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ ЛЕЙЦИТ—ФТОРНОРБЕРГИТ

А. М. БАТАНОВА, Р. А. ИШВУЛАТОВ, Т. П. САЛОВА

Слюда играет исключительно важную роль в электро- и радиоэлектронике. В то же время эксплуатация естественных ресурсов далеко не восполняет все возрастающей потребности в ней. Острый дефицит в высококачественной природной слюде большинства высокоразвитых стран привел к постановке исследовательских работ по получению синтетической слюды. Важная роль при этом отводится изучению диаграмм состояния, помогающих объяснить условия кристаллизации слюды. Большой интерес в этом отношении представляет псевдочетверная система $KAlSiO_4-MgO-MgF_2-SiO_2$, в которой находится фигуративная точка фторфлогопита $-2KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$. Однако эта система изучена недостаточно. Исследованы отдельные частные разрезы ее, наибольший интерес из которых представляет система $MgO-MgF_2-SiO_2$, включающая минералы гумитовой группы, а также бинарные системы, в которых установлены явления расслоения: $MgO-SiO_2$, MgF_2-SiO_2 , $MgO-MgF_2$. Изучению фазовых равновесий в этих системах, а также явлений ликвации во фторсиликатных расплавах посвящены работы ряда второв (Ершова, Ольшанский, 1957; Ершова, 1962; Когарко, Кригман, 1970; Eitel et al., 1953; Schairer, Bowen, 1955). Интересным в указанной выше четверной системе является также сечение лейцит — фторнорбергит — селлаит, в котором расположены фигуративные точки основных минералов, образующихся при синтезе фторфлогопита из расплавов стехиометрического состава или близких к нему: фторфлогопит, форстерит, минералы гумитовой группы, селлаит.

Данная работа посвящена изучению кристаллизации расплавов псевдобинарной системы лейцит — фторнорбергит, положение которой в системе $KAlSiO_4-MgO-MgF_2-SiO_2$ приведено на рис. 1. В задачу исследования входило: 1) определение плавкости в системе; 2) установление области равновесного сосуществования несмешивающихся жидкостей; 3) определение минерального состава продуктов кристаллизации расплавов; 4) выявление первичных кристаллических фаз. Для исследования были взяты 9 составов с различным содержанием лейцита и фторнорбергита. Заданный минеральный и расчетный химический состав расплавов приводится в табл. 1. Шихта готовилась из предварительно просушенных химически чистых реактивов: фтористый калий, фтористый магний, окись алюминия, окись магния, квар-

цевая мука и углекислый калий. Шихта тщательно перемешивалась в агатовой ступке с механическим приводом в течение часа.

Исходя из задач исследования, в работе использовались термический анализ, закалка расплавов от определенной температуры и кристаллизация расплавов при медленном охлаждении. Фазовый состав образцов определялся оптическими (иммерсионный и Федоровский) и рентгеновскими методами.

Термический анализ проводился на специальной высокотемпературной установке, состоящей из молибденовой печи с водородной

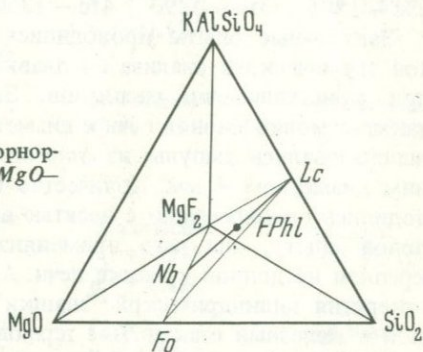


Рис. 1. Положение разреза лейцит-фторнобергит в тетраэдре системы $KAlSiO_4 - MgO - MgF_2 - SiO_2$

защитной средой, системы регулирования питания и контроля температур. Тигли из малоуглеродистой стали имели углубление в дне для ввода горячего спая термпар. После заполнения шихтой (~15 г) тигли заваривались на специальной колонке, которая вводилась через нижнюю горловину в шахту печи. Печь герметизировалась и нагревалась до температур на 30–50° выше температуры полного плавления шихты, после чего охлаждалась со скоростью 15–26 град/мин. Нагревание и

Таблица 1

Заданный химический состав расплавов в системе лейцит – фторнобергит

Индекс состава	Содержание мол. %		Оксиды и фториды, вес. %					
	лейцит $KAlSi_2O_6$	фторнобергит $Mg_3(SiO_4)F_2$	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MgF_2	K_2O	KF
1тс	10	90	33,02	2,55	41,28	20,24	—	2,90
2тс	20	80	35,00	4,95	33,25	21,16	—	5,64
3тс	30	70	37,62	7,37	30,09	16,51	—	8,40
4тс	40	60	40,21	9,75	26,98	11,92	—	11,12
5тс	50	50	42,79	12,10	23,92	7,40	—	13,79
6тс	60	40	45,31	14,42	20,90	2,94	—	16,13
7тс	70	30	48,84	16,37	15,69	1,43	4,41	13,32
8тс	80	20	47,81	18,03	9,80	1,38	10,94	7,71
9тс	90	10	48,73	19,58	4,30	1,33	17,39	2,48

охлаждение повторялись 2–3 раза. Измерение температуры в тигле осуществлялось вольфрамо-ренийевыми термопарами. В результате проведенных опытов установлено, что термический анализ является малоэффективным методом для определения плавкости в изучаемой системе, вероятно, из-за значительной вязкости расплавов, особенно в части системы между фторфлогопитом и лейцитом. Определить точно момент плавления не всегда удается ввиду отсутствия явно выраженных эндотермических эффектов при плавлении. Для ряда составов эти эффекты отмечаются при следующих температурах: 1тс – 1290°; 2тс – 1285°; 3тс – 1295°; 4тс – 1350°; 6тс – 1350°С.

Закалочные опыты проводились с целью подтверждения результатов термического анализа по плавкости и определения первичных фаз при кристаллизации расплавов. Закалка расплавов осуществлялась также в молибденовой печи с диаметром шахты 120 мм. Для этих целей использовались ампулы из тонкостенной стальной трубки с внутренним диаметром 4 мм. Количество шихты составляло 1 г. Опыты проводились одновременно с десятью ампулами различного состава (групповой опыт), для чего применялась специальная колонка, которую крепили на донной крышке печи. Ампулы устанавливались в сквозные отверстия цилиндрической "шашки" из шамотного кирпича, помещаемой в железный стакан. Две термопары устанавливались в центральное отверстие шашки таким образом, чтобы спай находился на одном уровне с ампулами. После термической обработки колонка извлекалась из печи, и шашка с ампулами быстро опускалась в воду. Режим термообработки был следующий: разогрев до температуры 1400°, выдержка при ней 2 часа, снижение до заданной температуры со скоростью 3–4 град/час, выдержка при заданной температуре 48 часов, закалка. Последняя проводилась от температур: 1320, 1340, 1360, 1380°С. В результате опытов все образцы получились в виде стекол. В некоторых из них обнаружены кристаллические фазы, диагностика которых из-за крайне малых размеров представляла затруднения. Клиногумит определялся по показателю преломления ($n = 1,635$); фторфлогопит в составах, близких к фигуративной точке, по пластинчатой форме и показателю преломления ($n = 1,547$). Результаты исследования продуктов закалки (табл. 2) показывают, что ряд составов 1тс–4тс содержат два стекла в виде включений одного в другом или стекло с отчетливо выраженной шагреновой поверхностью, отражающей его микронеоднородное строение. Размер микронеоднородностей не превышает одного микрона. Судя по показателям преломления маточного стекла ($n = 1,532$) и стекла включений ($n = 1,520–1,523$), фтор входит в состав последнего.

Опыты по кристаллизации расплавов при медленном охлаждении проводились также в молибденовой печи в герметических железных тиглях (диаметр 30 мм, высота 60 мм), вмещавших 20 г шихты. Режим кристаллизации для всех составов был одинаков (групповой опыт): разогрев до 1400°С, выдержка при этой температуре 5 часов, снижение до 900° со скоростью 2 град/час, после чего тигли извлекались из печи и остывали на воздухе.

Таблица 2

Фазовый состав образцов, полученных при закалке расплавов в системе лейцит - фторнобергит

Составы	Температура кристаллизации и выдержка			
	1320°C, 70 час	1340°C, 70 час	1360°C, 50 час	1380°C, 20 час
1тс	Два стекла: $n_1 = 1,531$; $n_2 = 1,529$ Клиногумит	Два стекла: $n_1 = 1,532$; $n_2 = 1,520$ Клиногумит	Два стекла $n_1 = 1,532$; $n_2 = 1,520$	Стекло: $n = 1,532$
2тс	Два стекла: $n_1 = 1,524$; $n_2 = 1,523$ Клиногумит	Два стекла: $n_1 = 1,527$; $n_2 = 1,524$ Клиногумит	Два стекла* $n_1 = 1,532$	Два стекла* $n_1 = 1,532$
3тс	Два стекла:* $n_1 = 1,527$ Клиногумит	Два стекла:* $n_1 = 1,522$	Два стекла: $n_1 = 1,532$; $n_2 = 1,520$	Стекло: $n = 1,532$
4тс	Два стекла: $n_1 = 1,527$; $n_2 = 1,525$ Слюда	Два стекла:* $n_1 = 1,522$ Слюда	Стекло: $n = 1,524$	Стекло: $n = 1,532$
5тс, 6тс	Стекло: $n = 1,522$ Слюда	Стекло: $n = 1,522$ Слюда	Стекло: $n = 1,524$	Стекло: $n = 1,520$
7тс	Стекло: $n = 1,520$ Слюда	Стекло: $n = 1,522$	Стекло: $n = 1,520$	Стекло: $n = 1,520$
8тс, 9тс	Стекло: $n = 1,522$	Стекло: $n = 1,522$	Стекло: $n = 1,520$	Стекло: $n = 1,520$

* n_2 - не определялось.

Микроскопическое изучение, а также рентгеновский анализ показали, что образцы полностью закристаллизованы (содержание стекла не более 1,5%). В каждом составе присутствует клиногумит и фторфлогопит, при этом клиногумит выделяется первым. Избыток магния в первых пяти составах (1тс - 5тс) идет на образование кордиерита, а в составах 1тс - 2тс, кроме того, на образование шпинели (менее 1%). В последующих составах 6тс - 9тс весь магний уходит на образование клиногумита и фторфлогопита, а избыток K и Al - на образование лейцита. Последовательность выделения кристаллических фаз при медленной кристаллизации расплавов и их количество приведены в табл. 3.

Ниже приводится краткая характеристика оптических свойств и рентгеновские данные выделившихся фаз.

ВЛИЯНИЕ ТИТАНА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ

А. М. БАТАНОВА, Л. С. БОЗАДЖИЕВ, А. В. САККИЛАРИ

Базальтовые расплавы, применяемые для получения каменного литья, содержат в своем составе титан. Среднее содержание TiO_2 в породах основного состава, к которым относятся базальты, составляет 1–1,5%. Однако в ряде месторождений этих пород TiO_2 достигает значительных количеств, иногда свыше 2,5%. Главными носителями титана в основных породах являются пироксен и рудные минералы (Заварицкий, 1956). В магнетите и титаномagnetите титан замещает Fe^{3+} , при этом содержание TiO_2 в последнем может достигать 10%. Для природных моноклинных пироксенов диопсид-геденбергитового ряда и авгитов характерно невысокое содержание TiO_2 (в среднем не более 1%). Более высокое содержание TiO_2 отмечено в титан-авгитах (3–5%), где он присутствует в трех- и четырехвалентном состоянии (Дир и др., 1966; Кузнецов, 1969). А.И. Цветков (Цветков, 1951) установил, что диопсид может содержать до 30 мол. % $CaTiAlO_6$ (до 11 вес. % TiO_2), около 40 мол. % $CaTiAl_2O_6$, до 12,25 вес. % Ti_2O_3 . Большинство исследователей считает, что титан входит в пироксен в шестерной координации, замещая магний (Кузнецов, 1969; Цветков, 1951; Белов, Беляев, 1949), и лишь незначительная часть титана может находиться в четверной координации, замещая кремний. Установлено также, что в отсутствие алюминия вхождение титана в пироксены затруднено. В плагиоклазе титан присутствует в очень небольших количествах, замещая алюминий (Дир и др., 1966).

Учитывая немногочисленные литературные данные по поведению титана при кристаллизации базальтовых расплавов, и тот факт, что TiO_2 широко используется как инициатор кристаллизации, авторы провели исследование по изучению минералообразования титансодержащих силикатных расплавов при кристаллизации их в неравновесных условиях, близких к технологическим режимам получения каменного литья. Составы расплавов выбраны в системе альбит – анортит – диопсид без добавки и с добавками окислов железа. TiO_2 вводился в виде гипотетической составляющей пироксена – $CaTiAlSiO_6$, использованной Г.А. Рашиным и С.Д. Четвериковым (1964) при петрохимических пересчетах базальтового литья. Шихта для плавления составлялась из химически чистых реактивов. Плавление проводилось в силитовой при температуре $1450^\circ C$ с выдержкой 2–2,5 часа в атмосфере воздуха, после чего расплавы кристаллизовались по заданным

режимам. Полученные образцы изучались под микроскопом с применением Федоровского и иммерсионного методов. Для ряда образцов проводился рентгенофазовый анализ.

Для установления роли титана при кристаллизации расплавов, не содержащих железо, были взяты 5 составов, четыре из которых (К, М, Н, О) расположены в поле диоксида, один (состав Л) — в поле плагиоклаза. К каждому из них добавлялось различное количество титанового компонента (табл. 1), при этом с повышением содержания последнего в каждом из исходных составов повышается содержание Al_2O_3 и уменьшается MgO и SiO_2 . Расплавы кристаллизовались по 8 температурным режимам: по одному из них скорость охлаждения от температуры плавления до 900° составляла 12° в час. По другим режимам расплавы быстро охлаждались до определенных температур в интервале $1300-900^\circ$ и выдерживались при каждой из них 2–3 часа, после чего вынимались из печи. Стекла, полученные при закалке расплавов, были прозрачные, с добавлением титана имели желтоватую окраску, интенсивность которой повышалась с увеличением содержания титана. Показатели преломления стекол при этом увеличиваются и колеблются в пределах: для составов Н, К, Л $n = 1,549-1,552$; состава М — $1,561-1,579$; состава О — $1,511-1,518$. Закристаллизованные образцы с титаном имеют сиренево-серую окраску. Фазовый состав и структура образцов зависят как от режима кристаллизации, так и от химического состава расплавов. Образцы в основном состоят из плагиоклаза, пироксена и стекла. Пироксен в большем количестве выделяется при коротких режимах и при более низких температурах; плагиоклаз, наоборот, в большем количестве и более идиоморфный кристаллизуется при длительном режиме и при более высоких температурах. Увеличение содержания титаносодержащей составляющей пироксена, а также основности плагиоклаза повышает степень закристаллизованности расплавов. TiO_2 оказывает существенное влияние на фазовый состав и структуру закристаллизованных расплавов, что можно проследить на примере образцов фигуративной точки К. При коротких режимах кристаллизации выделяются пироксен в виде дендритных образований и сферолитов, плагиоклаз в виде мелких игольчатых и скелетных кристаллов, часто стекло. Количество плагиоклаза увели-

Таблица 1

Химический состав расплавов в системе альбит — анортит — диоксид

Состав	Оксиды, вес. %					Содержание TiO_2 в виде $CaTiAlSiO_6$
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	
К	58,10	15,77	7,08	14,32	4,73	0; 1,69; 3,36; 6,72
Л	55,80	19,67	5,56	14,83	4,14	0; 0,91; 1,81; 3,62
М	55,76	13,46	9,62	18,32	2,84	0; 1,57; 3,14
Н	57,49	17,69	6,11	13,99	4,72	0; 1,00; 1,99; 3,98
О	65,93	16,10	3,43	5,09	9,45	0; 0,65; 1,11; 2,23

Таблица 2

Составы в системе альбит – анортит – диопсид с добавками окислов железа

Номер состава	Нормативный минеральный состав (вес. %)	Химический состав (вес. %)					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
I	80 (15Ав + 25Ап + 60Ди)	52,11	9,66	11,41	8,94	16,46	1,42
II	80 (15Ав + 35Ап + 50Ди)	51,13	12,60	11,41	7,45	16,01	1,42
III	80 (15Ав + 43Ап + 40Ди)	50,14	15,52	11,41	5,96	15,55	1,42
IV	80 (35Ав + 15Ап + 50Ди)	+20 55,21	9,84	11,41	7,45	12,73	3,31
V	80 (35Ав + 25Ап + 40Ди)	Fe ₂ O ₃ 54,23	12,77	11,41	5,96	12,32	3,31
VI	80 (35Ав + 35Ап + 30Ди)	2SiO ₂ 53,25	15,71	11,41	4,47	11,87	3,31
VII	80 (55Ав + 5Ап + 40Ди)	58,32	10,02	11,41	5,96	9,10	5,20
VIII	80 (55Ав + 15Ап + 30Ди)	57,33	12,95	11,41	4,47	8,64	5,20
IX	80 (55Ав + 25Ап + 20Ди)	56,36	15,88	11,41	2,98	8,17	5,20

чивается с повышением содержания TiO₂. Более резко влияние титана проявляется при медленном режиме кристаллизации. Образец без титана содержит диопсид и стекло; при содержании 1,69% TiO₂ появляются мелкие игольчатые кристаллы плагиоклаза; в образцах, содержащих 3,36 и 6,72% TiO₂ выделяется в первую очередь плагиоклаз, промежутки между его кристаллами заполнены или стеклом (интерсервальная структура), или дендритовыми образованиями диопсида (долеритовая структура). Плагиоклаз состава андезин – лабрадор имеет таблитчатые или призматические, а также скелетные формы. Часто образует радиально-лучистые агрегаты размером 1,5–2 мм. Двойникование по альбитовому и карлсбадскому законам. Наряду с пироксеном, в промежутках между крупными выделениями плагиоклаза присутствует минерал, который по оптическим свойствам и данным рентгена отнесен нами к брукиту. Он имеет игольчатые, столбчатые и призматические формы размером 0,2–0,3 мм.

Для изучения роли титана при кристаллизации железосодержащих расплавов в системе альбит – анортит – диопсид взяты 9 составов, фигуративные точки которых расположены близ котектической кривой (табл. 2). TiO₂ добавлялся также в виде гипотетической составляющей пироксена CaTiAlSiO₆, железо вводилось в виде Fe₂O₃·2SiO₂ (Лебедева, 1970), что позволило получить железосодержащие расплавы с закономерно возрастающим содержанием TiO₂ (вес. %): 1,21; 2,40; 4,81; 7,20. Расплавы кристаллизовались в интервале температур

1450–900°C со скоростью охлаждения 50° в час. В расплавах устанавливалось отношение $FeO/Fe_2O_3 = 0,2-0,3$. Полученные образцы состоят из плагиоклаза, пироксена, рудного минерала (магнетита или псевдобрукита) и стекла. Структура образцов чаще всего офитовая, реже пилотакситовая или интерсертальная, для проб с высоким содержанием титана местами сидеронитоподобная, часто с параллельной структурой.

Плагиоклаз состава анортит – битовнит – лабрадор выделяется в виде призматических и игольчатых кристаллов, часто скелетных размером 0,2 × 0,3 мм, иногда до 0,6 × 6 мм. С повышением нормативного содержания $CaTiAlSiO_6$ и $CaAl_2Si_2O_8$ количество плагиоклаза увеличивается, кристаллы его становятся более крупными и идиоморфными.

Пироксен выделяется исключительно в виде дендритовых образований светло-зеленого, серо-зеленого, желто-зеленого до зелено-коричневого цвета. Обычно он ассоциирует с магнетитом. С увеличением содержания титанового компонента количество пироксена уменьшается.

Магнетит имеет неправильную или квадратную форму, размер кристаллов до 0,02–0,06 мм, часто образует дендриты.

Псевдобрукит появляется в образцах с содержанием $CaTiAlSiO_6$ свыше 30 мол. % от состава пироксена (4,81 и выше вес. % TiO_2). Форма игольчатая, призматическая, цвет желто-коричневый, красно-коричневый в проходящем и светло-серый в отраженном свете, имеет спайность и прямое погасание. Диагностируется по следующим рентгеновским данным (ASTM): 3,48; 2,75; 4,90 (9–182).

Стекло наблюдается в образцах с высоким нормативным содержанием $NaAlSi_3O_8$. С увеличением содержания $CaTiAlSiO_6$ и $CaAl_2Si_2O_8$ количество стеклофазы уменьшается.

При добавлении в расплавы TiO_2 наблюдаются изменения в составе и габитусе магнетита. При содержании до 30 мол. % $CaTiAlSiO_6$ магнетит по контурам зерен приобретает более светлый цвет, что говорит о частичном замещении магнетита новообразованным минералом. Титан распределяется в этом случае между пироксеном и магнетитом. При содержании свыше 30% титанового компонента появляется новая фаза – псевдобрукит с характерным для него призматическим и игольчатым габитусом.

Выводы

Полученные при исследовании результаты показывают, что несмотря на сложный химический состав исходных расплавов, их минеральный состав при выбранных неравновесных условиях кристаллизации сравнительно одонообразный. Образцы содержат плагиоклаз, пироксен и стекло, рудные минералы в безжелезистых расплавах представлены брукитом, в железосодержащих – магнетитом и псевдобрукитом. Количественное соотношение фаз зависит как от режима кристаллизации, так и от состава расплава. Структура образцов часто офитовая, пилотакситовая, интерсертальная.

С повышением содержания в расплавах титана в виде гипотетической составляющей пироксена $CaTiAlSiO_6$ повышается кристаллизационная

способность расплавов, увеличивается содержание плагиоклаза и соответственно уменьшается — пироксена, при этом увеличиваются размеры кристаллов плагиоклаза и степень их идиоморфизма. Этот процесс обусловлен, очевидно, увеличением содержания алюминия в расплаве и перераспределением кальция в пользу плагиоклаза.

В гапlobазальтовых (безжелезистых) расплавах титан в процессе кристаллизации, очевидно, распределяется между пироксеном и стеклом, образующимся при неполной кристаллизации расплава: при высоком содержании TiO_2 выделяется новая фаза, сходная с брукитом. При кристаллизации железосодержащих расплавов (близких по составу к базальтовым) до появления псевдобрукита титан распределяется между пироксеном и магнетитом, о чем свидетельствуют структуры замещения в последнем.

Результаты исследования показывают, что введение в петруггические базальтовые расплавы TiO_2 в виде составляющей пироксена $CaTiAlSiO_6$ в количествах, превышающих его содержание в исходных породах, очевидно, нецелесообразно, поскольку он способствует полиминеральной кристаллизации и образованию крупнокристаллической структуры литого камня.

ЛИТЕРАТУРА

- Заварицкий А.Н.* Изверженные горные породы. Изд-во АН СССР, 1956.
- Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Д.* Породообразующие минералы. "Мир", 1966.
- Кузнецов И.Е.* Петрохимическое значение титана и некоторые добавления к методам петрохимических пересчетов анализов высокотитанистых пород основного состава. — Вестн. МГУ, серия геол., 1969, № 3.
- Цветков А.И.* Изоморфные замещения в группе бесщелочных пироксенов. — Труды ИГН, 1951, вып. 138.
- Белов Н.В., Беляев Л.Н.* Кристаллическая структура рамзита. — Докл. АН СССР, 1949, 69, № 6.
- Рашин Г.А., Четвериков С.Д.* Петрохимический метод оценки сырья для каменного литья. — Изв. вузов, геол. и разведка, 1964, № 9.
- Лебедева Г.А.* Канд. дисс. М., 1970.

К ВОПРОСУ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПАРОВ БАЗАЛЬТОВОГО РАСПЛАВА НА ЛУНЕ

О. И. ЯКОВЛЕВ, Л. И. КОСОЛАПОВ, А. В. КУЗНЕЦОВ
М. Д. НУСИНОВ, К. П. ФЛОРЕНСКИЙ

Экспериментальным исследованиям процессов испарения и конденсации горных пород и минералов в вакууме в настоящее время уделяется все большее внимание. Эта растущая тенденция связана с поступлением новых геохимических и петрологических данных о лунном веществе, а также выдвиганием новых гипотез об эволюции протопланетного облака.

Особый интерес в этой связи представляет вопрос о том, в какой мере процессы фракционного испарения обуславливают химический состав лунного базальта, стеклянных частиц реголита и реголита в целом.

Задолго до появления первых анализов лунного вещества И. Нюتون и др. (Naughton et al., 1965) предположили, что испарение-конденсация летучих компонентов базальта, в том числе и щелочных элементов, вносит важный вклад в формирование поверхностных слоев Луны. Ими экспериментально был отмечен выход в конденсат при испарении базальтового расплава в вакууме ($P \approx 10^{-4}$ торр, $T = 1200^{\circ}\text{C}$), К, Са и Fe. Влияние вакуума на образование лунных лавовых потоков базальтового состава экспериментально исследовалось А.М. Гуткиным и др. (1969), которые получили данные по химическому составу конденсата, образованного при нагревании базальта до $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ в вакууме ($\sim 10^{-5}$ торр). Был отмечен селективный выход в конденсат некоторых элементов главным образом К и Na.

О'Хара и др. (O'Hara et al., 1970, 1971) экспериментально показали, что в вакууме базальтовый расплав должен иметь низкое содержание щелочек. Они выдерживали богатый К и Na синтетический состав, аналогичный базальту, в вакуумной камере при температуре 1200°C и давлении $\sim 10^{-5}$ торр в течение 14 дней. Последующий анализ образцов показал обеднение остатка в сумме $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ от 3,61 вес. % (исходное содержание) до 2,2 вес. %. На основании этих данных было сделано заключение о том, что эволюция базальтового расплава на Луне будет происходить иначе, чем на Земле. Вулканические породы Луны при температурах выше их солидуса и низком окружающем давлении будут терять К, Na, Rb, Cs, Pb, Zn, Ti, In и другие элементы. Этот процесс "парового фракционирования" по мнению О'Хара может оказывать существенное влияние на весь ход дифференциации базальтового расплава при кристаллизации.

Большую роль процессам испарения вещества в вакууме придают исследователи, занимающиеся изучением лунного реголита. Так, В. Энгельгардт и др. (1970) отмечают, что сферулы и другие, испытавшие локальное плавление, стеклянные частицы реголита с места посадки "Аполлона-11" содержат меньше SiO_2 по сравнению с соответствующими обломочными частицами пород.

Р.Р. Кейс и др. (Keays et al., 1970), изучая распределение элементов между базальтами и микрогаббро, с одной стороны, и брекчий и пылью (реголитом), с другой — установили обеднение первых в 3–100 раз элементами Au, Zn, Cd, Ag, Br, Bi и Tl. Отмечено также некоторое обеднение базальтов и микрогаббро Co, Cu, Ga, Pd, Rb и Cs. Эти исследователи предполагают, что это явление — результат высокотемпературного испарения, происходившего в некоторый период истории Луны.

Е.Чао и др. (Chao et al., 1970) исследовали стекла в реголите "Аполлона-11 и 12". Им удалось сравнить химический состав стекол из микрократеров в микрогаббро и брекчии с составом субстрата. Приведенные анализы говорят о резком различии химического состава стекол и микрогаббро. Кратерные стекла микрогаббро отличались от субстрата пониженным содержанием K_2O , FeO, TiO_2 .

Для объяснения высокого содержания Ti и низкого Na в поверхностном слое места посадки "Сервейер-5", М. Бландер и др. (Blaunder et al., 1970) экспериментально изучили эффект фракционного испарения из расплавов двух типов базальтов. Базальты плавилась лучем непрерывного лазера в среде газообразного гелия при давлении среды, равном 1 атм. При температуре в фокусе лазерного луча $3200^{\circ} - 3300^{\circ}K$, после примерно 3-минутного испарения, образовался конденсат, который был обогащен Na_2O , K_2O , SiO_2 и P_2O_5 .

Ч. Мейером (Meyer, 1971) экспериментально исследовался процесс фракционирования паров применительно к проблемам эволюции газового протопланетного облака. Он распылял энергичными ($E = 3$ кV) ионами аргона вещество базальтовых мишеней, размещенных в вакуумной камере ($P \approx 10^{-3}$ торр), конденсировал его на подложках и изучал состав конденсата в зависимости от температуры подложки. Серией опытов была показана преимущественная конденсация Ca и Al по сравнению с Si, Fe и Mg.

Весьма важной работой, относящейся к рассматриваемым здесь вопросам, является статья А.П. Виноградова (1971) "Высокотемпературные протопланетные процессы", в которой теоретически обоснована роль парциального давления кислорода в процессе конденсации протопланетного вещества как основного контролируемого фактора.

Представленный выше краткий обзор иллюстрирует в общих чертах достигнутый уровень знаний по вопросам фракционного испарения горных пород и минералов в вакууме, а также показывает актуальность постановки подобных исследований ввиду недостаточности сведений об общих закономерностях подобных процессов. Последнее необходимо для понимания процессов дифференциации вещества в поверхностных частях Луны, так как большинство интерпретаций факти-

ческого материала по геохимии и петрологии лунных пород сделаны в предположительной форме.

Несмотря на некоторые успехи в экспериментальном изучении процессов испарения и конденсации базальтового расплава, все же следует считать, что эти работы находятся в начальной стадии и далеки до своего завершения.

Методика работы

Авторами настоящей статьи проделана серия экспериментов, предназначенных для выяснения основных закономерностей процесса дифференциации базальтового расплава, происходящей в результате фракционирования паров в вакууме ($1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ торр) в зависимости от температуры расплава ($T = 1250 \div 1800^\circ\text{C}$) и продолжительности плавки ($\tau = 3 \div 100$ мин.).

Исследования проводились в вакуумной камере из нержавеющей стали, емкостью ~ 30 л. В центре камеры помещался тигель, изготовленный в виде конуса из вольфрамовой проволоки. Исследуемое вещество в количестве 400 мг нагревалось путем пропускания электрического тока ($I = 10 \div 50$ а; $U = 6 \div 12$ в) через вольфрамовую спираль. Измерение температуры расплава осуществлялось с помощью оптического пирометра типа ОПИР-17 (точность $\pm 10^\circ\text{C}$) и термопары платина — платинородий, помещенной внутрь расплава, с записью показаний на ЭПП-09 (точность $\pm 5^\circ\text{C}$).

Вакуумная система откачки состояла из механического форвакуумного насоса, а также паромасляного диффузионного, азотного конденсационного и двух электроразрядных (типа НОРД-10) высоковакуумных насосов. Азотный конденсационный насос, выполненный в виде экранов, охлаждаемых жидким азотом, кроме откачки конденсируемых (CO_2 , H_2O , и т.п.) газов, предназначался также для поглощения тепла, излучаемого раскаленным тиглем с веществом (мощность до 0,6 квт).

На расстоянии 15–20 см над тиглем помещался стеклянный экран (чашка Петри), на котором конденсировались пары испаряемого вещества. За один опыт с экрана снималось в среднем 15–20 мг конденсата. Состав фоновых газов в камере анализировался омегатронным измерителем парциальных давлений ИПДО-1. Парциальное давление кислорода в проведенных экспериментах было $\sim 10^{-7}$ торр. Давление в камере измерялось манометрическими преобразователями типа ЛТ-2 и ЛМ-2. Исследуемое вещество предварительно дегазировалось при давлении $\sim 10^{-4}$ торр и температуре $800 \div 900^\circ\text{C}$ в течение 10–15 мин. Отсчет времени плавки начинался с момента достижения необходимой для эксперимента температуры расплава. По истечении времени опыта подача тока на спираль тигля прекращалась и расплав быстро охлаждался, образуя стекло.

Несколько опытов было проделано с продувкой расплава струей гелия. Продувка проводилась либо в начале, либо в конце опыта. При этом на экране образовывались стеклянные сферулы, гантели и колбочки диаметром от 20 до 200 мк.

Все опыты проводились с базальтом из района бассейна реки М. Волноваха (Украина), описанным Н.Н. Ормонт (1956). Петрохимической особенностью базальта является высокое содержание TiO_2 (6,04 вес.%). Содержание SiO_2 составляет (в вес. %) — 43,00; Na_2O — 1,45; K_2O — 1,6; сумма железа в виде Fe_2O_3 — 15,35; CaO — 13,27; MgO — 6,92; Al_2O_3 — 10,36; MnO — 0,32; P_2O_5 — 0,1; П.п.п. — 1,34.

В результате опытов получались остаточные стекла, конденсат и стеклянные частицы. Собранные продукты испарения и конденсации анализировались с помощью иммерсионного, полуколичественного спектрального и химического и химического методов. Для остаточных стекол проводился химический анализ на элементы Si , Ti , Fe , Na и K . Конденсат в отдельных случаях исследовался дифрактометрическим методом.

Результаты экспериментов

Результаты определения показателя преломления остаточных стекол и стеклянных сферул (табл. 1) свидетельствуют об изменениях химического состава расплава базальта на различных температурных уровнях. Показатель преломления остаточного стекла изменялся от $n = 1,653 \pm 0,002$ при $T = 1230^\circ C$ до $n = 1,676 \pm 0,002$ (максимальное значение) при $T = 1600^\circ C$. Дальнейшее нагревание до $T = 1750^\circ C$ приводит к уменьшению показателя преломления стекла до $n = 1,663 \pm 0,002$. Нелинейный характер изменения оптических свойств стекла от температуры расплава указывает на сложное изменение количественных соотношений компонентов базальтового расплава.

Величины дисперсий показателя преломления свидетельствуют о высокой однородности стекла в объеме тигля. В области температур $1500 \div 1600^\circ C$ величины дисперсии возрастают и, следовательно, однородность уменьшается.

Имеющиеся данные зависимости свойств стекла от продолжительности плавки указывают на то, что фактор времени в исследованном диапазоне мало влияет на показатель преломления стекла при выдерживании расплава в изотермо-изобарических условиях $30 \div 50$ минут. В пределах $30-50$ минут происходит выравнивание состава расплава базальта и приведение его в равновесное состояние с заданными условиями температуры и давления.

Показатели преломления стеклянных сферул зависят от времени продувки. Если сферулы получались в начале плавки, то показатели преломления их были всегда ниже показателей преломления остаточного стекла; если продувка производилась в конце опыта, то оптические свойства стекол совпадали (см. табл. 1).

Данные химического анализа остаточного стекла коррелируются с результатами иммерсионных определений. Сравнение химических анализов стекол, полученных при различных температурах, проводилось путем сравнения отношений атомных количеств Si , Fe , Na , K с атомным количеством Ti -элементом, обладающим в нашем случае наименьшей летучестью (рис. 1). Спектральный анализ показал содержание Ti в кон-

денсате, равное $\sim 10^{-2}$ вес. % (при $T < 1600^{\circ}\text{C}$), т.е. в 400 раз меньше, чем содержание Ti в остаточном стекле. Следовательно, абсолютное содержание титана в базальте в ходе эксперимента оставалось практически неизменным и лишь при температурах выше 1600°C начинается его заметное испарение.

Результаты химического анализа ясно свидетельствуют о дифференциальной летучести петрогенных компонентов базальта. Намечается определенная последовательность испарения различных элементов, зависящая от температуры расплава. Так, K и Na начинают испаряться с начала расплавления базальта и их содержание мало меняется при температурах расплава базальта, превышающих 1300°C . В наших опытах отмечается более полный выход K по сравнению с Na . Так, отношение $K_{\text{исх.базальта}}/K_{T=1300^{\circ}\text{C}} = 8$, в то время как $Na_{\text{исх.базальта}}/Na_{T=1300^{\circ}\text{C}} = 1$.

Таблица 1

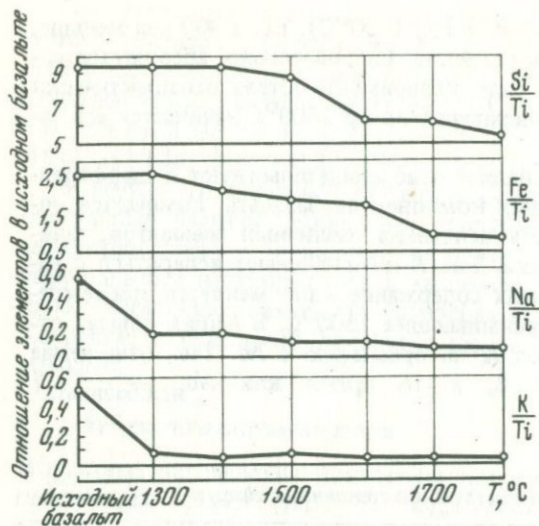
Показатели преломления n остаточных стекол и стеклянных сферул

№ опыта	Температура расплава, $T, ^{\circ}\text{C}$	Продолжительность плавки, t (мин)	n стекла			n стеклянных сферул		
			колич. измерений	$M [x]^*$	$D [x]**$	колич. измерений	$M [x]$	Δt (мин)***
6	1300	50	11	1,672	33,5			
6б	1300	50	10	1,662	15,3			
8	1300	20	7	1,671	5,4			
11е	1300	50	10	1,662	13,5			
3Мс	1325	10	7	1,657	3,5			
2	1350	100	8	1,658	5,8	2	1,658	100
11д	1380	50	10	1,671	2,6			
9	1400	50	10	1,671	4,8			
5	1400	20	8	1,662	0,75	1	1,655	2
1	1450	20	2	1,666	—	2	1,668	20
10	1500	50	10	1,674	8,1			
2Мс	1500	100	5	1,673	—			
6а	1500	30	10	1,682	88,1			
11а	1600	25	9	1,676	19,0			
11б	1600	15	10	1,676	20,0			
7	1700	20	9	1,668	1,5			
1а	1700	20	3	1,666	—	4	1,660	5
4а	1750	50	15	1,663	3,6	2	1,654	15
11г	1750	50	10	1,665	6,8			
Исходный базальт	1230	—	45	1,653	—			

* $M [x]$ — статистический средний показатель преломления.

** $D [x]$ — дисперсия.

*** Δt — интервал времени от начала опыта до момента продувки (мин).



Р и с. 1. Характер изменения компонентов Si, Fe, Na, K базальтового расплава в зависимости от температуры (отношения в атомн. колич.). Анализы выполнены в хим. лаборатории ИЭМ'а АН СССР, аналитики Н.И. Мишина и Л.Е. Семина

$[Na]_{T=1300^{\circ}C} = 4,8$. Начиная с температуры $1300^{\circ}C$, расплав теряет Fe, а с температуры $1400^{\circ}C$ — Si. До температуры $1500^{\circ}C$ расплав обогащается труднолетучими компонентами Ti, Ca, Al. С этим, очевидно, связано повышение показателя преломления стекла. Дальнейшее нагревание приводит к испарению из расплава, помимо Fe и Si, также Mg, Ca, Al, Ti. Данные спектрального анализа конденсата дают представление о следующей последовательности испарения наименее летучих компонентов: в начале Mg (при $T \geq 1600^{\circ}C$), а затем Ca, Al и Ti.

Представляют интерес полученные результаты о распределении микроэлементов между конденсатом и остаточным стеклом (рис. 2). Конденсат обогащается P, Pb, Ga, Co, Cu, Ni, Sn, Mo. Имеются данные о накоплении в конденсате In и Ag. Элементы Be, V, Zr, Sr остаются в остаточном расплаве и обогащают его. Mn, Cr, Ba в равной мере перераспределяются между продуктами испарения и конденсации.

В некоторых опытах получилось достаточное количество конденсата для изучения фазового состава. Конденсат высокотемпературного испарения получался, практически, аморфным. Лишь в единичных случаях на дифрактограммах фиксировались слабые пики, соответствующие межплоскостным расстояниям (d) 5,15; 4,14; 3,92; 3,75; 3,34; 2,87; 2,10; $2,02 \pm 0,2 \text{ \AA}$. Эти отражения не удалось отождествить ни с одной из известных фаз.

Обсуждение экспериментальных результатов

Представленные здесь результаты исследований температурной зависимости химического состава расплава базальта свидетельствуют о глубокой дифференциации, которую могут перетерпевать силикатные расплавы в вакууме. Характер этой дифференциации тем глубже и значительнее, чем выше температура расплава и, по-видимому, чем глубже окружающий вакуум.

Полученные эффекты испарения для K, Na, Si, Fe и других элементов должны происходить при более низких температурах в условиях лунного вакуума, который по данным "Аполлона-14 (15)" достигает 10^{-9} — 10^{-12} торр.

Базальтовый расплав, излившись на поверхность Луны, вероятно, изменял свой химический состав за счет испарения из него K и Na. Щелочные компоненты терялись расплавом при температурах, лежащих в области базальтового ликвидуса. Содержания K и Na, полученные в ходе экспериментов для остаточных стекол, совпадают с содержанием щелочных элементов в лунном базальте. Нагревание базальта до более высоких температур не приводит к существенному изменению концентраций K и Na в расплаве.

В базальте остается некоторая минимальная концентрация вещества, которая, по-видимому, является равновесной для данной температуры и давления при условии, что испарение продолжается достаточный промежуток времени. Это явление объясняется тем, что равновесное парциальное давление паров K и Na в многокомпонентной смеси зависит от их активности.

Потери Fe, Si, а также других элементов, включая Ti, могут быть весьма существенными для стеклянных частиц реголита, образовавшихся в результате микрометеоритной бомбардировки. Расплавы, образованные такими импульсными процессами, имели, вероятно, широкий диапазон температур, и химический состав стеклянных частиц должен варьировать в широких пределах.

Процессы дифференциации вещества при испарении охватывают не только главные, петрогенные составляющие базальта, но и микроэлементы, поведение которых не ясно в связи с их различным содержанием в реголите и подстилающем реголит базальте. Полученное распределение микроэлементов между остаточным стеклом и конденсатом наводит на мысль о возможности конденсации в поверхностном слое Луны элементов, обогащающих в наших опытах конденсат. По данным химических анализов реголит в большинстве случаев обогащен, по сравнению с лунными базальтами, C, Co, Ni, Ga, Mo и обеднен Sr, Be, Zr, что совпадает с распределением элементов между конденсатом и остаточным стеклом в наших опытах. Мы предполагаем, что процессы испарения и последующей конденсации, происходившие при излиянии базальтов на Луне, могли привести к образованию на поверхности базальтовых покровов слоя конденсата, который при последующих процессах вошел в состав реголита и тем самым обусловил его геохимическое отличие от подстилающих базальтов.

Однако мы считаем, что предложенный механизм формирования химического состава реголита был не единственным. Определенный вклад в концентрации этих элементов в реголите также может быть объяснен примесью метеоритного вещества. Действительно, конденсат, полученный в результате испарения расплава базальта в вакууме, обнаруживает геохимическое сродство с Fe—Ni фазой метеоритов.

Последнее обстоятельство может явиться экспериментальным подтверждением предположения А.П. Виноградова (1971) о возможности

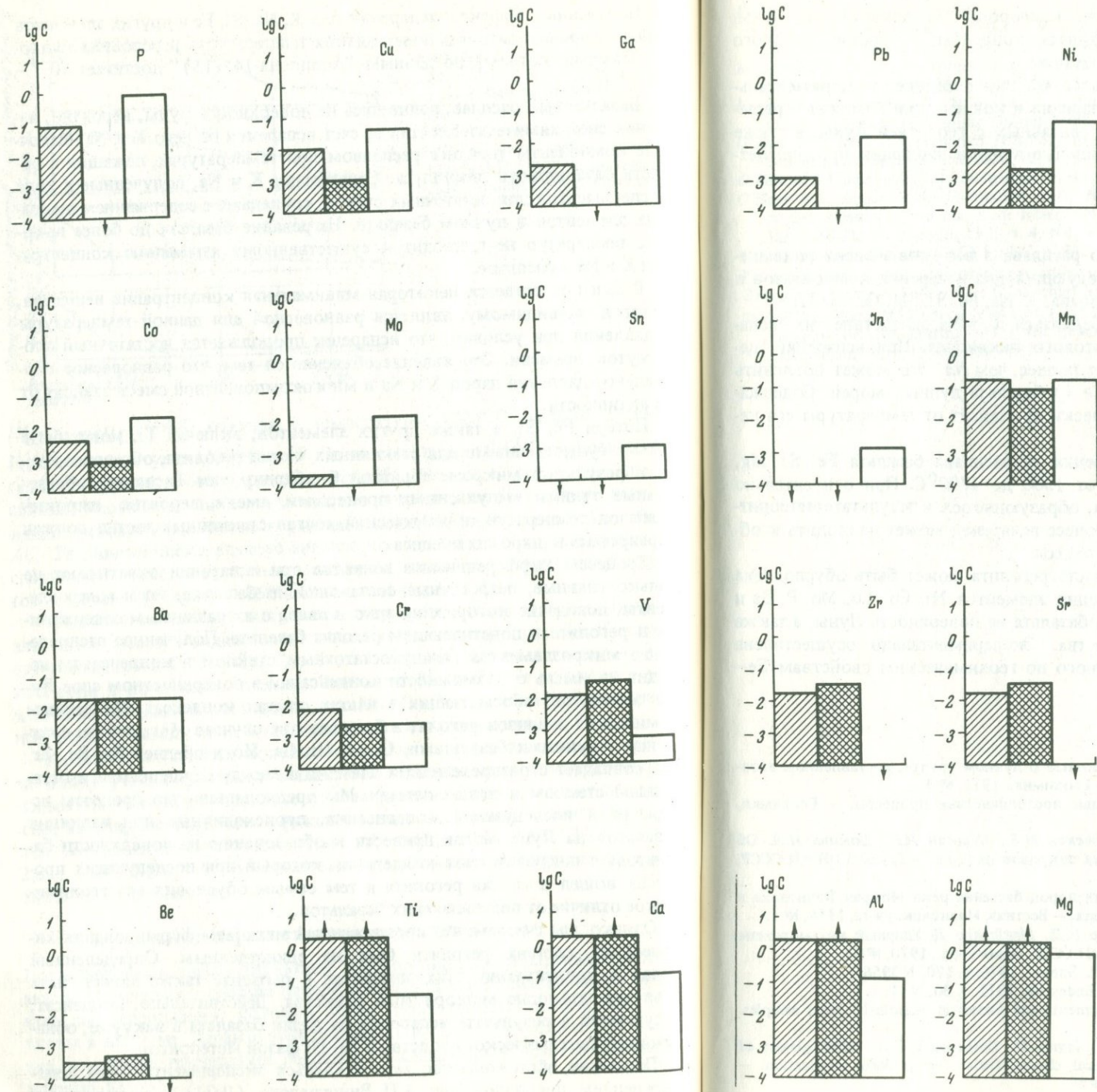


Рис. 2. Содержание элементов (в вес. %) по спектральным определениям. Анализы выполнены в хим. лаборатории Геологич. фак-та МГУ и в хим. лаборатории ИГЕМ'а АН СССР
Штриховка — исходный базальт; клеточки — остаточное стекло; белое — конденсат; стрелочки вверх — концентрация 3 вес. %; стрелочки вниз — концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ вес. %

конденсации Fe—Ni фазы метеоритов непосредственно из паровой фазы протопланетного облака.

Контролирующим фактором как в случае предполагаемой А.П. Виноградовым конденсации, так и в случае испарения Fe, Ni, Co, Cu, Sn, Mo и некоторых других элементов в проведенных экспериментах, являлось парциальное давление кислорода. Испарение этих элементов в виде свободных металлов протекает при более низких температурах, чем в виде окислов. Это связано с более высокими давлениями насыщенных паров чистых элементов, чем их соединений при равных температурах. В условиях Луны, где парциальное давление кислорода равно по оценкам $\sim 10^{-9} \div 10^{-15}$ торр (Simpson; Bowie 1970; Tuthill, Sato, 1970), в паровой фазе будут находиться чистые металлы Fe, Ni, Cu и др., а не их окислы, так как реакции окисления этих металлов идут при относительно

высоких парциальных давлениях кислорода. На поверхности Луны, следовательно, мы можем ожидать конденсат, в состав которого входят чистые, неокисленные металлы.

В заключение следует сказать, что продолжение экспериментальных исследований процессов испарения и конденсации поможет в решении многочисленных вопросов, связанных с геологией Луны, а также позволит построить более правильные модели эволюции протопланетного облака.

Выводы

Химический состав базальтового расплава в вакууме зависит от температуры расплава. Установлен следующий ряд испарения компонентов в зависимости от температуры расплава: K, Na, Fe, Si, Mg, Ca, Al, Ti.

Лунные базальты должны обедняться K, и Na, вследствие их испарения при температурах базальтового ликвидуса. При испарении щелочей выход K из расплава будет полнее, чем Na. Это может объяснить "натриевый" облик ($Na_2O/K_2O > 1$) базальта лунных морей. Содержание щелочей в расплаве практически не зависит от температуры его перегрева.

Показана возможность испарения из расплава базальта Fe, Si, Mg, Ti при температурах расплава от 1300 до 1700°C. При относительно высоких температурах расплава, образующегося в результате метеоритной бомбардировки на Луне, процесс испарения может приводить к образованию различных по составу стекол.

Геохимическая индивидуальность реголита может быть обусловлена процессом испарения и конденсации элементов Ni, Co, Cu, Mo, P, Ga и некоторых других при излиянии базальта на поверхность Луны, а также привнесом метеоритного вещества. Экспериментально осуществлена конденсация вещества аналогичного по геохимическим свойствам Fe—Ni сплаву метеорита.

ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов А.П. Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией "Луна-16". — Геохимия, 1971, № 3.
- Виноградов А.П. Высокотемпературные протопланетные процессы. — Геохимия, 1971, № 11.
- Гуткин А.М., Райтбурд И.М., Слонимская М.В., Сушкин Н.Г., Домина И.А. Об особенностях образования лавовых покровов на Луне. — Труды ГИН АН СССР, 1969, вып. 204.
- Ормонт Н.Н. Пироксены базальтовых пород бассейна реки Мокрая Волноваха и распределение железа в этих породах. — Вестник Московск. ун-та, 1956, № 1.
- Энгельгардт В.Ф., Ариот Дж., Мюллер В.Д., Штеффлер Д. Ударный метаморфизм в образцах лунных пород. — Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 6.
- Blander M., Keil K., Nelson S., Skaggs S.R. Science, 1970, v. 170, N 3956.
- Brown G.M. Geochemistry of the Moon. Endesvoir, 1971, v. 30, N 11.
- Bunch T., Prinz E., Keil K. Lithic fragments and glasses in Appollo-12 lunar samples. Meteoritics, 1971, N 5.
- Chao E.C., Boreman I.A., Minkin I.A., James O., Desborough G.A. Lunar glasses of impact origin: physical and chemical characteristics and geologic implication. — J. of Geophysical Res., 1970, v. 75, N 35.

- Keays R.P., Ganapathy R., Gaul I.C., Anders E., Hersog G.F., Lefery P.M.* Trace Elements and Radioactivity of lunar rocks implications for Meteorite imfall. Solar-wind flux. and formation conditions of Moon. *Science*, 1970, v. 167, N 3918.
- Meyer Charles Jr.* An experimental approach to eircumstellar condensation. — *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1971, N 6, v. 35.
- Naughton I.I., Varnes I.G., Hammond D.A.* Rock degradation by alkali metals: a possible lunar erosion mechanism. *Science*, 1965, v. 149, N 3684.
- O'Hara M.I. et al.* Experimental petrology of lunar materials: the nature of mascons, Seas and lunar interior. *Science*, 1970, v. 167, N 3918.
- O'Hara M.I.* Lunar geology in the light of the Appolo programme. *Endeavour*, 1971, v. 109.
- O'Hara M.I., Biggar G.M., Richardson S.W., Fordard C.E., Lemiscou B.G.* The nature of Seas, Mascons and the linear interior in the light of experimental studies. *Phys. Earth and Planet. luteriors*, 1971, v. 4, N 3.
- Peliminary science report, NASA Sp-272, 1971.
- Peliminary examination of lunar samples from Appollo-12. *Science*, 1970, v. 167, N 3923.
- Simpson P., Bowie S* *Geochim. et Cosmochim. Acta. Supl.*, 1970, N 1, v. 34.
- Tuthil R.L., Sato M.* Phase relations of a simulated lunar basalt as a function of oxygen fugacity and their bearing on the petrogenesis of the Appolo-II basalts. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1970, v. 34, N 12.

ПЕТРОГРАФИЯ И АБСОЛЮТНЫЙ ВОЗРАСТ СЕЛЬВСБЕРГИТОВ И ГРОРУДИТОВ ЦЕНТРАЛЬНОГО АЛДАНА

Т. Л. НИКОЛЬСКАЯ

Субщелочные дайки сельвсбергитов и грорудитов входят в состав вулканогенно-интрузивного комплекса пород Центрального Алдана. В комплекс входят пять разновозрастных групп пород, состав которых колеблется от ультраосновных до щелочных — нефелиновых и лейцитовых сиенитов. По данным исследователей этого района (Билибин, 1941; Билибина и др., 1967; Другова и др., 1959; Кравченко, Власова, 1967; Петрография..., 1964), характерно чередование во времени интрузивной и вулканической деятельности. Многочисленные разломы служили путями для неоднократного проникновения магмы, а также гидротерм, обусловивших метасоматоз горных пород и образование золотого и редкометального оруденения.

Оруденение во времени близко с образованием субщелочных даек, которые изучены автором. Было проведено петрографическое описание, а также определен возраст методом дисперсии двупреломления для сельвсбергитов и грорудитов, широко развитых в местах развития оруденения.

Полевые исследования проведены партией НИСа МГРИ под руководством Г.Н. Пилипенко в 1968—1970 гг. Петрографическую обработку значительной части материала в 1968 г. провела автор настоящей работы, в последующие годы ею определен абсолютный возраст в шлифах этих пород методом дисперсии. Г.Н. Пилипенко работал на Северной окраине Алданского щита в районе развития крупной горстовой структуры Эльконского поднятия.

Работы проводились в протягивающихся на десятки километров зонах разрывных нарушений, сложенных гранитизированными и мигматизированными породами, кристаллическими сланцами и гнейсами архея. В результате многократных подвижек породы подверглись брекчированию и милонитизации с образованием милонитов и ультрамилонитов. Последние перемежаются с породами метасоматического происхождения, состоящими главным образом из кислого плагиоклаза, эгирин-авгита, зеленой слюды, апатита, пирита и сфена. Встречаются прожилковидные выделения альбита с кварцем и эгирином, и линзовидные выделения кварца или кварца с флюоритом.

Описываемые в данной работе породы образуют здесь вместе с другими разновидностями — бостонитами, ортофирами, сиенит-порфирами, тингуаитами — пластовые тела, многочисленные дайки.

Дайки содержат включения метасоматитов, местами секут их. Мощность даек от нескольких сантиметров до 30 м, протяженность — от одного метра до 200 м. Характерен неоднородный состав как по простиранию, так и изменение состава от центра к зальбандам. Установлено, что дайки одного и того же состава, в частности сельвсбергита и грорудита, внедрялись неоднократно. Имеются взаимные пересечения даек. Их абсолютный возраст, по данным разных авторов (Билибина и др., 1967) в общем соответствует периоду времени от верхней юры до нижнего мела (табл. 1).

Геологическими исследованиями установлено, что здесь имеются древние, неоднократно подновлявшиеся вплоть до мезозоя, разломы, по которым проникала магма, давшая начало перечисленным выше породам, а также происходил привнос вещества, за счет которого образовались метасоматиты, а, вероятно, и оруденение.

Наиболее полно породы Центрального Алдана описаны в монографии Т.В. Билибиной и др. (1967). Ими дана обобщенная характеристика

Таблица 1

Возрастные группы	Абсолютный возраст
V	
Эгириновые граниты и связанные с ними породы (в том числе грорудиты и сельвсбергиты)	127 млн. лет (Дашкова, голец Юхухта) 108 млн. лет (долина Тукэ)
IV	
Щелочноземельные сиениты и сиенит-порфиры	136 млн. лет (Дашкова, голец Мрачный) 107–120 млн. лет (Смолин, массив Якокутский)
III	
Щелочные нефелиновые и псевдолейцитовые вулканические и вулканокластические породы	115 млн. лет (Донаков, голец Мурун) 110 млн. лет (Билибина, массив Томмотский)
IIб	
Щелочные нефелиновые и псевдолейцитовые сиениты и щелочные метасоматиты	138 млн. лет (Дашкова, Инагли)
IIа	
Псевдолейцитовые эффузивы и пирокластиты	—
I	
Диоритоидные породы, щелочно-земельные порфиры и лампрофиры	158 млн. лет (Дашкова, Джеконда) 188 млн. лет (Подкопаев, голец Лебединый)

алданского вулканогенно-интрузивного комплекса, где приведены и цифры абсолютного возраста.

Нами приведена эта таблица в сокращенном виде (табл. 1). Как видно из таблицы, данные, полученные по определениям абсолютного возраста, не всегда соответствуют последовательности выделенных по геологическим данным возрастным групп от более древних (I) к более молодым (V), и, таким образом, возрастные взаимоотношения требуют дальнейшего уточнения.

Ниже приводятся петрографическое описание и данные возраста для сельвсбергитов и грорудитов из Центрально-Алданского района.

Сельвсбергиты

Сельвсбергиты характеризуются порфировой, реже сериально-порфировой структурой с наличием двух поколений вкрапленников (иногда несколько их генераций). Нередко структура — гломеропорфировая. Количество вкрапленников колеблется от 15—20 до 60—70%. Главным минералом вкрапленников является калинатровый полевой шпат, иногда к нему присоединяется небольшое количество альбита, а также эгирин. В качестве аксессуарных минералов встречаются рудные минералы и сфен.

Вкрапленники окружены основной массой, в которой главными минералами являются калинатровый полевой шпат и эгирин-авгит и иногда альбит. Аксессуарные минералы представлены апатитом, рудными минералами, сфеном, часто лейкоксенизированным, изредка цирконом. Количественный минеральный состав вкрапленников и основной массы помещен в табл. 2.

Детальное определение оптических констант минералов проводилось в основном по вкрапленникам, так как основная масса имеет очень мелкозернистую структуру.

Калинатровый полевой шпат часто образует удлинено таблитчатые кристаллы длиной от 0,3 до 0,5—0,8 мм и реже до 2—2,5 мм. Кроме таблитчатых кристаллов, в разностях, обогащенных вкрапленниками, встречаются заключенные между ними таблитчатые выделения, иногда неправильных очертаний, а иногда с концевыми гранями.

В скрещенных николях хорошо видны простые двойники, но нередко двойники отсутствуют. Микроклиноватая решетка отсутствует.

Оптические константы калинатрового полевого шпата определены на Федоровском столике $2V = 60-77^\circ$ (21 определение по двум осям), преобладают значения $70-76^\circ$; эти константы отвечают калинатровому полевому шпату с невысокой степенью триклинности (Марфынин, 1962).

Калинатровый полевой шпат содержит многочисленные включения альбита в виде пертита распада и, кроме того, неправильные по форме пертиты замещения, секущие первые. Полевой шпат мутный — пелитизированный. Но нередко кристаллы окружены каймой более свежего альбита, без двойников, иногда интенсивно нарастающего на концевых гранях. В кайме альбита иногда включены иголки эгирина,

распределенные параллельно очертаниями кристалла. В зонах метасоматоза агрегат эгирина-авгита корродирует полевые шпаты.

А л ь б и т, кроме пертитов замещения, встречается в виде небольших свежих неизмененных лейт с полисинтетическими двойниками, отличающимися его от калинатового полевого шпата.

Э г и р и н во вкрапленниках образует короткопризматические зерна без концевых граней или иногда столбчатые кристаллы и иголки, имеющие в поперечнике 0,5–0,8 мм. В основной массе это также столбчатые кристаллы и иголки. С одним николем они зеленые, и в более крупных выделениях хорошо заметен плеохроизм от зеленого до темно-зеленого с обычной формулой абсорбции $N_g < N_m < N_p$, $n_g - n_p = 0,040 - 45$; $2V = -55 - 60^\circ$, дисперсия $\nu > r$, угасание $\eta_p(001) = 5^\circ$, удлинение отрицательное. Эти оптические константы по диаграмме Трёгера-Ларсена (Трегера, 1958) отвечают эгирину с содержанием 90% NaF''' . В некоторых разновидностях, там где пироксен встречается во вкрапленниках или во включениях метасоматитов, оптический знак положителен и $\eta_p(001) = 13^\circ$. Структура пород обычно трахитоидная, так как минералы вкрапленников и основной массы имеют линейную направленность. Кроме того, в структуре отражена кристаллизация вещества в обстановке тектонической активности, что выражается в изгибании и даже скручивании минералов вкрапленников и основной массы.

Остановимся на взаимоотношениях минералов. Как видно из приведенного выше описания, имеются два вида вкрапленников калинатового полевого шпата.

Первый — старые и измененные каолинизированные, с пертитами распада и замещения, форма их удлиненно таблитчатая и второй — более крупные свежие, как бы возникающие из основной массы. На микрофотографии с одной стороны кристалла видна очень четко концевая грань, с другой — обрыв в основную массу; которая распространяется во вкрапленник.

Очень вероятно, что вторая разновидность более свежая, представляет результаты метасоматоза.

Альбит часто образует каемки, нарастающие на каолинизированный калиевый полевой шпат, кроме того, в гломеропорфировых скоплениях с калиевым полевым шпатом альбит гипидиоморфен по отношению к последнему. Наконец, нередко он образует очень свежие прожилки. Таким образом, альбит кристаллизуется позднее калиевого полевого шпата и в каймах нарастания является; скорее всего, метасоматическим, т.е. в этих породах проявлен послемагматический метасоматоз сначала с привнесением калия, а затем натрия. Эгирин выделяется в виде мельчайших идиоморфных кристаллов во вкрапленниках калинатового полевого шпата; по-видимому, это самая ранняя, первая генерация эгирина. Взаимоотношения вкрапленников эгирина с вкрапленниками полевого шпата неясны.

Структура основной массы микролитовая, иногда приближается к панидиоморфнозернистой, но часто основная масса представляет войлокоподобный агрегат, состоящий из спутанно-волоконистых иголок эгирина.

Грорудиты

Грорудиты характеризуются сериально-порфировой структурой, нередко она гломеро-порфировая, иногда порфиroidная. Процент вкрапленников относительно общего объема варьирует от 50 до 80, т.е. породы наполовину или даже на три четверти состоят из крупных выделений. В случае сериально-порфировой структуры наиболее крупные вкрапленники образуют калинатровый полевой шпат, более мелкие — тот же минерал, а также кварц и эгирин-авгит, иногда альбит. Основная масса состоит из трех минералов — калинатрового полевого шпата, эгирин-авгита и кварца, а также часто существенную примесь составляет альбит.

Акцессорные минералы представлены апатитом, сфеном и, реже, цирконом, изредка встречается титаномагнетит. Состав минералов во вкрапленниках и в основной массе иллюстрируется табл. 2.

Минералы-вкрапленники

Калинатровый полевой шпат — пертит образует две генерации кристаллов, имеющие в поперечнике от 0,5 до 1 мм и, кроме того, более крупные выделения до 2 мм. Обычно они буроватые благодаря пелитизации. Форма выделений отличается от формы в сельвсбергитах. Характерна почти квадратная форма, редки удлиненные таблитчатые кристаллы. Угасание зерен иногда зональное. Двойники присутствуют сравнительно редко. В некоторых нетипичных разностях появляются участки с микроклиновой решеткой. Как правило, в кристаллах видны тонкие, параллельно расположенные включения альбита — пертиты распада, а также неправильные жилковатые пятна пертита замещения. В некоторых породах наблюдается светлая кайма позднего альбита. Иногда очертания зерен несколько округлены. Произведены измерения ориентировки индикатрисы (16 определений в 7 шлифах), а также угла оптических осей на Федоровском столике.

Угол оптических солей колеблется от 62 до 75° и лишь в одном случае отмечено $2V = -80^\circ$ (13 определений по двум осям). Ориентировка индикатрисы: $N_m : (001) = 10-14^\circ$, $N_g : (001) =$ от 77 до 88°. На диаграмме В.В. Никитина обычно получается триклинная сингония (микроклин), иногда разности промежуточные между микроклином и ортоклазом, реже получается моноклинная сингония (ортоклаз). По свободной таблице калинатровых полевых шпатов (Марфанин, 1962) полевой шпат грорудитов наиболее близок к разновидности низкого анортклаза, у которого $2V = -50-80^\circ$; $N_m : (001) = 7-10$; $N_g : (001) = 84-86^\circ$.

Таким образом, все приведенные данные свидетельствуют о том, что степень упорядоченности калинатрового полевого шпата в этих породах различна (и даже неодинакова в одном и том же шлифе), о чем свидетельствует и колебание $2V$ на 6–8° (определения производились только на разрезах по выходам двух оптических осей). В единичных измерениях $2V = -80^\circ$ соответствует промежуточному микроклину. На повышение степени триклинности в некоторых разностях указывает и наличие в полевых шпатах пятен микроклиновой решетки.

Кварц вкрапленников имеет обычно в разрезах гексагональные очертания, но нередко и оплавленные зерна. Идиоморфные кристаллы кварца переполнены микроскопическими включениями мелких иголок эгирина, расположенными параллельно ограничениям кварца, иногда в виде нескольких близко расположенных зон. В кварце встречаются также мельчайшие включения апатита. Иногда в нем наблюдаются неправильные выделения калишпата, возможно, захваченные во время их роста, а, может быть, представляющие собой реликты замещенных кварцем кристаллов калишпата. Вокруг вкрапленников калишпата и кварца развивается оторочка из скоплений кристаллов эгирина, а также присутствует сфен. Можно предположить, что более крупные оплавленные зерна кварца представляют собой первую генерацию, а кристаллы с реликтовым калишпатом, обогащенные включениями эгирина, отвечают более поздней, возможно, метасоматической кристаллизации.

Альбит встречается в виде мелких столбчатых или таблитчатых выделений в виде включений в калишпате или образует отдельные небольшие вкрапленники. Иногда он образует каемку вокруг калинатрового полевого шпата.

Эгирины и эгирин-авгит образуют более мелкие выделения, чем калишпаты и даже кварц, размер его короткопризматических кристаллов не более 0,5 мм. Иногда встречаются также столбчатые кристаллы. Окраска его чаще всего травянисто-зеленая с заметным плеохроизмом. Нередко окраска распределена зонально и более бледная на краях, угасание тогда также зональное. Иногда в центре окраска бледнее, а на краях более зеленая. У зеленых разновидностей $ng-np = 0,036$. Угасание — (001) : $Np = 5^\circ$ колеблется на ориентированных разрезах от 0 до 16° (наибольшие углы в светлых разностях). У зеленых разностей $2V = -60^\circ$. Определение на Федоровском столике в разрезе \perp (001) зеленой разности дало (001) : $Np = 5^\circ$. При (001) : $Np = 5^\circ$ по диаграмме Трегера — Ларсена это соответствует эгирину с содержанием 90% $NaFe^{III}$. При значении (001) : $Np = 16^\circ$ получается эгирин-авгит с содержанием 45% $NaFe^{III}$. Угол оптических осей при этом значении угла угасания близок к 80° , как и следует по диаграмме.

Мелкие столбчатые или игольчатые кристаллы имеют угасание почти прямое, удлинение отрицательное, но плеохроизм у них более слабый, иногда они почти бесцветные. Некоторые разновидности имеют с одним николем бурые окраски. Часто цвета распределены пятнами. Зональная окраска и угасание указывают на то, что химический состав пироксена даже в одном зерне меняется.

В целом можно сделать заключение, что состав минерала не постоянен и изменяется в зависимости от условий кристаллизации и количества натрия в исходном составе от эгирина до эгирин-авгита.

Основная масса очень неравномернозернистая и состоит из калинатрового полевого шпата — пертита, кварца и эгирина. Часто можно встретить две генерации всех минералов: зерна, имеющие в поперечнике 0,1—0,2 мм и еще в несколько раз более мелкие. Эгирин образует более крупные кристаллы и, кроме того, агрегат иголок, обволакивающий зерна полевого шпата и кварца, а также и включения в них. Структура

Таблица 2

Количественно-минеральный состав сельвсбергитов и грорудитов

Минерал	Общая структура					
	Сельвсбергиты					
	2-1310			К-1260-4		
	1*	2**	3***	1	2	3
Калинатровый полевой шпат	100	50	65	95	50	20
Альбит		10		-	15	
Кварц		-		-	+	
Эгирин-авгит и эгирин		35		5	25	
Рудный минерал		+				
Апатит		-				
Сфен		+				
Циркон		-				
Флюорит		+				
Мусковит		-				
Карбонат		-				

Текстура и структура основной массы Трахитоидная, микролитовая Трахитоидная, микропан-идиоморфнозернистая

1* — % соотношения во вкрапленниках.

2** — % соотношения в основной массе.

3*** — % вкрапленников относительно общего объема породы.

% соотношения в основной массе приведены не во всех шлифах

основной массы близка к аплитовой. Обычно кварц основной массы имеет идиоморфные очертания. Иногда в основной массе заметна трахитоидная структура, которая хорошо прослеживается благодаря линейному распределению иголок эгирина. Изредка встречаются двойники альбита. Аксессуарные минералы (табл. 2) представлены апатитом, реже сфеном, иногда рудным минералом. Апатит выделяется в виде тончайших столбчатых кристаллов, сфен образует мелкие зернышки. Очень редко в основной массе видны листочки мусковита и зернышки карбоната.

Итак, грорудиты характеризуются непостоянством состава и структуры, большей часть хорошо раскристаллизованы, по сравнению с сель-

порфировая, гломеропорфировая						Серияльно-порфировая		
Сельвсбергиты						Грорудиты		
1-1284			1257-5			К-1261-2		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
80	35	20	95	45	15	30	+	60
10	10		+	30		-	-	
-	-		-	+		55	+	
+	50		+	15		15	+	
+	+		+	+		-	-	
-	-					+	+	
+	-					-	+	
-	+					-	+	
-						-	-	
-						-	-	

Трахитоидная, микропанидиоморфнозернистая

Трахитоидная, микрогранитная

всбергитами они более крупнозернистые. В них намечается наличие не менее двух генераций вкрапленников калинатриевых полевых шпатов, причем вторая генерация с наличием пятен микроклиновой решетки, вероятно, является продуктом послемагматического щелочного метасоматоза, тоже следует сказать и о каемках альбита. Кварц, в котором содержатся неправильные включения калинатрового полевого шпата, также, вероятно, метасоматического происхождения. Таким образом, здесь проявлен послемагматический метасоматоз щелочной и кислотной стадий.

Кварц замещает также и эгирин. Кварц основной массы также корродирует вкрапленники.

Таблица 2 (окончание)

Минерал	Серияльно-порфировая			Порфировая		
	Грорудиты					
	2002			1-1310		
	1	2	3	1	2	3
Калинатровый полевой шпат	60	30	80	90	50	60
Альбит	5	+		-	-	
Кварц	30	30		5	40	
Эгирин-авгит и эгирин	5	30		5	40	
Рудный минерал	-	-		+	-	
Апатит	-	+			+	
Сфен	-	+			+	
Циркон	-					
Флюорит	-					
Мусковит	-					
Карбонат	-					
Текстура и структура основной массы	Трахитоидная, микропой-килитовая			Такситовая, микроаплитовая		

Разности, особенно богатые метасоматическим кварцем, близки по составу эгириновым гранитам.

Значения процессов метасоматоза в становлении некоторых групп пород, и, в частности, наличие этих процессов при образовании эгириновых гранитов и грорудитов также отмечают и другие исследователи (Билибина и др., 1967). Ими отмечено замещение нерешетчатого калишпата микроклином, замещение кварцем калинатрового полевого шпата (кварц без включений эгирина), образование каемок альбита вокруг калинатрового полевого шпата.

Обобщая данные химического изучения пород, Т.В. Билибина, А.Д. Дашкова и др. (1967) отмечают для эгириновых гранитов, грорудитов и сельвсбергитов непостоянство химического состава, резкое колебание содержания глинозема, что подтверждает, по их мнению, значение процессов метасоматоза в образовании этих пород.

Как увидим ниже, определение абсолютного возраста полевых шпатов подтверждает метасоматическое происхождение части вкрапленников калинатровых полевых шпатов.

Абсолютный возраст

Абсолютный возраст был определен методом сравнительной дисперсии двупреломления Е.А. Кузнецова (1964) для нескольких разновидностей субщелочных даек в 30 шлифах по калиевым полевым шпатам. Кроме сельвсбергитов и грорудитов, измерения произведены для сиенит-порфиров, бостонитов и щелочных метасоматических пород. В большинстве пород определения делались на нескольких зернах калинатрового полевого шпата, и цифры получались одинаковые или близкие.

Для составления графика сравнительная дисперсия — возраст в млн. лет были произведены определения сравнительной дисперсии в шлифах пород из этого района, любезно представленных мне А.Д. Дашковой, за что приношу ей благодарность. Абсолютный возраст этих пород установлен другими методами, и эти цифры также были сообщены мне. Полученный материал позволил установить возраст большинства субщелочных даек в интервале 120–170 млн. лет (рис.). Большинство определений отвечает 158–165 млн. лет. С другой стороны, есть разновидности грорудитов, сельвсбергитов и бостонатов, имеющих возраст 120–135 млн. лет (выражен менее четко); эти данные подтверждаются геологическими наблюдениями Г.Н. Филипенко, по которым более молодые разновидности сельвсбергитов секут всю рудную минерализацию.

Все это подтверждает представление исследователей этого района о неоднократном внедрении даек одинакового состава (Билибина и др., 1967). Итак, можно сделать следующие выводы.

1. Большинство определений отвечает возрасту 158–165 млн. лет, что наиболее близко к данным возраста первой, самой древней группы, выделенной предыдущими исследователями (см. табл. 1).

2. Цифры возраста в различных зернах одной и той же породы — одинаковые или отличаются на несколько единиц. Эти различия (до 10 единиц) скорее всего результат неточности метода.

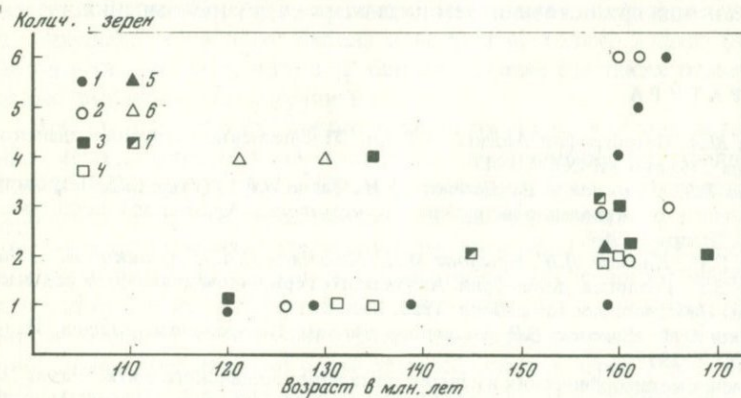


Рис. Диаграмма определения абсолютного возраста субщелочных пород Центрального Алдана

1 — сельвсбергит, 2 — грорудит, 3 — милонитизированная порода, 4 — бостонит, 5 — ортофир, 6 — катаклазированный метасоматит, 7 — милонитизированный сиенит-порфир

3. Имеются разновидности сельвсбергитов и грорудитов, у которых возраст 120—139 млн. лет, т.е. наиболее близок к пятой возрастной группе (Билибин, 1941).

Большие отклонения (до 40—45 ед.) в возрасте разных зерен в одном шлифе имеются в милонитизированных породах, а также в очень крупных выделениях, реже в сельвсбергитах, чаще в грорудитах. Меньшее значение возраста всегда имеют более крупные вкрапленники, что подтверждает более позднее, скорее всего метасоматическое происхождение некоторых вкрапленников. Так, в грорудитах крупный вкрапленник имеет абсолютный возраст 110—120 млн. лет, калишпат основной массы — 160 млн. лет. Кроме того, интересные данные получены в одном шлифе, сделанном из контактовой зоны грорудита со щелочной метасоматической породой. В грорудите получен абсолютный возраст 163 млн. лет, в щелочной милонитизированной породе — 145 млн. лет.

Г.Н. Пилипенко, наблюдая в поле взаимные пересечения даек, а также пересечение ими рудных зон с метасоматитами, приходит к выводу о пульсационном характере магматической и пневмогидротермальной деятельности и, возможно, одном общем очаге магматизма с гидротермальным оруденением.

Эти данные вполне подтверждаются проведенными определениями возраста методом дисперсии Е.А. Кузнецова. Таким образом, этот метод с успехом может быть применен для определения возраста пород. Для этого надо иметь данные возраста, проведенные одним из обычных методов для пород данного района, содержащих калиевые полевые шпаты. Кроме того, метод применим и для определения возраста минералов при полиметаморфизме.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность И.И. Вишневецкой, А.И. Даминовой, Е.С. Дьброхотовой и В.И. Чернову за ценные замечания и советы при работе над статьей, а Р.И. Костиной за помощь при освоении метода дисперсии двупреломления.

ЛИТЕРАТУРА

- Билибин Ю.А. Петрография Алдана. — В кн. "Послеюрские интрузии Алданского района". Изд-во АН СССР, 1941.
- Билибина Т.В., Дашкова А.Д., Донаков В.И., Титов В.К., Шукин С.П. Петрология щелочного вулканогенно-интрузивного комплекса Алданского щита (мезозой). "Недра", 1967.
- Другова Г.М., Климов Л.В., Крылова М.Д., Михайлов Д.А., Судовиков Н.Г., Ушакова З.Г. Геология докембрия Алданского горно-промышленного района. — Труды Лаб. геологии докембрия, 1959, вып. 8.
- Кравченко С.М., Власова Е.В. Щелочные породы Центрального Алдана. Изд-во АН СССР, 1967.
- Петрография метаморфических и изверженных пород Алданского щита. "Наука", 1964.
- Кузнецов Е.А. Метод сравнительной дисперсии двупреломления. "Недра". М., 1964.
- Марфынин А.С. Полевые шпаты, фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. Изд-во АН СССР, 1962.
- Трегер В.Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. М., 1958.

ВОЗРАСТ ДУНИТ-ПИРОКСЕНИТ-ГАББРОВОГО МАССИВА ЯЛПИНГ-НЕР (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

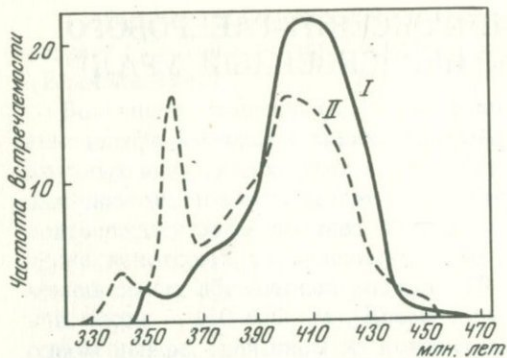
И. Е. КУЗНЕЦОВ

Возрастные отношения пород, слагающих массивы дунит-пироксенит-габбровой формации, достаточно хорошо изучены на Среднем Урале (Гаррис, 1972, Овчинников и др., 1968). Для этих массивов известен абсолютный возраст плагиогранитов (360 млн. лет) и в последнее время появились данные по возрасту габброидов (420—480 млн. лет). Массивы рассматриваемой формации Северного и Приполярного Урала в этом отношении изучены слабее.

Дунит-пироксенит-габбровый массив Ялпинг-Нер на Северном Урале геологически сходен с аналогичными массивами Среднего Урала. Он сложен роговообманковыми габбро с реликтами габбро, габбро-норитов и ксенолитами пироксенитов и плагиогранитами (Кузнецов, 1971). По геологическим данным возраст массива недостаточно ясен. Плагиограниты прорывают вулканогенно-осадочные толщи венлокского яруса нижнего силура (нижнетурватская свита), а в эйфельских базальных конгломератах С.Н. Волковым (1960) были собраны гальки роговообманковых габбро, диоритов, кварцевых диоритов и плагиогранитов, которые были идентифицированы Н.А. Сириным (1962) с породами массива Ялпинг-Нер. Однако макро- и микроскопически сходные породы среднего и кислого состава известны не только в фазе плагиогранитов этого массива, но и в габброидной фазе, где также развиты кварцевые диориты и плагиограниты.

При определении абсолютного возраста пород массива автор применил метод сравнительной дисперсии двупреломления, предложенный Е.А. Кузнецовым (1964). Было произведено массовое определение абсолютного возраста пород массива по роговым обманкам и плагиоклазам во всех шлифах, содержащих эти минералы. Учитывая неточности, возникающие при установке ориентированных разрезов минералов и при определении коэффициента дисперсии при однократном измерении на каждом из двух светофильтров, автор старался замерить в каждом шлифе максимально возможное количество зерен. После окончания работы в распоряжении автора находилось по 168 определений абсолютного возраста по каждому из минералов. Полученные значения были сведены в интервалы по 10 млн. лет и нанесены на диаграмму (рис.).

Определения абсолютного возраста по роговой обманке дают широкий максимум в интервале 400—420 млн. лет с экстремумом, соответствующим 410 млн. лет. Вправо количество определений абсолютного



Р и с. Характер распределения оптических определений абсолютного возраста в габбро и плагиогранитах

I — по роговой обманке, II — по плагиоклазу

возраста быстро падает, тогда как в сторону более молодого возраста идет его плавное убывание и имеются незначительные максимумы. Такой характер кривой связан с омолаживающим влиянием плагиогранитов.

Кривая распределения данных абсолютного возраста по плагиоклазам имеет существенно иное строение. Здесь выделяются два максимума, соответствующие 360 и 400–410 млн. лет. Первый максимум получен при определении возрастов плагиоклазов в плагиогранитах и в меньшей степени — габброидов; второй — характерен для роговообманковых габбро и связанных с ними плагиоклазитов и габбро-пегматитов. Небольшой максимум, отвечающий 340 млн. лет, вероятно, обусловлен гидротермальным метаморфизмом, захватившим контактную часть плагиогранитной интрузии.

Сравнивая кривые распределения абсолютных возрастов, полученных по плагиоклазу и роговой обманке, можно видеть, что они дают общий максимум в интервале 400–420 млн. лет, соответствующий возрасту роговообманковых габбро, причем максимум на роговообманковой кривой несколько шире такового на плагиоклазовой кривой и смещен на 10 млн. лет. Второго максимума на кривой распределения абсолютных возрастов по роговой обманке нет, так как амфиболы в плагиогранитах встречаются редко и определений по ним мало. По данным Л.Н. Овчинникова и др. (1968), М.А. Гаррис (Гаррис и др., 1972), возраст плагиогранитов рассматриваемой формации характеризуется цифрой 360 ± 20 млн. лет. Те же цифры приводятся В.Ф. Морковкиной (1967) для гранитоидов Полярного Урала. Эти значения совпадают с оптическими определениями абсолютного возраста плагиогранитов. Возраст габброидов (400–420 млн. лет) является более молодым по сравнению со средним значением его по калий-аргоновому методу (460 млн. лет), но среди данных этого метода имеется большая группа значений, близких к полученным оптически (Гаррис и др., 1972).

Таким образом, если принять во внимание совпадение максимумов на графиках возрастов по обоим минералам, хорошее совпадение возраста плагиогранитов с данными калий-аргонового метода, то можно принять возраст роговообманковых габбро массива Ялпинг-Нер как 410 млн. лет. Близкую к этой цифру (415 млн. лет) получил Е.А. Кузнецов для габброидов Тагильского массива (Кузнецов, 1967).

Следовательно, гальки диоритов, кварцевых диоритов и плагиогранитов, обнаруженные в базальных конгломератах эйфельского яруса, не могут быть результатом размыва плагиогранитов, а относятся к древней интрузивной фазе, породы которой на территории района развиты более широко, чем плагиограниты.

ЛИТЕРАТУРА

- Волков С.Н. Средний палеозой северной окраины Нижне-Тагильского синклинария. — Труды Геол музея им. А.П. Карпинского, Изд-во АН СССР. Л., 1960, вып. 4.
- Гаррис М.А., Лозовая Л.С. Каледонский цикл магматизма и метаморфизма на Урале и в Мугоджарах. — В кн. "Вопросы изотопной геохронологии Урала и восточной части Русской платформы". Изд-во Баш. филиала АН СССР. Уфа, 1972.
- Кузнецов Е.А. Метод сравнительной дисперсии двупреломления. "Недра", 1964.
- Кузнецов Е.А. Абсолютный возраст Тагильского массива по оптическим данным. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1967, № 1.
- Кузнецов И.Е. Геологическое строение и генезис дунит-пироксенит-габбрового массива Ялпинг-Нер на Северном Урале. — Вестник Моск. ун-та, серия геол., 1971, № 1.
- Морковкина В.Ф. Габбро-перидотитовая формация Полярного Урала. "Недра", 1967.
- Овчинников Л.Н., Дунаев В.А., Краснобаев А.А. Геохронологические и геохимические исследования в решении генетических и исторических вопросов Уральской геосинклинали. МГК, XXIII сессия, докл. совет. геологов. Проблемы геохимии и космологии. "Наука", 1968.
- Сирин Н.А. Магматизм Приполярного и Полярного Урала. Госгеолтехиздат, 1962.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА ГРАНИТОИДОВ САРЫСУ-ТЕНИЗСКОГО ПОДНЯТИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОМ КАЗАХСТАНЕ

П. Ф. ЕМЕЛЬЯНЕНКО, В. Н. ЗАВРАЖНОВ, Л. Н. ЛАЗУТКИНА

Метод сравнительной дисперсии двупреломления, разработанный Е.А. Кузнецовым (1964), устанавливает зависимость коэффициента дисперсии от возраста минералов.

Определялся абсолютный возраст гранитоидов, слагающих Карамендинский, Жамантасский, Теректинский и Обалы-Кумкудукский массивы, изученные и описанные рядом исследователей (Емельяненко, 1957; Соболев, Емельяненко, 1957; Коптев-Дворников и др., 1963). В последнее время (Дорохов и др., 1970) гранитоиды этих массивов относят к двум разновозрастным комплексам: среднедевонскому — карамендинскому и верхнедевонскому — теректинскому.

Гранитоиды карамендинского комплекса прорывают ордовикские, силурийские и ниже-среднедевонские образования. Активные контакты этих гранитоидов с ниже-среднедевонскими вулканогенными толщами однозначно устанавливаются в ряде участков (для Карамендинского массива к югу от горы Джиланды, для Теректинского — к востоку от горы Койюс). Верхняя возрастная граница пород этого комплекса устанавливается в районе сопок Жамантас по налеганию на гранодиориты литокристаллокластических туфов кислого состава условно среднедевонского возраста, сопоставляемых с нижней частью жаксыконской серии.

Гранитоиды теректинского комплекса на этой территории прорывают вулканогенные аналоги жаксыконской серии условно среднего и средне-верхнедевонского возраста. На левобережье реки Сарыкенгир в районе сопок Обалы-Кумкудук наблюдается налегание конгломератов, подстилающих известняки фаменского яруса, на размытую поверхность гранитоидов теректинского комплекса.

В качестве исследуемого минерала был взят плагиоклаз, как наименее измененный и наиболее распространенный в гранитоидах, при этом, как отмечает Э.Б. Алиев (1970), по плагиоклазу получается меньший разброс точек, чем по биотиту и калиевому полевому шпату и абсолютный возраст пород не зависит от его состава. Измерения производились на Федоровском столике с помощью компенсатора Берека, светофильтров "КФ" и № 34 и набора диаграмм, представленных Е.А. Кузнецовым. Полученные результаты (табл. 1) нанесены на диаграммы (рис. 1—4).

На этих диаграммах для Карамендинского и Теректинского массивов отчетливо выделяются два пика, отвечающие двум комплексам

пород, для гранитоидов Обалы-Кумкудукского массива устанавливается один возрастной интервал (рис. 4).

Для Карамендинского массива один пик заключен в интервале от 360 до 376 млн. лет, второй — в интервале от 390 до 412 млн. лет. Появление небольшого пика, расположенного в пределах 388–394 мле. лет (рис. 1), объясняется, по-видимому, влиянием гибридизма пород теректинского комплекса, на возможность которого указывал Р.Н. Соболев (1966).

Гранитоиды Жамантасского массива характеризуются возрастными интервалами 360–376 млн. лет и 388–415 млн. лет, причем в последнем

Таблица 1
Абсолютный возраст (млн. лет) гранитоидов карамендинского и теректинского комплексов

Карамендинский комплекс		Теректинский комплекс	
№ шлифа	возраст	№ шлифа	возраст
Карамендинский массив			
659/5	374, 412, 404	605/4	374, 364
611/7а	402, 394	605/5	372, 375, 392
615/7б	396, 408	604/5	330, 366
611/8а	392, 408, 416, 432	604/4	388, 362, 354, 374, 366, 360, 390
659/4	390, 404, 406, 398, 400, 400, 397, 399		372, 372, 383, 364, 362, 364, 370, 394
Жамантасский массив			
3531	400, 402, 408, 402, 404, 398, 388, 396, 398, 396, 402, 415	620/4	370, 372, 364, 365, 364
		621/4б	376, 360, 372, 376, 364, 366, 364, 366, 372
3561	376, 400		
8475	398, 405, 400		
642	396, 398		
Теректинский массив			
8464/3	404, 402, 412	638/8б	358, 342, 358
8931/1	377, 410, 396, 399, 415	638/7б	366, 364, 396, 364, 370, 372
8475/2	392, 406, 396, 398, 394	8015	374, 374, 375, 366, 342, 342, 362
	392, 405, 406	636/7а	373, 375
Обалы-Кумкудукский массив			
—	—	XXVIII	364, 366, 366, 382, 366, 364, 372

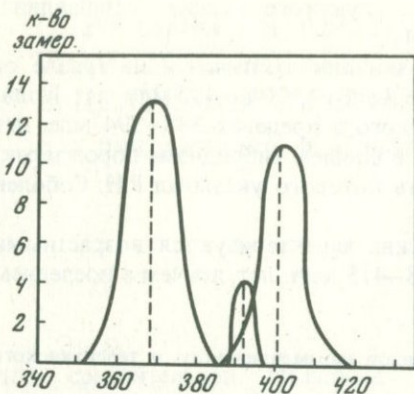


Рис. 1. Диаграмма возраста для Карамендинского массива

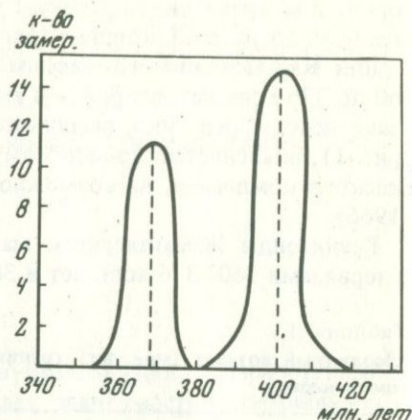


Рис. 2. Диаграмма возраста для Жамантасского массива

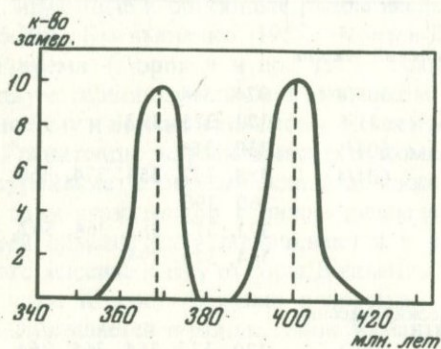


Рис. 3. Диаграмма возраста для Теректинского массива

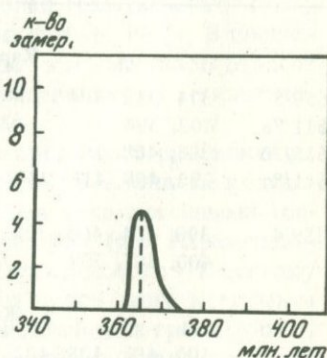


Рис. 4. Диаграмма возраста для Обалы-Кумкудского массива

интервале максимальное количество точек расположено в пределах 396—405 млн. лет.

На возрастной диаграмме гранитоидов Теректинского массива первый пик расположен в пределах 358—375 млн. лет, а второй — от 392 до 408 млн. лет. Для Обалы-Кумкудукского массива определен один интервал расположения точек 364—372 млн. лет, максимум заключен в пределах 364—366 млн. лет.

Для выявления закона распределения и доверительных границ колебания полученных значений были применены методы математической статистики (Беус, 1963; Оуэн, 1966; Бондаренко, 1970). Для оценки пределов колебаний с вероятностью 99,7% применено правило "трех сигм": определение доверительных границ с вероятностью 95% (5% значимостью) было проведено с применением критерия Стьюдента. Произведенные вычисления дали результаты, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Определение абсолютного возраста пород Карамендинского и Теректинского комплексов

Массив	Карамендинский комплекс		Теректинский комплекс	
	по критерию Стьюдента	по правилу "трех сигм"	по критерию Стьюдента	по правилу "трех сигм"
Карамендинский	400 ± 6	400 ± 8	368 ± 5	368 ± 6
Жамантасский	400 ± 5	400 ± 6	368 ± 4	368 ± 5
Теректинский	400 ± 6	400 ± 7	368 ± 5	368 ± 6
Обалы-Кумкудукский	—	—	366 ± 3	366 ± 4

Таким образом, на основании полученных данных можно определить средний абсолютный возраст карамендинского комплекса 400 ± 6 млн. лет и теректинского — 398 ± 4 млн. лет, что вполне соответствует геологическим определениям относительного возраста.

ЛИТЕРАТУРА

- Кузнецов Е.А. Метод сравнительной дисперсии двупреломления. "Недра", 1964.
- Емельяненко П.Ф. Карамендинская и Теректинская интрузия гранитоидов в Казахстане. — Бюлл. МОИП, отд. геологии, 1957, т. XXXIII, вып. 2.
- Соболев Р.Н., Емельяненко П.Ф. Возраст интрузий гранитоидов восточной части Сарысу-тенизского поднятия. — Сов. геол., 1957, № 6.
- Коптев-Дворников В.С., Емельяненко П.Ф., Петрова М.А. Эффузивные и интрузивные комплексы западной части Сарысу-Тенизского водораздела. — Сов. геол., 1963, № 7.
- Дорохов И.Л., Завражнов В.Н., Соболев Р.Н. Интрузивные комплексы южной части Сарысу-Тенизского поднятия. — Бюлл. МОИП, отд. геологии, 1970, т. 45, вып. 6.
- Алиев Э.Б. К вопросу о возможности определения абсолютного возраста плагиоклазов методом сравнительной дисперсии двупреломления. — Записки Узб. отд. ВМО, 1970, вып. 22.
- Соболев Р.Н. К геологической характеристике верхнедевонских гранитоидов восточной части Сарысу-тенизского водораздела. — Изв. вузов. — Геол. и разведка, 1966, № 2.
- Беус А.А. Временное руководство по предварительной математической обработке цифровых данных при геохимических исследованиях. М., 1963.
- Б-Оуэн Д.Б. Сборник статистических таблиц. М., 1966.
- Бондаренко В.Н. Статистические решения некоторых задач геологии. "Недра", 1970.

О ВОЗРАСТЕ КСЕНОЛИТОВ В ГРАНИТОИДАХ ФОРМАЦИИ МАЛЫХ ГЛУБИН ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

Р. Н. СОБОЛЕВ

Изучение интрузивов гранитоидов, кристаллизовавшихся на малых глубинах, показывает, что в них во многих случаях, особенно в краевых частях массивов, находятся обломки пород, чуждых по составу гранитоидной магме. Детальное изучение таких обломков (ксенолитов), выполненное многими исследователями для большого количества интрузивов, показывает, что среди ксенолитов можно отчетливо выделить две группы. Одни из них являются обломками пород, непосредственно вмещающих интрузивов, и сохраняют структурные и текстурные особенности последних и характерный для них минеральный состав. В ряде случаев обломки вмещающих интрузив пород подвергаются интенсивному изменению под влиянием расплава и могут ими полностью ассимилироваться, однако подобный характер изменений ксенолитов для гранитоидов формации малых глубин не является характерным. Ко второй группе ксенолитов относятся такие, которые по своему минеральному составу и структурно-текстурным особенностям существенно отличаются от горных пород вмещающих интрузивов на уровне его кристаллизации. Весьма обычным для таких ксенолитов является плагиоклаз-амфиболовый состав. Плагиоклаз средний или основной, внешняя зона его часто имеет с ядром реакционные взаимоотношения и по своему составу отвечает составу плагиоклазовых зерен, кристаллизовавшихся в окружающем ксенолит граните. Амфибол нередко замещен снаружи каемкой биотита, а сам содержит внутри реликты зерен пироксена. Подобного типа ксенолиты большей частью не имеют резких границ с окружающим гранитоидом, и вещество последнего (зерна кварца, $K-Na$ полевого шпата, кислого плагиоклаза) проникает внутрь ксенолита вдоль границ слагающих минералов, разъединяя их друг от друга. Около таких ксенолитов в гранитоиде почти всегда имеется зона, обогащенная минералами, слагающими ксенолит. Все это показывает, что между ксенолитом и гранитным расплавом происходили реакции взаимного обмена, в результате которых вещество ксенолита выносилось в расплав, а компоненты гранита приносились в ксенолит.

Поскольку такие ксенолиты резко отличаются по составу, структуре и степени переработки от ксенолитов вмещающих пород, их обычно относят к ксенолитам глубинного происхождения. Большая часть ксенолитов приурочена к породам краевой фации. Теоретическое обосно-

вание подобного характера распределения ксенолитов в пространстве дано Н.Р. Shaw и экспериментально показано Е.И. Паталахой (1970).

При исследовании нами Топарского, Алтарского и ряда других гранитных массивов Казахстана, а также работами В.С. Коптева-Дворникова и др. (1960, 1962) в Бетпакдале установлено, что в дайках второго этапа формирования, расположенных в этих массивах, встречаются слабо измененные ксенолиты горных пород, которые по геофизическим данным подстилают эти массивы. Эти же породы выходят на поверхность в районе развития перечисленных интрузивов. В тех же дайках отмечены ксенолиты сильно переработанных пород, не имеющих аналогов среди пород развитых в районе интрузивов, и вынесенных вероятно с больших глубин, чем первые.

Исходя из того, что кристаллизация гранитоидов указанных массивов происходила на глубине порядка 2–3 км, а мощность их колеблется в пределах 2–4 км, следует, что захват ксенолитов дайками происходил на глубинах 4–7 км. Слабая измененность этих ксенолитов указывает на то, что взаимодействие расплава с ними было слабым, вследствие малого объема магмы этих даек и ее быстрой кристаллизации.

Отсутствие интенсивного взаимодействия магмы гранитоидов формации малых глубин с обломками вмещающих пород также показывает, что в условиях быстрой кристаллизации магмы не происходит интенсивного усвоения вещества окружающих толщ. Быстрая кристаллизация подтверждается и наличием зон закалки в интрузивах на контакте с вмещающими породами.

Изучение аксессуаров западной части Центрального Казахстана, выделенных из гибридных разностей гранитоидов, позволило установить среди них наличие таких минералов (силлиманит, ставролит, кианит, графит и др.), которые присутствуют в породах вмещающих толщ и не встречены в незагрязненных разностях гранитоидов. Сопоставление их с аксессуарами глубоко метаморфизованных древних толщ этого района позволило установить их идентичность с последними (Соболев, 1966) и, тем самым, исходя из стратиграфии этих толщ, установить вероятную глубину захвата этих минералов. Результаты изучения возраста в гибридных разностях гранитоидов (Балашов, Соболев, 1968) хорошо согласуются с этими данными.

Разный характер взаимодействия гранитоидных магм единого (позднеордовикского) интрузивного комплекса с окружающими толщами на разных уровнях глубинности для западной части Центрального Казахстана был установлен в 1958 г. П.Ф. Емельяненко, а в 1969 г. было подтверждено работами И.З. Филипович. Им выяснено, что позднеордовикские массивы, залегающие в ядре Майтубинского антиклинория, активно взаимодействуют с окружающими их среднепротерозойскими толщами, превращая последние в диоритоподобные породы. Ксенолиты этих сильно переработанных пород в большом количестве находятся в гранитоидах краевой фации массивов. Интрузивы, расположенные на крыльях антиклинория, среди позднеордовикских пород, ороговиковывают и содержат слабо измененные обломки их; кроме того, в этих массивах находятся ксенолиты сильно измененных

пород, совершенно аналогичных тем, которые отмечены в интрузивах, приуроченных к ядру антиклинория. Так как в стратиграфической колонке позднеордовикские образования находятся на 10—12 км выше, чем среднепротерозойские (Филатова, 1970), такой же порядок цифр характеризует разницу в глубине кристаллизации магмы двух указанных типов массивов. Все это приводит к заключению, что взаимодействие одной и той же магмы с окружающими породами на разной глубине происходило с разной интенсивностью: на большей глубине они ассимилируются, на малой происходит контаминация. Однако ксенолиты сильно переработанных пород, захваченных магмой на больших глубинах, частично выносятся в верхние структурные этажи и здесь находятся вместе с обломками окружающих интрузив пород.

При изучении радиологического возраста гранитоидов пяти интрузивных комплексов Северного и Центрального Казахстана и влияния на значения его процессов гибридизма, нами было показано (Соболев и др., 1970), что происходит усвоение вещества ксенолитов, приводящее к удревнению значений радиологического возраста гранитоидов.

Для оценки радиологического возраста тех пород, из которых были заимствованы ксенолиты, подвергшиеся интенсивной переработке, и тем самым для выяснения минимальной глубины захвата этих ксенолитов, были выделены амфиболы из сильно переработанных ксенолитов. Кроме того, были выделены биотиты из гранитоидов, вмещающих ксенолиты, а также цирконы. Последние в одних пробах были выделены из самих ксенолитов, в других — из вмещающих гранитоидов, в которых гибридизм проявлен в слабой степени или (по геолого-петрографическим данным) не проявлен.

Результаты определения радиологического возраста ксенолитов и вмещающих их гранитоидов приведены в табл. 1. Однако прежде чем перейти к рассмотрению этих данных, необходимо указать, что многочисленными исследователями твердо установлено, что при воздействии на сформировавшийся минерал более поздних процессов (нагревание, влияние растворов и т.д.) происходит изменение содержания в нем радиоактивных элементов и продуктов их распада. Это приводит к нарушению изотопных отношений и омоложению минерала, хотя внешне минерал может оставаться совершенно свежим (Ступникова и др., 1970). Следовательно, цифры, полученные по минералам ксенолитов, либо будут отражать их истинный возраст, либо (что более вероятно) и воздействие более поздних процессов. Поэтому приведенные результаты анализа следует рассматривать в качестве цифр, ограничивающих возраст этих пород сверху.

Рассмотрим данные табл. 2, в которой приведены результаты определения радиологического возраста $K-Ar$ и $a-Pb$ методами.

Позднеордовикский комплекс. Роговая обманка (образцы 24, 81, 68) выделены из ксенолитов, переработанных в значительной степени, что установлено по проникновению в них гранитного материала (кварц и $K-Na$ полевой шпат) и замещению роговой обманки биотитом. Мелкие чешуйки биотита, реакционно заместившие роговую обманку с периферии и по трещинкам, особенно характерны для пробы 68, вследствие

Таблица 1

Радиологический возраст ксенолитов и вмещающих их гранитоидов

№ обр.	Геологический возраст гранитов	Минерал	K, %	Ar ⁴⁰ · 10 ⁻⁹ г/г	T, млн. лет	Лаборатория
24	O ₃	Роговая обманка из ксенолитов в гранитах	0,25	10,7	540 ± 30	ИФМ АН УССР
81	O ₃	Биотит из гранитов	0,56	26,9	600 ± 36	"
68	O ₃		0,58	25,3	529 ± 30	Каз. ИМС
68	O ₃		0,62	23,2	490 ± 25	"
78	O ₃		4,79	164	449 ± 9	ВСЕГЕИ
78	O ₃		6,08	213	456 ± 9	"
79	O ₃		6,55	211	422 ± 10	"
79	O ₃		6,58	209	417 ± 8	"
13	D ₃		Роговая обманка из ксенолитов	0,26	9,7	482 ± 25
14	D ₃	Биотит из гранитов	6,29	166,2	355 ± 10	МГУ

Таблица 2

№ обр.	Геологический возраст гранитов	Минерал	a	Pb	T, млн. лет	Лаборатория
78	O ₃	Циркон из ксенолитов в гранитах	142	30	490 ± 45	ИГГ УФАН СССР
78	O ₃	Циркон из гранитов	125	29	540 ± 50	ИГГ УФАН СССР
79	O ₃		188	40	495 ± 50	"
14	D ₃		325	50	360 ± 35	"
13	D ₃		103	15	330 ± 35	"

$$\lambda_K = 0,557 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1}; \quad \lambda_P = 4,72 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1}; \quad K^{40} (\text{г/г}) = 1,22 \cdot 10^{-6}$$

чего некоторая его часть могла остаться внутри зерен минерала. Именно этим вероятнее всего обусловлено появление цифры 490 млн. лет, так как здесь и наиболее высокое содержание *K*. Цифра 600 млн. лет, исходя из изложенных выше положений, ближе всего отвечает истинному возрасту ксенолита.

Цирконы были отобраны из образцов 78 и 79. Полученные по ним значения в пределах ошибки хорошо сходятся между собой. Однако учитывая, что ксенолиты сильно переработаны, а циркон мало характерен для пород основного состава, следует полагать, что исследованная фракция содержала довольно значительную примесь циркона гранитной магмы, что должно было отразиться на значениях полученных цифр. Сопоставление с цифрами, полученными по биотитам из гранитов вмещающих ксенолиты проб 78 и 79, показывает, что для пробы 78 имеется хорошее соответствие с геологическим возрастом интрузива. Граниты, из которого отобрана 79 проба, испытали влияние наложенных процессов, которые отразились на значении цифр в сторону омоложения как по биотиту, так и по циркону. Сопоставление данных по всем трем минералам показывает тенденцию к более древнему значению возраста по роговой обманке, чем по циркону, что хорошо согласуется с предположением о его двойственной природе — часть циркона из ксенолита, а часть из гранитной магмы.

Позднедевонский комплекс. Выделить роговую обманку и циркон из ксенолитов в гранитоидах этого комплекса, в количестве, необходимом для анализа, удалось лишь для обр. 13. Гибридный генезис этих пород рассмотрен нами в специальной работе (Соболев, 1963). Для роговой обманки отчетливо выделена эта тенденция, что и для позднеордовикского комплекса — задревнение по сравнению с возрастом по биотиту из вмещающих гранитов (обр. 14). Сопоставление цифр по циркону подтверждает данные о том, что его основная масса в исследованных ксенолитах имеет гранитный генезис.

Приведенный материал позволяет сделать заключение о том, что гранитной магмой ксенолиты заимствовались для позднеордовикского комплекса из пород с возрастом не менее чем 600 ± 36 млн. лет, а для позднедевонского — из пород с возрастом не менее 482 ± 25 млн. лет. По Советской геохронологической шкале (Афанасьев и др., 1964), это отвечает соответственно позднему протерозою и раннему ордовику. Сопоставление этих данных со стратиграфической колонкой района показывает, что ксенолиты были захвачены магмой соответственно на глубине не менее 10–12 км, что соответствует геологическим наблюдениям, выполненным для гранитоидов позднеордовикского комплекса в пределах Майтубинского антиклинория.

С полученными данными хорошо согласуются и цифры 520–540 млн. лет, полученные для пород позднеордовикского комплекса, содержащих большое количество ксенолитов (Соболев и др., 1970).

Таким образом, внедрявшийся гранитный расплав захватывал на своем пути обломки окружающих пород и реагировал с ними. Интенсивность переработки ксенолитов находится в прямой зависимости от глубины их захвата, т.е. от длительности пребывания в расплаве.

Приведенный материал позволяет прийти к выводу, что по крайней мере часть ксенолитов сильно переработанных пород в гранитоидах западной части Центрального Казахстана, кристаллизовавшихся на небольшой глубине, были захвачены и вынесены с глубины не менее 10 км. Магмой позднеордовикского комплекса усваивались обломки пород, имеющие возраст не моложе среднего протерозоя, а позднедевонского — не моложе раннего ордовика.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев Г.Д. и др.* Геохронологическая шкала в абсолютном летоисчислении по данным лабораторий СССР на апрель 1964 г. с учетом зарубежных данных. — В сб. "Абсолютный возраст геологических формаций". "Наука", 1964.
- Балашов Ю.А., Соболев Р.Н.* Изменения в соотношениях редкоземельных элементов как геохимический индикатор гибридизации магматических расплавов. — Геохимия, 1968, № 1.
- Коптев-Дворников В.С. и др.* Палеозойские интрузивные комплексы Бетпакадлы. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 44, 1962, вып. 54.
- Паталаха Е.И.* Эффект дифференциальной механической подвижности гетерогенных сред в тектонических процессах (вязкостная инверсия) и ее значение для глубинной геологии. — Изв. АН Каз.ССР, серия геол., 1970, № 5.
- Соболев Р.Н.* Жильные гибридные породы массива Сары-Адыр (Центральный Казахстан). — Изв. вузов, серия геол. и разведка, 1963, № 6.
- Соболев Р.Н.* Акцессорные минералы массива Коккудуктюбе и некоторые вопросы гибридизма. — Вестник МГУ, серия геол., 1966, № 1.
- Соболев Р.Н., Борщевский Ю.А., Шульга В.М.* О влиянии гибридизма на значения $K-Ar$ возраста на примере гранитоидов Казахстана. — Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 10.
- Ступникова Н.И. и др.* Радиологический возраст пегматитовых жил Северной Карелии. — Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 4.
- Филагова Л.И.* Стратиграфия метаморфических толщ Центрального Казахстана в связи с разработкой корреляционной схемы докембрия. — Вестник МГУ, серия геол., 1970, № 2.

О МЕТОДАХ РАСЧЛЕНЕНИЯ ОРТО- И ПАРАПОРОД ОСНОВНОГО СОСТАВА

В. И. ФЕЛЬДМАН, Н. Ф. ПЧЕЛИНЦЕВА

Проблема расчленения метаморфических образований на первично-осадочные и первично-магматические насчитывает многие десятки лет существования и многие сотни посвященных ей исследований. Для ее решения использовались геологические, петрографические, петрохимические и геохимические методы. При этом часто оказывалось, что методы, дающие хорошие результаты при расчленении продуктов метаморфизма глинистых, кремнистых и карбонатных пород, не позволяют отличать орто- и параметаморфиты основного состава (Сидоренко и др., 1972; Медведева, 1973).

Такие геологические признаки первично-осадочного происхождения, как участие в ритмично-слоистом переслаивании, переходы в обломочные и карбонатные породы, реликты косої слоистости или наличие гальки в цементе амфиболитового состава обычно не вызывают сомнений. В то же время часто используемые признаки типа тонкой непересекающейся полосчатости или участия в общей складчатой структуре в виде отдельных пластов среди первично-осадочных пород получают и другое истолкование — считаются признаками метаморфической дифференциации, послонных инъекций, развальцевания и даже результатом метаморфизма первично-полосчатых интрузивов.

Для продуктов метаморфизма эффузивных пород главными признаками являются только некоторые текстурные особенности (реликты миндалекаменной или аггломератовой текстуры, например). В то же время массивная равномерная текстура для ортоамфиболитов (в противовес выдержанной тонкополосчатой у параамфиболитов) не всегда может служить достаточным доказательством.

Для интрузивных образований единственным надежным признаком — секущие контакты. Однако описания таких амфиболитов весьма редки, а для эклогитов вообще отсутствуют. Совершенно не выделяются по геологическим признакам амфиболиты по грауваккам (они попадают в парапороды); не всегда возможно отделение метасоматитов плагиоклаз-амфиболового состава.

Среди петрографических признаков первое место бесспорно принадлежит реликтам структур (порфировой, офитовой, габбровой и т.п.) как показателям ортоприроды метаморфитов. Этот признак широко используется для амфиболитов, а также и для эклогитов. Некоторые исследователи полагают, что зональное строение плагиоклазов служит

указанием на их магматическое происхождение. Однако зональность часто связана с процессами метаморфизма и вряд ли является поэтому надежным признаком. Доводами в пользу первично-осадочного генезиса пород служит обломочный характер циркона, присутствие графита, реликтовые тонкополосчатые и гелицитовые микротекстуры, присутствие высокоглиноземистых минералов типа ставролита, корунда и других.

При петрохимических исследованиях использовались и прямые результаты химического анализа для выведения средних составов и различные системы пересчетов. Все эти методы основаны на учете (в той или иной степени) различного поведения главных породообразующих элементов в осадочном и магматическом процессах. Диаграммы, построенные по этим системам пересчета, обычно дают неплохие результаты для метапелитов, кварцитов, мраморов и других пород с четко проявленной петрохимической специализацией (по глинозему, кремнезему и т.п.), но для пород основного состава, где такая специализация отсутствует, возникают различные курьезы, ставящие под сомнение возможность использования петрохимических пересчетов для определения природы амфиболитов. Так, например, в ортопороды попадают амфиболиты с обломочным цирконом, глинисто-карбонатные осадки и т.д.

Несомненно интересным и перспективным является применение дискриминантных функций для обработки петрохимических данных, но этот метод требует большого числа анализов и тщательного соблюдения однородности выборки; оба эти требования обычно трудно выполнимы.

Многие исследователи пытались применить для расчленения пара- и ортопород основного состава элементы-примеси. Пионерами этого, геохимического, направления являются А. и Ц. Энгель, которые, сравнив 82 анализа амфибол-андезиновых амфиболитов и исходных пород, пришли к выводу, что амфиболиты, образовавшиеся из мафических изверженных пород, обычно имеют более высокие содержания кобальта, никеля, хрома, скандия и меди, при более низких количествах свинца, бария и золота, чем параамфиболиты.

Известны попытки применения с этой целью содержаний в породах различных химических элементов, их парных отношений и коэффициентов корреляции их между собой, с главными породообразующими элементами, а также между элементами-примесями и петрохимическими коэффициентами различных систем пересчета. Чаще всего при этом использовались элементы группы железа (хром, никель, кобальт, ванадий), затем медь, титан, цирконий, барий, стронций, редкие земли.

Абсолютные содержания элементов-примесей, полученные разными авторами для амфиболитов из разных районов земного шара, не только перекрывают друг друга, но иногда имеют обратные соотношения. Это является следствием того, что количества элементов в одних и тех же породах от региона к региону могут сильно варьировать. Так, кларковые содержания хрома в осадках ниже, чем в базитах: 90–100 и 170–200 г/т соответственно (Виноградов, 1962; Турекян, Ведеполь, 1970).

Однако в мергелях и песчаниках мела Армении (Сатиани и др., 1965) количество этого элемента составляет 150–190 г/т. Та же картина (208 г/т) отмечена для граувакк Вогез (Rivalenti, Sighinolfi, 1969), несмотря на большее, чем в базитах, содержание в них кремнезема и меньшее извести и магнезии. Еще более разительную картину дают базиты Камчатки (Шилин, 1970), где содержание хрома (16 г/т) меньше, чем его кларк в глинах. Аналогичные примеры можно привести и для других элементов.

Причиной такого разнообразия в магматических породах являются различия в условиях генерации, дифференциации и кристаллизации расплавов. При этом, очень резкие региональные и другие вариации отмечаются для хрома и никеля, меньшие для меди и незначительные для кобальта (Prinz, 1967). Так, например, в андезито-базальтах и андезитах Большого Кавказа хрома в 5–11 раз, а никеля 37–40 раз больше, чем в аналогичных породах Закарпатья (Гущин, 1970). В дифференцированном долеритовом силле (Juches, 1969) снизу вверх по разрезу содержание никеля убывает от 1235 до 44 г/т, хрома от 1555 до 61 г/т.

Для осадочных пород это разнообразие определяется фациально-палеогеографическими условиями — климатом и рельефом области сноса, гидродинамическим режимом и геохимическими показателями среды осадкообразования (Страхов, 1962, 1968).

Особо следует отметить хорошую корреляцию никеля и хрома с титаном в ортопородах при отсутствии ее в парапородах. Исследуя первичный материал и здесь можно обнаружить более сложную картину. В базитах Норильского плато, например, положительная связь этих элементов имеется только в недифференцированных интрузивах, а в дифференцированных — отсутствует из-за сильного разброса содержания хрома (Архипова, 1967). Для глин и песчаников верхней перми Актюбинского Приуралья связь рассматриваемых элементов между собой обусловлена формами миграции и фациальными условиями накопления и колеблется (меняясь иногда на обратную) от яруса к ярусу (Яночкина, 1969). Несмотря на это коэффициенты корреляции, вероятно, более перспективны при решении поставленной задачи, чем содержания каких бы то ни было элементов в чистом виде.

Даже беглое рассмотрение имеющихся в литературе данных по проблеме расчленения орто- и парапород основного состава показывает, что в настоящее время для этого, по-видимому, нет надежных однозначных критериев, кроме некоторых геологических и петрографических характеристик, таких как реликты структур и текстур исходных пород, переходы к неметаморфизованным разностям, рвущие контакты и т.п. Минеральный состав, петро- и геохимические характеристики не могут быть использованы в качестве самостоятельных доказательств, но в ряде случаев могут служить косвенными признаками. Особенно следует подчеркнуть невозможность перенесения количественных геохимических критериев из одного региона в другой. Необходимо получение таких характеристик для каждого региона после выделения опорных типов пород по геолого-петрографическим признакам.

Нами такая работа была проделана для эклогитов Кокчетавского поднятия (Северный Казахстан). С момента их открытия (Абдулкабирова, 1946) были предложены следующие гипотезы об условиях их образования:

а) региональный метаморфизм основных магматических пород в условиях эклогитовой (Абдулкабирова, 1946, 1949; Шлыгин, 1960) или амфиболитовой (Перчук и др., 1969) фации;

б) региональный метаморфизм мергелей в условиях алданской или эклогитовой фации (Трусова, 1956, 1967; Розен, 1968, 1969);

в) региональный метаморфизм в условиях эклогитовой фации стратифицированных вулканогенных пород основного состава (Елисеев и др., 1968);

г) кристаллизация эклогитовой магмы (Ефимов, 1961, 1968);

д) диапировое выжимание эклогитовых продуктов дифференциации мантии Земли в гранитный слой (Ефимов, 1964, 1968);

е) кристаллизация эклогитоподобных пород (или габброидов с последующей регрессивной эклогитизацией) при повышенных температурах или недостаточно высоком давлении (Добрецов, Соболев, 1970).

С точки зрения исходного материала это многообразие гипотез сводится по существу к решению вопроса являются эклогиты мантийными или коровыми и в последнем случае орто- или парапородами.

Для выяснения первичной природы эклогитов Кокчетавского поднятия нами были изучены особенности пород, относящихся к жолдыбайской свите зерендинской серии. Среди эклогитов по геологическим признакам было выделено два типа пород: тип Сулутобе и Чаглинский.

Эклогитовый массив Сулутобе имеет площадь около 1,2 км² (примерно 1500 м длины при ширине 500–1100 м) и вытянут в северо-северо-восточном направлении, т.е. вкрест простирания вмещающих пород. Эклогиты и окаймляющие их амфиболиты связаны постепенными переходами и имеют полосчатую текстуру, обусловленную неравномерным распределением минералов и их агрегатов. Полосчатость и ориентировка удлинённых кристаллов амфиболов и реже пироксенов отражают общие внешние очертания массива. Эклогиты сложены бесцветным гранатом (26–33%), очень бледноокрашенным омфацитом (20–44%), амфиболом (9–35%), цоизитом (2–17%), постоянно присутствуют кварц (0,3–8%) и рутил (1,7–3,0%). Гранат содержит $Al_{28} Py_{28} And_{31} Gross_0$ ($n = 1,80$; $d = 3,82$ г/см³; $a = 11,664 \text{ \AA}$) и имеет общую железистость 76%. Пироксен по углу оптических осей ($+70^{\circ}$ – 72°) и углу погасания ($cNg = 40^{\circ}$ – 46°) относится к омфацитам, богатым жадеитовым компонентом. Амфибол представлен двумя разновидностями – бледноокрашенной зеленовато-бурой (преобладает) и густоокрашенной зеленой. Первый из них имеет отчетливый плеохроизм от бледно-желтого, почти бесцветного (по Np) через светло-желтый (по Nm) до бледно-зеленого (по Ng). Угол оптических осей равен $-84^{\circ} + 87^{\circ}$, угол погасания $cNg = 15$ – 17° . Все эти свойства весьма близки к характеристикам каринтина. Густоокрашенный амфибол развивается на описанном в виде кайм и отражает процесс амфиболитизации эклогитов.

Эклогиты пос. Чаглинского залегают согласно среди мусковитовых сланцев с гранатом, дистеном и ставролитом. Прослой эклогитов имеют мощность 0,35–3,5 м и редко превышают 2 м. Суммарная их мощность не превышает 10–12% разреза. В состав эклогитов входят: розовый гранат и ярко-зеленый омфацит (слагающие по 40–45%), кварц, мусковит, рутил, ильменит и сфен. Гранат имеет состав $Alm_{54,6} Pir_{1,76} Andr_{20,6} Gross_{7,2}$ ($n = 1,778–1,793$; $d = 3,55–4,11$ г/см³; общая железистость 79,6. Пироксен характеризуется углом оптических осей от +70° до +80° и углом погасания $cNg = 38^{\circ}–47^{\circ}$, что вместе с химическим составом позволяет отнести его к омфацитам.

Таким образом, рассмотренные эклогиты отличаются друг от друга по условиям залегания, минеральному составу пород и химическому составу минералов.¹ Условия залегания позволяют предположить магматическую природу исходного материала в первом случае и осадочную — во втором.

Химические анализы пород не позволяют различить две описанные группы ни по содержаниям тех или иных элементов, ни по петрографическим коэффициентам различных систем пересчета.

В эклогитах Кокчетавского поднятия были определены хром, никель, кобальт и медь количественным спектральным и атомно-абсорбционным методами, золото-спектрохимическим с чувствительностью $5 \cdot 10^{-8}\%$, серебро-атомно-абсорбционным с чувствительностью $1 \cdot 10^{-7}\%$, уран — люминисцентным (Фельдман и др., 1974).

Эклогиты Сулутобе имеют значительно более высокие содержания хрома, чем эклогиты Чаглинки (табл. 1) и меньшие золота, серебра, меди, урана. Дополнительной характеристикой является различие в величине дисперсий — в первом случае эта величина много меньше, чем во втором для всех элементов, кроме серебра.

Такой характер распределения хорошо согласуется со сделанным выше предположением о разделении рассматриваемых эклогитов на орто- и парапороды.

Для разделения эклогитов по содержанию хрома, никеля и меди на два указанных типа была рассчитана линейная дискриминантная функция², которая имеет следующий вид: $D(x) = -17,7468 \log Cr - 2,6989 \log Ni + 3,2267 \log Cu - 31,7109$. При положительных значениях функции порода относится к типу эклогитов Чаглинки, при отрицательных — к типу Сулутобе.

Содержания элементов берутся в процентах. Уравнение характеризуется следующими константами: обобщенное расстояние — 10,22309 различие совокупностей — 1,6714 + 10 раз; теоретическая ошибка разделения — 5,49.

Указанные закономерности сохраняют свою силу для эклогитов и амфиболитов и других дорифейских свит (табл. 2), что подтверждает

¹ Два типа эклогитов по петрографическому составу впервые были выделены И.Ф. Трусовой (1956).

² Расчет был произведен на ЭВМ Минск-22 по программе, составленной сотрудником каф. геохимии А.В. Гараниным.

Таблица 1

Распределение некоторых элементов-примесей в эклогитах участков Сулутобе и Чаглинского

№ п/п	Элемент, содержание %	Участок Сулутобе				Участок Чаглинский			
		<i>n</i>	<i>R</i>	\bar{x}	<i>S</i> ²	<i>n</i>	<i>R</i>	\bar{x}	<i>S</i> ²
1	<i>Cr</i> · 10 ⁻²	14	2,2–4,2	2,9	0,080	12	0,4–2,8	0,97	0,233
2	<i>Ni</i> · 10 ⁻²	14	0,8–1,7	0,9	0,118	12	0,2–1,4	0,6	0,718
3	<i>Cu</i> · 10 ⁻²	14	0,5–1,4	0,8	0,128	12	0,3–3,6	1,1	0,285
4	<i>Co</i> · 10 ⁻²	14	0,4–0,6	0,5	0,062	12	0,1–1,3	0,4	0,310
5	<i>Au</i> · 10 ⁻⁷	33	< 0,5–3,5	0,8	0,058	20	0,5–28,0	3,9	0,245
6	<i>Ag</i> · 10 ⁻⁶	10	0,5–18,0	2,6	0,228	10	1,3–20,0	7,3	0,174
7	<i>U</i> · 10 ⁻⁴	9	0,20–0,57	0,35	0,015	10	0,61–1,90	0,91	0,244

Примечания: *n* – число проб, *R* – разброс содержаний, \bar{x} – среднее геометрическое (для 1–6) или арифметическое (для 7), *S*² – дисперсия логарифмов содержаний (для 1–6) или содержаний (для 7).

принципиальную возможность применения геохимических признаков и справедливость полученных критериев для кокчетавского поднятия.

Привлекает внимание параллельное повышение и понижение содержаний золота и урана в породах (Фельдман и др., 1974; Пчелинцева, Фельдман, 1973). Это объясняется накоплением обоих элементов в осадках в одинаковых условиях – приуроченностью повышенных их концентраций, с одной стороны, к грубообломочным прибрежным фациям, а с другой – к тонкообломочной фации иловато-глинистых отложений, обогащенных органическим веществом и сульфидами. Аналогичная взаимосвязь урана и золота была отмечена для красноцветных отложений Енисейского кряжа (Кренделев, 1972). В то же время в магматических породах концентрация урана и золота происходит в различных условиях (в кислых породах в первом случае и в основных во втором).

Похожие соотношения характеризуют геохимию двух других элементов – титана и алюминия: четкая положительная корреляция в глинах (Мигдисов, 1960; Бушинский, 1963) и противоположность поведения при дифференциации магм (Беус, 1972). В то же время в отличие от пары уран – золото, пара титан – алюминий не обнаруживают корреляции в прибрежных грубообломочных фациях, что связано с различием в формах миграции этих элементов (Мигдисов, 1963; Горошников, 1973). В эклогитах типа Сулутобе коэффициент парной корреляции между титаном и алюминием равен $-0,779$ (при $r_{0,95} = 0,67$), тогда как для чаглинского типа эта величина $+0,629$ (при $r_{0,95} = 0,81$). Таким образом, распределение титана и алюминия не только подтверждает разделение эклогитов на две группы, но и хорошо согласуется с предположениями о принадлежности этих групп к орто- и парапородам

Таблица 2
Распределение некоторых элементов-примесей в дорифейских эклогитах и

Элемент, содержание, %	Ортопороды			
	<i>n</i>	<i>R</i>	\bar{x}	<i>S</i> ²
Берлыкская свита				
<i>Au</i> · 10 ⁻⁷	14	0,8–17,0	2,3	0,115
<i>Cr</i> · 10 ⁻²	9	1,43–3,86	2,23	0,79
<i>Ni</i> · 10 ⁻²	9	1,10–2,60	1,42	0,46
<i>Co</i> · 10 ⁻²	9	0,21–0,48	0,39	0,08
<i>Cu</i> · 10 ⁻²	9	0,71–1,68	1,13	0,28
<i>U</i> · 10 ⁻⁴	3	0,16–0,23	0,19	0,000
Жолдыбайская свита				
<i>Au</i> · 10 ⁻⁷	31	<0,5–3,5	0,9	0,065
<i>Cr</i> · 10 ⁻²	24	1,50–4,20	2,75	0,58
<i>Ni</i> · 10 ⁻²	24	0,56–1,80	1,05	0,37
<i>Co</i> · 10 ⁻²	24	0,39–1,10	0,57	0,16
<i>Cu</i> · 10 ⁻²	24	0,30–1,86	0,98	0,38
<i>U</i> · 10 ⁻⁴	19	0,15–0,97	0,40	0,101
Уялинская свита				
<i>Au</i> · 10 ⁻⁷	4	1,5–4,9	2,8	0,077
<i>Cr</i> · 10 ⁻²	8	1,80–4,80	2,63	0,97
<i>Ni</i> · 10 ⁻²	8	0,61–6,50	2,33	1,85
<i>Co</i> · 10 ⁻²	8	0,47–0,80	0,62	0,16
<i>Cu</i> · 10 ⁻²	8	0,54–1,90	1,14	0,42
<i>U</i> · 10 ⁻⁴	1	–	0,26	–

и о первичной природе исходного осадочного материала, который, вероятно, представлял собой глинистые (глинисто-карбонатные) осадки красноцветного типа, обогащенные органическим веществом (Сидоренко и др., 1968; Розен, Серых, 1969 и др.).

Анализ литературных данных и конкретный пример, приведенные выше, показывают, что расчленение высокометаморфизованных пород основного состава не может опираться на один какой-либо метод, и только комплексный анализ геологических, петрографических, петрохимических и геохимических данных позволяет прийти к обоснованным выводам (даже в тех случаях, когда часть признаков "не работает").

Особо следует оговорить, что при использовании геохимических критериев нельзя пользоваться одним каким-то элементом или абсолютными цифрами содержаний. Необходимо сопоставление особенностей распределения нескольких элементов обязательно с различными геохимическими характеристиками, что как показано выше, создает воз-

амфиболитах Кокчетавского поднятия

	Парапороды			
	<i>n</i>	<i>R</i>	\bar{x}	<i>S</i> ²
Берлыкская свита				
	29	0,5–11,4	2,7	0,071
	12	0,38–2,20	0,96	0,48
	12	0,35–1,20	0,75	0,32
	12	0,13–1,30	0,54	0,39
	12	0,65–4,80	1,76	1,10
	3	0,16–0,60	0,44	0,060
Жолдыбайская свита				
	23	0,5–28,0	3,9	0,198
	23	0,38–1,60	1,00	0,64
	23	0,20–1,37	0,61	0,28
	23	0,12–1,30	0,57	0,32
	23	0,31–3,60	1,27	0,71
	13	0,20–1,90	0,79	0,223
Уялинская свита				
	26	0,5–26,0	2,3	0,241
	16	0,41–1,70	0,97	0,50
	16	0,26–2,60	1,20	1,13
	16	0,18–0,97	0,57	0,22
	16	0,34–6,60	1,87	1,53
	5	0,30–1,08	0,68	0,132

можность для перепроверки выводов уже в процессе исследования. Следует также остерегаться механического перенесения геохимических критериев, полученных для других регионов.

ЛИТЕРАТУРА

- Абдулкабировова М.А. Эклогиты Кокчетавского района. – Вестник Каз. филиала АН СССР, 1946, № 2.
 Абдулкабировова М.А. Материалы к петрографии метаморфических пород Кокчетавского района. Алма-Ата, 1949.
 Архипова А.И. Геохимическая характеристика интрузивных траппов Норильского плато. Автореф. канд. дисс., 1967.
 Беус А.А. Геохимия литосферы. "Недра", 1972.
 Бушинский Г.И. Титан в осадочном процессе. – Литология и полезные ископаемые, 1963, № 2.
 Виноградов А.П. Средние содержания элементов примесей в главных типах изверженных горных пород земной коры. – Геохимия, 1962, № 7.

- Горошников Б.И. О соотношении алюминия и титана в глиноземистых парапородах докембрия Украины. – В сб. "Литология и осадочная геология докембрия". М., 1973.
- Гущин А.В. Распределение хрома и никеля в некоторых лавах в связи с особенностями их образования. – Бюлл. МОИП, отд. геол., 1970, № 4.
- Добрецов Н.Л., Соболев Н.В. Эклогиты в метаморфических комплексах Казахстана, Тянь-Шаня, Южного Урала и их генезис. – В сб. "Проблемы петрологии и генетической минералогии", т. II, "Наука", 1970.
- Елисеев Н.А. Эклогиты в сланцевых и гнейсовых сериях докембрия. – В кн. "Геология докембрия". Доклады советских геологов на XXIII сессии МГК, проблема 4. "Наука", Л., 1968.
- Ефимов И.А. О находке пироповых серпентинитов в докембрийских отложениях Кокчетавского массива. – Труды КазИМС, Алма-Ата, 1961, вып. 5.
- Ефимов И.А. Эклогитовая формация докембрия Северного и Южного Казахстана. – В кн. "Петрографические формации и проблемы петрогенезиса". Доклады советских геологов на XXII сессии МГК, 1964.
- Ефимов И.А. и др. О возрасте и происхождении эклогитов кокчетавского антиклинория. – Геология и геофизика, 1968, № 8.
- Кренделев Ф.П. Кларки радиоактивных элементов в породах докембрия Енисейского кряжа. – Труды ИГ и ГСО АН СССР, 1972, вып. 106.
- Медведева И.Е. Амфиболиты (современные данные о вещественном составе и генезисе). – В сб. "Геохимия, минералогия, петрография". М., ВИНТИ, 1973, т. 7.
- Мигдисов А.А. О соотношении титана и алюминия в осадочных породах. – Геохимия, 1960, № 2.
- Мигдисов А.А. Геохимия титана в гумидном бассейне осадконакопления. – В сб. "Химия земной коры", т. 1, Изд-во АН СССР, 1963.
- Перчук Л.Л., Летников Ф.А., Удовкина Н.Г., Ленных В.И., Мудров И.А. Генезис эклогитов Кокчетавской глыбы. – Докл. АН СССР, 1969, 186, № 2.
- Пчелинцева Н.Ф., Фельдман В.И. Золото в метаморфических породах Кокчетавского поднятия. – Геохимия, 1973, № 12.
- Розен О.М. Стратиграфия и особенности магматизма раннего докембрия Кокчетавского массива. – В сб. "Магматизм и метаморф. образования Восточного Казахстана", т. 1. "Наука", Алма-Ата, 1968.
- Розен О.М. К вопросу о происхождении эклогитов. – Докл. АН СССР, 1969, 186, № 3.
- Розен О.М., Серых В.И. Основные черты истории геологического развития древнего ядра Кокчетавского массива и некоторые вопросы металлогении. – Труды ЦКГУ, Караганда, 1969, вып. 3.
- Сатиани М.А., Мкртчян Г.М., Мартirosян М.Я. Распространение некоторых химических элементов в вулканогенно-осадочных отложениях альба-верхнего мела Северной Армении (бассейн р. Агстев). – В сб. "Вулканогенно-осадочные формации и полезные ископаемые". М., 1965.
- Сидоренко А.В., Теняков В.А., Горбачев О.В., Жук-Почекутов К.А., Розен О.М. О вероятных осадочных аналогах амфиболитов. – Докл. АН СССР, 1968, 182, № 4.
- Сидоренко А.В. и др. Пара- и ортоамфиболиты докембрия. "Наука", М., 1972.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза, т. II, 1962.
- Страхов Н.М., Нестерова И.Л. О влиянии вулканизма на геохимию морских отложений на примере Охотского моря. – В сб. "Геохимия осадочных пород и руд". "Наука", 1968.
- Трусова И.Ф. Парагенетический анализ кристаллических сланцев нижнего архея Кокчетавского массива. – Сов. геол., 1956, № 51.
- Трусова И.Ф. Кокчетавский массив. – В кн. "Петрография Центрального Казахстана", т. 1. "Недра", 1967.
- Турекян К., Ведеполь К. Данные о содержании элементов в породах разного типа. – В кн. "Краткий справочник по геохимии". "Недра", 1970.

- Фельдман В.И., Ступникова Н.И., Коваленко В.И. Распределение урана в эклогитах Кокчетавского поднятия и некоторые особенности их происхождения. — Геохимия, 1974, № 7.
- Шилин Н.Л. Поведение элементов-примесей в процессе формирования малоглубинных тел (Камчатка). — В сб. "Магма малоглубинных камер". "Наука", 1970.
- Шлыгин Е.Д. Архейские и протерозойские отложения Северного Казахстана. — Труды совещ. по унифик. страт. схем допалеозоя и палеозоя Восточного Казахстана, т. 1. Изд-во АН Каз.ССР, Алма-Ата, 1960.
- Яночкина З.А. Корреляционные связи элементов в породах верхнепермского возраста Актюбинского Приуралья. — В сб. "Вопросы геологии Южного Урала и Поволжья". Саратов, 1969, вып. 4, ч. 3.
- Jushes L.M. Trace element values for dolerites from western Dronning Maud Land. Brit. Antarct. Surv. Bull., 1969, № 22.
- Prinz M. Geochemistry of Basaltic Rocks: Trace Elements, Basalts, 1967, v. 1.
- Rivalenti G., Sighinolfi G.P. Geochemical Study of Graywackes as a Possible Starting Material of Para-Amphibolites, Contr. Min. a. Petrol., 1969, v. 23, № 3.

О НАДЕЖНОСТИ ПЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ВЫВОДОВ В СВЯЗИ С ОСОБЕННОСТЯМИ МЕТОДА НОРМАТИВНЫХ ПЕРЕСЧЕТОВ

М. А. ПЕТРОВА, А. В. ГУЩИН

Подразделение базальтов на широко известные крупные группы: толеитовых и щелочных, или оливиновых, чаще всего производится по нормативному минеральному составу, который определяют с помощью метода пересчета, предложенного американскими петрографами Кроссом, Иддингсом, Пирсоном и Уошингтоном (Четвериков, 1956). При этом наличие кварца характеризует толеитовые, а оливина и нефелина — щелочные или оливин-базальтовые серии (Kennedy, 1933). Йодер и Тилли (1965) предложили выделять среди базальтов шесть групп: 1) толеиты (пересыщенные): нормативные кварц и гиперстен; 2) толеиты (насыщенные, гиперстенные базальты): нормативный гиперстен; 3) оливиновые толеиты (недосыщенные): нормативные гиперстен и оливин; 4) оливиновые базальты: нормативный оливин; 5) щелочной базальт: нормативный оливин и нефелин; 6) щелочные базальты с нормативным акмитом.

Предпринятая авторами настоящей статьи попытка применить эту классификацию к сильно окисленным базальтам Армении (Петрова, Гуштин., 1969) показала, что нормативные пересчеты могут иметь лишь ограниченное значение, так как появление нормативного кварца в силу особенностей самих систем пересчета в ряде случаев связано не с высоким содержанием кремнезема в породе, а с большой величиной отношения окисного железа к закисному.

В качестве примера рассмотрим вариации химического и минерального состава (нормативного и модального) в разрезе мощного (40 м) лавового потока долеритов, изученного нами в Северо-Западной Армении, в районе среднего течения р. Ахурян, в 3 км севернее пос. Амасия. Этот поток (№ 21) залегает в верхней части разреза, состоящего из 28 потоков долеритов, и характеризуется следующим строением:

- 1) подошва потока — черные и темно-серые пористые базальты и долериты — 0,5 м;
- 2) средняя часть — серые и светло-серые с редкими округлыми порами долериты — 34,5 м;
- 3) кровля потока — фиолетово-серые и кирпично-красные пористые долериты и базальты — 6,0 м.

В базальтах и долеритах установлены крупные (1–3 мм) выделения маложелезистого (26–30% Fa) оливина (5%) и лабрадора (5%) в мелкозернистом агрегате оливина (7%), авгита (13%), андезин-лабрадора

(60%) и рудных минералов (ильменита, титаномагнетита, магнетита, ульвошпинели и гематита). В базальтах кровли и подошвы появляется некоторое количество стекла и гидрокислов железа (Гущин и др., 1968).

Химический состав базальтов и долеритов, отобранных из разных частей потока, приведен в табл. 1, а распределение петрогенных окислов в его разрезе на диаграмме (рис. 1). Как видно из таблицы и диаграммы, содержания различных окислов в породах кровли, подошвы и средней части потока, за исключением окисного и закисного железа, не испытывают больших отклонений от средних значений. Так, например, содержания кремнезема укладываются в интервал 51,27–52,50; окиси магнезия – 4,54–5,68; окиси титана – 0,95–1,39% и т.д. Несколько сильнее проявлены колебания содержания окиси натрия от 3,88 до 5,32%.

Коррелятивная зависимость в изменении содержания окиси натрия от содержания окисного и закисного железа. Минимальные содержания окисного железа характерны для средних частей потока (3,36–4,48%); а максимальные (5,91–8,30%) – для кровли и подошвы. Для закисного железа характерна обратная зависимость распределения содержания. Суммарное содержание железа остается практически постоянным по всему разрезу (рис. 1).

При пересчете данных анализов по нормативному методу (см. табл. 1) была получена достаточно характерная картина распределения нормативных минералов в разрезе потока. Помимо закономерного обогащения краевых зон потока нормативным гематитом обнаружилось также присутствие в них нормативного кварца в количестве до 2,9% и отсутствие

Масштаб: вертикальный 2 0 2 4 6 м
горизонтальный 0 1 2 3 %

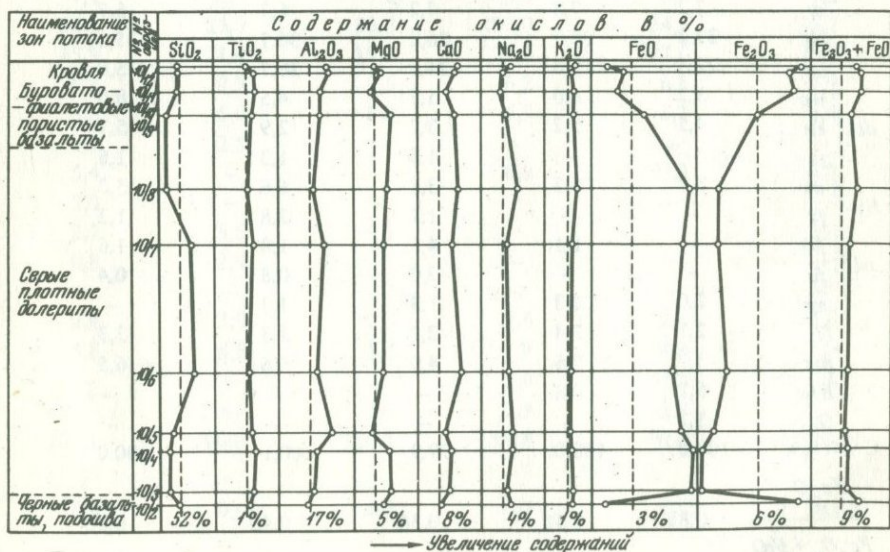


Рис. 1. Диаграммы распределения содержаний петрогенных окислов в разрезе лавового потока долеритов р. Ахурян (Северо-Западная Армения)

Таблица 1

Химические и нормативные составы (в %) базальтов и долеритов из разреза в 3 км севернее пос. Амасия)

№ пробы	Подошва		Средняя часть			
	10/2	10/3	10/4	10/5	10/6	
SiO_2	51,85	51,41	51,42	51,89	52,50	
TiO_2	1,12	1,29	1,39	1,20	1,13	
Al_2O_3	16,82	17,09	17,28	17,76	17,29	
Fe_2O_3	8,30	3,36	3,43	4,37	4,48	
FeO	1,71	6,10	6,01	5,39	4,94	
MnO	0,16	0,15	0,13	0,14	0,12	
MgO	5,32	5,68	5,59	4,54	5,32	
CaO	8,17	8,34	8,41	8,01	8,94	
Na_2O	4,42	4,31	4,33	4,21	4,22	
K_2O	1,24	1,29	1,15	1,26	1,13	
P_2O_5	0,90	0,59	0,52	0,69	Не опр.	
H_2O^-	0,64	0,39	0,26	0,51	0,60	
SO_3 общ	0,04	0,04	0,00	0,02	0,05	
П.п.п.	0,02	0,17	0,43	0,45	0,11	
Сумма	100,71	100,21	100,35	100,44	100,83	

Нормативный состав (CIPW)

ne	—	—	—	—	—	
or	7,2	7,8	7,2	6,7	6,7	
ab	37,2	36,7	36,2	36,7	35,6	
an	22,5	23,6	24,5	26,7	25,0	
di	wo	5,2	6,0	5,7	4,5	8,0
	en	4,5	5,2	3,7	2,9	5,7
	js	—	—	1,6	1,3	1,6
hy	en	8,7	7,3	3,8	6,6	5,3
	fs	—	—	1,7	2,8	1,3
ol	fo	—	1,1	4,5	1,8	1,6
	fa	—	—	2,0	0,8	0,4
ap	2,0	1,3	1,3	1,3	—	
il	2,1	2,4	2,7	2,3	2,3	
mt	3,0	7,6	4,9	5,6	6,5	
hm	6,2	0,8	—	—	—	
Q	1,2	—	—	—	—	
Сумма	100,0	100,0	99,9	100,1	100,0	
Fe_2O_3	0,83	0,35	0,36	0,45	0,48	
$Fe_2O_3 + FeO$						

Все анализы выполнены в лаборатории силикатного анализа Киевского

лавого потока № 21 (Северо-Западная Армения, левый борт ущелья р. Ахурян,

Средняя часть		Кровля			
10/7	10/8	10/9	10/10	10/11	10/12
52,36	51,27	51,39	51,85	51,92	51,88
1,26	1,02	1,23	1,34	1,31	0,95
17,53	17,05	16,94	17,41	17,76	17,76
4,06	4,01	5,91	7,63	7,41	7,85
5,39	5,65	3,50	2,24	2,51	1,97
0,15	0,13	0,15	0,13	0,14	0,14
5,32	5,54	5,65	4,87	5,21	4,98
8,53	8,78	8,63	8,32	8,63	8,78
4,15	4,68	5,32	3,88	4,01	4,29
1,18	1,40	1,16	1,21	1,11	1,20
Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
0,56	0,33	0,46	0,92	0,55	0,51
0,04	0,05	0,09	0,14	0,04	0,04
0,19	0,28	0,09	0,91	0,00	0,26
100,72	100,19	100,52	100,85	100,60	100,61

Нормативный состав (CIPW)

—	3,7	4,6	—	—	—
7,2	8,4	7,2	7,2	6,7	7,2
35,1	33,0	36,2	33,0	34,1	36,2
25,9	21,4	19,2	27,0	27,0	25,9
6,8	9,3	9,6	6,2	6,6	7,4
4,6	6,0	8,3	5,3	5,7	6,4
1,7	2,5	—	—	—	—
5,4	—	—	6,8	7,2	6,0
2,0	—	—	—	—	—
2,2	5,5	4,1	—	—	—
0,8	2,4	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
2,4	2,0	2,3	2,4	2,4	2,0
5,8	5,8	8,6	3,9	4,4	3,9
—	—	—	5,0	4,3	5,1
—	—	—	2,9	1,3	—
100,1	100,0	100,1	99,8	99,9	100,2
0,43	0,41	0,63	0,77	0,75	0,80

государственного университета.

Таблица 2

Распределение типоморфных нормативных минералов в породах из разреза лавового потока № 21 (СЗ Армения, р. Ахурян)

Зоны потока	Номера образцов	Типоморфные нормативные минералы				Группы базальтов по Йодеру и Тилли (1965)
		<i>ol</i>	<i>hy</i>	<i>ne</i>	<i>Q</i>	
Кровля	10/12		+			Толейты насыщенные
	10/11		+		+	Толейты пересыщенные
	10/10		+		+	
	10/9	+		+		Щелочные базальты
	10/8	+		+		
Средняя часть	10/7	+	+			Оливиновые толейты (недосыщенные)
	10/6	+	+			
	10/5	+	+			
	10/4	+	+			
	10/3	+	+			
Подошва	10/2		+		+	Толейты пересыщенные

в зонах подошвы и кровли нормативного оливина. Кроме того, в несколько обогащенных натрием долеритах в верхней части потока (образцы 10/8 и 10/9) присутствует нормативный нефелин (табл. 2).

Если в данном случае для классификации базальтов мы будем использовать нормативный состав, то в пределах потока № 21 могут быть выделены четыре из шести возможных, согласно Йодеру и Тилли, групп базальтов: 1) с нормативными гиперстеном и кварцем (пересыщенные толейты); 2) с нормативным гиперстеном (недосыщенные или оливиновые толейты); 3) с нормативными оливином и гиперстеном (недосыщенные или оливиновые толейты) и 4) с нормативными оливином и нефелином (щелочные базальты). При этом в разрезе потока снизу вверх отмечается смена пересыщенных толейтов оливиновыми (недосыщенными), которые сменяются щелочными базальтами, а последние в свою очередь — пересыщенными и насыщенными толейтами.

Обращаясь снова к данным химических анализов (см. табл. 1), можно отметить, что появление нормативного кварца и гиперстена (пересыщенные толейты) или только гиперстена (насыщенные толейты) отмечается в пробах из подошвы и кровли лавового потока, там, где отношение окисного железа к закисному резко возрастает, составляя 1,7–4,9. В то время как в средней части потока, где присутствует нормативный оливин (недосыщенные толейты) или оливин и нефелин (щелочные базальты) это отношение не превышает 0,81–0,91.

Обнаруженная зависимость появления пересыщенных и насыщенных толейтов в участках высокой окисленности железа нарушается

в одном случае, в пробе 10/9, где отмечается повышенное содержание окиси натрия. В этом случае несмотря на высокую окисленность железа (отношение окисного железа к закисному равно 1,70), в породе отсутствуют нормативные кварц и гиперстен и появляются оливин и нефелин.

Необходимо отметить, что появление нормативного кварца вместо оливина при возрастании окисленности железа обусловлено особенностью самих систем пересчета. Действительно, при пересчете анализов с высоким отношением окисного железа к закисному вся или большая часть закисного железа связывается в нормативных ильмените и магнетите, а избыток окисного железа образует гематит. При этом высвобождается некоторое количество кремнезема, которое в случае малой окисленности обычно связано двухвалентным железом в гиперстене и других силикатах. Иначе говоря, появление свободного кремнезема, этого важнейшего для всех классификаций нормативного минерала, в данном случае связано не с высоким содержанием кремнекислоты в породе, а с высокой степенью окисленности железа.

Указанная закономерность в изменении содержаний окисного и закисного железа в разрезе потока, когда кровля и подошва по сравнению с центральной частью обогащены окисным железом, наблюдается не во всех потоках базальтового состава. В изученной нами толще базальтов и долеритов р. Ахурян, сложенной 28 потоками, мощность которых варьирует от 2 до 40 м, базальты маломощных потоков (до 6 м) чаще всего сильно окислены по всему разрезу потока, а в более мощных — наряду с описанным выше типом 21-го потока, в котором окисленность повышается к кровле и подошве, были встречены потоки с более окисленной центральной частью. Прочие петрохимические характеристики долеритов и базальтов всех 28 потоков по всем петрогенным окислам, кроме окисного и закисного железа, чрезвычайно близки. Тем не менее, по нормативному составу в них обнаруживаются существенные различия, выражающиеся в переслаивании маломощных потоков с нормативным кварцем (толеитовых) с более мощными потоками зонального строения, в которых чередуются долериты с нормативным кварцем (толеитовые базальты) и долериты с нормативным оливином и нефелином (щелочные базальты).

Следует отметить, также, что указанные колебания окисленности железа и нормативного минерального состава базальтов в некоторых случаях могут возникать в связи с недостаточно высокой точностью определения содержаний Fe_2O_3 , так как во многих химических лабораториях применяется метод определения его по разности общего и закисного железа (Груза, 1967). Этот исследователь показал также, что содержания Fe_2O_3 могут быть систематически завышены в связи с окислением FeO при подготовке проб для анализа и в ходе самого анализа.

Пример влияния точности химических анализов на нормативный минеральный состав приведен в работе Йодера и Тилли (1965), где отмечается, что для стандартной пробы диабаза W-1 нормативный

состав, вычисленный по данным разных лабораторий, изменяется от 8,82% кварца до 4,97% оливина.

На развертке нормативного тетраэдра $ol - Q - hy - pe$ (рис. 2) показано, что при пересчете части закисного железа породы в окисное, соотношения нормативных минералов очень сильно меняются.

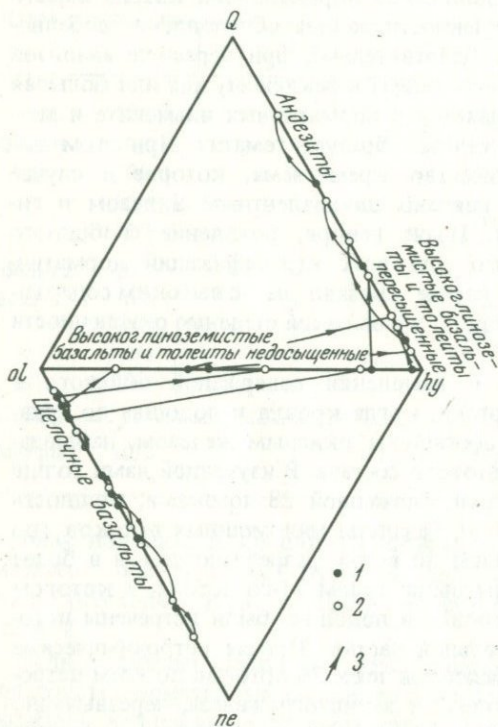


Рис. 2. Влияние окисления на соотношения нормативных минералов

1 — породы с коэффициентом окисленности железа от 0,03 до 0,45%; 2 — те же породы с коэффициентом окисленности железа 0,6 до 0,92%; 3 — линии, соединяющие неокисленную и соответствующую ей по составу окисленную породу и направление, в котором меняется соотношение нормативных минералов при окислении

Например, с увеличением коэффициента окисленности ($Fe_2O_3 / Fe_2O_3 + FeO$) от 0,2 до 0,8 щелочные базальты Гавайских островов переходят в оливиновые толеиты, а оливиновые толеиты — в толеиты, пересыщенные кварцем.

Выводы

Классификация базальтов по нормативному минеральному составу имеет существенный недостаток, так как тождественные по химизму базальты за счет вариаций окисленности железа в разных частях лавового потока при его застывании могут попасть в разные классификационные группы.

В силу особенностей системы пересчета на нормативные минералы при использовании анализов базальтов из сильно окисленных потоков в некоторых случаях щелочные базальты будут переходить в разряд насыщенных кремнеземом и роль толеитовых базальтов в конкретных разрезах может быть несколько преувеличена.

При определении типов базальтов по нормативному составу, т.е. при отнесении изучаемых пород к одной из классификационных групп по Кеннеди (1933), Йодеру и Тилли (1965) и другим исследователям, использование единичных анализов базальтов может привести к ошибочным петрологическим выводам: о чередовании толеитовых и оливиновых базальтов, о разных исходных магмах и т.д. Чтобы избежать этого, желательно при большом количестве анализов делать пересчет на нормативные минералы, пользуясь средними значениями содержащий петрогенных элементов по нескольким пробам из одного петрогенетического типа или стратиграфического подразделения.

При выделении петрохимических типов и сопоставлениях базальтов по нормативному составу рекомендуется предварительно изучить степень их окисления и при больших ее вариациях приводить данные силикатных анализов к постоянному для изучаемых совокупностей коэффициенту окисленности.

ЛИТЕРАТУРА

- Груза В.В. О надежности петрологических выводов в связи с ошибками определения железа химическими методами. — Докл. АН СССР, 1967, 175, № 5.
- Гущин А.В., Петрова М.А., Ракчеев А.Д. Закономерные изменения минерального и химического состава в вертикальном разрезе лавового потока долеритов (СЗ Армении). — Тезисы докладов III науч. отчетн. конф. геол. ф-та МГУ. М., 1968.
- Йодер Г.С., мл. Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. "Мир", 1965.
- Петрова М.А., Гущин А.В. К методике выделения толеитовых и щелочных базальтов по их нормативному составу. — Тезисы докладов IV науч. отчетн. конф. геол. ф-та МГУ. М., 1969.
- Четвериков С.Д. Руководство к петрохимическим пересчетам химических анализов горных пород и определению их химических типов. Госгеолтехиздат. М., 1956.
- Kennedy W.Q. Trends of differentiation in basaltic magmas. — Am. J. Sci. 5th ser., 1933, 25.

ОЦЕНКА СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ОШИБОК МНОГОКРАТНО ПОВТОРЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

А. В. ГУЩИН

Цифровые результаты измерения какой-либо величины всегда отличаются от истинного значения этой величины в большую или меньшую сторону. Оценка меры этого отличия проводится при помощи вычисления ошибок измерений. При этом в величине общей ошибки различают две основные разновидности ошибок: случайную и систематическую, сумма которых и дает величину общей ошибки измерения. О появлении систематических ошибок можно говорить в том случае, если алгебраическая сумма отклонений от истинного значения измеряемой величины не равна нулю. Например, если известно, что истинное значение какой-либо величины равно n , а цифровые результаты измерений этой величины равны $n + a$, $n + b$, $n + c$, $n - d$ и так далее, то суммируя разности измеренных значений и истинной величины с соответствующим этим разностям знаками, мы получим какой-либо результат R' , отличный от нуля. Если число измерений достаточно велико, а величина R' , получаемая при суммировании указанных разностей, существенна и с увеличением числа измерений заметно не изменяется, то по знаку величины R можно сказать, что проведенные измерения искажают истинное значение величины n в сторону ее уменьшения, если R отрицательно, или завышают оценку величины n , если R положительно. Очевидно, что причиной этого является систематическое отклонение результатов определений в опыте от истинного значения измеряемой величины, т.е. систематическая ошибка.

Этот пример, в котором истинное значение измеряемой величины известно заранее, разобран нами с единственной целью определить само понятие систематической ошибки. В практике исследований истинное значение измеряемой величины неизвестно, и задачей самих исследований является как раз определение или возможно более точная оценка этой величины. Использование для этого различных методов (спектральных и химических анализов в геохимических и петрохимических исследованиях, определение оптических констант, удельных весов и параметров ячейки с целью диагностики минералов и так далее) часто убеждает в реальности систематических ошибок, характеризующих тот или иной метод исследования. Если число измерений невелико, все они проведены для определения какой-либо одной величины, все методы считаются равнозначными и оценки величины, измеряемой разными методами, различаются несущественно, то обычно удовлетворяются выводением средних значений. Однако, очень часты и другие случаи: 1) имеется боль-

шое количество измерений каждым из применяемых методов; 2) измеряют несколько величин, причем для одних из этих величин применяют одни методы, а для других величин — какие-то иные методы или иные сочетания методов; 3) в группе применяемых методов можно выделить точные, т.е. определяющие искомую величину с минимальным отклонением от истинного значения, и методы приближенные; 4) оценки измеряемой величины разными методами отличаются весьма существенно. Во всех этих случаях желательно получить оценку величины систематических отклонений результатов каждого из методов по сравнению с результатами всех остальных методов.

Возможность оценки систематической ошибки и последующее ее устранение путем приведения всех результатов измерения к шкале какого-либо одного метода или к какой-либо средней шкале позволяет провести весьма существенное уточнение наших сведений о самой измеряемой величине и свести дисперсию итоговых цифр к величинам, определяемым одними случайными ошибками. Естественно, что максимальный эффект будет достигнут в том случае, когда величины систематических ошибок намного превышают величины ошибок случайных. Если случайные ошибки отсутствуют, то задача вычисления систематических ошибок решается просто и не требует специального разъяснения. Однако, как правило, случайные ошибки измерений существенны и по величине сопоставимы с систематическими. Это сразу придает вычислениям систематических ошибок вероятностный характер, когда результат вычисления систематической ошибки дает не истинную ее величину, а только оценку этой величины, причем наши сведения о ней уточняются по мере увеличения числа определений этой ошибки.

Когда одна и та же величина (или одни и те же величины) определены двумя методами, и мы получаем возможность сравнения цифр одного метода с цифрами другого, с этого момента мы получаем и возможность оценить систематическое отклонение данных второго метода от данных первого метода. Предположим, что имеется серия параллельных определений содержания окиси титана химическим методом в лаборатории № 1 и спектральным методом в лаборатории № 2 для пород разного состава (табл. 1).

Поскольку, как показывает сравнение данных химического и спектрального анализов, истинные содержания окиси титана в пробах № 10, 25, и т.д., по всей вероятности, различны, то величину систематических

Таблица 1

Содержания окиси титана (в %), определенные химическим и спектральным методами в двух лабораториях

Номер лаборатории	Вид анализа	Номера проб				
		10	25	32	40	51
1	Химический	1,32	1,00	0,85	0,67	1,15
2	Спектральный	1,00	0,80	0,60	0,40	0,90

отклонений удобнее характеризовать не разностью результатов, параллельных определений, а частным от их деления. Тогда, деля результат определения окиси титана в пробе № 10 химическим анализом: 1,32% на другой результат определения: 1,00%, получим $K_{1/2}^{10} = 1,32$ для пробы № 10, $K_{1/2}^{25} = 1,25$ для пробы № 25 и т.д. Суммировав эти коэффициенты и разделив их на число парных определений, получим $K_{1/2} = 1,39$. Это означает, что по нашей оценке первые определения систематически выше вторых в 1,39 раза. Или цифры вторых определений составляют систематически $\frac{1}{1,39} = 0,72$ величины первых определений, т.е. $K_{2/1} = 0,72$.

Предположим, что в каких-то других пробах содержания окиси титана были определены кроме того спектральным анализом как во второй лаборатории, так и в третьей лаборатории, и что $K_{2/3} = 1,25$ и соответственно $K_{3/2} = 0,80$. Если кроме этого имеются определения одних и тех же проб в первой и третьей лабораториях, то возможен случай, когда $K_{1/3} = 1,54$ и $K_{3/1} = 0,65$. Полученные коэффициенты сгруппируем в табл. 2.

В этой таблице в вертикальных столбцах, соответствующих номерам каждой из трех лабораторий, записаны коэффициенты, показывающие, во сколько раз данные одной лаборатории систематически отличаются от цифр другой лаборатории. Например, коэффициент на пересечении столбца № 2 со строкой № 3, равный 1,25 ($K_{2/3}$), показывает, что цифры определений второй лаборатории систематически в 1,25 раза больше цифр определений третьей лаборатории для одних и тех же проб. Очевидно, что какие-либо определения одной лаборатории в течение короткого промежутка времени (недели или месяца, или даже года) по сравнению с какими-то другими определениями в этот же промежуток времени и в той же лаборатории не имеют систематических расхождений, а, если они имеются, то мы, основываясь на тех или иных соображениях, может отнести их к разряду случайных и тогда при дальнейших расчетах устранить их не сможем. Поэтому в табл. 2 коэффициенты, находящиеся на пересечении всех столбцов с имеющими тот же номер строками, равны единице, т.е. они фиксируют наше предположение о том, что в любых определениях данной лаборатории за рассматриваемый нами промежуток времени нет систематических отклонений от любых других определений в данной лаборатории в этот же промежуток времени. Если же такие систематические отклонения в определениях одной и той же лаборатории имеются, то целесообразно расчленить определения этой лаборатории на такие группы, внутри которых систематические расхождения в определениях не обнаруживаются, т.е. все отклонения (ошибки) можно считать случайными. Эти группы определений следует рассматривать отдельно. Для каждой из них можно вычислить величину систематической ошибки и соответствующий коэффициент перехода к шкале цифр других определений этой лаборатории или других лабораторий.

Теперь рассмотрим преимущества записи переводных коэффициентов в том виде, как это сделано в табл. 2. Возьмем для примера $K_{2/1} = 0,72$ (на пересечении второго столбца с первой строкой). Сравнивая коэффи-

циенты $K_{1/3} = 1,54$ и $K_{2/3} = 1,25$, мы можем записать: $K_{2/1} = K_{2/3} : K_{1/3} = 1,25 : 1,54 = 0,81$, так как, если цифры определений первой лаборатории систематически в 1,54 раза больше цифр определений третьей лаборатории, и цифры определений второй лаборатории систематически в 1,25 раза больше цифр определений той же третьей лаборатории, то очевидно, что вторая лаборатория имеет меньшие систематические расхождения с третьей лабораторией, чем систематические расхождения первой лаборатории с третьей. Поскольку известны отношения двух величин к третьей, можно вычислить и отношения этих величин между собой, т.е. в нашем случае — дать еще одну оценку коэффициента $K_{2/1}$, которая по величине (0,81) не равна в точности оценке коэффициента $K_{2/1} = 0,72$, вычисленной из сравнения параллельных определений одних и тех же проб

Таблица 2

Оценки переводных коэффициентов для сопоставления данных трех лабораторий

	1	2	3
1	1,00	0,72	0,65
2	1,39	1,00	0,80
3	1,54	1,25	1,00

во второй и первой лабораториях. Таким образом мы получили две оценки, среднее из которых, равное 0,765, определяет искомую величину коэффициента $K_{2/1}$ точнее, чем каждая из первичных оценок в отдельности.

Рассмотрим более общий случай, когда число групп определений, между которыми установлены систематические расхождения, равно четырем, и параллельные определения сделаны не для всех сочетаний этих групп (табл. 3).

Таблица 3

Оценки переводных коэффициентов для сопоставления цифровых данных четырех лабораторий (групп определений)

	1	2	3	4
1	1,00	1,90	1,20	1,80
2	0,53	1,00	—	0,80
3	0,83	—	1,00	1,10
4	0,56	1,25	0,91	1,00

В данном случае из-за отсутствия проб, которые были бы определены как в третьей, так и во второй лабораториях, поправочный коэффициент $K_{3/2}$ (или $K_{2/3}$) непосредственно определить не удастся, однако, поскольку нам известны оценки коэффициентов $K_{3/1}$, $K_{2/1}$, и $K_{3/4}$, $K_{2/4}$, мы можем получить две оценки коэффициентов $K_{3/2}$ из соотношений:

$$K_{3/2}^1 = K_{3/1} : K_{2/1} = 1,20 : 1,90 = 0,63;$$

$$K_{3/2}^2 = K_{3/4} : K_{2/4} = 0,91 : 1,25 = 0,73.$$

Отсюда среднее значение $\bar{K}_{3/2} = 0,68$.

Второй способ вычисления этого же коэффициента:

$$\bar{K}_{3/2} = \frac{K_{3/1} + K_{3/4}}{K_{2/1} + K_{2/4}} = \frac{1,20 + 0,91}{1,90 + 1,25} = \frac{2,11}{3,15} = 0,67$$

дает аналогичный результат. Если теперь вписать полученные значения коэффициентов $\bar{K}_{3/2}$ и $\bar{K}_{2/3} = 1 : \bar{K}_{3/2} = 1 : 0,67 = 1,49$ в табл. 3, то все ее столбцы и строки будут заполнены, и мы сможем перейти к вычислению усредненных оценок для всех остальных коэффициентов. В практике вычислений удобно использовать суммы коэффициентов $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, \Sigma_4$ соответственно для столбцов от первого до четвертого. После этого определяем уточненные итоговые оценки переводных коэффициен-

тов по формулам: $\bar{K}_{2/1}^1 = \frac{\Sigma_2}{\Sigma_1}$, $\bar{K}_{4/2}^1 = \frac{\Sigma_4}{\Sigma_2}$ и т.д.

Например,

$$\bar{K}_{3/2}^1 = \frac{\Sigma_3}{\Sigma_2} = \frac{1,20 + 0,67 + 1,00 + 0,91}{1,90 + 1,00 + 1,49 + 1,25} = \frac{3,78}{5,64} = 0,67$$

и

$$\bar{K}_{4/3}^1 = \frac{\Sigma_4}{\Sigma_3} = \frac{1,80 + 0,80 + 1,10 + 1,00}{1,20 + 0,67 + 1,00 + 0,91} = \frac{4,70}{3,78} = 1,24.$$

Для коэффициента $K_{4/3}$ получена более точная оценка. Вычисленные таким образом итоговые оценки переводных коэффициентов являются не только усредненными, т.е. более точными, но их значения увязаны между собой таким образом, что не зависят от способа их сопоставления. Например,

$$\bar{K}_{4/3}^1 = \frac{\bar{K}_{4/1}^1}{K_{3/1}^1} = \frac{\bar{K}_{4/2}^1}{K_{3/2}^1} = \frac{\bar{K}_{4/3}^1}{K_{3/3}^1} = \frac{\bar{K}_{4/4}^1}{K_{3/4}^1} = 1,24.$$

Это значит, что результаты определений третьей лаборатории, пересчитанные умножением на коэффициент $K_{4/3}^1 = 1,24$ в шкалу результатов определений четвертой лаборатории, дадут такие же цифры при пересчете их сначала в шкалу определений второй лаборатории (умножением на коэффициент $\bar{K}_{2/3}^1$), а затем — переводом полученных цифр в шкалу результатов определений четвертой лаборатории умножением их на коэффициент $K_{4/2}^1$.

Итоговые значения переводных коэффициентов удобно записывать в такого же вида таблицы, какие рекомендованы нами для группировки исходных данных расчета (см. табл. 3). Проверка итоговых цифр состоит в попарном делении коэффициентов одного столбца на коэффициент другого столбца в той же строке. Результат такого деления для всех пар двух сравниваемых столбцов в пределах принятой точности вычисления должен быть одинаковым.

Очевидно, что, чем больше число групп, участвующих в расчетах, тем большая точность в определении переводных коэффициентов будет достигнута, хотя в принципе все они могут быть рассчитаны по предлагаемому методу даже в том случае, если имеются контрольные определения в каждой группе для параметров, измеренных кроме того лишь в какой-либо одной из числа прочих групп определений. Иначе говоря, достаточно чтобы в расчетных таблицах типа рекомендованных нами (см. табл. 3) в каждом столбце имелась хотя бы одна оценка переводного коэффициента, помимо равных единице коэффициентов, расположенных по диагонали слева вниз направо.

Чтобы достоверность первоначальных оценок переводных коэффициентов была сопоставимой, желательно для каждой группы измерений иметь одинаковое или близкое число контрольных цифр.

Так как величина систематической ошибки характеризуется в рассматриваемом методе одной цифрой переводного коэффициента для всего интервала значений измеряемых величин, то естественно, что результаты измерений обеих сравниваемых в каждом отдельном случае групп должны быть связаны линейной зависимостью. В случае отклонения от линейной зависимости рекомендуется заменять цифры определений их логарифмами и, если полученные при этом значения логарифмов окажутся связанными линейной зависимостью, то для всего интервала изменений их величин переводной коэффициент должен оставаться одним и тем же. Если эта операция не позволяет получить линейные зависимости между результатами двух измерений во всем интервале цифр, то рекомендуется деление этого интервала на части, в которых линейная зависимость измеряемых величин или их логарифмов соблюдается. Соответственно для каждого порядка величин будут получены свои переводные коэффициенты.

Выводы

Предложен метод расчета переводных коэффициентов для сопоставления цифровых результатов многократно проведенных опытов, в которых исходные данные содержат случайную и систематическую ошибки. С помощью этих коэффициентов данные цифровых измерений могут быть приведены к единой совокупности цифр, не имеющих систематических расхождений, что уменьшает величину общей ошибки измерений (аналитической дисперсии). Метод позволяет получить дополнительные оценки поправочных коэффициентов и вместо используемых обычно единичных оценок получать более точные усредненные оценки. Кроме того, получаемые оценки этих коэффициентов могут быть с любой степенью точности увязаны между собой, так что итоговые цифры не будут зависеть от пути, каким ведется пересчет в шкалу определений любой другой группы. Предлагаемый способ расчета позволяет вычислять оценки поправочных коэффициентов и в тех случаях, если непосредственные параллельные определения в двух сравниваемых группах измерений не сделаны. Метод рекомендуется для применения при обработке данных химических и спектральных анализов, но может быть использован и в работе с цифровыми результатами любых других экспериментов.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Перчук Л.Л., Александров А.Л.</i> Расчет изобарических диаграмм для двух- полевошпатового равновесия	5
<i>Маракушев А.А.</i> Анализ окислительно-восстановительных условий глу- бинного минералообразования	11
<i>Жариков В.А., Власова Д.К.</i> Сосуществующие составы гранатов и плагио- клазов как показатель кислотности-щелочности.	30
<i>Граменицкий Е.Н., Зиновьева Н.Г., Кузьмина О.А.</i> Некоторые результаты экспериментального изучения процессов серпентинизации и десерпентинизации.	35
<i>Гуревич Л.П.</i> Хлорит-пумпеллиновый парагенезис в вулканогенных поро- дах Сибайского рудного поля (Южный Урал)	41
<i>Кастрыкина В.М.</i> Минералогия метаморфических пород сутамского ком- плекса архея Алданского щита	56
<i>Ракчеев А.Д.</i> Зависимость ширины запрещенной зоны кристаллов пирита от температуры их образования	77
<i>Аранович Л.Я., Граменицкий Е.Н.</i> Термодинамика твердого раствора мо- либдошеелита	87
<i>Кононов О.В.</i> Кристаллохимический анализ флотуруемости шеелита, молибдошеелита и повеллита	95
<i>Аполлонов В.Н.</i> О сегрегации примесей в кристаллах при автометамор- физме	100
<i>Зотов И.А.</i> Условия формирования энстатитовых магнезиальных скарнов	104
<i>Бородаевская М.Б., Ракчеев А.Д.</i> О полигенности руд колчеданных мес- торождений Урала	119
<i>Бобохов А.С.</i> Естественная термолюминесценция магматического кварца из пород колчеданноносных комплексов Южного Урала	131
<i>Венцловайте Е.И.</i> Особенности метасоматической колонки зоны кислот- ного выщелачивания Корбалихинского колчеданно-полиметаллическо- го месторождения (Рудный Алтай)	136
✓ <i>Ваганов В.И., Кузнецов И.Е.</i> Определение температур кристаллизации оливина ультраосновных и основных пород	142
<i>Феногенов А.Н.</i> Удлинение плагиоклазов как индикатор относительного возраста близких по времени интрузивных образований	157
<i>Батанова А.М., Ишбулатов Р.А., Салова Т.П.</i> Изучение кристаллизации расплавов в системе лейцит-фторнобергит	162
<i>Батанова А.М., Бозаджиев Л.С., Саккилари А.В.</i> Влияние титана на кри- сталлизацию базальтовых расплавов	168

<i>Яковлев О.И., Косолапов Л.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д., Флоренский К.П.</i> К вопросу фракционирования паров базальтового расплава на Луне	173
<i>Никольская Т.Л.</i> Петрография и абсолютный возраст сельвсбергитов и грорудитов Центрального Алдана	184
<i>Кузнецов И.Е.</i> Возраст дунит-пироксенит-габбрового массива Ялпинг-Нер (Северный Урал)	195
<i>Емельяненко П.Ф., Завражнов В.Н., Лазуткина Л.Н.</i> Определения абсолютного возраста гранитоидов Сарысу-Тенизского поднятия в Центральном Казахстане	198
<i>Соболев Р.Н.</i> О возрасте ксенолитов в гранитоидах формации малых глубин западной части Центрального Казахстана	202
<i>Фельдман В.И., Пчелинцева Н.Ф.</i> О методах расчленения орто- и парапород основного состава	208
<i>Петрова М.А., Гуцин А.В.</i> О надежности петрологических выводов в связи с особенностями метода нормативных пересчетов	218
<i>Гуцин А.В.</i> Оценка систематических ошибок многократно повторенных экспериментов	226

УДК 549.623.7.001.5

Расчет изобарических диаграмм для двуполевошпатового равновесия. Перчук Л.Л., Александров А.Л. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

На основе имеющихся экспериментальных данных с помощью ЭВМ были рассчитаны двуполевошпатовые равновесия и получены диаграммы, связывающие мольные доли сосуществующих полевых шпатов при разных давлениях и температурах. Выведенные диаграммы могут быть использованы для оценки температур равновесий полевых шпатов в породах гранулитовой фации метаморфизма.

Табл. 1, рис. 2, библиограф. 10 назв.

УДК 549.623.7.001.5

Анализ окислительно-восстановительных условий глубинного минералообразования. Маракушев А.А. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Показано, что парциальное давление кислорода является одним из наиболее важных параметров, определяющих состояние флюидов и, в частности, соотношение в них окисленных и восстановленных форм H_2O/H_2 , CO_2/CO , $CO_2 + H_2O/CH_4$ и т.д. Составлен ряд диаграмм P_{O_2} -T и рассчитаны поля устойчивости важнейших минералов железа.

Табл. 4, рис. 5, библиограф. 7 назв.

УДК 549.629.91, 549.651, 553.2, 553.21/24

Сосуществующие составы гранатов и плагиоклазов как показатель кислотности-щелочности. Жариков В.А., Власова Д.К. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Показано, что соответствие сосуществующих составов граната и плагиоклаза скарновых пород можно использовать для оценки режима кислотности-щелочности растворов при формировании скарновых месторождений. Установлено, что различие в режиме кислотности, присущее скарновым месторождениям с различным оруденением, проявляется уже на ранних этапах, в стадию скарнообразования. Закономерности сосуществующих составов скарновых минералов могут рассматриваться как индикаторы возможных последующих процессов оруденения.

Рис. 2, библиограф. 1 назв.

УДК 549.623.7.001.5

Некоторые результаты экспериментального изучения процессов серпентинизации и десерпентинизации. Граменицкий Е.Н., Зиновьева Н.Г., Кузьмина О.А. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Экспериментально изучены при температурах 300, 500 и 600°C в автоклавах и экзоклавах Штернберга реакции серпентинизации и десерпентинизации. Продукты экспериментов и исходные образцы изучались оптически, рентгенофазовым анализом и комплексом магнитных измерений, позволивших проследить кинетику исследуемых процессов.

Рис. 3, библиограф. 6 назв.

УДК 549.629.91, 549.651, 553.2, 553.21/24

Хлорит-пумпеллиитовый парагенезис в вулканогенных породах Сибайского рудного поля (Южный Урал). Гуревич Л.П. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Приводятся данные по оптическим свойствам и химическому составу сосуществующих хлоритов и пумпеллиитов из вмещающих пород Сибайского месторождения. Рассмотрено влияние изменения химического потенциала H_2O , FeO , S_2 , Na_2O

на соотношение железистости ассоциирующих хлоритов и пумпеллитов. Сделан вывод о том, что с увеличением температуры магний должен перераспределяться из хлорита в пумпеллит, и парагенезис более магниезального пумпеллита с железистым хлоритом является более высокотемпературным по сравнению с парагенезисом железистого пумпеллита с хлоритом, превышающей магниезальности.

Табл. 4, рис. 6, библиография 10 назв.

УДК 549.623.001.5

Минералогия метаморфических пород сутамского комплекса архея Алданского щита. Кастрькина В.М. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

На основе нового аналитического материала дается минералогический анализ глубинного гранулитового комплекса южной окраины Алданского щита. По характеру железо-магниевого распределения в сосуществующих минералах проводится сравнение сутамского метаморфического комплекса с другими гранулитовыми комплексами древних щитов. С помощью минералогического анализа устанавливается, что сутамский комплекс по глубинности сопоставим с гранулитовыми комплексами Анабарского, Африканского щитов, и является более глубинным, чем метаморфические комплексы Украинского, Балтийского и Канадского щитов.

Табл. 6, рис. 6, библиография 39 назв.

УДК 549.324.31:53:537.311.3

Зависимость ширины запрещенной зоны кристаллов пирита от температуры их образования. Ракчев А.Д. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Показано, что природные пириты в зависимости от условий образования обнаруживают вариации состава и свойств. Нестехиометрические пириты термодинамически более стабильны. По спектрам оптического поглощения определялась ширина запрещенной зоны пиритов, синтезированных при разных температурах. С помощью градуировочного графика сделана попытка определить температуры образования природных пиритов.

Табл. 2, рис. 2, библиография 36 назв.

УДК 549.761.53.001.5

Термодинамика твердого раствора молибдошеелита. Аранович Л.Я., Граменицкий Е.Н. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Показана неидеальность твердых растворов молибдошеелитов. Рассчитаны концентрационные зависимости парциальных и интегральных избыточных свободных энергий и энергий смещения молибдошеелитов и диаграмма распада твердого раствора, что позволило оценить минимальные температуры (400–500°C) образования молибден-вольфрамовых руд Тырныузского месторождения.

Табл. 4, рис. 4, библиография 11 назв.

УДК 549.02.355.2:622.7.017

Кристаллохимический анализ флотуемости шеелита, молибдошеелита и повеллита. Кононов О.В. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Рассматривается связь флотационных свойств шеелита с явлениями упорядоченного распределения *Mo* в структуре шеелита и распадом твердого раствора $CaMoWO_4$ с выделением фаз повеллита, что сказывается на способности скалывания зерен шеелита при дроблении вдоль определенных плоскостей спайности.

Рис. 4, библиография 7 назв.

О сегрегации примесей в кристаллах при автотоморфизме. Аполлонов В.Н. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Рассматривается процесс самоочистки кристаллов от примесей, коалесценция включений и их перераспределение в кристаллах в условиях понижающихся температуры и давления. Некоторые особенности внутреннего строения зерен минералов горных пород и руд (возникновение каемок, очищение кристаллов от примесей вблизи контактов, трещин и крупных включений) объясняются автотоморфическими преобразованиями.

Рис. 1, библиографическое название.

УДК 549.629.91, 549.651, 553.2, 553.21/24

Условия формирования энстатитовых магнезиальных скарнов. Зотов И.А. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Рассмотрены факторы, определяющие формирование энстатитовых скарнов. Показано, что рост давления расширяет поле устойчивости энстатита за счет паргенезиса форстерит + диопсид в область условий все более высокого химического потенциала CaO .

Рис. 4, библиографическое название.

УДК 553.43.5:551.2

О полигенности руд колчеданных месторождений Урала. Бородаевская М.Б., Ракчеев А.Д. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Авторы: на основе геологических и минералогических наблюдений, а также с помощью специальных физических и оптических исследований рудообразующих минералов приходят к выводу, что формирование руд многих колчеданных месторождений Урала было многоактным и происходило в течении весьма длительного времени. На ранние колчеданные ассоциации минералов во многих случаях накладывались новые, появление которых обусловлено или процессами метаморфизма руд или связано с гидротермальной деятельностью остывающих гранитоидных очагов.

Табл. 6, библиографическое название.

УДК 549.02.355.2:622.7.017

Естественная термолюминесценция магматического кварца из пород колчеданноносных комплексов Южного Урала. Бобохов А.С. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Исследовалась естественная термолюминесценция 90 мономинеральных проб кварца из вкрапленников кислых субвулканических пород различного состава и структурно-текстурных особенностей рудовмещающих и безрудных вулканогенных формаций. Установлено, что рудоносные кислые субвулканические породы по параметрам естественной термолюминесценции отличаются от близких по составу безрудных пород.

Рис. 3, библиографическое название.

УДК 549.623.7.001.5

Особенности метасоматической колонки зоны кислотного выщелачивания Корбалхинского колчеданно-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай). Венцловайте Е.И. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

С помощью парагенетического анализа минералов установлена закономерность смены минеральных ассоциаций в пределах зоны околорудного изменения Кор-

балихинского месторождения. Определены поля устойчивости парагенезисов: кв + хл и кв + сер в пределах зоны кислотного выщелачивания Корбалихинского месторождения.

Табл. 2, рис. 3, библиография 14 назв.

УДК 552.11; 552.321.6

Определение температуры кристаллизации оливина ультраосновных и основных пород. Ваганов В.И., Кузнецов И.Е. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

На основе термодинамических и экспериментальных данных получена зависимость между составами расплава и оливина и температурой его кристаллизации, представляющая оливиновый геотермометр. Ликвидусные температуры ультраосновных магм, полученные по этому геотермометру, находятся в пределах 1640–1770°C, что свидетельствует о малой вероятности существования ультраосновных магматических расплавов в земной коре и верхней мантии.

Табл. 5, рис. 8, библиография 30 назв.

УДК 552.11.552.321.6

Удлинение плагиоклазов как индикатор относительного возраста близких по времени интрузивных образований. Феногенов А.Н. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Установлено, что коэффициент удлинения плагиоклазов является чутким индикатором скорости охлаждения магматического расплава и позволяет определять относительный возраст близких по времени интрузий (субфаз), для которых расплывчатый контакт не дает однозначного решения вопроса о последовательности формирования интрузивных тел.

Рис. 5, библиография 3 назв.

УДК 541.12.017

Изучение кристаллизации расплавов в системе лейцит — фторнонорбергит. Батанова А.М., Ишбулатова Р.А., Салова Т.П. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Приводятся результаты изучения кристаллизации расплавов псевдобинарной системы лейцит — фторнонорбергит. Установлены температуры плавкости 10 составов системы, область несмешивающихся жидкостей, минеральный состав продуктов кристаллизации расплавов, выявлены первичные кристаллические фазы. Построена диаграмма состояния системы по предварительным данным.

Табл. 3, рис. 5, библиография 7 назв.

УДК 666.193., 552.323.5.001.5

Влияние титана на кристаллизацию базальтовых расплавов. Батанова А.М., Бозаджиев Л.С., Саккилари А.В. В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Излагаются результаты изучения минералообразующей роли титана при кристаллизации базальтовых расплавов в неравновесных условиях и его распределение между образующимися фазами. Показано, что введение в расплавы титана в виде составляющей пироксена $CaTiAlSiO_6$ значительно повышает кристаллизационную способность расплавов, способствует полиминеральной кристаллизации и образованию крупнокристаллических структур. Полученные результаты могут быть использованы в петрологии и петрографии основных магматических пород.

Табл. 2, библиография 7 назв.

К вопросу фракционирования паров базальтового расплава на Луне. Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д., Флоренский К.П. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Приводятся результаты экспериментов по испарению базальтовых расплавов в высоком вакууме и по изучению полученных конденсатов. Установлено, что химические элементы испаряются в определенной последовательности. Полученные результаты позволяют лучше понять процессы вулканизма на Луне. Высказан возможный механизм образования лунного реголита и дается объяснение его химической индивидуальности.

Рис. 3, библиография 19 назв.

УДК 552.33.086 + 550.93/5156

Петрография и абсолютный возраст сельвсбергитов и грорудитов Центрального Алдана. Никольская Т.Л. — В сб. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Дано петрографическое описание и определен абсолютный возраст сельвсбергитов и грорудитов Северной окраины Алданского щита близких по времени образования с золотом и редкоземельным оруденением. Возраст сельвсбергитов, грорудитов и ряда других пород определен автором методом дисперсии двупреломления Е.А. Кузнецова на каликатровых полевых шпатах. Данные возраста, полученные методом дисперсии, подтверждаются геологическими исследованиями Г.Н. Пилипенко и указывают на возможность одного очага магнетизма и гидротермального оруденения.

Табл. 2, рис. 5, библиография 8 назв.

УДК 550.93; 552.08:53; 552.321.5

Возраст дунит-пироксенит-габбрового массива Ялпинг-Нер (Северный Урал). Кузнецов И.Е. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

При помощи метода сравнительной дисперсии двупреломления, предложенного Е.А. Кузнецовым, определены абсолютные возраста габброидов, амфиболитов, диоритов и плагиогранитов массива Ялпинг-Нер по роговой обманке и плагиоклазам. Обработка полученных результатов показала, что габброиды, амфиболиты и диориты массива имеют возраст 400—420 млн. лет., тогда как плагиограниты характеризуются более молодыми цифрами (360 млн. лет) и, следовательно, оторваны по времени образования от первой группы пород. Рассматриваемые значения близки к данным калий-аргонового метода для других массивов дунит-пироксенит-габбровой ассоциации Урала.

Рис. 1, библиография 8 назв.

УДК 550.93; 552.321.5

Определение абсолютного возраста гранитоидов Сарысу-Тенизского поднятия в Центральном Казахстане. Емельяненко П.Ф., Завражнов В.Н., Лазуткина Л.Н. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Используя метод сравнительной дисперсии двупреломления, предложенный Е.А. Кузнецовым, авторы попытались определить абсолютный возраст ряда гранитоидов Центрального Казахстана. Полученные результаты, обработанные с помощью математической статистики, хорошо увязываются с возрастом гранитоидов, установленным геологическими методами.

Табл. 2, рис. 4, библиография 10 назв.

УДК 552.08.54; 552.321.1/517.3, 470.5/; 550.42:546.027

О возрасте ксенолитов в гранитоидах формации малых глубин западной части Центрального Казахстана. Соболев Р.Н. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Недра", 1976.

Детальное изучение ксенолитов из ряда гранитоидных массивов Центрального Казахстана позволило автору прийти к выводу, что интенсивность переработки ксенолитов находится в прямой связи с глубиной их захвата. На основании определений радиологического возраста ксенолитов установлено, что магмой позднеордовикского комплекса усваивались обломки пород, имеющие возраст не моложе среднего протезоя, а позднедевонского комплекса — не моложе раннего ордовика.

Табл. 1, библи. 10 назв.

УДК 550.42 + 552.48/574.242/

О методах расчленения орто- и парапород основного состава. Фельдман В.И., Пчелинцева Н.Ф. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Приведен краткий обзор методов расчленения орто- и парапород основного состава. В качестве примера разобраны эклогиты Кокчетавского поднятия (Северный Казахстан). Для них приведены геологическая, петрографическая и геохимическая (хром, никель, медь, кобальт, золото, серебро, уран) характеристики. Сделан вывод о возможности разделения эклогитов на орто- и парапороды.

Табл. 2, библи. 37 назв.

УДК 552.2:552.323.5

О надежности петрологических выводов в связи с особенностями метода нормативных пересчетов. Петрова М.А., Гущин А.В. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

На примере лавового потока базальтов показана мера изменений нормативного состава, связанная с различной окисленностью железа в породах кровли, центральной части и подошвы потока. Близкие по химизму породы этого потока в зависимости от степени окисленности железа по нормативному составу относятся к пересыщенным кремнеземом толеитам, оливиновым толеитам и щелочным базальтам. На диаграмме показан сложный характер изменения соотношений нормативных кварца, гиперстена, оливина и нефелина при переходе от умеренно к сильно окисленным породам.

Рис. 2, библи. 6 назв.

УДК 519.25:545

Оценка систематических ошибок многократно повторенных экспериментов. Гущин А.В. — В кн. "Современные методики петрологических исследований". М., "Наука", 1976.

Описан метод, позволяющий вычислить средние значения поправочных коэффициентов для приведения всех цифр, полученных в разное время и различными наблюдателями, к единой шкале, исключающей систематические расхождения между результатами наблюдений. Метод рекомендуется для применения при обработке данных химических и спектральных анализов, но может быть использован в работе с цифровыми результатами любых других экспериментов.

Табл. 4.

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ
ПЕТРОЛОГИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

*Утверждено к печати
Московским обществом
испытателей природы*

Редактор издательства *Н.В. Знаменская*

Художник *Н.В. Илларионова*

Художественный редактор *С.А. Литвак*

Технический редактор *Г.В. Лазарева*

Подписано к печати 8/IV-76 г. Т - 03472
Усл.печ.л. 15. Уч.-изд.л. 14,2
Формат 60 x 901/16. Бумага офсетная № 1
Тираж 1000 экз. Тип. зак. 854
Цена 1 р. 42 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП,
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
1-я типография издательства "Наука".
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

1 p. 42 к.

18473