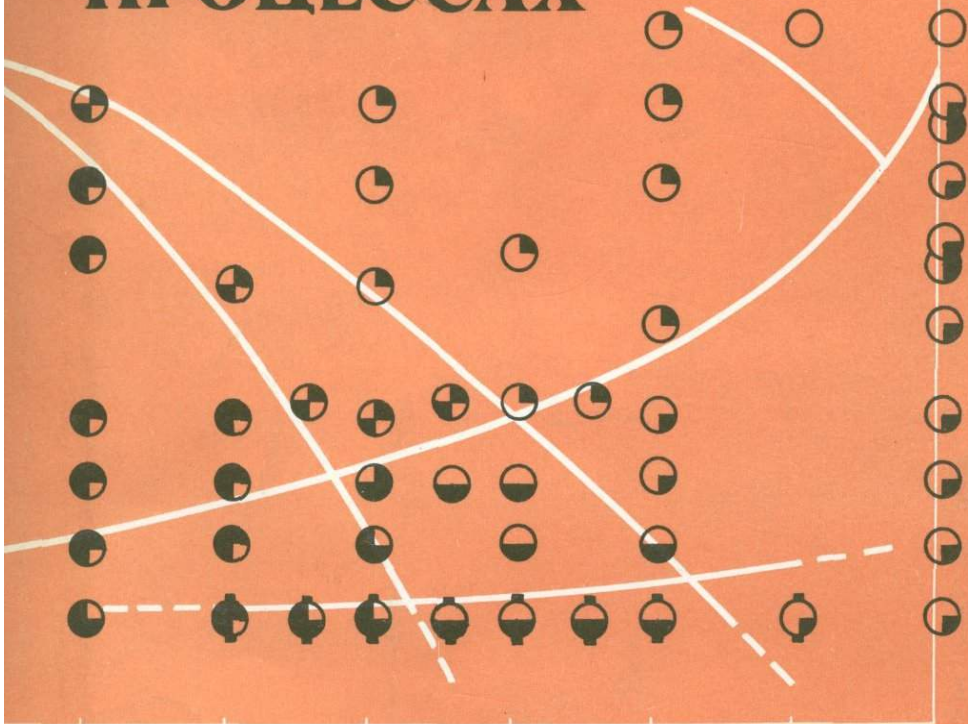


Академия Наук СССР

Л.Н.Когарко
Л.Н.Лазуткина
Л.Д.Кригман

УСЛОВИЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЯ

В МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ



• НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО

Л.Н.Когарко
Л.Н.Лазуткина
Л.Д.Кригман

УСЛОВИЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЯ В МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Ответственный редактор

В.И. КОВАЛЕНКО



Москва

"НАУКА"

1988



4908

Условия концентрирования циркония в магматических процессах / Л.Н. Когарко, Л.Н. Лазуткина, Л.Д. Кригман. — М.: Наука, 1988. — 120 с. — ISBN 5-02-002623-9

Приводится обширный материал по геологии и геохимии магматических циркониевых месторождений, а также результаты исследований, включающих экспериментальные определения параметров кристаллизации циркониевых фаз в силикатных системах, данные по термометрии и составу микровключений. Построена геохимическая модель формирования эвдиалитовых месторождений кумулятивного типа и предложены геохимические критерии рудоносности щелочных магм на цирконий.

Табл. 43, ил. 31, библиогр. 139 назв.

Рецензенты:

доктор геол.-минерал. наук *Ю.А. Балашов*

доктор геол.-минерал. наук *Е.В. Шарков*

Научное издание

КОГАРКО Лия Николаевна, ЛАЗУТКИНА Людмила Николаевна
КРИГМАН Леонид Давидович

**УСЛОВИЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЯ
В МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

*Утверждено к печати Институтом геохимии и аналитической химии
имени В.И. Вернадского АН СССР*

Редактор *К.В. Ильин*. Художник *В.Д. Епанишиников*

Художественный редактор *В.В. Алексеев*

Технические редакторы *Г.И. Астахова, Л.Н. Богданова*. Корректор *Р.Г. Ухина*

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35214

Подписано к печати 02.02.88. Т — 07321

Формат 60 × 90 1/16. Бумага офсетная № 1. Гарнитура Пресс-Роман

Печать офсетная. Усл.печ.л. 7,5 + 0,5 вкл. Усл.кр.-отт. 8,4. Уч.-изд.л. 9,7

Тираж 600 экз. Тип. зак. 2296. Цена 1 р. 90 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"

117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"

199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

К 190420000-047
042(02)-88 166-88-1

©Издательство "Наука", 1988

ISBN 5-02-002623-9

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий — очень ценный металл, потребление которого в промышленности непрерывно растет. Ежегодно добывается и используется около 250 тыс. т (данные без социалистических стран). На примере структуры потребления циркония в США можно отметить [1], что важнейшими областями применения циркония являются металлургия (около 50–60%), керамическая промышленность (25–30%), атомная техника и ядерная энергетика (20–15%), кожевенная и текстильная промышленность (первые проценты). Свыше 50% мировых запасов этого металла сосредоточено в формациях щелочных пород и около 45% — в экзогенных россыпях циркона. Для циркония установлено около 22 парагенетических типов месторождений: 18 магматических, 1 метаморфогенный и 3 осадочных. Все без исключения магматические месторождения циркония генетически связаны с щелочным магматизмом. В процессе магматической дифференциации цирконий накапливается на самых поздних стадиях, завершающихся возникновением щелочных пород.

Из всех разновидностей щелочных пород формация агпаитовых нефелиновых сиенитов характеризуется наиболее высоким накоплением циркония, достигающим первых процентов в эвдиалитовых луювритах и эвдиалититах. Потенциальные ресурсы циркония в агпаитовых нефелиновых сиенитах достигают десятков миллионов тонн. В этом типе месторождений заключена главная масса эндогенного циркония. Уникальность и практическая значимость эвдиалитовых руд определяется их комплексностью; они являются источником целого ряда других редких элементов.

В настоящей книге авторы поставили своей целью выявить важнейшие геохимические черты циркония в магматическом процессе, вскрыть причины его накопления в щелочных магмах, охарактеризовать распределение Zr в процессах плавления верхней мантии Земли и дифференциации магматических серий. Главное внимание уделено генезису эвдиалитовых руд. На основе экспериментальных и теоретических исследований предложена геохимическая модель образования эвдиалитовых руд, связанных с мощными расслоенными интрузиями нефелиновых сиенитов Ловозерского и Илимауссакского массивов. Предложены геохимические и геолого-петрологические критерии рудоносности щелочных интрузий на цирконий.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>Ab</i>	— альбит	<i>Natr</i>	— натролит
<i>Aeg</i>	— эгирин	<i>Ne</i>	— нефелин
<i>Aen</i>	— энigmatит	<i>Ol</i>	— оливин
<i>Amf</i>	— амфибол	<i>Pekt</i>	— пектолит
<i>Ap</i>	— апатит	<i>Pv</i>	— перовскит
<i>Ast</i>	— астрофиллит	<i>Px</i>	— пироксен
<i>Bd</i>	— бадделейт	<i>Q</i>	— кварц
<i>Bi</i>	— биотит	<i>Rk</i>	— ринколит
<i>Cg</i>	— карнегиит	<i>Rn</i>	— ринкит
<i>Cr</i>	— кристобалит	<i>Ros</i>	— розенбушит
<i>Ds</i>	— дисиликат натрия	<i>Rz</i>	— рамзаит
<i>Eud</i>	— эвдиалит	<i>Sod</i>	— содалит
<i>Fl</i>	— флюорит	<i>Sph</i>	— сфен
<i>Fsp</i>	— калиевый полевой шпат	<i>Tr</i>	— тридимит
<i>Ilm</i>	— ильменит	<i>V</i>	— газовая фаза
<i>Kank</i>	— канкринит	<i>Vl</i>	— виллиомит
<i>Kat</i>	— каташлейт	<i>Vlas</i>	— власовит
<i>Kd</i>	— паракельдышит	<i>Zr</i>	— циркон
<i>L</i>	— расплав	$K_{агп}$	— коэффициент агиаитности
<i>Lep</i>	— лепидомелан		$\left(\frac{Na + K}{Al} \right)$
<i>Lmp</i>	— лампрофиллит	K_d	— коэффициент распределения
<i>Lms</i>	— ломоносовит		$\left(\frac{\text{концентрация Zr в минерале}}{\text{концентрация Zr в расплаве}} \right)$
<i>Lop</i>	— лопарит	$K_{комб}$	— комбинированный коэффициент
<i>Lov</i>	— ловенит		распределения
<i>Mos</i>	— мозандрит		
<i>Mr</i>	— мурманит		
<i>Mt</i>	— магнетит		

ГЛАВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ ЦИРКОНИЯ В МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Геохимии циркония в магматическом процессе посвящено большое количество работ советских и зарубежных исследователей. Наиболее полно эти вопросы освещены в сводках [69, 119].

Цирконий является типичным литофильным элементом и входит в решетку исключительно кислородсодержащих минералов. Эта геохимическая особенность циркония хорошо иллюстрируется его распределением между фазами космического материала и метеоритов. По данным [114], в хондритах содержится в среднем 35 г/т Zr, в троилитах — около 6,3 и в железных метеоритах — 1,4 г/т.

Главными минералами циркония в магматических процессах, имеющими практическое значение, являются циркон, бадделит и эвдиалит. Однако в природе насчитывается около 70 собственных минералов циркония, большинство которых встречается в формациях щелочных пород (табл. 1). В качестве изоморфных примесей циркон входит в целый ряд породообразующих минералов, замещая титан, ниобий, тантал, редкие земли, железо и кальций благодаря близости размеров ионных радиусов (Zr^{4+} (0,80); Mg^{2+} (0,80); Y^{3+} (0,98); Ti^{4+} (0,69); Nb^{5+} (0,72); Ta^{5+} (0,72)).

Цирконий может концентрироваться до первых процентов в пироклоре, колумбите, ксенотиме, настуране, замещая титан, ниобий, иттрий, уран, торий. В ильмените, титаномагнетите, рутиле концентрации циркония иногда достигают десятых долей процента. Распределение циркония в силикатных породообразующих минералах из различных типов горных пород определяется концентрациями этого элемента в магматических системах. Согласно литературным и нашим данным, величины циркония в равновесиях расплав—кристалл для главных минералов невелики (табл. 2). Однако эти величины значительно выше для темноцветных минералов (слюды, амфиболов, пироксенов) по сравнению с лейкократовыми (полевыми шпатами, фельдшпатоидами). Степень замещения цирконием других катионов породообразующих минералов зависит от времени кристаллизации (температурный фактор) и щелочности минералообразующей среды (активности Na_2O , K_2O). В щелочных магмах, по-видимому, осуществляются замещения типа $Zr^{4+} \rightleftharpoons Na^+ + Fe^{3+}$, либо $3M \rightleftharpoons 2Na^+ + Zr^{4+}$, где $M = Ca^{2+}$, Fe^{2+} , Mg^{2+} . В щелочных пироксенах и амфиболах агапитовых нефелиновых сиенитов может содержаться до 1,5 мас.% ZrO_2 при обычном уровне в десятые доли процента для щелочных пород нормального ряда.

Таблица 1

Содержание (в мас.%) ZrO_2 в собственных минералах [69]

Минерал	Формула	ZrO_2
О к с л ы		
Бадделеит	ZrO_2	95,2–98,6
Белянкинит	$Ca(Ti, Zr)_6O_{13} \cdot 10H_2O$	6,6
Циркелит	$CaZrTi_2O_7$	30,2–52,9
Кальциртит	$CaZr_3TiO_9$	66,2–68,4
С и л и к а т ы		
Циркон	$Zr[SiO_4]$	55,3–67,7
Эвдиалит	$Na_{1,2}Ca_6Fe_3Zr_3[Si_3O_9]_2[Si_5O_{24}(OH)_3]_2$	11–16
Ловенит	$NaCa(Mn, Fe, Ca)(Zr, Ti)[Si_2O_7]O(F, OH)$	16–29
Розенбушит	$Na_5Ca_7Zr_2(Ti, Mn, Nb)_2[Si_2O_7]_4(F, O)_8$	17–20
Сейдозерит	$Na_4Mn, Ti(Zr, Ti)_2[Si_2O_7]_2O_2(F, OH)_2$	23
Чинглусуит	$Na_2Mn_2(Ti, Zr)_2[Si_6O_{21}] \cdot 12H_2O$	3
Паракеддышит	$Na_2Zr[Si_2O_7]$	38,7
Келдышит	$Na_{2-x}H_xZr[Si_2O_7] \cdot H_2O$	40–41
Хибинскит	$K_2Zr[Si_2O_7]$	38
Вейдит (вадеит)	$K_2Zr[Si_3O_9]$	21,3–27
Власовит	$Na_2Zr[Si_4O_{11}]$	26,4–29,7
Цирсиналит	$Na_6CaZr[Si_6O_{18}]$	10–12,8
Ловозерит	$Na_2Zr[Si_6O_{12}](OH)_6$	12,6–17,4
Капаплеит	$Na_2Zr[Si_3O_9] \cdot 2H_2O$	23–33
Эльпидит	$Na_2Zr[Si_6O_{15}] \cdot 3H_2O$	20
Армстронгит	$CaZr[Si_6O_{15}] \cdot 2H_2O$	19–21,3
Цирфесит	$Zr_2Zr[Si_4O_{17}] \cdot 15H_2O$	29–32
Циртолит	$(Zr, Hf)[SiO_4]$	—

Концентрации циркония в пироксенах, амфиболах, слюдах и оливинах нещелочных пород составляют десятые, сотые и тысячные доли процента.

Акцессорные минералы щелочных пород также характеризуются повышенными концентрациями циркония. Содержания циркония в астрофиллите, рамзаите, лампрофиллите, стенструпине, щербаковите, ломоносовите, мурманите, ринколите, карнасуртите, куплетските, цирсиналите, сфене, ильмените достигают десятых долей, а иногда и целых процентов. В то же время такой "сквозной" минерал, как апатит, в щелочных породах и в породах нормального ряда содержит очень низкие концентрации циркония.

Остановимся на особенностях распределения циркония в магматических сериях. Цирконий относится к числу редких элементов, концентрации которого довольно высоки в изверженных породах — в среднем 155 г/т [110]. В целом содержание циркония возрастает в ряду пород: ультраосновные → основные → средние → кислые → щелочные породы [119] (табл. 3).

Ультрабазиты мантии Земли. Содержания циркония в перидотитах, дунитах и пироксенитах очень низки и колеблются в пределах от 1 до сотен ppm, составляя в среднем 34 г/т [119]. Более высокие концентрации

Т а б л и ц а 2

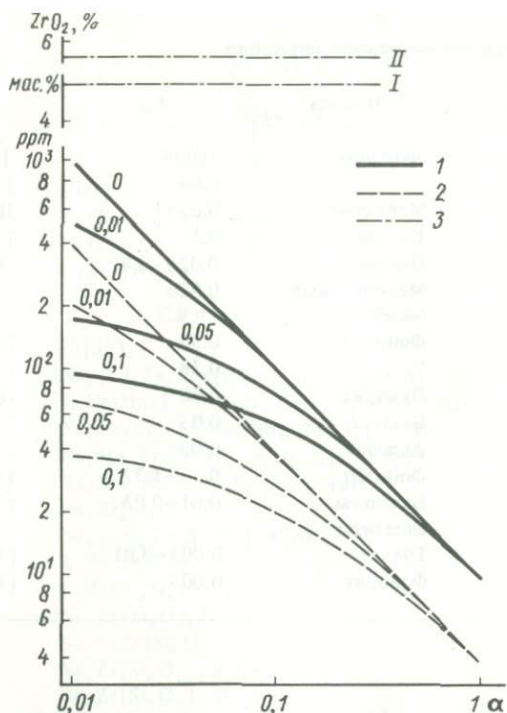
Коэффициенты распределения циркония

Минерал	Порода	K_d	Литература
Оливин	Фонолит	0,009	[121]
"	"	0,04	[121]
"	Меймечит	0,033	Данные авторов
Клинопироксен	Базальт	0,1	[126]
"	Пикрит	0,026–0,8	Данные авторов
"	Мелилитовый базальт	0,026	То же
Эгирин	Фонолит	0,55	[121]
"	"	0,38	[121]
"	Луяврит	0,08	Данные авторов
Ортопироксен	Базальт	0,03	[126]
"	Андезит	0,08	[126]
Амфибол	Фонолит	0,37–1,77	[121]
Плагиоклаз	Базальты– андезиты	0,01–0,03	[126]
Санидин	Трахит	0,003–0,01	[139]
Нефелин	Фонолит	0,005	[121]

Т а б л и ц а 3

Среднее содержание (в г/т) циркония в породах земной коры и космических объектах [69]

Порода	Zr	Порода	Zr
Хондриты	6,8	Миаскиты	411
Реголит Луны	100	Агпайтовые нефелиновые сиениты	2514
Основные породы Луны	50	Щелочные габброиды	137
Ультрабазиты	34	Ийолиты	490
Ультрабазиты из щелочных массивов	106	Карбонатиты	1120
Кимберлиты	150	Интрузивные породы (1 часть базитов, 2 части кислых пород)	150
Базиты	50	Основные (базальты)	104
Габброиды щелочные	142	Базальты щелочные	236
Средние породы	150	Средние (андезиты)	147
Кислые породы	200	Кислые (липариты)	240
Щелочные породы (по В.Г. Лаза- ренкову, 1977 г.)	819	Магматические породы (52% интрузивных пород, 48% эф- фузивов)	142
Щелочные граниты	837		
Щелочные сиениты	510		



Р и с. 1. Концентрации циркония в расплаве при частичном плавлении мантийного субстрата (α)

Изменения концентраций ZrO_2 : 1 — при $C_0 = 10$ ppm; 2 — при $C_0 = 4$ ppm; d — комбинированный коэффициент распределения; 3 — экспериментально установленные концентрации насыщения ZrO_2 для толеитового базальта (I) и мелилитового нефелинита (II)

Zr — до 106 г/т — отмечаются в перидотитах, связанных с ультраосновными щелочными формациями. Материал мантии, представленный шпинелевыми и гранатовыми лерцолитами, выносимый кимберлитами и щелочными базальтами, содержит цирконий в очень разных количествах. Есть "деPLETED" мантийные нодулы, резко обедненные всеми литофильными элементами, в том числе и цирконием (до 1–2 г/т). Этот мантийный материал, по-видимому, подвергался в прошлом процессам частичного плавления значительных степеней. Существует группа перидотитовых нодул, представляющих "аномальную" обогащенную мантию, в которых весьма велики концентрации литофильных элементов и циркония (до 200–300 г/т Zr). Третья группа нодул, по-видимому, соответствует первичной, примитивной мантии, сформировавшейся в процессах первичной аккреции Земли. По литературным данным, концентрация циркония в первичном веществе Земли составляет 10 г/т [120]. Наши исследования примитивных нодул МНР, Байкальской рифтовой зоны, Станового хребта дают основания принять величину 14 г/т для перидотитов недифференцированной мантии Земли.

Рассмотрим как будет вести себя цирконий в процессах частичного плавления мантийного субстрата.

В основу расчета было положено уравнение баланса масс для случая равновесного плавления (рис. 1). Проведенные исследования показывают, что практически весь цирконий из мантии будет выноситься в верхние структурные этажи Земли в выплавляемых магмах. Большинство первичных магм недосыщены в отношении циркония. Предельными концентрациями циркония в мантийных магмах будут концентрации их насыщения в отношении бадделеита.

Основные породы. Содержания циркония в этой группе пород варьируют в огромных пределах (от десятков г/т до десятых долей процента), отражая региональные, тектонические и физико-химические особенности их формирования. Вследствие этих причин рядом авторов [110, 104] цирконий наряду с Y, Nb, Ti был предложен в качестве редкого дискриминантного элемента, хорошо расчленяющего основные породы, в частности базальты.

В толеитовых базальтах дна океана содержание циркония изменяется значительно, от 32 до 300 г/т, отражая, по-видимому, неоднородность мантийного субстрата, и составляет в среднем 100 ppm. Не отмечается статистической разницы в концентрациях циркония "обогащенных" и "деплементированных" толеитовых базальтов дна океана. Однако они хорошо различаются по отношению Zr/Nb, которое составляет около 10 в обогащенных толеитах и 30 в обедненных.

Толеиты континентов содержат практически те же концентрации циркония, в то время как толеитовые базальты океанических островов заметно им обогащены (150–200 г/т). Островодужные базальты и андезиты резко обеднены цирконием (10–60 г/т); причины этого явления пока не ясны. Особенно высокие концентрации Zr отмечаются в щелочно-базальтовых и базальтоидных сериях океанических островов, океанических поднятий, континентальных рифтов — 200–300 г/т и в резко недосыщенных кремнекислотой щелочных магмах (кимберлиты, нефелиниты, мелилититы) (до 600 г/т). На эту особенность щелочного магматизма впервые обратили внимание Э.К. Чао и М. Флейшер [87]. Весьма детально геохимия циркония рассматривалась В.И. Герасимовским [36] в щелочных базальтовых и базальтоидных сериях Восточной Африки и Исландии. Было показано, что в генетически связанных щелочных сериях пород наблюдается постепенное увеличение концентраций циркония — от 240–260 г/т в исходных базальтовых магмах до 1335–860 г/т в трахитах и фonoлитах, которые являются конечными членами в эволюции щелочно-базальтовых серий рассмотренных регионов. По данным многих авторов, особенно обогащаются цирконием в процессах дифференциации пересыщенные щелочами породы — пантеллериты и комендиты (до 2000 г/т).

Рост содержаний циркония в процессах дифференциации базальтов нормального ряда выражен значительно слабее по сравнению с щелочными сериями [119]. Плутонические аналоги базальтов — габброиды, как правило, содержат более низкие концентрации циркония [119].

Средние породы. Данные по распределению циркония в этом классе пород малочисленны. И.О. Скосырева [69] приводит цифру 150 г/т Zr для средних пород, однако материалы [119] свидетельствуют о более высо-

кой концентрации циркония (200–250 г/т). Многочисленные литературные источники по геохимии Zr в отдельных регионах устанавливают накопление этого элемента от первичных магм к более поздним этапам дифференциации, когда формируются средние породы. Однако уровень концентрации циркония в исходных магмах настолько различен, что, например, андезиты и диориты некоторых островодужных ассоциаций содержат около 100 г/т и меньше [69], в то время как в щелочных базальтах концентрация циркония может достигать десятых долей процента.

Кислые породы. Среднее содержание циркония в кислых породах составляет 210 г/т [73]. Эта цифра сравнительно невелика, учитывая остаточный характер большинства гранитов и кислых эффузивов. Рассматривая геохимическую специализацию различных типов гранитоидов, Л.В. Таусон [73] выделяет две группы — плюмазитовые и агапитовые редкометалльные граниты. Как правило, в ходе дифференциации гранитоидов нормального (и плюмазитового) ряда содержание циркония не увеличивается, а в некоторых случаях отмечается заметное падение концентрации этого элемента от средних пород к кислым и к более поздним продуктам дифференциации [73, 69, 119]. Такое поведение Zr объясняется резким изменением его $K_{\text{комб}}$ с того момента, когда начинает кристаллизоваться циркон. Интересно отметить, что содержания циркония обычно возрастают в 2–3 раза от более ранних формационных типов гранитов к более поздним (что связано, по-видимому, с процессами кристаллизационной дифференциации исходных магм), однако в ходе дифференциации отдельных гранитных серий и массивов концентрация Zr, как правило, падает в поздних аплитовых и пегматитовых телах и фазах дополнительных гранитных интрузий.

Таким образом, геохимия циркония в ходе эволюции кислых магм определяется степенью насыщенности их в отношении циркона. Если магма недосыщена цирконом, то в ходе эволюции будет происходить накопление циркония вплоть до концентраций, соответствующих котектической кристаллизации циркона. Экспериментальные данные показывают, что растворимость циркона в кислых магмах соответствует 100–200 г/т Zr. Как только циркон становится ликвидусной фазой в гранитных системах, концентрация Zr в поздних продуктах дифференциации остается либо постоянной, либо падает, так как поле кристаллизации циркона увеличивается с ростом кислотности магматического расплава.

Принципиально другая ситуация отмечается в щелочных, агапитовых гранитных расплавах. П.Бовденом [102] было показано, что в последовательных фазах щелочных гранитов Нигерии содержание циркония возрастает от 235 до 530 и 1000 г/т соответственно. Аналогичная закономерность была отмечена для интрузий щелочных гранитов Н.В. Владыкиным с соавт. [13]. В гранитах повышенной щелочности растворимость циркония (и циркона) резко возрастает [73], и $K_{\text{комб}}$ Zr во всем ряду дифференциации остается меньше 1. В этих случаях либо не происходит выделения циркона вообще, либо поле его кристаллизации резко сужено. В щелочных агапитовых гранитах с $K_{\text{агп}}$ выше 1,2 вместо циркона кристаллизуются сложные цирконосиликаты ряда эльпидита—армстронгита. В палингенных гранитных магмах отмечается прямая связь между щелочностью выплавляемых расплавов и содержаниями циркония (табл. 4).

Таблица 4

Среднее содержание (в г/т) циркония в гранитоидах различных геохимических типов [73]

Геохимический тип	Zr	Геохимический тип	Zr
Плагииграниты толеитового ряда	89	Плюмазитовые редкометалльные лейкограниты	140
Гранитоиды андезитового ряда	115	Палингенные гранитоиды щелочного ряда	410
Граниты латитового ряда	—	Редкометалльные гранитоиды щелочного ряда	—
Агпайтовые редкометалльные граниты	2170	Ультраметаморфические граниты	96
Палингенные граниты известково-щелочного ряда	196	Средний гранит (по [10])	206

Щелочные породы. Самые высокие концентрации циркония отмечаются в этом классе образований. Среднее содержание Zr в щелочных породах 819 г/т [69]. Ранее мы останавливались на особенности геохимии циркония в ультраосновных—щелочных, щелочно-базальтовых и базальтоидных формациях, которые характеризуются повышенными содержаниями циркония. Однако максимальное концентрирование циркония происходит на самых поздних этапах дифференциации этих серий, когда образуются недосыщенные кремнеземом щелочные расплавы, из которых формируется широкий класс нефелиновых сиенитов, сиенитов, ийолитов, карбонатов, лейцит- и содалитсодержащих щелочных пород. Геохимия циркония резко различается в двух классах щелочных пород — агпайтовых и миаскитовых. В нефелиновых сиенитах с $K_{\text{агп}}$ меньше единицы главными минералами циркония являются бадделейт и циркон. Цирконий в миаскитовых расплавах является катионом и связан либо с кислородом, либо с кремнекислородными анионами. Среднее содержание Zr в миаскитовых нефелиновых сиенитах — 411 г/т [69]. В агпайтовых магмах повышенной щелочности цирконий как амфотерный элемент образует сложные комплексы с кислородом и выполняет функции аниона. Вследствие этих причин именно в агпайтовых магмах кристаллизуется серия сложных цирконосиликатов, из которых самым интересным с практической точки зрения является эвдиалит. Из всех магматических пород Земного шара агпайтовые нефелиновые сиениты характеризуются наиболее высокими концентрациями циркония, составляющими в среднем 2514 г/т. В некоторых породах, развитых в массивах агпайтовых нефелиновых сиенитов Кольского полуострова, Гренландии, Южной Африки, содержания ZrO_2 достигают 4–7 мас. %.

Геохимия циркония в агпайтовых магмах определяется исключительно процессами кристаллизационной дифференциации [21]. На ранних этапах эволюции щелочной магмы $K_{\text{комб}}$ циркония меньше единицы, и он накапливается в поздних магматических фазах. Однако с началом кристаллизации эвдиалита, когда достигается концентрация насыщения этого минерала, $K_{\text{комб}}$ циркония может стать больше единицы. В этом случае его концентрация будет уменьшаться к конечным этапам дифференциации. Более подробно мы остановимся на этих вопросах в последующих разделах.

Высокие содержания циркония в нефелиновых сиенитах миаскитового и агпаитового рядов определили продуктивность этих формаций на циркониевое сырье. Большой практический интерес представляют собой жилы бадделейта, приуроченные к нефелиновым сиенитам миаскитового ряда. Высокие концентрации циркония характерны для карбонатитовых комплексов, составляя в среднем 1120 г/т [69]. Следует отметить значительные колебания содержаний циркония в карбонатитах, связанные, по-видимому, с генетическими особенностями последних. По мнению В.С. Самойлова [65], гидротермально-метасоматические карбонатиты в значительно большей степени обогащены цирконием. Главными минералами-концентраторами циркония в карбонатитах являются бадделейт, циркелит, кальцитрит и пироксид.

Обобщение особенностей геохимии циркония в различных формациях горных пород позволяет выделить главные факторы, определяющие особенности миграции этого элемента в магматических системах.

1. В процессах частичного плавления мантийного субстрата цирконий благодаря очень низким величинам K_d в минералах мантии будет практически полностью переходить в вышлавляемые магматические жидкости и выноситься в магмах в верхние структурные этажи земной коры. Процессы выноса циркония из мантии теснейшим образом связаны с подъемом первичных магм.

2. Геохимическая судьба циркония в эволюции магматических серий тесно связана с процессами кристаллизационной дифференциации. Цирконий, как правило, накапливается в остаточных, более поздних продуктах дифференциации. Концентрирование либо рассеяние циркония определяется полями кристаллизации главных минералов-концентракторов, в первую очередь циркона.

3. Максимальные содержания циркония вплоть до промышленных отмечаются в крайне дифференцированных, пересыщенных щелочами нефелиновых сиенитах, фонолитах, пантеллеритах, агпаитовых гранитах. Повышенные концентрации Zr в щелочных расплавах обуславливаются высокой растворимостью его соединений в магмах, обогащенных щелочными элементами.

4. Изменение структурного положения циркония в агпаитовых щелочных расплавах приводит к формированию сложных цирконосиликатов, из которых эвдиалит представляет собой наибольший интерес с практической точки зрения. Около 50% мировых запасов циркония связано с эвдиалитовыми рудами.

ЦИРКОНИЕВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

В природных условиях цирконий входит в качестве изоморфной примеси во многие кристаллические фазы, а также образует ряд самостоятельных минералов, которые, концентрируясь при определенных условиях, могут формировать крупные циркониевые месторождения. Циркониевая минерализация щелочных пород представлена широким спектром минералов,

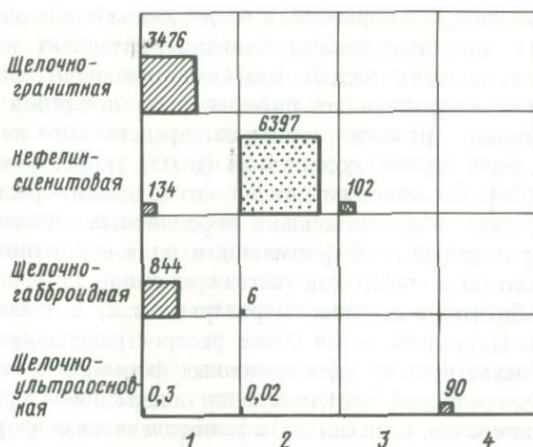
в который входят наряду с цирконом и бадделейтом более сложные щелочные и кальциевые цирконосиликаты: эвдиалит, каташлеит, келдышит, ловенит, сейдозерит, велерит, вадеит, власовит, ловозерит, эльпидит и др. (см. табл. 1). Распространенность циркониевых минералов в различных формациях, включая щелочно-гранитную, представлена на диаграмме (рис. 2), отражающей средние содержания (в г/т) аксессуарных минералов в этих породах [75]. Из диаграммы видно, что бадделейт среди магматических пород встречается исключительно в нефелиновых сиенитах и карбонатах щелочно-ультраосновной формации, и доля его относительно всех остальных циркониевых минералов составляет около 1%. Он кристаллизуется также в альбититах и поздних гидротермалитах, связанных с щелочными породами. Циркон является более распространенным аксессуарным минералом и присутствует во всех щелочных формациях, оказывая предпочтение щелочно-гранитной. Максимальным содержанием и разнообразием циркониевых минералов отличается нефелин-сиенитовая формация, типоморфными минералами которой являются эвдиалит и щелочные цирконосиликаты. Наибольшей распространенностью в щелочных породах пользуется эвдиалит, являющийся не только аксессуарным, но в ряде случаев и породообразующим минералом, на долю которого приходится около 60% относительно всех остальных циркониевых минералов.

В то же время многочисленные литературные данные и наши исследования свидетельствуют о том, что цирконосиликаты кристаллизуются исключительно в щелочных породах с высоким $K_{\text{агп}}$ — нефелиновых сиенитах и щелочных гранитах. Н.В. Владыкин [12] предлагает диаграмму составов циркониевых минералов, которая по принадлежности к определенному типу пород разделяет эти минералы на 3 генетические группы (рис. 3).

К первой группе относятся минералы ультраосновных щелочных пород и карбонатитов, не содержащие кремний.

Вторая группа представлена минералами нефелиновых и щелочных сиенитов с отношением $\text{Si}/(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca})$, не превышающим 2:1, — келдышитом, эвдиалитом, каташлеитом, власовитом, ловозеритом, ловенитом, сейдозеритом, велеритом, розенбушитом.

К третьей группе принадлежат минералы с повышенным отношением $\text{Si}/(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca})$, которые встречаются в щелочных гранитах — эльпидит, согдианит, армстронгит, дарайпиозит, редкоземельно-циркониевые силикаты. Автор считает, что в щелочных гранитах, в которых значение $K_{\text{агп}}$ достигает величины 1,2–1,3, возможен переход от парагенезисов с цирконом, обычных для этих пород, к парагенезисам с цирконосиликатами. Составы соответствующих пород также попадают в одноименные группы на диаграмме. По данной диаграмме можно сделать некоторые общие выводы по систематике цирконосиликатов. Составы этих минералов на диаграмме $\text{Si}-\text{Zr}-(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})$ располагаются по двум линиям: $a-a$ (натриевые цирконосиликаты с соотношением $\text{Zr}/\text{Na} = 1:2$) и $a-b$ (кальциевые — $\text{Zr}/\text{Ca} = 1:1$). От точек составов одних минералов к другим происходит скачкообразное увеличение кремнекислородного радикала на величину SiO_2 . Таким образом, возникает ряд радикалов с увеличением в нем содержания кремния $\text{SiO}_4-\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Si}_3\text{O}_9-\text{Si}_4\text{O}_{11}-\text{Si}_6\text{O}_{15}$ и т.д. Соотношение Si/Zr в нем можно выразить пропорциями 1:2:3:4:6. Искусственные цирконосиликаты отличаются от природных на $0,5 \cdot \text{SiO}_2$, хотя их составы и лежат на линии



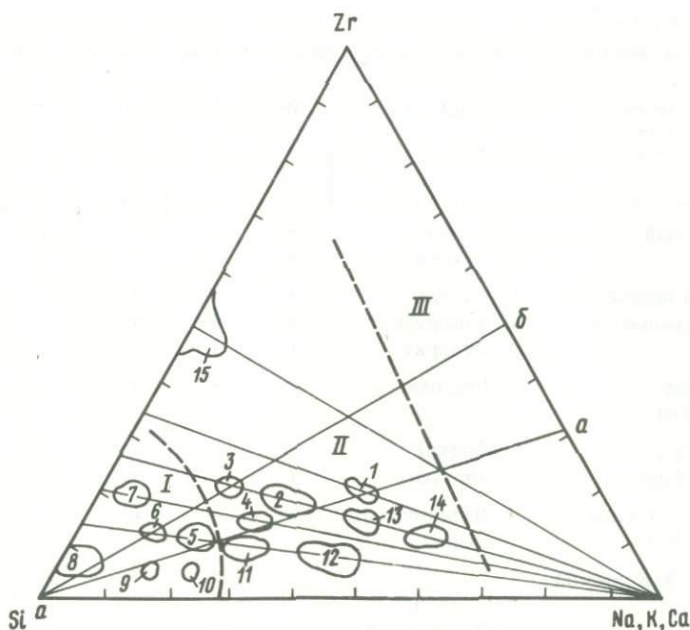
Р и с. 2. Средние содержания циркониевых минералов (в г/т) в различных формациях щелочных пород

1 — циркон; 2 — эвдиалит; 3 — цирконосиликаты; 4 — бадделейт

a-a. Дробные соотношения компонентов сильно усложняют структуры минералов и, видимо, поэтому, по мнению ряда авторов [12], подобные цирконосиликаты не встречаются в природе. Составы кальциевонатриевых цирконосиликатов с дополнительными катионами, в частности эвдиалита, располагаются ниже линии *a-a*. Сопоставление приведенных выше диаграмм наглядно показывает, что существует тесная связь между составом щелочных пород и характером циркониевой минерализации. Очевидно, что наиболее широко распространенными минералами циркония являются циркон и эвдиалит. Однако, если для циркона, который встречается почти во всех типах пород, существует достаточно обширная литературная информация по парагенетическому анализу, то эвдиалит и цирконосиликаты с этой точки зрения изучены очень мало.

Нами был проведен анализ парагенетических минеральных ассоциаций щелочных пород, в которых эвдиалит и цирконосиликаты кристаллизуются на магматической стадии минералообразования. В табл. 5 обобщены литературные данные по щелочным породам большинства массивов мира, содержащих эти минералы в виде акцессорных, а в некоторых случаях — породообразующих. Из таблицы видно, что все перечисленные породы: интрузивные — фойяиты, луявриты, науяиты, гренаиты, какортokitы, нефелиновые и эгириновые сиениты и эффузивные — тингуаиты, фонолиты — относятся к нефелиновым сиенитам, которые состоят в основном из нефелина, калиевого полевого шпата, щелочных пироксена и амфибола.

Нефелиновые сиениты миаскитового и агпайтового рядов характеризуются определенным набором акцессорных минералов, в том числе и циркониевых. Миаскитовые нефелиновые сиениты с $K_{\text{агп}} < 1$ имеют парагенезисы практически безнатриевых минералов: гадингсит, диопсид-геденбергит, биотит, циркон, апатит, титаномagnetит, magnetит, ортит и т.д. Для агпайтовых пород с $K_{\text{агп}} > 1$ характерна ведущая роль натрийсодержащих минералов: арфведсонита, эгирина, содалита, виллиомита, энигма-



Р и с. 3. Диаграмма составов циркониевых минералов [12]

1 — кельдышит, 2 — катаплеит, 3 — Са-катаплеит, 4 — власовит, 5 — циркониевый опал, 6 — армстронгит, 7 — редкоземельно-циркониевые силикаты, 8 — эльпидит, 9 — согдианит, 10 — дарайшиозит, 11 — ловозерит, 12 — эвдиалит, 13 — ловенит-сейдозерит, 14 — велерит, розенбушит, 15 — циркон; фазовые поля: минералы щелочных гранитов (I), нефелиновых и щелочных сиенитов (II), ультраосновных пород и карбонатитов (III)

тита, эвдиалита, ловозерита, катаплеита и т.д. Для промежуточных типов нефелиновых сиенитов, имеющих $K_{апт} \sim 1$, свойственно совместное нахождение минералов как апатитового, так и миаскитового парагенезисов. Например, такие цирконосиликаты, как эвдиалит, ловенит, катаплеит, в породах промежуточного типа могут кристаллизоваться в парагенезисе со сфеном, апатитом, флюоритом, ильменитом.

В последнее время предложен еще один тип минеральной ассоциации нефелиновых сиенитов — ультраапатитовый [70, 84]. Такой парагенезис минералов появляется на поздних стадиях кристаллизации апатитовых щелочных пород, когда расплав насыщается редкими и летучими элементами, и $K_{апт}$ становится значительно больше 1. Ультраапатитовая минеральная ассоциация характеризуется наличием большого разнообразия сложных калий- и натрийсодержащих цирконосиликатов повышенной щелочности: кельдышита, ловозерита, вадеита, хибинскита, цирсиалита и т.д. [12]. С целью выяснения условий кристаллизации типоморфного циркониевого минерала нефелиновых сиенитов — эвдиалита — рассмотрим более подробно петрографические особенности пород и формы выделения этого минерала в некоторых наиболее крупных и хорошо изученных апатитовых комплексах мира: Ловозеро, Илимауссак, Норра Черр, Пилансберг, Хибины, Острова Лос, Кокшаровка, Лабрадор.

Ловозерский массив. Массив расположен в центральной части Кольского

Парагенетические ассоциации минералов щелочных пород различных регионов мира

Массив, район	Порода	Ne	Fsp	Px	Amf	Ap	
1	2	3	4	5	6	7	
Ловозерский, Кольский п-ов	Фойяит	+	+	+	+	x	
	Луяврит	+	+	+	+		
Илимауссакский, Южная Гренландия	Науяит	+	+	+	+		
	Кактортоцит	+	+	+	+		
	Луяврит	+	+	+	+		
Норра Черр, Южная Швеция	Греннаит	+	+	+	x		
Пилансберг, Южная Африка	Фойяит	+	+	+			
	Тингуаит	+	+	+			
Бурпала, Северное Прибайкалье	Нефелиновый сиенит	+	+	+	+	x	
Хибинский, Кольский п-ов	"	+	+	+	+	x	
Кипава, Канада	Эгириновый сиенит	+	+	+	+		
Ред-Уайн, Лабрадор, Канада	Луяврит	+	+	+	+		
Сил-Лейк, Лабрадор, Канада	Метаморфизованный луяврит	+	+	+	+		
Коргередаба, Юго-Восточная Тува	Эгириновый фойяит	+	+	+	+		
Посос-де-Калдас, Бразилия	Нефелиновый сиенит	+	+	+			
Кангердлусуак, Восточная Гренландия	Фойяит	+	+	+	+		
Калькфельд, Южная Африка	"	+	+	+			
Игалико, Гренландия	"	+	+	+	+		
Джунгуни, Юго-Западная Африка	"	+	+	+			
Андевенанаомби, Мадагаскар	Нефелиновый сиенит	+	+	+	+		
Безавона, Мадагаскар	"	+	+	+			
Таласский хребет, Тянь Шань	"	+	+	+			
Гулинский, Восточная Сибирь	"	+	+	+		x	
Тундулу, Юго-Западная Африка	"	+	+	+			

	Sph	Eud	Lov	Kat	Lmp	Ast	Sod	Прочие	Литература
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	x	x			x		+	Lop Rz, Mr	[7, 14, 21, 29, 67]
		+			x				
		x					+	Rn	[17 68, 71]
		+		x		x	x	Rn, Mr	
		+		x		x		Rn, Mr, Vl	
		+		+				Natr	[91, 112]
	x	+					x	Fl, Zr Kank	[25, 115, 129]
		+			x				
	x	x							[31, 61, 66, 85]
	x	x				x		Bi, Rk	[27, 82, 34, 48]
		x						Vlas, Fl, Rk	[20, 104]
		x			x		x		[108, 109]
	x	x							[20, 103, 109]
		x		x		x		Lep, Rk, Ilm	[37, 90]
		x	x	x	x	x		Ros	[58]
		x	x	x			x		[58]
	x	x						Bi, Kank	[122]
		x						Oi	[58]
		x						Mos, Aen	[25]
		x		x		x			[94]
		x							[94]
		x							[47, 58]
		x						Rz, Pv	[8, 9, 58]
		x	x		x	x			[122]

8064



Таблица 5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
Лосский, Гвинея	Эвдиалит-ловенитовый люаврит	+	+	+	+	
Магнет Ков, США	Нефелиновый сиенит	+	+	+		x
Кокшаровский, Приморский край	Нефелиновый сиенит (люаврит)	+	+	+	+	x
Фито, Пиренеи	Нефелиновый сиенит	+	+	+		
Атакор, Нигерия	Фонолит	+	+	x	x	
Апах, Техас, США	"	+	+	x	x	
Джебел-Фезан, Ливия	Фонолит	+	+	x	x	
Адрар, Центральная Сахара	"	+	+	x		
Шанон Тир, Австралия	"	+	+	x		x
Канталь, Франция	"	+	+	x		

Примечание. + — породообразующие минералы; x — акцессорные минералы.

полуострова между двумя крупными озерами: Умбозером и Ловозером. Он представляет собой гористую возвышенность с крутыми склонами и платообразными вершинами, занимающую площадь в 650 км². Массив залегает среди архейских гранитогнейсов и имеет форму лакколита, верхняя часть которого представляет собой пластообразную интрузию мощностью около 2 км, а нижняя часть его — штокообразная. Возраст массива 360 ± 10 млн лет [21, 40]. Согласно схеме В.И. Герасимовского [21], Ловозерский щелочной массив сформировался в три главные интрузивные фазы (табл. 6, рис. 4).

Нефелиновые и нозеановые сиениты I фазы встречаются в основном в виде ксенолитов в породах массива, характеризуются коэффициентом агпаитности 1,13 [21]. Значительную роль в породах играет нозеан в парагенезисе с калий-натриевым полевым шпатом (~ 50%), нефелином (11–14%), пироксенном (эгирин-диопсид). Акцессорные минералы представляют собой типичную миаскитовую ассоциацию: рудный минерал, сфен, апатит. Циркониевая фаза образована минералами из группы велерита-ловенита; содержание ZrO₂ в породах составляет 0,17 мас. %. В целом породы подвержены явлению автометасоматоза и метаморфизма, за счет чего увеличивается K_{агп}, и появляются ассоциации акцессорных минералов, характерных для агпаитовых пород: эвдиалита и лампрофиллита.

8	9	10	11	12	13	14	15	16
	+	x						[53]
x	x				x		<i>Natr</i>	[138]
x	x		x	x			<i>Bi, Plm, Mt</i>	[32, 33, 63]
	x						<i>Mos, Pekt</i>	[94]
		x					<i>Mos, Aen, Ros</i>	[94, 117]
	x							[94, 96]
x	+						<i>Aen</i>	[94, 96, 100]
	+							[94]
	x						<i>Mt, Ol, Pv</i>	[94]
	x	x					<i>Mos, Ros</i>	[94, 134]

Дифференцированный комплекс (II интрузивная фаза) представляет собой ритмически слоистую мощную (свыше 1500 м) интрузию, сложенную закономерно чередующимися в вертикальном разрезе пластами нефелиновых сиенитов различного состава — уртитамы, фойяитами, люавритами, состоящими в основном из нефелина, калиевого полевого шпата и эгирина, находящихся в различных соотношениях. Для этих пород в целом характерно увеличение K_{агп} (средняя величина 1,41) и появление типичных минералов агпаитового парагенезиса: виллиомита, содалита, лампрофиллита, рамзаита и др. Более высокие содержания ZrO₂ (до 0,29 мас. %) в породах обуславливают появление на поздних стадиях минералообразования эвдиалита, который, кристаллизуясь в интерстициях ранее выделившихся главных породообразующих минералов, приобретает ксеноморфные очертания.

Комплекс эвдиалитовых люавритов (III фаза) — это пластообразная интрузия мощностью до 450–600 м, прорывающая и перекрывающая породы II фазы. Этот комплекс сложен слаборасслоенной толщей эвдиалитовых люавритов от лейко- до меланократовых, причем в породах верхних частей разреза возрастают содержания темноцветных минералов, редких и летучих компонентов, а также щелочность [7, 21, 38]. Эвдиалитовые люавриты отличаются наиболее высоким K_{агп} — 1,50 и максимальным

Т а б л и ц а 6

Содержание оксида циркония (в мас.%) в щелочных породах

Массив	Фаза	Порода	ZrO ₂	K _{агп}	Форма выделения эвдиалита	Литература
1	2	3	4	5	6	7
Ловозерский	I	Нефелиновые и нозеановые сиениты	0,17	1,12		[23]
	II	Уртиты-фойяиты-луявриты	0,29	1,41	Ксеноформная	[23]
	III	Эвдиалитовые луювриты	1,36	1,50	Идиоморфная	Данные авторов
		Порфиroidные луювриты	1,15	1,42		То же
		Порфиroidные луювриты	1,51	1,41	Идиоморфная	"
	Среднее	0,48	1,40		[23]	
Илимаусакский	I	Авгитовые сиениты	0,66	0,98		[17]
	II	Науяиты	0,41	1,34	Ксеноморфная	[17]
	III	Какорткиты черные-красные-белые	1,25	1,49	Идиоморфная	[22]
		Луявриты	0,88	1,41	Идиоморфная	[17]
	Среднее	0,75	1,39		[17]	
Норра Черр		Греннаиты	1,28	1,23	Идиоморфная	[45]
Пилансберг	I	Фойяиты красные	-	1,07		[115]
	II	Фойяиты белые	1,16	1,11	Идиоморфная	[115]
		Луявриты	0,47	1,42	Ксеноморфная	[115]
	III	Тингуаиты	-	1,34		[115]
Среднее		-	1,31		[115]	
Хибинский	I	Хибиниты	0,12	1,01	Ксеноморфная	[82]
		Трахитоидные хибиниты	0,24	1,04	"	[82]
	II	Рисчорриты	0,04	0,98	"	[82]
		Ийолит-уртиты	0,04	0,97	"	[82]
	III	Лявочорриты, фойяиты	0,04	0,98	"	[82]
	Среднее	0,09	1,09			
Лосский	I	Нозеановые монцониты	0,04	0,86		[24]
	II	Нозеановые сиениты	0,04	0,89		[24]
	III	Ловенитовые фойяиты	0,26	1,02		[24]
		Эвдиалит-ловенитовые луювриты	0,60	1,23	Идиоморфная	[53]
	Среднее	0,09	0,91		[24]	

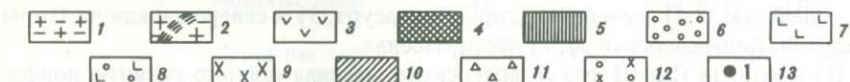
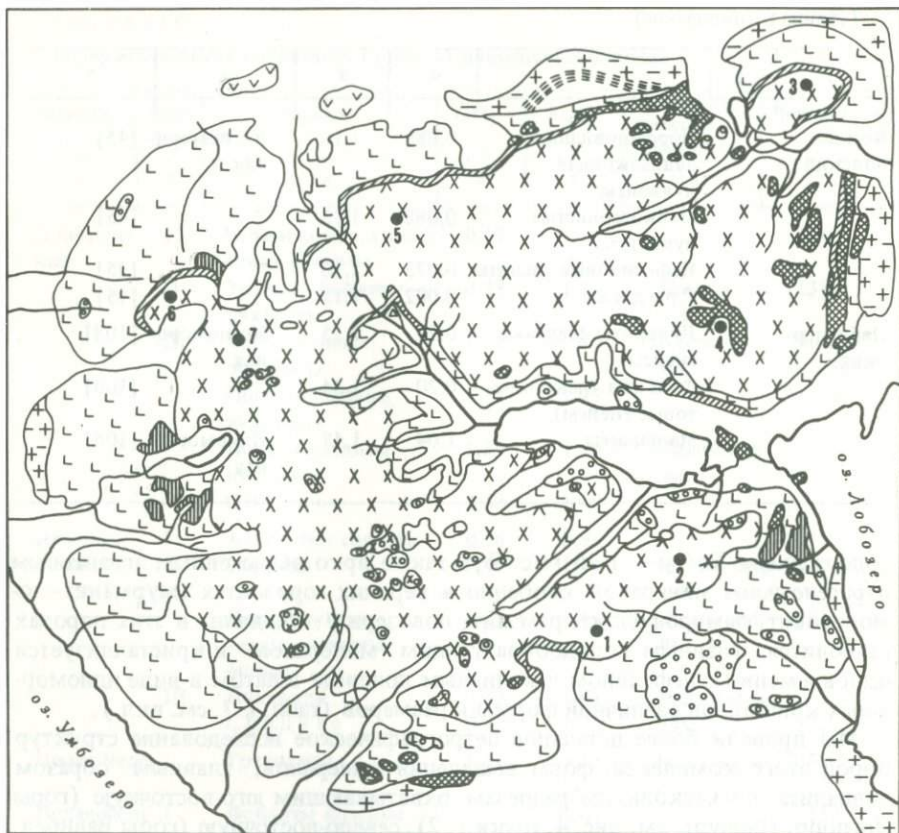
Таблица 6 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Кокша- ровский		Порфиroidные эвдиалитовые луавриты	0,086	1,10	Ксеноморф- ная	[45]
		Мелкозернистые луавриты	0,088	1,18		
		Нефелиновые сиениты	0,073	1,10	"	[45]
		Среднее	0,082	1,12	"	[45]
Лабрадор- ский		Луавриты (зеленые гнейсы)	0,24	1,55	Ксеноморф- ная	[108]
		Фойяиты (лейкократо- вые гнейсы)	0,20	1,34		
		Малиньиты	1,04	1,47	Идиоморф- ная	[108]

содержанием ZrO_2 — 1,36 мас. %, а также ярко выраженным агапитовым парагенезисом минералов, особенно в верхних горизонтах (мурманит—ломоносвит, лампрофиллит, рамзаит, ловозерит). Эвдиалит в этих породах становится главным породообразующим минералом и кристаллизуется одновременно с нефелином и калиевым полевым шпатом в виде идиоморфных кристаллов различной формы и размеров (табл. I, 1, см. вкл.).

Мы провели более детальное петрографическое исследование структур пород этого комплекса, форм выделения минералов, главным образом эвдиалита, по нескольким разрезам, охватывающим юго-восточную (горы Энгпорр, Нинчурт, см. рис. 4, точки 1, 2), северо-восточную (горы Вавнбед, Куамдеспакх, 3,4), северную (горы Карнасурт, 5) и северо-западную (горы Аллуайв, Кедькверпахк, 6, 7) части массива.

На контакте II и III фаз Ловозерского массива широко развиты порфиroidные луавриты переменной мощности, являющиеся эндоконтактовой закалочной фацией комплекса эвдиалитовых луавритов. Нередко порфиroidные луавриты встречаются в пределах самого комплекса в виде пластовых и жильных тел. Эти породы характеризуются наличием идиоморфных вкрапленников калиевого полевого шпата, нефелина размером более 2 мм. В мелкозернистой основной массе калиевый полевой шпат, нефелин, эгирин, эвдиалит, лампрофиллит, амфибол имеют изометричные очертания и размеры от 0,1 до 0,5 мм. В округлых зернах эвдиалита часто наблюдается неотчетливая концентрическая зональность. В некоторых участках массива порфиroidные луавриты имеют большую мощность, и тогда во вкрапленниках наряду с нефелином и микроклином встречаются эвдиалит, амфибол, эгирин, мурманит, лампрофиллит. И.В. Буссен и А.С. Сахаров [7] выделяют порфиroidные луавриты с вкрапленниками мурманита, рамзаита, лампрофиллита и амфибола в отдельную, более позднюю эруптивную фазу. Эвдиалит в этих породах образует крупные идиоморфные кристаллы с концентрической зональностью (до 10—12 зон), осложненной иногда зональностью типа "песочные часы" (табл. I, 3, см. вкл.). Появление эвдиали-



Р и с. 4. Схема геологического строения Ловозерского щелочного массива

1 — гранитогнейсы нижнего архея; протерозой: 2 — силлиманит-андалузитовые сланцы, 3 — ультраосновные породы; палеозойский магматический комплекс: 4 — эффузивно-осадочные породы ловозерской свиты; интрузивные породы: I интрузивная фаза: 5 — метаморфизованные нефелиновые сиениты, 6 — пойкилитовые нозеановые сиениты, равномернозернистые нефелиновые сиениты; II интрузивная фаза: 7 — уртиты, фойяиты, луавриты, 8 — пойкилитовые содалитовые сиениты; III — интрузивная фаза: 9 — эвдиалитовые луавриты, 10 — порфировидные луавриты, 11 — порфировидные ловозерит-мурманитовые луавриты, 12 — пойкилитовые содалитовые сиениты и тавиты; 13 — местоположение исследованных разрезов

та в порфировидных луавритах в виде идиоморфных вкрапленников указывает на раннюю и почти одновременную с главными породообразующими минералами — нефелином и калиевым полевым шпатом — кристаллизацию этого цирконосиликата. Среднее содержание ZrO_2 в порфировидных луавритах — 1,15 мас. %, а при наличии эвдиалитовых вкрапленников — 1,51 мас. %.

Расположенная выше мощная толща лейкократовых эвдиалитовых луавритов (около 200 м) слабо расслоена, что выражается в ритмичном и после-

довательном чередовании меланократовых прослоев (от нескольких сантиметров до 1–2 м) с содержанием эгирина и амфибола до 30–40%, местами обогащенных на 60–80% эвдиалитом (линзы, гнезда, прослойки эвдиалитов) и мощных (десятки метров) лейкократовых зон, в которых количество калиевого полевого шпата повышается до 40–50%.

Обогащенные эвдиалитом породы – эвдиалититы – расположены в различных частях разреза комплекса и представляют собой тела в форме линз, гнезд, прослоев, имеющих протяженность от десятков сантиметров до нескольких десятков метров. С вмещающими эвдиалитовыми люавритами они имеют либо резкие контакты, либо постепенные переходы. Эвдиалититы отличаются ярко выраженным кумулятивным строением, проявляющимся в наличии двух структурных групп (табл. I, 2, см. вкл.). Первую структурную группу представляют крупные идиоморфные кристаллы эвдиалита и темноцветных минералов, заполняющие почти все пространство породы, а вторую – мелкие кристаллы этих же и акцессорных минералов, заполняющие интерстиции и имеющие нередко ксеноморфные очертания. Участки пород комплекса, представляющие собой переслаивание меланократовых, чаще всего эгириновых эвдиалитовых люавритов и эвдиалититов, были названы какортокитами [7] по аналогии с эвдиалитсодержащими породами массива Илимауссак, которые будут описаны ниже. Между лейкократовыми и меланократовыми разновидностями люавритов всегда имеются переходные зоны, породы которых отличаются неравномернозернистыми структурами до порфиоровидных.

В меланократовых люавритах и эвдиалититах кристаллы эвдиалита крупные идиоморфные бочонкообразной, длиннопризматической, иногда ромбоздрической формы с характерной сложной зональностью: concentрической с большим количеством узких зон и типа "песочные часы". Для эвдиалита характерна также однородность размеров кристаллов в пределах всего слоя. Калиевый полевой шпат и нефелин образуют изометричные кристаллы менее 1 мм в поперечнике.

В лейкократовых зонах – фойяитах – размеры и форма выделения эвдиалита меняются: кристаллы становятся мелкими (0,05–0,3 мм), округлой формы, с 1–3 concentрическими зонами. Калиевый полевой шпат образует крупные лейсты длиной более 3 мм. Для эвдиалита неравномернозернистых люавритов переходных зон характерно наличие двух генераций: округлые зерна размером 0,05–0,3 мм и идиоморфные зональные кристаллы более 1 мм по длинной оси.

Всего в нижней толще комплекса эвдиалитовых люавритов наблюдается около 10 ритмично повторяющихся прослоев различной мощности, причем лейкократовые зоны являются самыми мощными (до 50 м) и в целом вся толща имеет лейкократовый облик.

Расположенные выше эгирин-амфиболовые эвдиалитовые люавриты, имеющие мощность до 100 м, отличаются от нижележащих пород общим повышенным содержанием амфибола. Эта толща более однородна, ритмичность в ней выражена слабее, не достигается максимальных концентраций темноцветных минералов и эвдиалита и отсутствуют кумулятивные прослойки. Содержание эвдиалита колеблется от 1 до 10–15%, он образует изометричные пойкилитовые кристаллы размером от 0,5 до 0,7 мм.

Следующая толща эгириновых эвдиалитовых люавритов (мощностью

около 300 м) по строению, степени расслоенности и формам выделения минералов имеет много общего с нижней зоной лейкократовых луявритов, но отличается от нее более высоким содержанием эгирина и значительным преобладанием общей мощности меланократовых прослоев над лейкократовыми. Расслоенность проявляется в появлении анхимономинеральных прослоев: уртитов (в нижней части толщи), эгиринитов и связанных с ними эвдиалитов. Содержание эвдиалита меняется от 0 (в некоторых прослоях эгиринитов) до 25% (в переходных зонах луявритов). В эвдиалитах резко возрастают концентрация эвдиалита (до 80%) и размеры кристаллов.

Самые верхние горизонты эвдиалитовых луявритов (мощность до 70 м) отличаются от нижележащих пород повышенным содержанием эгирина, отсутствием мономинеральных эвдиалитовых прослоев и четкой расслоенностью на маломощные чередующиеся зоны луявритов с содержанием эвдиалита до 25% и меланократовых луявритов, доходящих по составу до эгиринитов с меньшим количеством эвдиалита (0–15%). Породы верхних горизонтов трахитоидные, крупнозернистые, причем размеры главных породообразующих минералов выдержаны в узких интервалах: изометричные кристаллы нефелина – 2–4 мм, лейсты микроклина – 3–6 мм, зональные кристаллы эвдиалита – 1–3 мм по длинной оси, волокна эгирина – 0,3–1 мм.

При анализе петрографических данных выявлено постепенное обогащение пород эгирином снизу вверх по разрезу комплекс-плутона эвдиалитовых луявритов. Такая тенденция характерна для всех изученных разрезов и выражается в смене лейкократовых луявритов эгирин-амфиболовыми и далее эгириновыми луявритами и эгиринитами. Эта общая направленность осложнена расслоенностью, которая наиболее четко выражена в верхних горизонтах. Меланократовый облик и характер ритмичности, присущий эгириновым луявритам, сближает верхние зоны комплекс-плутона эвдиалитовых луявритов Ловозерского массива с какортокитами массива Илимауссак.

Илимауссакский массив. Щелочной массив Илимауссак расположен в юго-западной части Гренландии в районе Тунуглиарфик-фьорда, разделяющего его на две части. В плане массив имеет форму овала и занимает площадь около 70 км². Он прорывает докембрийские гнейсы и граниты. Абсолютный возраст пород – 1012–1050 млн лет [17].

Илимауссакский щелочной массив сформировался в несколько интрузивных фаз. По мнению В.И. Герасимовского [17], после внедрения авгитовых сиенитов формирование агпайтовых щелочных пород осуществлялось в два главных этапа. В первый этап образовались содалитовые фойяиты и науяиты, затем какортокиты, а позже внедрилась магма, из которой были сформированы зеленые и черные луявриты. Как видно из табл. 6, $K_{\text{агп}}$ и содержание ZrO_2 в породах возрастают от авгитовых сиенитов I фазы (0,05 мас.% ZrO_2) к нефелиновым сиенитам последующих фаз (науяиты – 0,41 мас.%, какортокиты – 1,25 и луявриты – 0,88 мас.%). Цирконий фиксируется в различных минералах: в авгитовых сиенитах он входит в циркон, а в науяитах, какортокитах и луявритах – в эвдиалит, ловозерит, катапшеит, розенбушит. Причем в какортокитах и луявритах эвдиалит является одним из главных породообразующих минералов и кристаллизуется в виде идиоморфных кристаллов.

Наиболее интересной с точки зрения образования расслоенных эвдиалитсодержащих комплексов является толща какортоцитов [132], которая сложена ритмично повторяющимися, залегающими согласно друг другу в определенной последовательности прослоями черных, красных и белых какортоцитов — среднезернистых нефелиновых сиенитов с разным содержанием калий-натриевого полевого шпата, арфведсонита и эвдиалита. Черные какортоциты обогащены арфведсонитом до 60–80%. Эвдиалит в них содержится в количестве от 0 до 14% и образует крупные (от 1 до 2 мм) незональные идиоморфные кристаллы короткопризматической и бочонкообразной формы. Черные какортоциты постепенно сменяются красными, что выражается в увеличении содержания эвдиалита до 20–40%. Крупный идиоморфный эвдиалит имеет одинаковые размеры и формы кристаллов в пределах всего слоя. Каждый из ритмов заканчивается белым какортоцитом, имеющим с нижележащим прослоем постепенный переход, а с расположенным выше черным какортоцитом — четкий контакт. Белые какортоциты отличаются повышенным содержанием микроклина (до 60%). Формы выделения эвдиалита и его соотношения с главными породообразующими минералами такие же, как и в черных какортоцитах. Петрографические исследования показали, что эвдиалит имеет одни и те же размеры зерен в пределах одной разновидности какортоцита (табл. II, I, см. вкл.), такое же постоянство размеров отмечено и для арфведсонита и калий-натриевого полевого шпата.

Массив Норра Черр. Щелочной массив Норра Черр находится в Южной Швеции на берегу оз. Веттерн. Он занимает площадь около 0,4 км², вытянут в субмеридиональном направлении в виде эллипса на 1,2 км. Породы прорывают докембрийские гранитогнейсы. Массив имеет самый древний возраст среди известных в мире агпаитовых комплексов — 1840 ± 300 млн лет [3].

Массив Норра Черр представляет собой интрузию агпаитовых нефелиновых сиенитов, на 90% сложенную гнейсовидными эвдиалит-катаплеит-нефелиновыми сиенитами — гренаитами [91, 112], с $K_{\text{агп}} > 1$. Породы массива состоят в основном из нефелина, эгирин-авгита, калиевого полевого шпата, эвдиалита, катаплеита и флюорита. Текстура пород трахитоидная, структура порфировая. Видимо, породы подвергались более поздним тектоническим деформациям.

Содержание ZrO_2 в гренаитах достигает 1,4 мас.% (см. табл. 6). Цирконий в этих породах входит в состав сложных цирконосиликатов — катаплеита, эвдиалита, ловозерита. Последний обычно образует псевдоморфозы по эвдиалиту. Эти минералы присутствуют в породе в виде крупных идиоморфных вкрапленников на фоне основной афанитовой массы, состоящей из калиевого полевого шпата, нефелина, эгирина, катаплеита, натролита. Среди гренаитов в виде жил и крупных линз залегают лакарпиты — гигантозернистые породы, состоящие из альбита, нефелина, амфибола, эвдиалита, розенбушита. Видимо, они являются альбитизированной пегматоидной фазой гренаитов.

Массив Пилансберг. Кольцевая интрузия Пилансберг является крупнейшим комплексом агпаитовых нефелиновых сиенитов в Африке [115, 129]. Массив расположен в Южной Африке в западной части Трансвааля и имеет в плане правильную округлую форму диаметром 29 км. Абсолютный

возраст пород исчисляется в 1290 ± 180 млн лет [115]. Центральная часть массива сложена красными фойяитами и сиенитами, которые к периферии сменяются белыми фойяитами и зелеными фойяитами — люавритами. Тингуаиты, пространственно приуроченные к зеленым, образовались, вероятно, раньше последних, но позже белых фойяитов. Белые и зеленые фойяиты представляют собой массивные породы с пойкилитовой структурой, состоящие из крупных лейст калиевого полевого шпата с включениями нефелина, эгирина, содалита. В породах постоянно присутствует в небольших количествах эвдиалит. Эти породы характеризуются высоким $K_{\text{агп}} (> 1)$ и содержанием ZrO_2 — до 1,16 мас.% (см. табл. 6). В порфиридных люавритах — тингуаитах, имеющих $K_{\text{агп}} = 1,34$, также кристаллизуется эвдиалит в ассоциации с лампрофилитом — типичным минералом агпайтовых пород.

Хибинский массив. Массив находится в центральной части Кольского полуострова между крупными озерами: Умбозером и Имандрой. Он представляет собой сильно расчлененную гористую возвышенность, поднимающуюся над окружающей равниной в среднем на 1 км и занимающую площадь 1327 км^2 . Изохронный возраст по изотопии Rb и Sr определяется в 356 ± 13 млн лет (первичное соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составляет $0,70366 \pm 0,0003$) [39].

Хибинский щелочной комплекс — сложно дифференцированная интрузия нефелиновых сиенитов, сформировавшаяся в шесть интрузивных фаз [82]. Как видно из табл. 6, все разновидности пород массива имеют $K_{\text{агп}} \sim 1$ и по составу и минеральным ассоциациям относятся к промежуточному типу между миаскитовыми и агпайтовыми нефелиновыми сиенитами. Породы Хибинского массива содержат небольшие концентрации ZrO_2 , варьирующие от 0,04 до 0,24 мас.%. Ранняя кристаллизация нефелина и калиевого полевого шпата (агпайтовый порядок кристаллизации) приводит к накоплению ZrO_2 в остаточном расплаве. Петрографические исследования также свидетельствуют о том, что эвдиалит кристаллизуется одним из последних минералов, заполняя интерстиции между ранее образовавшимися идиоморфными кристаллами, и потому всегда ксеноморфен. Отсутствует в нем также и зональность.

Лосский массив. Массив расположен на многочисленных островах Лос в Гвинее в виде кольца диаметром 11 км и занимает площадь в 100 км^2 . Он представляет собой интрузию центрального типа лополитообразной формы, нормально дифференцированную. Абсолютный возраст фельдшпатоидных сиенитов исчисляется в 80–105 млн лет [53].

Щелочные породы островов Лос, по мнению В.И. Герасимовского [24], можно разделить на две группы: агпайтовые и миаскитовые. Эти породы сформировались в три интрузивные фазы. Первыми внедрялись нозеановые монцониты и нозеановые сиениты, относящиеся к породам миаскитового ряда, а затем агпайтовые ловенитовые фойяиты. Нозеановые монцониты и нозеановые сиениты характеризуются $K_{\text{агп}} < 1$, незначительной концентрацией ZrO_2 (0,04 мас.%) и отсутствием в парагенезисе самостоятельных циркониевых минералов (см. табл. 6). В ловенитовых фойяитах возрастают $K_{\text{агп}}$ до величины 1,02 и содержание ZrO_2 до 0,26 мас.%, что способствует кристаллизации в этих породах сложного цирконосиликата — ловенита в ассоциации с типоморфными агпайтовыми акцессорными минералами:

содалитом, виллиомитом. Эвдиалит начинает кристаллизоваться в еще более щелочных породах с $K_{\text{агп}} = 1,23$ и содержанием $\text{ZrO}_2 - 0,6 \text{ мас.}\%$ — жильных лейкократовых эвдиалит-ловенитовых люавритах, представляющих собой порфириовидные породы с вкрапленниками ортоклаза, эвдиалита, нефелина, арфведсонита. В основной мелкозернистой массе, кроме перечисленных минералов, встречаются эгирин и ловенит.

Кокшаровский массив. Массив находится в Чугуевском районе Приморского края по обоим берегам р. Уссури. Он вытянут в северо-западном направлении и имеет размеры $15 \times 1,5 \text{ км}$. Время формирования ультраосновных и связанных с ними щелочных пород исчисляется в 160 и 172 млн лет [32].

Щелочные породы массива представлены многочисленными дайками миаскитовых нефелиновых сиенитов и порфириовидных и эвдиалитовых люавритов [33]. Породы массива имеют низкое содержание ZrO_2 (0,072—0,086 мас.%) и $K_{\text{агп}} \sim 1$ (см. табл. 6). В миаскитовых нефелиновых сиенитах циркониевая фаза представлена цирконом, кристаллизующимся в парагенезисе с типичными миаскитовыми минералами: биотитом, сфеном, апатитом, магнетитом. В порфириовидных и эвдиалитовых люавритах появляется эвдиалит в виде редкой вкрапленности неправильно изометричных зерен пойкилитового строения, находящийся в ассоциации с типоморфными минералами агпаитовых пород: эгирином, лампрофиллитом. В этих породах эвдиалит кристаллизуется в виде ксеноморфных выделений позже главных породообразующих минералов.

Массивы Лабрадора. Щелочной комплекс Ред-Уайн, состоящий из нескольких небольших массивов (Сил-Лейк, Джон-Лейк и др.), расположен в центральной части о-ва Лабрадор в Северной Америке [20, 108]. Район представляет собой местность с обрывистыми скалистыми горами, низкие участки покрыты песчаными дюнами, ледниковыми наносами. Высота над уровнем моря 300—600 м. Щелочные породы расположены в виде криволинейного пояса, протягивающегося в северо-западном направлении на 40 км, ширина 15 км. Агпаитовые породы занимают площадь 20 км^2 . Абсолютный возраст щелочного комплекса 1345 млн лет [98].

Массивы агпаитовых нефелиновых сиенитов сложены в основном меланократовыми нефелиновыми сиенитами люавритового типа, расслоенными, но в некоторой степени метаморфизованными, что дает право отдельным авторам называть эти породы зелеными лейкократовыми гнейсами [108, 109]. Иногда встречаются разновидности пород, близких по составу ийолитам, фойяитам. Агпаитовые нефелиновые сиениты характеризуются повышенной щелочностью и $K_{\text{агп}} = 0,8-1,1$. Содержания ZrO_2 колеблются от сотых долей до 2,3 мас.% (см. табл. 6). Циркониевая фаза в агпаитовых нефелиновых сиенитах представлена эвдиалитом, иногда кашлеитом, в парагенетической ассоциации с альбитом, микроклином, нефелином, щелочными пироксеном и амфиболом, энигматитом, пектолитом, апатитом, содалитом, лампрофиллитом. Чаще всего эвдиалит — ксеноморфный аксессуарный минерал (табл. II, 2, см. вкл.). Однако в некоторых разновидностях пород, в частности малиньитах, он является породообразующим и кристаллизуется в виде идиоморфных, чаще всего раздробленных зональных выделений, что характеризует его как ранний магматический минерал и позволяет сравнивать с эвдиалитами эвдиалито-

носного комплекса Ловозерского массива, какортоцитов Илимауссака, фойяитов Пилансберга.

Таким образом, петрографические исследования подтверждают вывод о том, что эвдиалит является наиболее типичным циркониевым минералом агпайтовых нефелиновых сиенитов. Отмечается тесная корреляционная связь между типоморфными особенностями кристаллов эвдиалита и концентрацией ZrO_2 в равновесном расплаве. При содержаниях ZrO_2 заметно ниже 1 мас.%, этот минерал кристаллизуется на поздних этапах магматического минералообразования и всегда ксеноморфен. На ранней магматической стадии одновременно или почти одновременно с главными породообразующими минералами (котектическая кристаллизация) эвдиалит выделяется только из расплавов, пересыщенных щелочами и имеющих $K_{агп} > 1$ (агпайтовые расплавы). При этом необходимым условием является достижение концентрации насыщения ZrO_2 в отношении эвдиалита, т.е. содержания ZrO_2 , как видно из табл. 6, должны приближаться к 1 мас.%. В таких случаях он образует идиоморфные кристаллы разнообразной формы. Примерами пород, в которых эвдиалит выделяется в качестве одной из первых ликвидусных фаз, являются, помимо ловозерских эвдиалитовых и порфиридных луавритов, какортоциты и луавриты Илимауссака, гренаиты Норра Черр, фойяиты Пилансберга, луавриты Лабрадора.

Высокие исходные концентрации оксида циркония в магматических расплавах обусловили также кристаллизацию эвдиалита в виде вкрапленников в ряде щелочных агпайтовых эффузивов — в порфиридных породах, формирующихся в виде даек, либо в виде закалочной зоны на контакте с вмещающими породами, а также в фонолитах вулканов Апах (Северная Америка), Атакор, Адрар, Джебел-Фезан, Джебел-Нефуса (Африка) и др. (см. табл. 5).

ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Минералогия циркония в горных породах весьма разнообразна и определяется в первую очередь составом минералообразующей среды и физико-химическими параметрами — температурой и давлением. Основным минералом циркония в ультраосновных и ряде основных пород является бадделейт; с ростом кремнекислотности главной минеральной фазой циркония становится циркон; в щелочных и ультращелочных агпайтовых системах кристаллизуются сложные цирконосиликаты. Образование той или иной минеральной разновидности циркония происходит при достижении в расплаве предельной концентрации насыщения этого минерала — растворимости. Количественная оценка растворимости как функции температуры и состава магматической системы имеет большое петрологическое значение. На ее основе можно оценить потенциальную рудоносность магматического расплава, а также прогнозировать возможность появления циркониевой минерализации на определенном этапе эволюции магматической системы. В процессе выплавления и дифференциации магм имеют место равно-

веса типа расплав–кристалл, в ходе которых происходит перераспределение редких и рассеянных элементов между твердой и жидкой фазами. При выплавлении магмы с большим значением растворимости данного элемента это равновесие будет сдвинуто в сторону расплава. Иначе говоря, магмы с высокой растворимостью циркония способны в больших количествах экстрагировать и накапливать этот элемент при прочих равных условиях, т.е. потенциально более циркононосны.

Растворимость циркония в расплаве не может быть оценена по концентрации его в породе, содержащей циркониевый минерал, так как в большинстве случаев мы имеем дело с кумулятивными породами, возникшими в результате процессов кристаллизационной и гравитационной дифференциации. Поэтому для определения растворимости компонента в расплавах различного состава исследователи прибегают к методам экспериментального моделирования, предполагающим последовательное насыщение расплава компонентом при заданной температуре до выпадения его в виде кристаллической фазы либо определение концентрации компонента с помощью микрозондового анализа закаленных стекол с выпавшими кристаллами.

До настоящего времени выполнен ряд работ по растворимости циркония в некоторых типах коровых магм, а также в искусственных силикатных стеклах.

Экспериментальные исследования Е. Уотсона и Т. Харрисона [136, 137] по изучению растворимости циркона в нормальных, пересыщенных глиноземом и щелочами расплавах гранитной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в интервале температур $750-1020^\circ\text{C}$ и давлений 1,2–6 кбар в насыщенных и ненасыщенных водой условиях показали, что уровень насыщения расплавов цирконием сильно зависит от молярного отношения $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ исходного расплава, менее чувствителен к изменению температуры и практически не зависит от давления, концентрации SiO_2 и отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ в расплаве. В более поздней работе авторами было предложено уравнение, по которому, по их мнению, можно определить растворимость циркония в расплавах в широком спектре составов и температур:

$\ln D_{Zr}$ (циркон / расплав) = $-3,80 - 0,85 (M - 1) + 12900 / T$, (1)
где D_{Zr} (циркон / расплав) – отношение концентраций циркония в стехиометрическом цирконе и расплаве; T – абсолютная температура; M – катионное отношение $(\text{Na} + \text{K} + 2\text{Ca})/(\text{Al} \cdot \text{Si})$.

Согласно этому уравнению, для перечисленных выше коровых расплавов растворимость циркония сильно зависит от величины M , которая характеризует в общих чертах кислотно-основные свойства системы. Кроме того, из уравнения выводится зависимость растворимости циркония от температуры. Расчеты авторов показали, что пересыщенные глиноземом кислые расплавы имеют очень низкую растворимость циркония – менее 100 ppm, но она значительно возрастает в пересыщенных щелочами гранитах с $M \sim 2$ и достигает значений 3,9 мас.%. Введение в расплав небольших количеств (до 1 мас.%) CaO и Fe_2O_3 уменьшает растворимость циркония на 25%.

По данным Д. Диккинсона и Д. Хесса [111], в лунных базальтах насыщение цирконом наступает при более высоких концентрациях циркония, чем в лунных гранитах. Так, при температуре 1070°C растворимость Zr в базальтах составляет 9400 ppm, тогда как в гранитах – 5000 ppm. Авторами также

приводится зависимость концентрации насыщения от температуры. С ростом температуры растворимость Zr в лунных гранитах значительно возрастает: $1200^{\circ}\text{C} - 8000 \text{ ppm}$, $1400^{\circ}\text{C} - 26800 \text{ ppm}$.

Другую группу данных представляют экспериментальные работы по изучению растворимости циркония в искусственных силикатных стеклах. В них особое внимание уделено структурному положению циркония в расплаве в зависимости от его состава, а также причинам кристаллизации той или иной циркониевой фазы. В работе [4] показано, что в щелочных расплавах с $K_{\text{агп}} > 1$ цирконий выступает в роли сеткообразователя и присутствует в расплаве в шестерной координации. Добавление Al_2O_3 в систему в количествах, превышающих сумму мольных концентраций щелочей ($K_{\text{агп}} < 1$), изменяет координационное состояние Zr^{4+} , а именно, повышает его до 8 и способствует выделению собственной циркониевой фазы, чаще всего бадделеита — ZrO_2 . Так, введение Al_2O_3 от 2,5 до 7,5 мол.% в высокоциркониевые борсодержащие щелочные стекла ($\text{Na}_2\text{O} = 10$ мол.%) снижает растворимость ZrO_2 от 7,5 до 2,5 мол.%.

Определение растворимости Zr в стеклах пироксеновых составов системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [1] показало, что предельная концентрация насыщения ZrO_2 при $T = 1500^{\circ}\text{C}$ составляет 5 мол.%. Добавление ZrO_2 сверх 5 мол.% приводит также к изменению координационного числа циркония с 6 на 8 и выпадению его в виде кристаллов ZrO_2 . Этот переход фиксируется в виде эндотермического пика на термограммах. При содержании ZrO_2 ниже 5 мол.% цирконий является стеклообразователем и входит в анионную часть стекла в виде групп $[\text{ZrO}_2]$, что приводит к упрочнению структуры стекол.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные по растворимости циркония в природных расплавах охватывают достаточно узкий спектр пород: гранитоиды и щелочные граниты, лунные базальты. В число исследуемых не входят ультраосновные и основные расплавы, дающие в ходе дифференциации большое разнообразие пород, в том числе щелочные породы с повышенными содержаниями Zr и редких элементов, к которым приурочены самые крупные магматические месторождения циркония. Кроме того, в гранитоидах и щелочных гранитах, по экспериментальным данным, ликвидусным циркониевым минералом, как правило, является циркон; в то время как из ультраосновных и основных кристаллизуется бадделеит, а из щелочных пород агпаитового ряда — цирконосиликаты.

Нами проведена серия экспериментальных работ по определению растворимости циркония в расплавах мантийного генезиса: толеитовом океаническом базальте, мелилитовом нефелините, щелочном базальте, а также в их дифференциатах: нефелиновых сиенитах с различными коэффициентами агпаитности — 1,08 и 1,21. Составы исследуемых пород приведены в табл. 7. В качестве циркониевого компонента использовался оксид циркония, так как в ряде магм мантийного генезиса, в частности в кимберлитах, главным минералом циркония является бадделеит, представляющий низкотемпературную модификацию ZrO_2 . Исследования проводили при атмосферном давлении, в интервале температур $900-1600^{\circ}\text{C}$, закалочным методом. Закаленные стекла изучали в иммерсионных жидкостях с применением фазового анализа. Контроль содержания ZrO_2 в стеклах производили с помощью микросондового анализа на микроанализаторах фирм "ARL" и

Таблица 7

Химический состав исследуемых пород, мас.%

Компоненты	Толентовый базальт	Щелочной базальт	Мелилитовый нефелинит	Нефелиновый сиенит I	Нефелиновый сиенит II
SiO ₂	47,48	41,10	41,57	56,97	56,29
TiO ₂	0,90	4,23	3,14	0,05	1,29
Al ₂ O ₃	16,70	14,99	7,44	21,54	18,11
FeO	10,60	14,29	12,72	4,17	5,73
MnO	0,18	0,14	0,20	0,14	0,34
MgO	9,80	7,68	15,32	0,08	0,87
CaO	10,17	11,61	15,27	1,40	1,09
Na ₂ O	2,70	2,71	1,73	10,24	10,42
K ₂ O	0,18	0,96	1,99	5,35	5,73
P ₂ O ₅	—	—	0,61	0,06	0,11
Сумма	98,71	97,71	99,95	99,99	99,98

Таблица 8

Фазовый состав препаратов системы ZrO₂ — толентовый базальт

ZrO ₂ , мас.%	T, °C	Выдержка*, ч	Фазовый состав	ZrO ₂ , мас.%	T, °C	Выдержка*, ч	Фазовый состав
0,25	1100	98 (св)	L + B**	2	1300	4 (св)	L
0,25	1150	111 (св)	L + B	3	1250	4 (св)	L
0,25	1212	63 (св)	L + B	3	1300	4 (св)	L
0,5	1100	98 (св)	L + B	4	1230	4,5 (св)	L + Bd
0,5	1150	111 (св)	L + B	4	1300	4 (св)	L
0,5	1180	94 (св)	L + B	5	1300	4 (св)	L + Bd
0,5	1212	63 (св)	L + B	6	1350	4 (св)	L + Bd
0,5	1230	78 (св)	L + B	7	1350	4 (св)	L + Bd
0,75	1300	2 (св)	L	7	1500	4,5 (сн)	L
1	1100	98 (св)	L + B	8	1230	4,5 (св)	L + Bd
1	1150	111 (св)	L + B	8	1300	4 (св)	L + Bd
1	1180	94 (св)	L + B	8	1500	4,5 (сн)	L
1	1212	63 (св)	L + B	9	1500	4,5 (сн)	L + Bd
1	1230	78 (св)	L + B	9	1600	0,5 (сн)	L
1,5	1300	2 (св)	L	10	1500	4,5 (сн)	L + Bd
2	1100	98 (св)	L + B	10	1600	0,5 (сн)	L
2	1180	94 (св)	L + B	11	1500	4,5 (сн)	L + Bd
2	1230	78 (св)	L + B	11	1600	0,5 (сн)	L + Bd
2	1250	4 (св)	L	12	1300	4 (св)	L + Bd

*Подход к заданной T, °C "сверху" (св), "снизу" (сн).

**B — оливин + плагиоклаз + рудный минерал.

Таблица 9

Составы закаленных стекол (в мас. %) толеитового базальта при различных температурах

Компоненты	1230°С	1250	1250	1300	1300
ZrO ₂ (ш)*	4	8	3	8	12
ZrO ₂	3,97	3,83	2,96	5,18	5,43
SiO ₂	47,22	47,71	47,96	46,73	46,06
TiO ₂	0,83	0,85	0,80	0,85	0,79
Al ₂ O ₃	16,72	16,74	16,91	17,33	16,90
FeO	8,67	8,75	8,82	7,56	8,58
MgO	9,16	9,38	8,77	9,22	8,82
CaO	10,70	11,33	10,81	10,60	10,08
Na ₂ O	2,96	3,04	3,13	2,95	3,01
K ₂ O	0,18	0,19	0,11	0,13	0,17
Сумма	100,41	101,82	100,27	100,55	99,84
Компоненты	1350	1350	1500	1500	1600°С
ZrO ₂ (ш)*	6	7	10	11	11
ZrO ₂	5,87	5,89	9,96	10,42	11,01
SiO ₂	46,20	46,91	45,37	44,82	43,87
TiO ₂	1,14	0,86	0,71	0,71	0,70
Al ₂ O ₃	16,71	17,22	16,92	16,45	16,22
FeO	7,58	7,23	6,82	6,39	7,65
MgO	9,42	9,31	9,22	9,05	9,02
CaO	10,56	10,76	10,35	10,27	10,24
Na ₂ O	3,06	2,71	3,13	3,00	2,77
K ₂ O	0,14	0,11	0,13	0,06	0,18
Сумма	100,68	101,00	102,81	101,17	101,66

* Здесь и далее — содержание ZrO₂ в исходной шихте.

Таблица 10

Фазовый состав препаратов системы ZrO₂—щелочной базальт

ZrO ₂ мас.%	T, °С	Вьдерж-ка, ч	Фазовый состав	ZrO ₂ мас.%	T, °С	Вьдерж-ка, ч	Фазовый состав
1	1230	4,5 (св)	L	6	1300	4 (св)	L + Bd
2	1150	111 (св)	L + C*	6,5	1350	4 (св)	L
2	1180	94 (св)	L	7	1300	4 (св)	L + Bd
3	1150	111 (св)	L + Bd + C	7	1350	4 (св)	L + Bd
3	1180	94 (св)	L	8	1230	4,5 (св)	L + Bd
3	1230	4,5 (св)	L	8	1300	4 (св)	L + Bd
4	1150	111 (св)	L + Bd + C	8	1350	4 (св)	L + Bd
4	1180	94 (св)	L + Bd	9	1500	4,5 (сн)	L
4	1230	78 (св)	L	10	1500	4,5 (сн)	L + Bd
4	1250	4 (св)	L	11	1500	4,5 (сн)	L + Bd
5	1230	4,5 (св)	L + Bd	11	1600	0,5 (сн)	L
5	1250	4 (св)	L + Bd	12	1300	4 (св)	L + Bd
5	1300	4 (св)	L	12	1600	0,5 (сн)	L + Bd

* C — оливин + пироксен + плагиоклаз + рудный минерал.

Т а б л и ц а 11

Составы закаленных стекол (в мас. %) щелочного базальта при различных температурах

Компоненты	1230°С	1230	1300	1300
ZrO ₂ (ш)	5	8	7	12
ZrO ₂	4,97	4,72	5,78	6,19
SiO ₂	41,28	42,46	41,55	41,48
TiO ₂	4,09	4,19	4,30	4,41
Al ₂ O ₃	13,84	13,98	13,80	13,99
FeO	11,79	11,59	12,43	12,29
MgO	7,32	7,13	7,18	7,42
CaO	10,96	11,60	10,96	11,40
Na ₂ O	2,89	2,94	3,23	3,29
K ₂ O	0,95	1,05	0,93	0,88
С у м м а	98,09	99,66	100,16	101,35

Компоненты	1350	1350	1500	1600°С
ZrO ₂ (ш)	7	8	11	12
ZrO ₂	7,00	7,30	11,3	11,82
SiO ₂	40,93	40,00	38,82	38,97
TiO ₂	3,99	3,99	4,16	3,96
Al ₂ O ₃	13,70	13,26	13,09	12,93
FeO	11,78	13,14	11,21	11,43
MgO	7,35	7,38	7,11	7,12
CaO	11,10	10,96	10,77	10,91
Na ₂ O	2,80	2,98	3,14	2,99
K ₂ O	0,89	0,95	0,91	0,93
С у м м а	99,55	99,96	100,51	101,06

"Camebax". Всего было сделано 167 опытов. По данным фазового и микронзондового анализов, результаты которых сведены в табл. 8–15, построены графики зависимости растворимости ZrO₂ от температуры и состава расплава, изображенные на рис. 5, а–д. Следует отметить, что графики температурной зависимости для толеитового и щелочного базальтов и мелилитового нефелинита сходны между собой. Левые нижние части диаграмм занимают поля кристаллизации породы без циркониевой фазы. Выше располагаются области гомогенных расплавов; в закаленных препаратах наблюдали чистые прозрачные стекла. Разделяют эти поля кривые ликвидуса пород. Самую высокую температуру полного плавления имеет мелилитовый нефелинит – 1350°С, ниже – толеитовый базальт – 1250°, самую низкую – щелочной базальт – 1180°С. Правые части диаграмм занимают поля кристаллизации циркониевой фазы, которая во всех трех случаях представлена высокотемпературной модификацией β-ZrO₂. В области магматических температур она известна как природный минерал – бадделейт. Эта фаза подробно описана ниже.

Таким образом, кривая растворимости циркония определяет поле кристаллизации бадделейта в исследованных системах.

Таблица 12

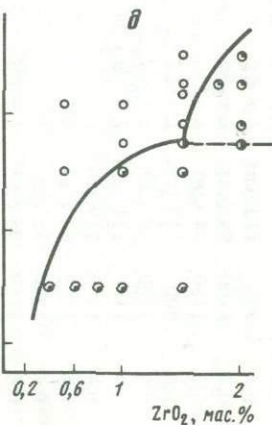
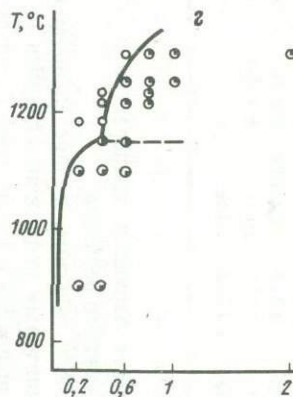
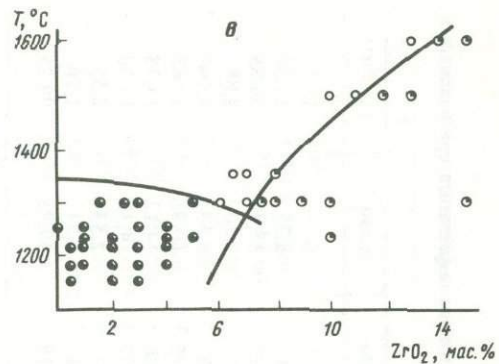
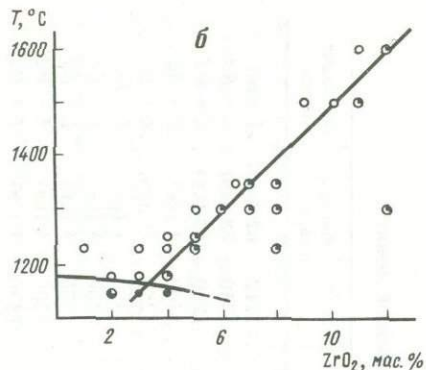
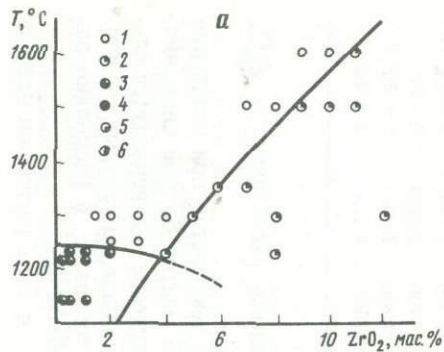
Фазовый состав препаратов системы ZrO_2 – мелилитовый нефелинит

ZrO_2 , мас. %	T , °C	Выдерж- ка, ч	Фазовый состав	ZrO_2 , мас. %	T , °C	Выдерж- ка, ч	Фазовый состав
0,1	1250	4 (св)	$L + A^*$	4	1230	78 (св)	$L + A$
0,5	1150	111 (св)	$L + A$	4	1250	4 (св)	$L + A$
0,5	1180	94 (св)	$L + A$	5	1230	4,5 (св)	$L + A$
0,5	1212	63 (св)	$L + A$	5	1300	4 (св)	$L + A$
1	1180	94 (св)	$L + A$	6	1300	4 (св)	L
1	1212	63 (св)	$L + A$	6,5	1350	4 (св)	L
1	1230	78 (св)	$L + A$	7	1300	4 (св)	L
1	1250	4 (св)	$L + A$	7	1350	4 (св)	L
1,5	1300	2 (св)	$L + A$	7,5	1300	4 (св)	$L + Bd$
2	1150	111 (св)	$L + A$	8	1300	4 (св)	$L + Bd$
2	1180	94 (св)	$L + A$	8	1350	4 (св)	$L + Bd$
2	1212	63 (св)	$L + A$	9	1300	4 (св)	$L + Bd$
2	1230	78 (св)	$L + A$	10	1230	4,5 (св)	$L + Bd$
2,5	1300	2 (св)	$L + A$	10	1300	4 (св)	$L + Bd$
3	1150	111 (св)	$L + A$	10	1500	4,5 (сн)	L
3	1180	119 (св)	$L + A$	11	1500	4,5 (сн)	L
3	1212	63 (св)	$L + A$	12	1500	4,5 (сн)	$L + Bd$
3	1250	4 (св)	$L + A$	13	1500	4,5 (сн)	$L + Bd$
3	1260	96 (св)	$L + A$	13	1600	0,5 (сн)	L
3	1300	2 (св)	$L + A$	14	1600	0,5 (сн)	$L + Bd$
4	1180	94 (св)	$L + A$	15	1300	4 (св)	$L + Bd$
4	1212	63 (св)	$L + A$	15	1600	0,5 (сн)	$L + Bd$

*А – оливин + мелилит + рудный минерал.

Иной вид имеют кривые растворимости ZrO_2 для агпайтовых нефелиновых сиенитов. Согласно нашим экспериментальным данным, температуры полного плавления этих пород значительно ниже ($800-900^\circ C$). В насыщенных ZrO_2 расплавах в области магматических температур кристаллизуется другая циркониевая фаза – цирконосиликат натрия паракелдышит $Na_2ZrSi_2O_7$, устойчивый до температуры $1150^\circ C$. Выше этой температуры паракелдышит инконгруэнтно плавится с образованием $\beta-ZrO_2$, и в равновесии с расплавом уже находятся кристаллы ZrO_2 .

Экспериментальные исследования показали, что самую низкую растворимость циркония в ряду исследуемых расплавов имеют нефелиновые сиениты, затем она возрастает от толеитового базальта к щелочному и мелилитовому. Так, при температуре $1200^\circ C$ нефелиновый сиенит I ($K_{арп} = 1,08$) растворяет 0,5 мас.% ZrO_2 , нефелиновый сиенит II ($K_{арп} = 1,21$) – 1,5, толеитовый базальт – 3,6, щелочной базальт – 4,0, мелилитовый нефелинит – 6,0 мас.% ZrO_2 . С ростом температуры наблюдается увеличение растворимости ZrO_2 для всех типов исследуемых расплавов, что отражено на графиках температурной зависимости (рис. 6). Различный наклон кривых



Р и с. 5. Ликвидусные фазовые отношения ZrO_2 в расплавах различного состава

а – толеитовый базальт; *б* – щелочной базальт; *в* – меллититовый нефелинит; *г* – нефелиновый сиенит I; *д* – нефелиновый сиенит II; 1 – расплав; 2 – бадделейт + расплав, 3 – минералы породы + расплав, 4 – минералы породы + бадделейт + расплав, 5 – паракелдышит + расплав, 6 – бадделейт + парокелдышит + расплав

Таблица 13

Составы закаленных стекол (в мас. %) меллитового нефелинита при различных температурах

Компоненты	1230°С	1300	1300	1350	1500°С
ZrO ₂ (ш)	10	9	10	8	13
ZrO ₂	6,27	7,12	7,68	8,27	11,52
SiO ₂	39,26	37,72	38,25	38,28	36,85
TiO ₂	3,39	3,20	3,21	3,10	2,88
Al ₂ O ₃	7,29	6,72	6,49	6,68	6,44
FeO	11,74	12,04	11,75	10,91	10,63
MgO	11,07	12,61	13,26	14,12	13,38
CaO	15,46	14,37	13,97	14,32	13,30
Na ₂ O	2,58	2,58	2,42	2,53	2,55
K ₂ O	2,00	1,74	1,74	1,74	1,70
Сумма	99,06	98,10	98,79	99,95	99,25

Таблица 14

Фазовый состав препаратов системы ZrO₂ —нефелиновый сиенит I

ZrO ₂ мас. %	T, °С	Выдерж- ка, ч	Фазовый состав	ZrO ₂ мас. %	T, °С	Выдерж- ка, ч	Фазовый состав
0,2	900	112 (св)	<i>L + Cd</i>	0,8	1212	63 (св)	<i>L + Bd</i>
0,2	1100	98 (св)	<i>L + Cd</i>	0,8	1230	78 (св)	<i>L + Bd</i>
0,2	1180	94 (св)	<i>L</i>	0,8	1250	20 (св)	<i>L + Bd</i>
0,4	900	112 (св)	<i>L + Cd</i>	0,8	1300	4 (св)	<i>L + Bd</i>
0,4	1100	98 (св)	<i>L + Cd</i>	1	1250	20 (св)	<i>L + Bd</i>
0,4	1150	111 (св)	<i>L + Cd + Bd</i>	1	1300	4 (св)	<i>L + Bd</i>
0,4	1180	119 (св)	<i>L</i>	2	1300	4 (св)	<i>L + Bd</i>
0,4	1212	63 (св)	<i>L</i>	3	1300	4 (св)	<i>L + Bd</i>
0,4	1230	78 (св)	<i>L</i>	4	1300	4 (св)	<i>L + Bd</i>
0,6	1100	98 (св)	<i>L + Cd</i>	5	1300	4 (св)	<i>L + Bd</i>
0,6	1150	111 (св)	<i>L + Cd + Bd</i>	7	1200	2 (св)	<i>L + Bd</i>
0,6	1212	63 (св)	<i>L + Bd</i>	7	1300	2 (св)	<i>L + Bd</i>
0,6	1250	20 (св)	<i>L + Bd</i>	10	1200	2 (св)	<i>L + Bd</i>
0,6	1300	2 (св)	<i>L</i>	10	1300	2 (св)	<i>L + Bd</i>

отражает вариации температурных коэффициентов растворимости ZrO₂ для каждого расплава.

Таким образом, в определенном интервале температур при плавлении меллитовый нефелинит способен выносить из мантии больше циркония, чем щелочной и толеитовый базальты. Это положение подтверждается данными по реальным содержаниям циркония в породах, из которых следует, что меллитовые нефелиниты и меллититы содержат в несколько раз больше циркония, чем щелочные и толеитовые базальты.

Сравнение графиков растворимости ZrO₂ для двух расплавов нефели-

Таблица 15

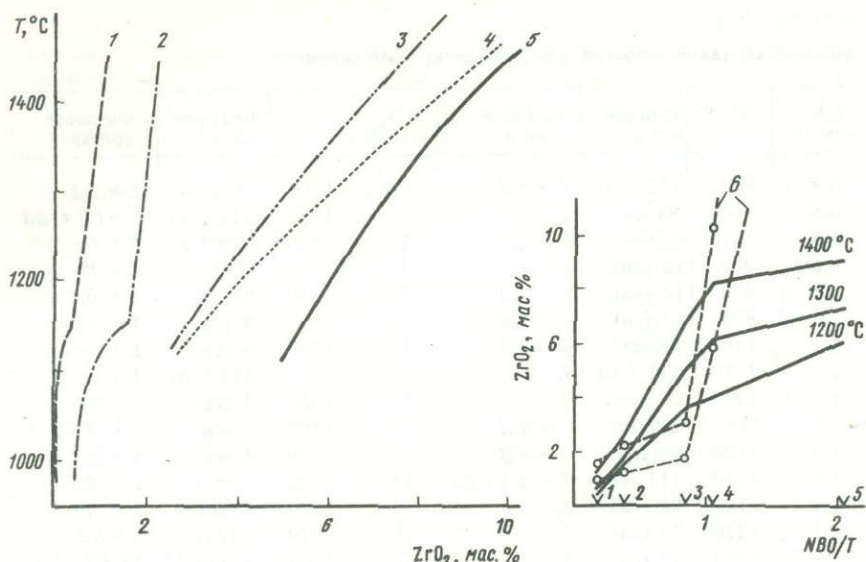
Фазовый состав препаратов ZrO_2 —нефелиновый сиенит II

ZrO_2 , мас. %	T , °C	Выдерж- ка, ч	Фазовый состав	ZrO_2 , мас. %	T , °C	Выдерж- ка, ч	Фазовый состав
0,4	900	112 (св)	$L + Cd$	1,8	1260	96 (св)	$L + Bd$
0,5	1100	98 (св)	L	2	1150	111 (св)	$L + Cd + Bd$
0,5	1212	63 (св)	L	2	1180	119 (св)	$L + Bd$
0,6	900	112 (св)	$L + Cd$	2	1250	20 (св)	$L + Bd$
0,8	900	112 (св)	$L + Cd$	2	1300	4 (св)	$L + Bd$
1	900	112 (св)	$L + Cd$	3	1300	4 (св)	$L + Bd$
1	1100	98 (св)	$L + Cd$	4	1300	4 (св)	$L + Bd$
1	1150	111 (св)	L	5	900	112 (св)	$L + Cd$
1	1212	63 (св)	L	5	1300	4 (св)	$L + Bd$
1,5	900	112 (св)	$L + Cd$	8	1300	4 (св)	$L + Bd$
1,5	1100	98 (св)	$L + Cd$	10	1300	4 (св)	$L + Bd$
1,5	1150	111 (св)	$L + Cd + Bd$	15	1200	2 (св)	$L + Bd$
1,5	1180	94 (св)	L	15	1300	2 (св)	$L + Bd$
1,5	1230	78 (св)	L	20	1200	2 (св)	$L + Bd$
1,5	1250	20 (св)	L	20	1300	2 (св)	$L + Bd$
1,5	1300	2 (св)	L				

новых сиенитов с различным $K_{арп}$ демонстрирует заметное увеличение степени насыщения ZrO_2 (примерно в 3 раза) с ростом $K_{арп}$ расплава от 1,08 до 1,21. Кроме того, в пересыщенных щелочами расплавах значительно сужаются поля кристаллизации циркониевых фаз. Таким образом, растворимость циркония зависит не только от температуры, но и от состава расплава и прежде всего от его кислотно-основных свойств. Основность расплава можно выразить величиной NBO/T , характеризующей структуру расплава, а именно числом немостиковых ионов кислорода (NBO), приходящихся на один тетраэдрически координированный катион (T) [123]. На графике (рис. 7) изображена зависимость концентрации насыщения ZrO_2 при температурах 1200, 1300 и 1400°C от NBO/T для всех исследуемых расплавов. Хорошо видно, что растворимость ZrO_2 в пределах одной и той же температуры увеличивается с ростом величины NBO/T .

Были сделаны расчеты растворимости циркония при заданной температуре для всех исследуемых расплавов по предложенному Е.Б. Уотсоном [137] уравнению (1), которые показали, что его применение возможно с некоторым приближением только для расплавов, насыщенных SiO_2 (агпайтовых нефелиновые сиениты и толеитовый базальт), в то время как для меллититового нефелинита и щелочного базальта рассчитанные значения растворимости Zr сильно превышают реально наблюдаемые.

Следует отметить, что с составом расплава, т.е. с его щелочностью, связано также изменение структурной роли циркония. В расплавах базальтового состава цирконий выступает в роли катиона, находясь в восьмерной координации и формируя кристаллы β - ZrO_2 . В пересыщенных щелочами агпайтовых нефелиновых сиенитах с $K_{арп} > 1$ появление дополнительного поляризованного кислорода щелочных элементов способствует переходу



Р и с. 6. Зависимость растворимости ZrO_2 от температуры для расплавов различного состава

1 — нефелиновый сиенит I; 2 — нефелиновый сиенит II; 3 — толеитовый базальт; 4 — щелочной базальт; 5 — меллитовый нефелинит

Р и с. 7. Зависимость растворимости ZrO_2 от кислотно-основных свойств расплава (NBO/T)

1–5 — см. рис. 6; 6 — растворимость ZrO_2 , рассчитанная для данных расплавов по уравнению (1)

циркония в шестерную координацию, вхождение его в анионную часть структуры и выпадению из расплава цирконосиликатов.

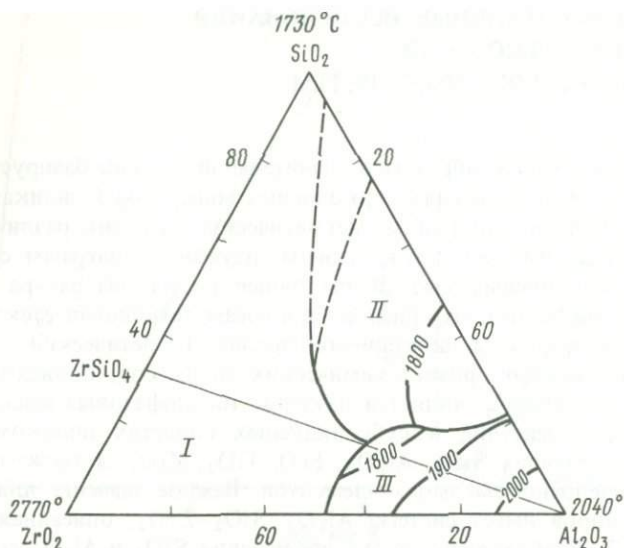
Анализируя полученный экспериментальный материал, можно сделать вывод о том, что наиболее циркононосными из магм мантийного генезиса являются меллитовые нефелиниты и щелочные базальты, т.е. именно они способны выносить из мантии при частичном ее плавлении максимальные количества циркония. В то же время известно, что щелочные породы, в частности агпайтовые нефелиновые сиениты, являются продуктами длительной дифференциации первичных магм, в процессе которой происходило непрерывное накопление редких и рассеянных элементов, обладающих низкими K_d , в том числе и циркония. Поскольку в магмах к моменту формирования комплексов щелочных пород снижается растворимость ZrO_2 , то концентрация циркония в расплаве может достигать концентрации насыщения. Это способствует выпадению из расплава циркониевой фазы — цирконосиликатов. Если насыщение цирконием происходит на ранних этапах минералообразования при формировании комплексов щелочных пород, то кристаллизующийся циркониевый минерал имеет возможность концентрироваться из большого объема расплава и в ходе процессов дифференциации образовывать крупные кумулятивные залежи. Таким путем могли формироваться эвдиалитовые месторождения на Кольском полуострове (Ловозеро) и в Гренландии (Илимауссак).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ЦИРКОНОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Развитие геохимии циркона в значительной степени базируется на данных о фазовых равновесиях циркониевых минералов в силикатных системах, моделирующих природные магматические расплавы различного состава. В связи с этим является важным изучение диаграмм состояния с участием циркониевых фаз. В настоящее время литература предлагает достаточно обширный материал по вопросам технологии стекла и производства огнеупоров на циркониевой основе. Теоретической базой для понимания сложных физико-химических процессов, происходящих при получении огнеупоров, является изучение твердофазовых высокотемпературных взаимодействий в субсолидусных областях поликомпонентных систем, включающих SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , TiO_2 , ZrO_2 , а также оксиды щелочных и щелочно-земельных элементов. Важное значение для производства огнеупоров имеет система Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 , описанная Ф.А. Матвеевой [57]. В области высокого содержания SiO_2 и Al_2O_3 составы этой системы соответствуют составам керамического сырья. Диаграмма (рис. 8) имеет эвтектику при $T = 1675 \pm 10^\circ\text{C}$ и составе: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 53 \text{ мас.}\%$, $\text{SiO}_2 - 17$, $\text{ZrO}_2 - 30 \text{ мас.}\%$. В точке эвтектики кристаллизуются все три компонента системы: муллит, корунд и бадделейт. В системе установлены температуры плавления смесей, составы выпадающих фаз, границы полей первичной кристаллизации. При температурах 1800 - 2000°C фазовые равновесия характеризуются областью ликвидации, ограниченной составами с содержанием $\text{SiO}_2 - 10\%$, $\text{ZrO}_2 - 40$ - 45% , $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50$ - 45% . В разрезе Al_2O_3 - ZrO_2 в интервале температур 1900 - 2400°C также наблюдается расслаивание. В области высоких концентраций циркония при $T = 1350^\circ\text{C}$ в результате твердофазовой реакции ZrO_2 и SiO_2 образуется циркон (ZrSiO_4) в равновесии с бадделейтом и корундом. При повышении температуры до 1650°C циркон диссоциирует на ZrO_2 и SiO_2 . С увеличением концентрации ZrO_2 растет содержание циркона в продуктах синтеза.

Не менее важным при изучении диаграмм состояния с участием циркониевых фаз представляется нам оценка физико-химических условий кристаллизации различных циркониевых минералов в силикатных системах, по составу близких к природным. Данные, полученные при изучении этих систем, необходимы для разработки геохимических критериев рудоносности магматических расплавов на цирконий.

Исследования в системе Na_2O - SiO_2 - ZrO_2 были начаты в тридцатых годах Д. Ансом и Д. Лефлером в области, богатой Na_2O [93]. Они наметили поля кристаллизации некоторых натриевых цирконосиликатов, определили главные оптические константы, точки плавления, удельные веса $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и отчасти $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, дали их краткое петрографическое описание. В сводной таблице авторы привели примерные составы и температуры бинарных и тройных эвтектик с участием названных соединений. Почти все полученные натриевые цирконосиликаты не



Р и с. 8. Фазовая диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ [57]
Фазовые поля: I – бадделеита, II – муллита, III – корунда

встречаются в природе, а $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, который изучен только в последние годы и назван паракелдышитом, авторами описан не был.

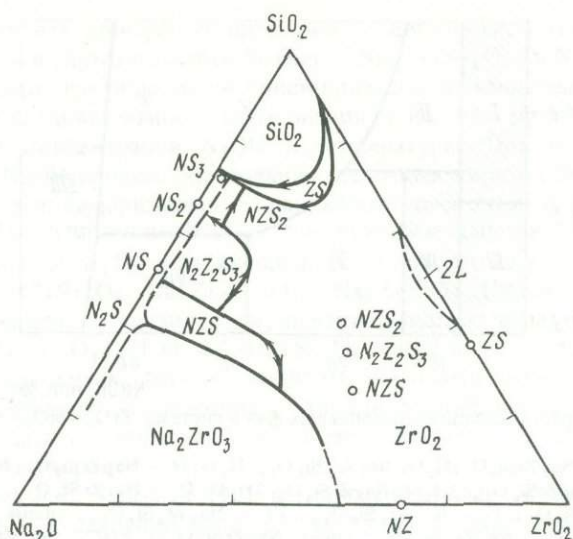
Исследования в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ были впоследствии продолжены Б. Сиркаром и Н. Бреттом [130]. В своих опытах они прежде всего определяли фазовые поля в более богатой оксидом циркония части диаграммы, где содержание Na_2O достигает 40 мас.%. На рис. 9 показаны составы соединений и проекции ликвидусных поверхностей, взятые из этой работы (сплошные линии) и из работы Д. Анса и Д. Лефлера (пунктир). В части диаграммы, близкой к вершине SiO_2 , было обнаружено небольшое поле циркона, а также область сосуществования циркона и ZrO_2 . Температура перитектической точки, где циркон, ZrO_2 и SiO_2 сосуществуют с расплавом, равна 1676°C . Особенность данной системы состоит в том, что все тройные соединения – натриевые цирконосиликаты $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ – плавятся инконгруэнтно с образованием бадделеита и расплава. Температурами инконгруэнтного плавления являются: для $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ – $T_{\text{пл}} = 1480 \pm 10^\circ$, для $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $T_{\text{пл}} = 1545 \pm 10^\circ$, для $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ – $T_{\text{пл}} = 1460 - 1500^\circ\text{C}$. Приведены также три невариантные перитектики, в которых, кроме расплава, сосуществуют:

$\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{Na}_2\text{ZrSiO}_5 + \text{ZrO}_2$ при 1380°C ,

$\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5 + \text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{ZrO}_2$ при 1446°C и

$\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 + \text{ZrO}_2$ при $1450 \pm 25^\circ\text{C}$.

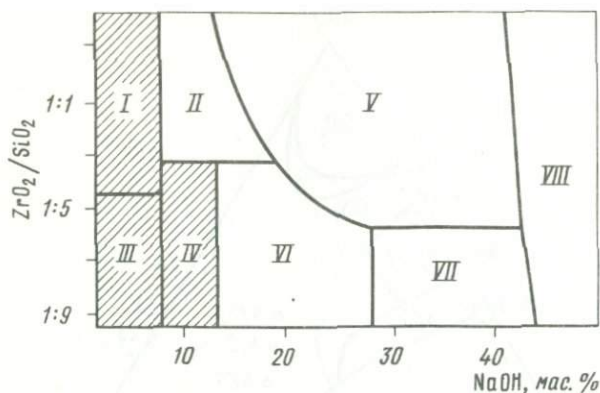
Первая попытка исследования системы $\text{NaOH} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ была предпринята О.Д. Морисом (1949 г.), который синтезировал $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и три фазы неизвестного состава при $T = 400^\circ\text{C}$ и давлении 900 атм.



Р и с. 9. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ [91]
 $N - \text{Na}_2\text{O}$; $S - \text{SiO}_2$; $Z - \text{ZrO}_2$; пояснения см. в тексте

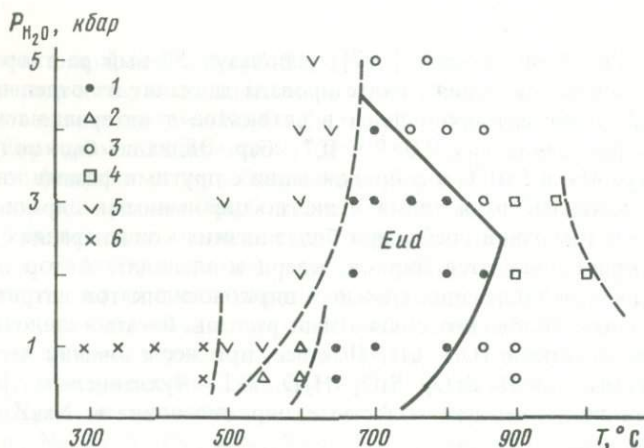
В 1961 г. М.К. Мишель-Леви [107], используя 5%-ный раствор Na_2CO_3 в гидротермальных условиях синтезировала эвдиалит из отдельных компонентов. Эксперимент проводился в автоклаве в интервале температур $380-550^\circ\text{C}$ при давлениях 0,085 и 0,7 кбар. Эвдиалит был получен при температурах 450 и 550°C в сопровождении с другими фазами: эгирином, содалитом, катаплеитом и тремя недиагностированными цирконосиликатами. В менее щелочной среде, при более низких концентрациях Na_2CO_3 , в системе кристаллизуются циркон, кварц и эльпидит. Автор подчеркивает, что для кристаллизации сложных цирконосиликатов натрия, в частности эвдиалита, необходим силикатный расплав, богатый щелочами и летучими компонентами (OH, Cl). Позднее, при исследовании частных сечений системы $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, В.Г. Чухланцевым [60] при 350°C были получены уже известные цирконосиликаты $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, Na_2ZrSi_5 .

Г. Босси с соавт. в 1974 г. проводили экспериментальные исследования в системе $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ [97] и получили большое число цирконосиликатов натрия. Среди них есть как природные минералы: катаплеит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, эльпидит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ловозерит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, власовит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$, келдышит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, так и искусственные соединения Na_2ZrSi_5 , $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$, $\text{Na}_6\text{Zr}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$. Эксперимент проводили в гидротермальных условиях при давлении 0,7 кбар и температурах $300-700^\circ\text{C}$. Авторами показано, что перечисленные минералы являются характерными для гидротермальной стадии образования агапитовых пород. Причем в нефелиновых сиенитах, бедных SiO_2 , кристаллизуются катаплеит и келдышит, а эльпидит и власовит характерны для предельно щелочных пород с относительно повышенным содержанием SiO_2 . Авторы делают вывод о гидротермаль-



Р и с. 10. Поля кристаллизации циркониевых фаз в системе $ZrO_2-SiO_2-NaOH-H_2O$ [35]

I - $ZrSiO_4$, $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$, $Na_4Zr_2Si_5O_{16} \cdot H_2O$; *II* - $Na_2ZrSi_2O_7$, $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$; *III* - $ZrSiO_4$, $Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$, $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$; *IV* - $Na_6ZrSi_6O_{18}$, $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$, $Na_2ZrSi_2O_7$; *V* - $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$; *VI* - $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$, следы $Na_3HZrSi_2O_8$; $Na_8ZrSi_6O_{18}$; *VII* - $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$, следы $Na_3ZrSi_6O_{18}$; *VIII* - Na_2ZrSiO_5 ; заштрихована область катапштейта



Р и с. 11. Предварительная диаграмма [92] с полем синтетического эвдиалита

Для остальных полей обозначены доминирующие фазы. 1 - эвдиалит; 2 - эвдиалит + кельдышит; 3 - безводный эвдиалит; 4 - волластонит + кельдышит; 5 - влассовит + эвдиалит; 6 - катапштейт + влассовит + кельдышит

ной природе этих цирконосиликатов и рассматривают их присутствие в горных породах как результат очень высокой щелочности минералообразующей среды.

В 1983 г. Г.Д. Илюшин с соавт. [35], используя метод температурного градиента, в области гидротермальных реакций системы $NaOH-ZrO_2-SiO_2-H_2O$ при температуре 300–550 °C и давлении 400–2000 атм синтезировали 10 цирконосиликатов, основные из которых представлены анало-

гами природных минералов циркония — цирконом, катаплеитом, паракелдышитом и синтетическими фазами — $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$.

Установлены границы полей кристаллизации циркониевых фаз (рис. 10), а также последовательность образования и парагенезисы минералов при увеличении концентрации NaOH и температуры. При возрастании концентрации NaOH процесс образования щелочных цирконосиликатов сопровождается деполимеризацией Si -радикалов: бесконечные цепочки в эльпидите Si_6O_{15} и власовите $\text{Si}_4\text{O}_{11} \rightarrow$ островные кольца в катаплеите $\text{Si}_3\text{O}_9 \rightarrow$ диортогруппы Si_2O_7 в паракелдышите \rightarrow ортотетраэдры SiO_4 в синтетических $\text{Na}_3\text{HZrSi}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$. Цирсиналит кристаллизуется совместно с катаплеитом, паракелдышитом и синтетическими фазами $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{HZrSi}_2\text{O}_8$, циркон — с эльпидитом, катаплеитом, власовитом, паракелдышитом. Авторами показано, что аналоги природных минералов циркония — циркон, эльпидит, власовит, катаплеит и паракелдышит — образуются в области наименее концентрированных щелочных растворов.

М. Ахмед и В. Макензи [92] в гидротермальных условиях при температуре 700°C и давлении воды 2 кбар провели синтез наиболее сложного цирконосиликата — эвдиалита. Они выбрали состав, который был близок теоретической формуле этого минерала и мог дать максимальный его выход. Температуру в течение двух часов поднимали до 1000°C при давлении воды 2 кбар, а затем снижали до 700°C и выдерживали в этих условиях до 46–72 ч. При этом были получены кристаллы эвдиалита до 150 мк, которые анализировали на рентгеновском микроанализаторе. По составу этот эвдиалит отличался от природного прежде всего содержанием воды (1,54 мас.%). Выше 800°C и при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар он дает материал, который описывается авторами как безводный эвдиалит. Кроме поля кристаллизации эвдиалита, в процессе синтеза были выделены поля совместной кристаллизации эвдиалита и келдышита (рис. 11), власовита и эвдиалита, волластонита и келдышита, катаплеита, власовита и келдышита. Появление келдышита и волластонита как продуктов распада эвдиалита при более высоких давлениях авторы считают вероятным, так как состав его лежит очень близко к сечению келдышит–волластонит в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$.

Таким образом, в настоящее время в литературе имеется достаточно данных по низкотемпературным гидротермальным равновесиям в системах, в которых синтезированы многие природные циркониевые минералы гидротерм, пегматитов и ряд искусственных цирконосиликатов, приводятся также параметры высокотемпературной кристаллизации некоторых цирконосиликатов в системах, по составу далеких от природных. Практически не исследованными остались системы с цирконом, моделирующие природные магматические расплавы, в которых происходило концентрирование этого элемента и формирование крупных циркониевых месторождений магматического типа.

В связи с этим возникла необходимость проведения цикла экспериментальных исследований для построения диаграмм состояния с участием циркониевых фаз: бадделеита, циркона, паракелдышита, эвдиалита и определения наиболее важных физико-химических параметров: температур эвтектических точек и минимальных концентраций рудных компонентов, при

Т а б л и ц а 16

Рентгенографические характеристики минеральных фаз

Минералы	d/I (из опыта)	d/I (табличные данные [59])*
Эвдиалит	2,858/10; 2,98/9; 3,173/8; 4,332/8	2,849/10; 2,977/10; 3,164/5; 4,311/9
Паракелдышит	2,912/6; 3,976/10; 4,133/8; 4,167/10	2,90/6; 3,96/10; 4,11/5; 4,16/8
Содалит	2,091/2; 2,38/4; 2,564/3; 3,636/10	2,13/8; 2,41/6; 2,60/9; 3,68/10
Нефелин	3,006/8; 3,269/7; 3,847/10; 4,218/7	3,017/10; 3,277/6; 3,852/8; 4,202/5
Кристобалит	4,03/10; 2,48/3; 2,83/2	4,03/10; 2,48/8; 2,834/7
Бадделит	3,153/10; 2,82/7; 2,61/4; 1,84/3	3,159/10; 2,826/8; 2,611/6; 1,845/6

* Для эвдиалита приведены данные исходного минерала.

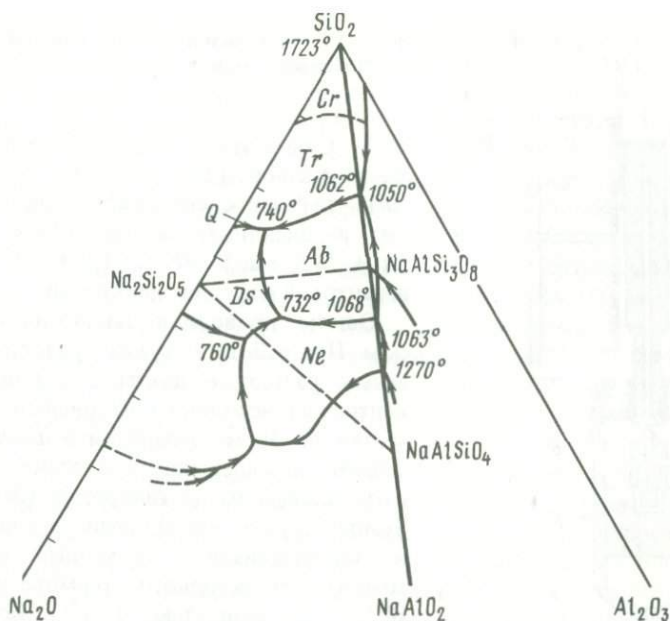
Т а б л и ц а 17

Химические составы природного эвдиалита, луаврита и средний состав III фазы Ловозерского массива, мас.%

Компоненты	Эвдиалит	Луаврит	Средний состав III фазы [21]	Компоненты	Эвдиалит	Луаврит	Средний состав III фазы [21]
SiO ₂	49,50	53,90	53,21	Na ₂ O	15,50	10,05	9,58
TiO ₂	0,63	0,80	1,26	K ₂ O	0,16	5,10	4,81
Al ₂ O ₃	1,70	18,20	15,51	ZrO ₂	15,50	—	1,26
FeO + Fe ₂ O ₃	4,80	8,00	8,33	H ₂ O	1,12	—	—
MnO	2,15	0,30	0,47	F	Не опр.	0,14	—
MgO	0,11	1,00	1,13	С у м м а	98,08	98,99	97,45
CaO	6,91	1,50	1,89				

которых возможна кристаллизация циркониевых фаз из расплавов различного состава.

С этой целью экспериментально изучен ряд частных разрезов многокомпонентной системы Na₂O—SiO₂—Al₂O₃—ZrO₂. В этой системе выбраны геохимически важные разрезы: альбит—кварц—оксид циркония; альбит—нефелин—оксид циркония; нефелин—оксид циркония; альбит—нефелин—дисиликат натрия—оксид циркония, которые можно использовать как упрощенные модели для изучения равновесий циркониевых фаз в гранитах, нефелиновых сиенитах и агпаитовых нефелиновых сиенитах. Эти исследования позволяют установить поля кристаллизации циркониевых



Р и с. 12. Схема трехкомпонентной фазовой диаграммы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [124]

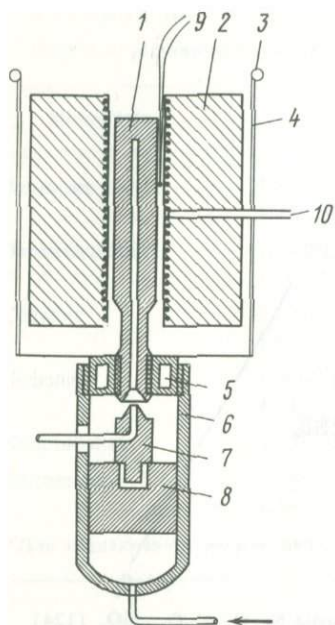
фаз — бадделеита, циркона, паракелдышита и выявить общие закономерности их кристаллизации в зависимости от щелочности расплава.

Для доказательства магматической природы эвдиалита, а также для выяснения физико-химических параметров его кристаллизации проведены экспериментальные исследования диаграмм с участием природного эвдиалита: нефелин—эвдиалит, луаврит—эвдиалит и луаврит—эвдиалит—вода.

Методика экспериментальных исследований. В качестве исходных компонентов при исследовании фазовых диаграмм использованы как искусственные, так и природные соединения и их смеси. Нефелин состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, альбит — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и дисиликат натрия — $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ были синтезированы по методике, описанной в работе [44]. Оксид циркония получен прокаливанием при температуре 800°C водной хлорокиси циркония (ZrOCl_2) марки "ОЧ". Химический и рентгенографический анализы природного эвдиалита из эвдиалитита горы Вавнбед Ловозерского массива приведены в табл. 16, 17. Состав луаврита, использованный в экспериментальных исследованиях, соответствует среднему составу эвдиалитинового комплекса Ловозерского массива (см. табл. 17).

Шихты готовили путем добавления растертого порошка оксида циркония или природного эвдиалита к соответствующим природным или искусственным смесям. Предварительно при температуре 1200°C сварены стекла, составы которых отвечают этектикам трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [124]. Эти составы можно рассматривать как упрощенные модели природных магм (рис. 12): альбит + кварц (31,5 мас.%

Р и с. 13. Схема экзоклавной установки
Пояснения см. в тексте



$\text{SiO}_2 + 68,5 \text{ мас.}\% \text{ Ab}$) – гранитной; нефелин + альбит (24,5 мас.% *Ne* + 75,5 мас.% *Ab*) – нефелин-сиенитовой; нефелин + альбит + дисиликат натрия (20,5 мас.% *Ne* + 24,5 мас.% *Ab* + 54,9 мас.% *Ds*) – агпаитовой нефелин-сиенитовой.

Опыты проводили закалочным методом. При работе в "сухих" условиях тщательно растертые шихты с заданной концентрацией исходных компонентов в количестве 20–30 мг запаивали в платиновые ампулы и выдерживали в электропечи с нагревателем из платинородия (30% *Rh*). Температуру в электропечи регулировали и поддерживали с помощью высокоточного тиристорного терморегулятора ВРТ-3 с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Контроль температуры осуществляли отдельной термопарой ПП-1, в качестве вторич-

ного прибора использовали цифровой милливольтметр Ф-30. Точность измерения температуры $\pm 0,5^\circ\text{C}$, абсолютная точность измерения при температурах выше 1100°C несколько ниже, так как градуировку температуры термопары производили только до температуры плавления золота 1063°C . Время выдержки выбирали в зависимости от заданной температуры от 0,5 до 280 ч. Подход к равновесию в большинстве случаев осуществляли "сверху". Для ряда опытов проводили контроль равновесия выведением печи на режим "снизу". С целью проверки достижения равновесия при температурах, близких к эвтектическим, материалы плавок перетирали и повторяли опыт. Закалку производили резким погружением ампул в воду. Опыты вели в интервале температур $600\text{--}1600^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении.

При экспериментальных работах в "мокрых" условиях опыты проводили при давлении 1 кбар на экзоклавной установке, схема которой показана на рис. 13. Установка состоит из жаропрочного реактора 1 (предельная рабочая температура $850\text{--}900^\circ\text{C}$ при давлении 10 кбар), который уплотняется конусом 7 с помощью пневматического затвора, состоящего из конуса 6 и поршня 8. Давление в затворе создается сжатым азотом и составляет 0,5 кбар. Такая конструкция затвора обеспечивает надежное уплотнение реактора на всех режимах работы (нагрев, закалка), обеспечивает легкую сборку и разборку аппарата. Кроме того, затвор является одновременно предохранительным клапаном для реактора за счет установки под поршнем давления, незначительно превышающего усилие, необходимое для запираания клапана. Узел затвора охлаждается водой, протекающей в полости гайки 5. Давление в реакторе создается водой с помощью механического гидропресса, представляющего собой модификацию

известного гидропресса И.П. Сидорова [86], в отличие от которого наш гидропресс приводится в действие с помощью мотор-редуктора и выполнен в виде компактной вертикальной конструкции. Уплотнение поршня внесено из верхней в нижнюю часть штока поршня. Мотор-редуктор через блок автоматики связан с электроконтактным манометром, благодаря чему осуществляется автоматическое регулирование давления в реакторе, что позволяет поддерживать изобарические условия на всех стадиях эксперимента (нагрев, закалка). Перед заполнением водой воздух из системы эвакуируется. Нагрев реактора производится электропечью 2 с тщательно подобранным переменным шагом намотки нагревателя, благодаря чему в реакторе обеспечивается зона длиной 90–100 мм с низким ($\pm 2^\circ\text{C}$) градиентом температуры. По окончании опыта печь поднимается с помощью тросика вверх и производится закалка реактора водой, которая бьет тонкими струями из отверстий, расположенных по окружности водоподводящей трубки 3 и собирается в водоприемном кожухе 4.

Измерение температуры производится с помощью платинородиевой (ПП-1) термопары 9, которую предварительно градуировали по термопаре, введенной непосредственно внутрь реактора. Регулирование температуры производили по термопаре 10, которая связана с блоком автоматики. Спай термопары 10 помещен вблизи нагревателя, что обеспечивает малую инерционность терморегулирования и позволяет с помощью простейшего двухпозиционного регулятора на основе милливольтметра типа МР-64 поддерживать температуру в реакторе с точностью $\pm 1-2^\circ\text{C}$.

Исследуемую шихту в количестве 30 мг вместе с реакционной водой помещали в запаянные платиновые ампулы. Давление на реакционную смесь передается через стенки ампулы. Состав исходных компонентов шихты приведен в табл. 17. Проведено 2 серии опытов: с шихтой, содержащей 15 мас.% воды, и с "сухой" шихтой, содержащей летучие за счет исходных компонентов.

Идентификацию фаз во всех опытах проводили оптическим иммерсионным методом и рентгенографически с помощью диффракционного рентгеновского анализа. В некоторых случаях для оценки составов сосуществующих фаз был применен микрозондовый анализ (микроанализатор марки "ARL").

СИСТЕМА $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$

Альбит-кварц-оксид циркония. Для построения представленной диаграммы плавкости проведено 40 опытов, результаты которых сведены в табл. 18. В системе компоненты находятся в эвтектическом соотношении, причем точка эвтектики расположена при температуре $1025 \pm 25^\circ\text{C}$ и содержании ZrO_2 ниже 0,2 мас.% (рис. 14), т.е. система характеризуется очень широким полем кристаллизации циркониевой фазы. Определения на микрозонде дали концентрации растворенного в стекле оксида циркония при температуре 1500°C — 0,22, а при 1600°C — 0,47 мас.%. Эти данные позволили определить наклон кривой ликвидуса на фазовой диаграмме в области высоких температур, отделяющей поле *I* единого гомогенного расплава от области кристаллизации оксида циркония. Ниже

Таблица 18

Фазовый состав препаратов системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$

Химический состав, мас. %		Т, °С	Выдержка, ч	Фазовый состав
ZrO ₂	Ab-SiO ₂			
—	100	1000	65 (сн)	L + Ab + Cr
—	100	1000	74 (св)	L + Cr
0,2	99,8	1500	4,5 (сн)	L
0,3	99,7	1500	4,5 (сн)	L + Bd + Cr
0,4	99,6	1500	4,5 (сн)	L + Bd + Cr
0,5	99,5	1500	4,5 (сн)	L + Bd + Cr
0,5	99,5	1600	0,5 (сн)	L + Bd
1	99	950	20 (св)	L + Bd + Cr
1	99	1000	65 (сн)	L + Bd + Ab + Cr
1	99	1100	18 (св)	L + Bd + Cr
1	99	1200	18 (св)	L + Bd + Cr
1	99	1400	2 (св)	L + Bd
1	99	1500	2 (св)	L + Bd
1	99	1600	0,5 (сн)	L + Bd
2	98	1500	2 (св)	L + Bd
2	98	1600	0,5 (сн)	L + Bd
3	97	950	20 (св)	L + Bd + Cr
3	97	1000	65 (сн)	L + Bd + Ab + Cr
3	97	1000	74 (св)	L + Bd + Cr
3	97	1050	175 (сн)	L + Bd + Cr
3	97	1100	18 (св)	L + Bd + Cr
3	97	1200	18 (св)	L + Bd + Cr
3	97	1400	2 (сн)	L + Bd
5	95	950	20 (св)	L + Bd + Cr
5	95	1050	18 (св)	L + Bd + Cr
5	95	1100	18 (св)	L + Bd + Cr
5	95	1200	18 (св)	L + Bd + Cr
10	90	950	20 (св)	L + Bd + Cr
10	90	1000	65 (сн)	L + Bd + Ab + Cr
10	90	1000	74 (св)	L + Bd + Cr
10	90	1050	175 (сн)	L + Bd + Cr
10	90	1050	18 (св)	L + Bd + Cr
10	90	1100	18 (св)	L + Bd + Cr
10	90	1200	18 (св)	L + Bd + Cr
10	90	1400	2 (сн)	L + Bd
10	90	1530	2 (сн)	L + Bd
20	80	1050	18 (св)	L + Bd + Cr
20	80	1530	2 (сн)	L + Bd
40	60	1050	18 (св)	L + Bd + Cr

Рис. 14. Фазовая диаграмма системы кварц-альбит-оксид циркония [55]

1 — расплав; 2 — бадделейт + кристобалит + расплав; 3 — бадделейт + кристобалит + альбит

температуры 1500°С ликвидусная линия имеет почти вертикальное падение и образует с осью составов угол, близкий к 90°. В поле I при закалке препаратов наблюдаем чистое, прозрачное стекло с низким показателем преломления — 1,480.

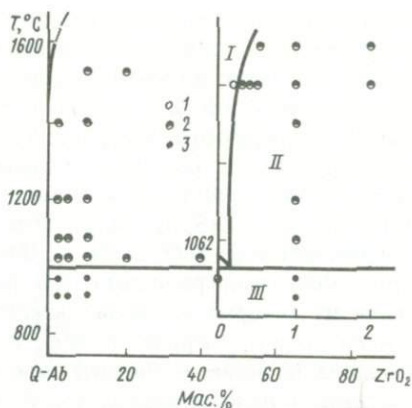
Область II характеризуется относительным постоянством показателей

преломления закаленных стекол (1,480—1,484), что подтверждает также крутой наклон линии ликвидуса. Это обстоятельство свидетельствует о бинарном характере системы в этой области, а также о достижении равновесных условий в ходе экспериментальных исследований.

Во всех препаратах этого поля системы присутствуют кристаллы ZrO_2 , которые могут выделяться в зависимости от температурного режима в двух различных модификациях: до температуры 1200°С устойчив моноклинный $\gamma-ZrO_2$, который соответствует природному минералу бадделейту [15]; выше 1200°С возможен фазовый переход моноклинного $\gamma-ZrO_2$ в тетрагональный $\beta-ZrO_2$. При этом происходит изменение координационного числа циркония с 7 для моноклинного $\gamma-ZrO_2$ до 8 для тетрагонального $\beta-ZrO_2$. В области фазового перехода фиксируется изменение формы кристаллов оксида циркония: для высокотемпературного $\beta-ZrO_2$ характерны, как правило, изометричные формы выделений, а для моноклинного $\gamma-ZrO_2$ доминирующими являются удлиненные призматические кристаллы (табл. III, 1, 2, см. вкл.).

При содержании ZrO_2 в системе менее 2—3 мас.% в рассматриваемой области можно наблюдать в закаленных стеклах равномерно распределенные, разрозненные, крупные (более 1—2 мкм) прозрачные кристаллы с желтовато-коричневым оттенком и с очень высокими показателями преломления $n_g - 2,20$; $n_m - 2,19$; $n_p - 2,13$ [11]. Большая разница между показателями преломления минералов и стекла обуславливает образование вокруг идиоморфных кристаллов широкой темной каймы, что придает мелким зернам ZrO_2 округлые или овальные очертания. Размер кристаллов уменьшается с увеличением содержания ZrO_2 в системе. Распределение их в стекле становится менее равномерным, проявляется тенденция к образованию отдельных скоплений и цепочек. В проходящем свете эти группировки кажутся состоящими из темнокоричневых шариков, а в поляризованном свете — из мелких светящихся точек.

Кроме описанной выше кристаллической фазы ZrO_2 , в области II во многих препаратах до температуры около 1500°С была оптически и рентгенографически (см. табл. 13) зафиксирована еще одна фаза, соответствующая по основным пикам на дифрактограмме минералу кристобали-



ту, который образует слабо двупреломляющие, трудно различимые в стекле кристаллы с низкими показателями преломления. При температуре 1530 °С эта фаза полностью исчезает, ее невозможно определить даже рентгенографически, и в закаленном стекле остаются только кристаллы β -ZrO₂. Экспериментальные исследования диаграммы SiO₂-ZrO₂ [74] свидетельствуют о том, что в подсолидусной области этой системы до температур 1500–1600 °С должна быть устойчива циркониевая минеральная фаза – циркон ZrSiO₄, выше этих температур минерал инконгруэнтен, т.е. разлагается на SiO₂ и ZrO₂. Это обстоятельство подтверждается термодинамическими расчетами ΔG реакции $ZrO_2 + SiO_2 \rightleftharpoons ZrSiO_4$ [127], исходя из которых во всем интервале температур от 25 до 1327 °С ΔG реакции остается отрицательным, т.е. равновесие сдвинуто в сторону образования циркона. С увеличением температуры ΔG возрастает и меняет свой знак на положительный при $T > 1500$ °С. По-видимому, из-за большой вязкости кварц-альбитового расплава достигнуть равновесия не удастся даже при изотермических выдержках в 12 суток, и в системе не кристаллизуется циркон, а при температуре 1050 °С – альбит.

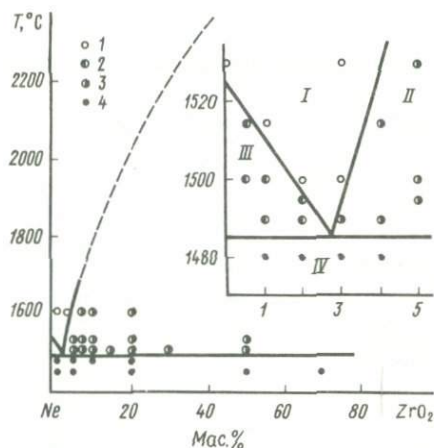
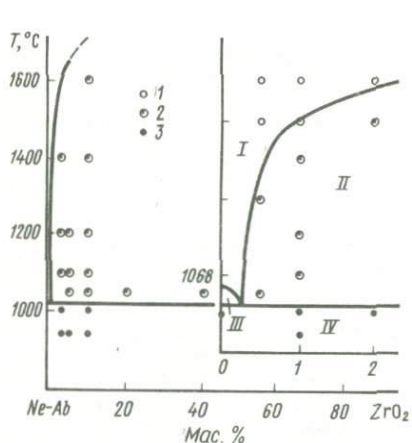
Ниже линии солидуса, в области температур менее 1025 °С (III поле), при температуре 1000 °С и подходе "снизу" были обнаружены все кристаллические фазы: альбит, кристобалит и бадделейт, а при подходе к равновесию "сверху" – только кристобалит и бадделейт (продолжительность опыта 74 ч). При меньшем времени выдержки (20 ч) и подходе к температуре 950 °С "сверху" кристобалит уже не кристаллизуется, в стекле обнаружены лишь выделения бадделейта – γ -ZrO₂ (см. табл. 15).

Для проверки устойчивости циркона в этой системе проведены при температуре 1200 °С два опыта с цирконом. В первом случае циркон был введен в шихту в тщательно растертом состоянии, во втором – в виде мелких кристаллов (0,1–0,2 мм в поперечнике). Продолжительность опыта – 170 ч при подходе к заданной температуре "снизу". В закаленных препаратах и в том и в другом случае в чистом прозрачном стекле были обнаружены кристаллы циркона, т.е. циркон в условиях опытов устойчив. Кристаллы циркона бесцветны, имеют высокий рельеф, высокие показатели преломления ($n_o = 1,924$; $n_e = 1,968$) и высокое двупреломление – 0,044. Следует заметить, что выше температуры 1600 °С линия ликвидуса проведена условно, вследствие ограниченных экспериментальных возможностей, связанных с большой тугоплавкостью ZrO₂ ($T_{пл} = 2700$ °С).

Альбит–нефелин–оксид циркония. Результаты экспериментальных исследований обобщены на диаграмме плавкости, которая представляет собой систему с эвтектическим соотношением компонентов и широким полем кристаллизации ZrO₂ (рис. 15). Всего было проведено 36 опытов (табл. 19).

Данная система имеет внешнее сходство с описанной ранее диаграммой альбит–кварц–оксид циркония. Отличием является незначительный сдвиг эвтектической точки в сторону более высоких содержаний ZrO₂. Положение эвтектики нефелин–альбит–оксид циркония определяется температурой 1025 ± 25 °С и концентрацией ZrO₂ около 0,2 мас. %.

Поле I – область единого гомогенного расплава, в которой при быстрой закалке образуется чистое прозрачное стекло с буроватым оттенком.



Р и с. 15. Фазовая диаграмма системы нефелин-альбит-оксид циркония [56]

1 - расплав; 2 - бадделейт + расплав; 3 - бадделейт + альбит + нефелин

Р и с. 16. Фазовая диаграмма системы нефелин-оксид циркония [42]

1 - расплав; 2 - β - ZrO_2 + расплав; 3 - карнегиит + расплав; 4 - карнегиит + β - ZrO_2

Кривая ликвидуса, отделяющая поле расплава от области равновесия расплав + кристаллы оксида циркония, имеет очень крутое падение в пределах температур до 1500 °С, что обуславливает незначительное изменение показателей преломления закаленных стекол с ростом температуры (1,496–1,497). Выше 1500 °С ликвидусная кривая несколько выполаживается, и при 1600 °С растворимость ZrO_2 в альбит-нефелиновом расплаве возрастает до 2 мас.%. В изотермических условиях ($T = 1600$ °С) показатели преломления стекол в поле расплава закономерно возрастают от 1,497 до 1,506 с увеличением содержания в них оксида циркония от 1 до 10 мас.%.

В поле II равновесия расплав + кристаллы оксида циркония при закалке наблюдаем прозрачные стекла с кристаллами. Показатели преломления стекол остаются постоянными в этом поле при заданной температуре, что свидетельствует, во-первых, о бинарном характере системы в области двухфазового равновесия расплав + ZrO_2 , а, во-вторых, о достижении равновесия в ходе экспериментов (табл. 20). С ростом температуры показатели преломления закаленных стекол остаются постоянными (1,495–1,496) до температуры 1300–1400 °С, а затем увеличиваются до 1,500–1,506, что соответствует положению ликвидусной кривой.

Как и в системе альбит-кварц-оксид циркония, в данной системе в поле II до температуры 1200 °С стабильна низкотемпературная модификация оксида циркония γ - ZrO_2 , имеющая моноклинную сингонию и соответствующая природному минералу бадделейту. При более высоких температурах имеет место фазовый переход в высокотемпературную тетрагональную модификацию β - ZrO_2 . Форма выделения оксида циркония в этой области такие же, как в системе альбит-кварц-оксид циркония.

Поле III совместной кристаллизации нефелина и альбита на диаграмме

Таблица 19

Фазовый состав препаратов системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_7 - \text{ZrO}_2$

Химический состав, мас.%		T, °C	Выдержка, ч	Фазовый состав
ZrO ₂	Ne-Ab			
—	100	1000	65 (сн)	L + Ne + Ab
—	100	1000	74 (св)	L + Ne + Ab
0,5	99,5	1050	175 (сн)	L + Bd
0,5	99,5	1300	2 (сн)	L + Bd
0,5	99,5	1500	2 (св)	L
0,5	99,5	1600	0,5 (сн)	L
1	99	950	20 (св)	L + Bd
1	99	1000	65 (сн)	L + Bd + Ne + Ab
1	99	1100	18 (св)	L + Bd
1	99	1200	18 (св)	L + Bd
1	99	1400	2 (сн)	L + Bd
1	99	1500	2 (св)	L + Bd
1	99	1600	0,5 (сн)	L
2	98	1000	74 (св)	L + Bd + Ne + Ab
2	98	1500	2 (св)	L + Bd
2	98	1600	0,5 (сн)	L
3	97	950	20 (св)	L + Bd
3	97	1000	65 (сн)	L + Bd + Ne + Ab
3	97	1100	18 (св)	L + Bd
3	97	1200	18 (св)	L + Bd
3	97	1400	2 (сн)	L + Bd
5	95	950	20 (св)	L + Bd
5	95	1050	175 (сн)	L + Bd
5	95	1050	18 (св)	L + Bd
5	95	1100	18 (св)	L + Bd
5	95	1200	18 (св)	L + Bd
10	90	950	20 (св)	L + Bd
10	90	1000	74 (св)	L + Bd + Ne + Ab
10	90	1000	65 (сн)	L + Bd + Ne + Ab
10	90	1050	18 (св)	L + Bd
10	90	1100	18 (св)	L + Bd
10	90	1200	18 (св)	L + Bd
10	90	1400	2 (сн)	L + Bd
10	90	1600	0,5 (сн)	L + Bd
20	80	1050	18 (св)	L + Bd
40	60	1050	18 (св)	L + Bd

занимает очень узкую область в интервале температур 1025–1065 °C и составов менее 0,5 мас.% ZrO₂. Ликвидусная поверхность, ограничивающая это поле, проведена условно, так как размеры его очень малы по сравнению с точностью экспериментальных исследований.

В поле IV в подсолидусной области при подходе к температуре 1000 °C как "сверху", так и "снизу" и продолжительности опытов 65 и 74 ч соответственно устойчивы все кристаллические фазы: альбит, нефелин и бад-

Таблица 20

Показатели преломления стекол в системе $\text{NaAlSiO}_4 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{ZrO}_2$ при различных температурах

ZrO_2 , мас.%	1050°С	1100	1200	1300	1400	1500	1600°С
0,5	—	—	—	1,496	—	1,496	1,497
1	—	1,496	1,495	—	1,497	1,497	1,497
2	—	—	—	—	—	1,498	1,500
3	—	1,496	1,495	—	1,500	—	—
5	1,496	1,496	1,495	—	—	—	—
10	1,496	1,496	1,495	—	1,500	—	1,506
20	1,496	—	—	—	—	—	—
40	1,496	—	—	—	—	—	—

делеит, которые однозначно диагностируются рентгенографически. Микроскопически в препаратах обнаружено присутствие стекла, по-видимому, за счет слабой кристаллизационной способности нефелина и в особенности альбита. Оптическое изучение этих фаз затруднено в силу очень мелких размеров кристаллов (первые микроны). Показатели преломления альбита и нефелина близки между собой (1,530–1,532), но превышают показатель преломления стекла (1,496). Нефелин образует зерна изометричной формы с очень низким двупреломлением, некоторые кристаллы почти изотропны. Альбит отличается более высоким двупреломлением и удлиненным габитусом кристаллов. При подходе "сверху" ($T = 950^\circ\text{C}$), но меньшем времени выдержки (20 ч) перечисленные выше кристаллические фазы не образуются, в закаленном стекле видны только мелкие выделения бадделейта $\gamma\text{-ZrO}_2$.

Нефелин-оксид циркония. В отличие от предыдущих систем на этой диаграмме эвтектическая точка расположена в более высокотемпературной области $1485 \pm 5^\circ\text{C}$ и сдвинута в сторону больших содержаний $\text{ZrO}_2 - 2,8$ мас.%. Всего было проведено 60 опытов, результаты которых обобщены на диаграмме плавкости (рис. 16) и представлены в табл. 21.

На диаграмме выделены 4 области фазовых равновесий. Область I — поле единого гомогенного расплава, в котором при закалке препаратов образуются прозрачные стекла, показатели преломления которых увеличиваются с ростом температуры. В изотермических условиях в поле расплава показатели преломления закаленных стекол линейно возрастают с увеличением содержания ZrO_2 (рис. 17).

В области II в равновесии с расплавом находятся кристаллы тетрагональной $\beta\text{-ZrO}_2$ — высокотемпературной модификации оксида циркония, устойчивой в области температур выше 1200°C .

Область III двухфазового равновесия расплав + кристаллы карнегиита расположена в интервале температур $1526\text{--}1485^\circ\text{C}$ и составов $0\text{--}2,8$ мас.% ZrO_2 . Карнегиит является высокотемпературной модификацией нефелина (фазовый переход — выше температуры 1250°C), и в этом поле выделяется в виде образований округлой формы с показателями преломления $1,514\text{--}1,520$ и низким двупреломлением. Характер-

Таблица 21

Фазовый состав препаратов системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{ZrO}_2$

Химический состав, мас.%		T, °C	Выдержка, ч	Фазовый состав
ZrO ₂	Ne			
1	2	3	4	5
—	100	1500	2 (сн)	L + Cg
—	100	1530	2 (сн)	L
0,5	99,5	1500	2 (сн)	L + Cg
0,5	99,5	1515	2 (сн)	L + Cg
1	99	1450	2 (св)	L + Cg + Bd
1	99	1480	2 (св)	L + Cg + Bd
1	99	1490	2 (св)	L + Cg
1	99	1500	2 (сн)	L + Cg
1	99	1515	2 (сн)	L
1	99	1600	1 (сн)	L
2	98	1450	2 (св)	L + Cg + Bd
2	98	1480	2 (св)	L + Cg + Bd
2	98	1490	2 (св)	L + Cg
2	98	1495	2 (св)	L + Cg
2	98	1500	2 (сн)	L
3	97	1450	2 (св)	L + Cg + Bd
3	97	1480	2 (св)	L + Cg + Bd
3	97	1490	2 (св)	L + Cg
3	97	1500	2 (сн)	L
3	97	1530	2 (сн)	L
3	97	1600	1 (сн)	L
4	96	1480	2 (св)	L + Cg + Bd
4	96	1490	2 (св)	L + Bd
4	96	1515	2 (сн)	L + Bd
5	95	1450	2 (св)	L + Bd + Cg
5	95	1490	2 (св)	L + Bd
5	95	1495	2 (св)	L + Bd
5	95	1500	2 (сн)	L + Bd
5	95	1515	2 (сн)	L + Bd
5	95	1530	2 (сн)	L + Bd
5	95	1600	1 (сн)	L + Bd
7	93	1490	2 (св)	L + Bd
7	93	1495	2 (св)	L + Bd
7	93	1500	2 (сн)	L + Bd
7	93	1515	2 (сн)	L + Bd
7	93	1530	2 (сн)	L + Bd
7	93	1600	1 (сн)	L + Bd
10	90	1450	2 (св)	L + Bd + Cg
10	90	1480	2 (св)	L + Bd + Cg
10	90	1490	2 (св)	L + Bd
10	90	1500	2 (сн)	L + Bd
10	90	1515	2 (сн)	L + Bd*
10	90	1530	2 (сн)	L + Bd*
10	90	1600	1 (сн)	L + Bd

Таблица 21 (окончание)

1	2	3	4	5
15	85	1490	2 (св)	$L + Bd$
15	85	1495	2 (св)	$L + Bd^*$
15	85	1500	2 (сн)	$L + Bd$
20	80	1450	2 (св)	$L + Bd + Cg$
20	80	1480	2 (св)	$L + Bd + Cg$
20	80	1500	2 (сн)	$L + Bd$
20	80	1515	2 (сн)	$L + Bd$
20	80	1530	2 (сн)	$L + Bd$
20	80	1600	1 (сн)	$L + Bd$
30	70	1500	2 (сн)	$L + Bd$
50	50	1450	2 (св)	$L + Bd + Cg$
50	50	1500	2 (сн)	$L + Bd^*$
50	50	1530	2 (сн)	$L + Bd$
70	30	1450	2 (св)	$L + Bd + Cg$

* Фазы, диагностированные рентгенографически.

ной особенностью карнегиита является образование полисинтетических двойниковых сростаний (рис. 18). Выше температуры 1600 °С кривая ликвидуса проведена ориентировочно.

Проверку положения ликвидусной кривой производили также по показателям преломления стекол. Постоянство показателей преломления закаленных стекол поля кристаллизации β -ZrO₂ в изотермических условиях свидетельствует о достижении равновесия в экспериментальных исследованиях. Изменения n показаны в табл. 22 и на рис. 17. Точки перегиба кривых показателей преломления соответствуют фазовым изменениям на поверхности ликвидуса исследуемой диаграммы.

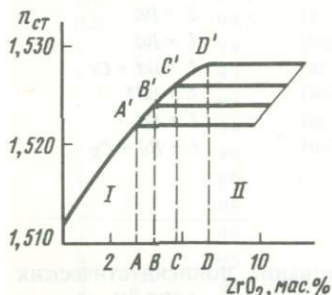
Нефелин—альбит—дисиликат натрия—оксид циркония. В системе проведено 75 опытов, результаты которых использованы для построения фазовой диаграммы (рис. 19).

Диаграмма плавкости системы нефелин—альбит—дисиликат натрия—оксид циркония характеризуется наличием инконгруэнтно плавящегося соединения — паракелдышита Na₂ZrSi₂O₇. Точка минимума на поверхности ликвидуса отвечает температуре 650 ± 50 °С и составу — 7 мас.% ZrO₂ (табл. 23).

На диаграмме имеются следующие фазовые поля:

Поле I совместной кристаллизации нефелина, альбита и дисиликата натрия, которое расположено в интервале температур 650—732 °С и составов — 0—7 мас.% ZrO₂. В низкотемпературном вязком расплаве равновесие в этой области устанавливается очень медленно и результаты опытов носят неоднозначный характер. Например, при температуре 650 °С в расплаве, не содержащем ZrO₂, при подходе к равновесию "сверху" от температуры 1200 °С в препаратах наблюдается гомогенное стекло (выдержка при $T = 650$ °С 130 ч), а в опытах "снизу" (выдержка 100 ч) присутствуют все кристаллические фазы — альбит, нефелин, дисиликат натрия и некоторое количество стекла.

Область II характеризуется двухфазовым равновесием расплав + кристаллы паракелдышита. Ликвидусный паракелдышит образует крупные длиннопризматические кристаллы, как правило, срastaющиеся между собой в форме лучистых цветов, в центре которых концентрируются более мелкие изометричные кристаллы этого минерала (табл. III, 5, см. вкл.). Паракелдышит – бесцветный минерал, двуосный, оптически отрицательный, с прямым погасанием и совершенной спайностью. Показатели преломления: $n'_g - 1,710$; $n'_p - 1,670$. Для этого минерала характерно наличие пересекающихся полисинтетических двойников. Паракелдышит представляет собой цирконосиликат натрия с бесконечным анионным радикалом



Р и с. 17. Показатели преломления стекол в системе $Ne-ZrO_2$

I – при однофазном равновесии (расплав);
II – при двухфазовом равновесии (расплав + $\beta-ZrO_2$); границы между I и II: для $1495^\circ C - AA'$, $1515 - BB'$, $1530 - CC'$, $1600^\circ C - DD'$

$Zr(Si_2O_7)_2^{2-}$. Основу строения минералов составляет каркас из Zr-октаэдров и диортогрупп Si_2O_7 , в котором все "немостиковые" атомы кислорода диортогрупп являются одновременно вершинами Zr-октаэдров. Щелочные катионы натрия приурочены к крупным полостям и каналам, имеющимся в Si, Zr-каркасе, вследствие чего каркас деформируется, и это ведет к понижению симметрии до псевдоромбоэдрической [15, 16].

Таблица 22

Показатели преломления стекол в системе $Ne-ZrO_2$ при различных температурах

ZrO_2 , мас. %	$1495^\circ C$	1500	1515	1530	$1600^\circ C$
0,5	–	1,515	1,514	–	–
1	–	1,516	1,516	–	1,516
2	1,518	1,520	–	–	–
3	–	1,522	–	1,522	1,522
4	–	–	1,524	–	–
5	1,522	1,522	1,524	1,526	1,526
7	1,522	1,522	1,524	1,526	1,528
10	–	1,522	1,524	1,526	1,528
15	1,522	1,522	–	–	–
20	–	1,522	1,524	1,526	1,528
30	–	1,522	–	–	–
50	–	1,522	–	1,526	–

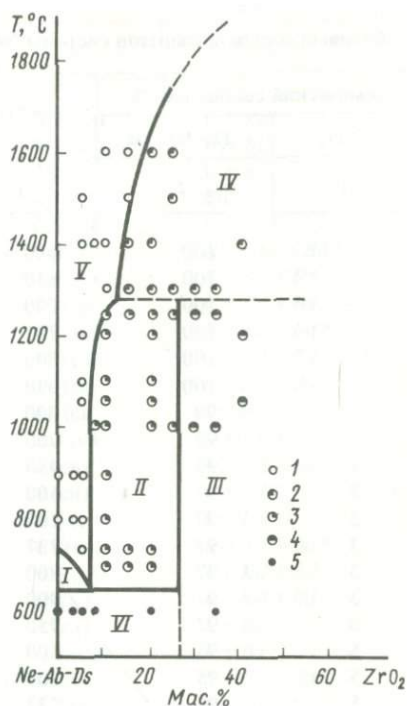


Р и с. 18. Кристаллы карнегита в системе $Ne-ZrO_2$

Полисинтетические двойниковые сростания

Р и с. 19. Фазовая диаграмма системы нефелин-альбит-дисиликат натрия-оксид циркония [55]

1 — расплав; 2 — бадделейт + расплав; 3 — паракелдышит + расплав; 4 — бадделейт + паракелдышит + расплав; 5 — нефелин + альбит + дисиликат натрия + бадделейт



По микроскопическим и рентгенографическим данным (см. табл. 16), этот минерал соответствует искусственному паракелдышиту, полученному В.Г. Чухланцевым и Ю.М. Полежаевым [60], и природному паракелдышиту. Последний установлен в фойяитах дифференцированного комплекса Ловозерского массива в парагенезисе с другим цирконосиликатом — эвдиалитом и в пегматоидных разностях хибинитов и ийолитов Хибинского массива с эвдиалитом и хибинскитом.

Поле III — равновесие трех фаз: расплав + кристаллы паракелдышита + кристаллы оксида циркония — занимает большую область с содержанием ZrO_2 выше 27,5 мас.% до температуры 1275 °С. В этом температурном интервале ZrO_2 кристаллизуется в моноклинной γ -модификации (бадделейт). С увеличением содержания оксида циркония соотношение между кристаллизующимися фазами изменяется в пользу бадделейта настолько, что уже при 40 мас.% ZrO_2 уверенно определить присутствие в препарате паракелдышита можно только рентгенографически.

Паракелдышит устойчив до температуры 1275 °С. Выше этой температуры в поле IV он инконгруэнтно плавится с образованием кристаллов ZrO_2 и расплава. В этой области температур устойчива тетрагональная β -модификация ZrO_2 . Расплавы в поле кристаллизации β - ZrO_2 при закалке образуют прозрачные стекла, величины показателей преломления которых возрастают с увеличением температуры и остаются постоянными в изотермических условиях (табл. 24).

Границы между фазовыми полями II, III и IV проведены ориентиро-

Таблица 23

Фазовый состав препаратов системы $\text{NaAlSiO}_4 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$

Химический состав, мас. %		T, °C	Выдержка, ч	Фазовый состав
ZrO ₂	Ab-Ne-Ds			
1	2	3	4	5
—	100	600	240 (сн)	Ne + Ab + Ds*
—	100	650	100 (сн)	L
—	100	700	130 (св)	L
—	100	737	70 (св)	L
—	100	800	70 (св)	L
—	100	900	36 (св)	L
1	99	800	70 (св)	L
1	99	900	36 (св)	L
1	99	950	18 (св)	L
3	97	600	240 (сн)	Ne + Ab + Ds + Bd
3	97	700	130 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
3	97	737	70 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
3	97	800	70 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
3	97	900	36 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
3	97	950	18 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
5	95	600	240 (сн)	Ne + Ab + Ds + Bd
5	95	700	130 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
5	95	737	70 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
5	95	800	70 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
5	95	900	36 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
5	95	950	18 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
5	95	1050	18 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd*
5	95	1100	18 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
5	95	1200	18 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
5	95	1400	2 (сн)	Ne + Ab + Ds + Bd
5	95	1500	2 (св)	Ne + Ab + Ds + Bd
7,5	92,5	1000	65 (сн)	L + Kd + Bd
8	92	600	240 (сн)	Ne + Ab + Bd*
8	92	1400	2 (сн)	L
10	90	700	130 (св)	L + Kd
10	90	737	70 (св)	L + Kd
10	90	800	70 (св)	L + Kd
10	90	900	36 (св)	L + Kd
10	90	950	18 (св)	L + Kd
10	90	1000	65 (сн)	L + Kd
10	90	1050	18 (св)	L + Kd*
10	90	1100	18 (св)	L + Kd
10	90	1200	18 (св)	L + Kd
10	90	1250	5,5 (сн)	L
10	90	1300	2 (сн)	L
10	90	1400	2 (сн)	L
10	90	1600	0,5 (сн)	L
15	85	700	130 (св)	L + Kd
15	85	737	70 (св)	L + Kd*

Таблица 23 (окончание)

1	2	3	4	5
15	85	1250	5,5 (сн)	$L + Kd$
15	85	1300	2 (сн)	$L + Bd$
15	85	1400	2 (св)	$L + Bd$
15	85	1500	2 (св)	Bd
15	85	1600	0,5 (сн)	L
20	80	600	240 (сн)	$Ne + Ab + Bd^*$
20	80	700	130 (св)	$L + Kd + Bd$
20	80	737	70 (св)	$L + Kd + Bd^*$
20	80	1000	65 (сн)	$L + Kd + Bd^*$
20	80	1050	18 (св)	$L + Kd + Bd$
20	80	1100	18 (св)	$L + Kd + Bd$
20	80	1200	18 (св)	$L + Kd + Bd^*$
20	80	1250	5,5 (сн)	$L + Kd + Bd^*$
20	80	1300	2 (сн)	$L + Kd + Bd^*$
20	80	1400	2 (сн)	$L + Bd^*$
20	80	1600	0,5 (сн)	$L + Bd$
25	75	1000	65 (сн)	$L + Kd + Bd^*$
25	75	1250	5,5 (сн)	$L + Kd + Bd$
25	75	1300	2 (сн)	$L + Kd + Bd$
25	75	1500	2 (св)	$L + Bd$
25	75	1600	0,5 (сн)	$L + Bd$
30	70	1000	65 (сн)	$L + Kd + Bd^*$
30	70	1250	5,5 (сн)	$L + Kd + Bd$
30	70	1300	2 (сн)	$L + Bd$
35	65	600	240 (сн)	$Ne + Ab + Bd^*$
35	65	1000	65 (сн)	$L + Bd + Kd^*$
35	65	1250	5,5 (сн)	$L + Bd + Kd$
35	65	1300	2 (сн)	$L + Bd + Kd$
40	60	1050	18 (св)	$L + Bd + Kd$
40	60	1200	18 (св)	$L + Bd + Kd^*$
40	60	1400	2 (сн)	$L + Bd^*$

* Фазы, диагностированные рентгенографически.

вочно по преобладанию какой-либо фазы в препарате и на дифрактограмме. Точно провести их не представляется возможным вследствие кристаллизационной способности бадделеита, который присутствует почти во всех препаратах как закалочная фаза.

Поле V — область единого гомогенного расплава. При закалке расплавленных шихт образуются прозрачные стекла с показателями преломления, значения которых увеличиваются с ростом содержания ZrO_2 в расплаве. Кривая ликвидуса, отделяющая поле расплава от поля равновесия расплав + кристаллы паракелдышита, имеет очень крутое падение, но несколько выполаживается в интервале температур 1500–1275 °С. При температуре 1600 °С кривая ликвидуса была проведена на основании измеренных показателей преломления.

Таблица 24

Показатели преломления стекол в системе $Ne-Ab-Na_2Si_2O_5-ZrO_2$ при различных температурах

ZrO ₂ , мас.%	650° С	700	737	800	900	950
0	1,503	1,503	1,503	1,502	1504	—
1	—	—	—	1,506	1,508	1,506
3	—	1,512	1,512	1,512	1,512	1,511
5	—	1,519	1,519	1,519	1,518	1,518
8	—	—	—	—	—	—
10	—	1,531	1,529	1,531	1,526	1,528
15	—	1,537	1,531	—	—	—
20	—	1,537	1,530	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—

ZrO ₂ , мас.%	1050	1100	1200	1250	1300	1400	1600° С
0	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—
5	1,518	1,519	1,518	—	—	1,519	—
8	—	—	—	—	—	1,527	—
10	1,528	1,530	1,530	1,534	1,534	1,534	1,534
15	—	—	—	1,539	1,547	1,549	1,548
20	1,530	1,527	1,530	1,539	1,547	1,553	1,562
25	—	—	—	1,539	1,547	—	1,562
30	—	—	—	1,539	1,547	—	—
35	—	—	—	1,539	1,547	—	—
40	—	—	1,530	—	—	1,553	—

В области VI, как уже отмечалось, достигнуть равновесия в экспериментах не удавалось.

Проведенные экспериментальные исследования в четырехкомпонентной системе $Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ показали, что все рассмотренные нами геохимически важные разрезы этой системы характеризуются очень широкими полями кристаллизации оксида циркония и небольшой растворимостью ZrO_2 , которая с ростом щелочности при одновременном возрастании $K_{\text{вп}}$ расплава увеличивается от долей процента в гранитном до 7% в агапитовом нефелин-сиенитовом расплаве при $T = 1025^\circ\text{C}$. Вместе с тем рост щелочности расплава изменяет и поля устойчивости циркониевых фаз. С нефелином и альбитом в области магматических температур устойчивой фазой является бадделит, что указывает на возможность появления бадделитовой минерализации на магматической стадии минералообразования, а не только в гидротермальных условиях. В щелочных агапитовых расплавах при температурах, соответствующих температурам

природных магм, вместо бадделеита кристаллизуется сложный цирконо-силикат натрия с цеолитоподобной структурой — паракелдышит. Таким образом, с изменением состава расплава изменяется и структурная роль циркония, который в пересыщенных щелочами расплавах с $K_{\text{ап}} > 1$ является уже не модификатором, а сеткообразователем и формирует минералы с каркасной структурой типа паракелдышита и эвдиалита.

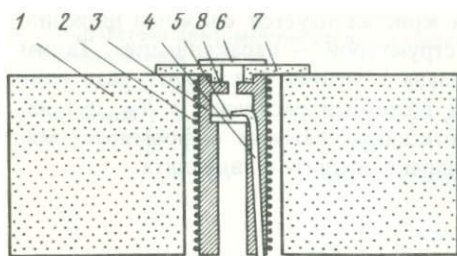
ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭВДИАЛИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Изучение раскристаллизованных микровключений в породообразующих минералах дает полную информацию о температурном режиме и порядке кристаллизации минералов, о фазовом состоянии и химическом составе расплава, с которым находился в равновесии минерал-хозяин.

Комплексное исследование микровключений в эвдиалитах, т.е. оптическое их изучение с целью классификации, описание морфологии, размеров и фазового состава включений, качественное определение состава фаз методом локального микроанализа, термометрия микровключений, позволило установить физико-химические условия кристаллизации эвдиалита и эвдиалитсодержащих пород Ловозерского (II и III интрузивные фазы) и Илимауссакского щелочных массивов.

В породах комплекса эвдиалитовых луавритов изучены микровключения главным образом в эвдиалите и в некоторых случаях — в других породообразующих минералах (нефелине, калиевом полевом шпате, эгирине) всех разновидностей пород III интрузивной фазы по разрезам, охватывающим юго-восточную (горы Энгпорр, Нинчурт), северо-восточную (гора Вавнбед), северную (гора Карнасурт) и северо-западную (гора Кедыкверпахк) части массива. Интересная информация получена при изучении микровключений во вкрапленниках эвдиалитовых порфиroidных луавритов, являющихся закалочной фазией эвдиалитоносного комплекса. Эти исследования позволяют оценить температуры котектической кристаллизации минералов-вкрапленников и состав сосуществующего с ним расплава. Кроме того, проведен ряд термометрических опытов в кристаллах эвдиалита из кумулятивных образований — эвдиалититов, состоящих на 60—80% из идиоморфного крупного эвдиалита, взятых из различных частей разреза III фазы, в том числе и из эвдиалититов горы Вавнбед, относимых некоторыми исследователями к пегматоидным и метасоматическим образованиям [28, 29, 79].

Оптическое изучение микровключений проводили в плоско-полированных пластинках толщиной 0,2—1,0 мм в проходящем свете. В породообразующих минералах эвдиалитоносного комплекса обнаружено большое количество включений, особенно в кристаллах эвдиалита. Все включения, согласно классификации Н.П. Ермакова [30], можно разделить на твердые, раскристаллизованные, кристалло-флюидные, газовые и газожидкие. Из всего множества и разнообразия включений особое внимание уделено многофазным раскристаллизованным включениям, относящимся



Р и с. 20. Конструкция термокамеры [62]

1 — корпус из ультралегковеса; 2 — платинородиевый нагреватель; 3 — магнезитовая жаровая трубка печи; 4 — термопара; 5 — кварцевое предметное стекло; 6 — покрывное стекло; 7 — крышка из ультралегковеса; 8 — крышка из магнезита

к разряду (классу) первичных магматогенных, поскольку они являются реликтами равновесного с минералом-хозяином расплава и содержат основную информацию о минералообразующей среде и физико-химических условиях формирования пород. Эти включения, помимо нескольких твердых минеральных фаз, имеют в своем составе газ и жидкость, которые занимают не более 5% объема вакуоли. Размеры включений колеблются от 5 до 120 мкм, меняется также и количество минеральных фаз. В незональных кристаллах микровключения распределены в основном вдоль длинной оси и в центре кристаллов, а в зональных их скопления приурочены к зонам и спиральям роста кристаллов. Причем отмечено, что в однотипных минералах всех разновидностей пород комплекса раскристаллизованные включения имеют примерно одинаковый фазовый состав.

Кристалло-флюидные, а также раскристаллизованные включения первичны по своему происхождению, однако количество твердых фаз в них значительно меньше (2–3), темноцветные фазы отсутствуют, а летучие компоненты, т.е. газ и жидкость, занимают в них примерно половину объема вакуоли. Располагаются эти включения также по зонам и спиральям роста кристаллов, но преимущественно в их периферийных частях.

Методы исследования. Фазовый состав включений в эвдиалитах определяли методом локального микроанализа на приборе "Хитачи-5В" (Япония), предварительно проведя его оценку оптическим путем при описании морфологии микровключений. Как уже указывалось, большинство изучаемых включений имеет размеры около 10 мкм и при этом они содержат до 10 минералов-узников. В связи с этим возникает трудность в идентификации минеральных фаз по их составу, и только с помощью рентгеновского микроанализа эта задача может быть выполнена. Благодаря тому что диаметр электронного пучка сфокусирован до 1–2 мкм, становится возможным выявить и установить четкие границы кристаллических фаз в микровключении, а также определить их состав методом локального качественного анализа. Идентификацию фаз проводили по следующим 18 элементам: Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mn, Mg, Na, K, P, S, Cl, Ba, Zr, Ce, Y, Nb, Sr.

Перед анализом кристаллы сошлифовывали алмазным порошком, обеспечивающим химическую чистоту препарата, до выхода твердых фаз на поверхность, затем полировали. На отполированную поверхность напыляли углерод и площадь вскрытого включения сканировали электрон-

ным пучком. Распределение каждого элемента фиксировали на отдельном фотоснимке.

Температурный режим кристаллизации минералов и пород оценивали по результатам гомогенизации микровключений в процессе их нагревания в термокамере [62], конструкция которой дана на рис. 20. Калибровку термодпары проводили по температурам плавления чистых солей и золота, которые с этой целью помещали вблизи спая термодпары. Опыты вели при непрерывном наблюдении за изменением состояния нагреваемых включений, порядком плавления минералов-узников при различных температурах. Температуру, при которой растущим кристаллом был захвачен равновесный с ним расплав и законсервирован в виде включения, определяли по достижению полной гомогенизации вещества включения, началу растворения его стенок, а также по установлению равновесия (расплав + расплав или расплав + газ в вакуолях).

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЭВДИАЛИТАХ

Твердые фазы раскристаллизованных многофазных микровключений в эвдиалите представлены теми же минералами, которыми сложены эвдиалитовые луавриты III фазы Ловозерского щелочного массива, — калиевым полевым шпатом, нефелином, эгирином, эвдиалитом, лампрофиллитом. Наличие этих фаз во включениях определено с помощью микрозондового анализа и оптической микроскопии. Выбраны наиболее характерные раскристаллизованные микровключения с большим количеством твердых минеральных фаз в эвдиалитах эвдиалитовых луавритов, порфириовидных луавритов, эвдиалитов эвдиалитового комплекса Ловозерского массива (табл. IV, 4, 5, 6, 7, см. вкл.). Электронный микроанализ позволил качественно изучить распределение перечисленных выше 18 элементов по площади вскрытых включений в эвдиалите. В табл. V (см. вкл.) показано распределение только тех элементов, интенсивности которых позволяют идентифицировать минеральные фазы микровключений. Присутствие кристаллов калиевого полевого шпата во включениях обнаружено по совпадению полей распределения Si, Al, K, а нефелин диагностирован по Si, Al, Na. Пироксен во включениях по составу относится к группе эгирина, так как в нем содержатся Na, Fe, Si и практически отсутствуют Mg и Ca. В качестве минерала-узника отмечен также эвдиалит (эвдиалит горы Вавнбед), который, как и минерал-хозяин, определен по характерному набору входящих в него элементов Zr, Ca, Na, Mn, Si, Fe, S. Распределение Ba совпадает с распределением Na и Ti, что позволяет предположить наличие Ba-лампрофиллита во включениях, подтверждающееся при петрографическом исследовании микровключений. Области повышенных концентраций Y, Ce, Sr, Nb, P, Cl, как правило, приурочены к интерстициям минералов-узников.

Фазовый состав микровключений в эвдиалитах, отобранных из разных частей разрезов, отличается незначительно (табл. 25). В качестве минерала-спутника и минерала-узника во включениях в эвдиалите из пойкилитового содалитового сиенита II фазы обнаружен апатит, тогда как во всех изученных включениях в эвдиалитах эвдиалитовых луавритов III фазы этот минерал отсутствует, но почти всегда в качестве минералов-узников

Т а б л и ц а 25

Результаты изучения включений в эвдиалите (Ловозерский массив)

Порода	Фазовый состав включений	Температуры гомогенизации, °С
<i>Гора Энгенорр-гора Нинчурт</i>		
Эвдиалитит	$Fsp + Px + Eud + Sod + Lmp + V$	820
Среднезернистый эвдиалитовый луаврит	$Fsp + Px + Eud + Ne + R + V$	800–850
Порфировидный эвдиалитовый луаврит	$Fsp + Px + Eud + Ne + R + Amf + V$	870–900
Пойкилитовый содалитовый сиенит	$Fsp + Px + Ne + R + Ap + V$	870–900
<i>Гора Вавибед</i>		
Эвдиалитит	$Fsp + Eud + Px + Ne + Sod + R + V$ $nK + V$ при $nK \geq V$	820–840 740–770
<i>Гора Карнасурт</i>		
Неравномернозернистый эвдиалитовый луаврит	$Fsp + Px + Ne + R + Amf + V$	820–830
Эвдиалитит	$Fsp + Px + Ne + Eud + Amf + Lmp + V$	820–830
Лейкократовый эвдиалитовый луаврит	$Fsp + Px + Ne + R + Amf + V$	820–850
Эвдиалитит	$Fsp + Px + Ne + Eud + Lmp + V$	810–840
<i>Ильмарайокский перевал – гора Кедыкверпахк</i>		
Крупнозернистый эгириновый луаврит	$Fsp + Px + Eud + Ne + Amf + V$ $nK + V$ при $nK \geq V$	820–850 720, 780
Эвдиалитит	$Fsp + Px + Eud + Ne + R + V$	850
Среднезернистый эвдиалитовый луаврит	$Fsp + Px + Eud + Ne + V$ $nK + V$ при $nK \geq V$	800–830 760
Лейкократовый эвдиалитовый луаврит	$Fsp + Px + Amf + Sod + Ne + V$ $nK + V$ при $nK \geq V$	850 760
Неравномерно-зернистый эвдиалитовый луаврит	$Fsp + Px + Amf + Ne + R + V$	860
Порфировидный луаврит	$Fsp + Px + Amf + Ne + R + V$	850
<i>Гора Парга</i>		
Порфировидный луаврит	$Fsp + Px + Amf + Ne + V$	820–880
П р и м е ч а н и е. При $T_{г}$ °С включения гомогенизируются в расплав.		

встречаются лампрофиллит и эвдиалит, кроме включений во вкрапленниках порфировидных эвдиалитовых луавритов. Все остальные минералы-узники — калиевый полевой шпат, нефелин (иногда содалит) и эгирин являются обязательными для включений всех разновидностей пород III интрузивной фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ниже приведено описание фазового состава, температур и хода гомогенизации микровключений, содержащихся в главных породообразующих минералах всех разновидностей пород эвдиалитоносного комплекса Ловозерского щелочного массива.

Нефелин — эвдиалитовый луюврит гор Нинчурт, Энгпорр. Многофазные раскристаллизованные включения в нефелине достаточно редки. Они представляют собой многокомпонентную систему, состоящую из нескольких кристаллических фаз, жидкости и газа. Газовая фаза занимает не более 10% объема вакуоли. Жидкость обнаруживается по сферической форме газовой фазы, но оценить ее количество оптическими методами не представляется возможным. Большая часть объема включения заполнена твердыми кристаллическими фазами. При нагревании твердые фазы включений начинают оплавляться при температурах 700–720 °С. По достижении температуры 800–820 °С в вакуоли наступает равновесие расплав + газ, т.е. минералы-узники полностью расплавляются. Гомогенизация включений фиксируется в момент растворения в расплаве газовой фазы при температурах 830–850 °С, при этом увеличения вакуоли не наблюдается. При резком охлаждении сгомогенизированных включений вещество вакуоли закаливается в стекло, что обусловлено существенно силикатным составом расплава, захваченного кристаллами нефелина.

Калиевый полевой шпат (микроклин) — лейкократовый эвдиалитовый луюврит гор Нинчурт, Куамдеспакх.

Раскристаллизованные включения в калиевом полевоом шпате встречаются редко, как и в нефелине. Мелкие включения размерами от 10 до 15 мкм удалось сгомогенизировать при температурах 850–860 °С. Ход гомогенизации включений такой же, как и в нефелине: начало плавления твердых фаз — 710 °С, около 820° в вакуоли достигается равновесие расплав + газ, при 850–860 °С газовый пузырек растворяется в расплаве. При резком охлаждении расплав закаливается в стекло.

Эгирин — эгириновый эвдиалитовый луюврит гор Кедыкверпахк, Аллуайв.

Многофазные раскристаллизованные включения в эгирине содержат до 5 твердых фаз, газовый пузырек и жидкость. Летучие компоненты (газ + жидкость) занимают в вакуоли не более 10% объема включения. При нагревании плавление твердых фаз отмечено при 700 °С, около 760–770 °С твердые фазы полностью расплавляются, и в вакуоли наступает равновесие расплав + газ. Газовая фаза растворяется в расплаве при температурах 800–820 °С. Как и в других минералах, расплав во включениях в эгирине при резком охлаждении закаливается в стекло.

Эвдиалит — эвдиалитовые луювриты, эвдиалититы.

Многофазные раскристаллизованные микровключения в эвдиалите изучены во всех разновидностях пород по трем вертикальным разрезам эвдиалитоносного комплекса. Большинство включений содержат до 10 и более минералов-узников (некоторые из них идентичны друг другу), газовый пузырек (иногда 2 или 3) и, вероятно, жидкость, так как газовый пузырек имеет форму шара (см. табл. V, 4, 5, 6, 7). При нагревании кристаллы эвдиалита покрываются сетью микротрещин, проходящих

Таблица 26

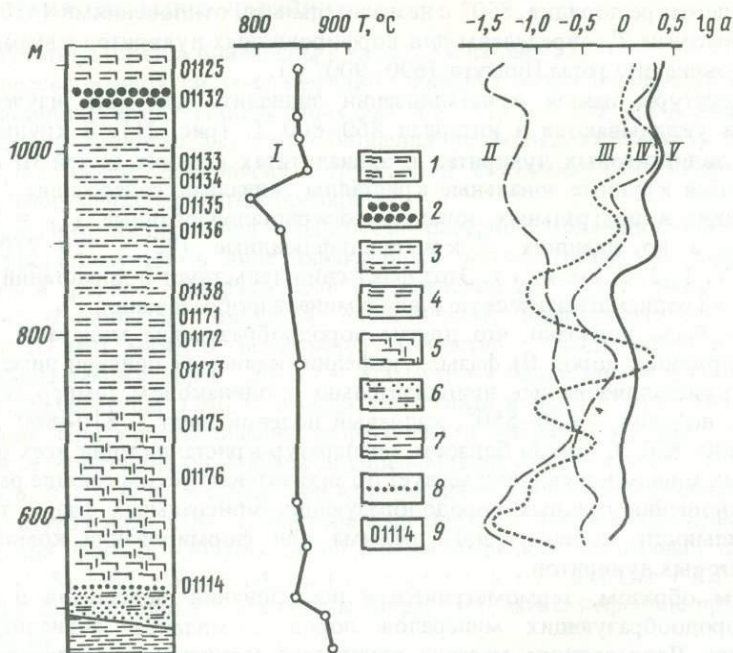
Состав стогомогенизированного включения в эвдиалите из порфириовидного луюврита Ловозерского массива, мас.%

Компоненты	Состав включения	Компоненты	Состав включения	Компоненты	Состав включения
SiO ₂	54,26	MnO	0,72	K ₂ O	3,64
TiO ₂	3,58	MgO	0,60	P ₂ O ₅	0,64
Al ₂ O ₃	13,05	CaO	0,90	ZrO ₂	1,88
FeO	11,09	Na ₂ O	9,05	SrO	0,34

на глубину кристалла, вследствие чего многие включения вскрываются при температурах около 700 °С. В нескрытых включениях плавление твердых фаз начинается при 600–620 °С с темноцветных минералов; при 700° наблюдается равновесие: несколько кристаллов + расплав + газ. В последнюю очередь (800 °С) переходит в расплав светлая кристаллическая фаза (возможно, нефелин), при этом наблюдается равновесие расплав + газ. Полная гомогенизация включений происходит в интервале температур 800–860 °С, а во вкрапленниках эвдиалита порфириовидных луювритов полное плавление наступает при температурах 850–900 °С. При резком охлаждении вещество включений закаливается в стекло.

Кристалло-флюидные включения в большом количестве имеются в краевых зонах зональных кристаллов эвдиалита из эвдиалитов и содержат твердую фазу и газ. При нагревании таких включений плавление начинается с температур порядка 600 °С. В интервале температур 600–700 °С плавление твердых фаз распространяется по всему объему вакуоли, и выше 700° во включении наступает равновесие расплав + газ. При 760–780 °С включения полностью гомогенизируются в расплав. По внешнему виду кристалло-флюидные включения в эвдиалите напоминают газожидкие, но имеют значительно более высокие температуры гомогенизации. При закалке стогомогенизированных кристалло-флюидных включений образуется стекло. Состав расплава, равновесного с эвдиалитом в природных условиях, оценен на основании количественного микрозондового анализа предварительно стогомогенизированных включений во вкрапленниках эвдиалита из порфириовидных луювритов III фазы Ловозерского массива. Из табл. 26 видно, что состав этого расплава близок к среднему составу III фазы Ловозерского массива. Концентрация ZrO₂ по данным микроанализа составляет 1,88 мас.%, что также находится в соответствии со средним содержанием ZrO₂ в эвдиалитоносной интрузии.

В отличие от эвдиалитовых луювритов Ловозерского массива эвдиалиты из какортоцитов массива Илимаусак содержат значительно меньше включений. Первичные многофазные раскристаллизованные включения, зафиксированные в эвдиалите, также содержат несколько твердых минеральных фаз, газовый пузырек и, возможно, жидкость. Плавление твердых фаз начинается при температуре 690–700 °С, после чего во включении устанавливается равновесие кристаллы + расплав + газ. При температуре порядка 830° одновременно исчезают твердые фазы и газовый пузырек.

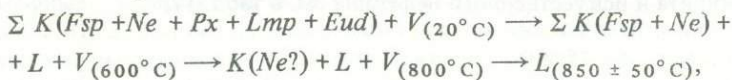


Р и с. 21. Положение отобранных образцов в вертикальном разрезе амфиболитового комплекса Ловозерского массива в районе Ильмарайокский перевал—гора Кедықверпахк

1 — крупнозернистые амфиболитовые люавриты; 2 — амфиболиты; 3 — неравномернозернистые амфиболитовые люавриты; 4 — среднезернистые амфиболитовые люавриты; 5 — лейкократовые амфиболитовые люавриты; 6 — порфириформные люавриты; 7 — породы дифференцированного комплекса; 8 — фазовая граница; 9 — место отбора образцов; I — температуры кристаллизации амфиболита; II-V — вариации размеров породообразующих минералов: II — эгирин, III — амфиболит, IV — нефелин, V — калиевый полевой шпат

Полная гомогенизация включений наблюдается в интервале температур 830–840 °С. Сгомогенизированное включение закаливается в стекло.

Таким образом, комплексные термометрические исследования показали, что в составе расплава, с которым амфиболит Ловозерского массива находился в равновесии в природных условиях, не обнаружено существенного отличия от среднего состава пород III интрузивной фазы, что обусловлено идентичностью минералов-узников породообразующим минералам, т.е. нефелину, калиевому полевому шпату, эгирину, амфиболиту. Ход гомогенизации для всех раскристаллизованных включений независимо от места отбора амфиболита одинаков



где K — кристаллы минералов-узников.

Плавление минералов-узников во включениях начинается на границе с газовой фазой при температуре 600 °С, а гомогенизация достигается

при температуре порядка 850° с незначительными отклонениями ($\pm 50^{\circ}\text{C}$). Самые высокие $T_{\text{г}}$ определены для порфиоровидных луавритов с вкрапленниками эвдиалита горы Нинчурт ($890\text{--}900^{\circ}\text{C}$).

Температуры начала кристаллизации эвдиалита для всех изученных разрезов укладываются в интервал $860\text{--}800^{\circ}\text{C}$ (рис. 21). В крупнозернистых эвдиалитовых луавритах и эвдиалитах верхних частей III фазы встречаются крупные зональные кристаллы эвдиалита, содержащие 2 типа включений: в центральных зонах — раскристаллизованные ($T_{\text{г}} = 820\text{--}850^{\circ}\text{C}$), а во внешних — кристалло-флюидные ($T_{\text{г}} = 720\text{--}770^{\circ}\text{C}$) (табл. IV, 1, 2, 3, см. вкл.). Этот факт свидетельствует о дорастании кристаллов в позднемагматическую стадию минералообразования.

Выше было показано, что другие породообразующие минералы эвдиалитсодержащих пород III фазы — нефелин, калиевый полевой шпат, эгирин — кристаллизовались приблизительно в одинаковом температурном режиме: нефелин — $830\text{--}850^{\circ}$, калиевый полевой шпат — $810\text{--}860^{\circ}$, эгирин — $800\text{--}830^{\circ}\text{C}$. Такая близость температур кристаллизации всех исследованных минералов свидетельствует об анхизвтектическом составе расплава в отношении главных породообразующих минеральных фаз, а также о стабильности температурного режима при формировании комплекса эвдиалитовых луавритов.

Таким образом, термометрические исследования эвдиалитов и главных породообразующих минералов пород комплекса эвдиалитовых луавритов Ловозерского массива однозначно указывают на одновременную кристаллизацию этих фаз на магматическом этапе минералообразования в интервале температур $860\text{--}800^{\circ}\text{C}$. Более высокие температуры отмечены для вкрапленников эвдиалита из порфиоровидных луавритов ($900\text{--}850^{\circ}\text{C}$). Расплав, с которым эвдиалит находился в равновесии в природных условиях, имел анхизвтектический состав в отношении главных породообразующих минералов, близкий среднему составу эвдиалитоносного комплекса.

УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВДИАЛИТА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ

Для выяснения физико-химических условий формирования эвдиалитовых месторождений проведены экспериментальные исследования фазовых равновесий с участием природного эвдиалита. Построены диаграммы плавкости систем эвдиалит–нефелин, эвдиалит–вода, эвдиалит–нефелин–вода, эвдиалит–луаврит и эвдиалит–луаврит–вода. Составы природного эвдиалита, использованного в качестве исходного компонента в экспериментах, а также луаврита и искусственного нефелина см. в табл. 17.

СИСТЕМА ЭВДИАЛИТ–НЕФЕЛИН

Результаты опытов приведены в табл. 27 и на рис. 22.

В исследованной системе нефелин–эвдиалит выше температур солидуса кристаллизуются 6 минеральных фаз: *Cg*, *Ne*, *Sod*, *Bd*, *Kd* и *Eud*. Ниже температур солидуса фазовые отношения не исследовали ввиду длительности достижения равновесия и трудностей, связанных с идентификацией фаз в очень мелкозернистых препаратах.

Карнегиит, являющийся высокотемпературной модификацией нефелина, кристаллизуется в виде характерных полисинтетических двойников округлой формы с показателями преломления $n_p = 1,509$ и $n_g = 1,514$. В поле II карнегиит является единственной кристаллической фазой, в поле III этот минерал выделяется совместно с бадделейтом и в поле V – выше температуры 1240°C – совместно с бадделейтом и содалитом. Ниже температуры 1240°C вместо карнегиита в поле V кристаллизуется нефелин. При кристаллизации из расплава (“сверху”) нефелин образует крупные кристаллы со слабым двупреломлением и показателями преломления $n_e = 1,528$, $n_o = 1,532$. При кристаллизации из шихты (“снизу”) при температурах ниже 1000°C нефелин выделяется в виде мелких кристаллов различной формы. Область устойчивости нефелина охватывает фазовые поля V (*Ne* + *Bd* + *Sod* + *L*), VII (*Ne* + *Kd* + *Sod* + *L*) и X (*Ne* + *Kd* + *Sod* + *Eud* + *L*). Основные максимумы дифрактограммы нефелина приведены в табл. 16.

Исследуемая система характеризуется образованием минерала группы содалита в результате реакции нефелина с расплавом, содержащим хлор. Судя по показателю преломления $n'_e = 1,480$ и данным дифракционного рентгеновского анализа, этот минерал наиболее близок к содалиту ($3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{NaCl}$), хотя оценка химического состава (табл. 28) показывает на довольно высокое содержание серы в минерале. Область устойчивости содалита охватывает поля V, VI–VIII, X и XI. Морфология образующихся кристаллов меняется в зависимости от температуры и состава системы. В поле V содалит образует мелкие идиоморфные кристаллы бледно-розового цвета, размер которых несколько увеличивается с понижением температуры. Крупные кристаллы содалита образуются в фазовых полях VI и VIII. Цвет таких кристаллов изменяется от бледно-желтого до бледно-розового (табл. III, 4, см. вкл.).

Минералы циркония в исследованной системе представлены тремя кристаллическими фазами: эвдиалитом, паракелдышитом и бадделейтом. Наиболее низкотемпературной фазой является эвдиалит. Кристаллизация эвдиалита происходит при температуре ниже 930°C в области, ограниченной фазовыми полями X–XII как “сверху”, так и “снизу”, при выдержках, превышающих 200 ч. При меньшей длительности опытов эвдиалит в закаленных препаратах отсутствует. Синтетический эвдиалит образует идиоморфные ромбоэдрические кристаллы с низким двупреломлением (табл. III, 3, см. вкл.), содержащие включения паракелдышита, содалита. Показатели преломления практически не зависят от состава расплава: $n_g = 1,606$; $n_p = 1,602$. Составы кристаллизующего в системе и исходного эвдиалитов различаются содержанием кальция и железа (см. табл. 28). Одной из вероятных причин понижения концентрации двухвалентного

Таблица 27

Фазовый состав препаратов системы эвдиалит-нефелин

№ п/п	Состав, мас. %		T, °C	Выдержка, ч	Фазовый состав
	эвдиалит	нефелин			
1	2	3	4	5	6
1	5	95	1300	5 (сн)	<i>L + Cg + Bd</i>
2	10	90	1600	1 (св)	<i>L</i>
3	10	90	1490	2 (св)	<i>L</i>
4	10	90	1480	2 (св)	<i>L + Cg + Bd</i>
5	10	90	1394	2 (сн)	<i>L + Cg + Bd</i>
6	10	90	1301	6 (сн)	<i>L + Cg + Bd</i>
7	10	90	1250	20 (св)	<i>L + Cg + Bd + Sod</i>
8	10	90	1200	20 (св)	<i>L + Ne + Bd + Sod</i>
9	10	90	1250	20 (св)	<i>L + Ne + Bd + Sod</i>
10	10	90	1042	100 (св)	<i>L + Ne + Bd + Sod</i>
11	20	80	1480	2 (св)	<i>L</i>
12	20	80	1394	2 (сн)	<i>L + Bd</i>
13	20	80	1301	6 (сн)	<i>L + Cg + Bd</i>
14	20	80	1250	20 (св)	<i>L + Cg + Bd + Sod</i>
15	20	80	1200	20 (св)	<i>L + Ne + Bd + Sod</i>
16	20	80	1150	20 (св)	<i>L + Ne + Bd + Sod</i>
17	20	80	1042	100 (св)	<i>L + Ne + Bd + Sod</i>
18	20	80	998	70 (св)	<i>L + Ne + Bd + Sod</i>
19	20	80	903	280 (св)	<i>L + Ne + Kd + Sod</i>
20	30	70	1394	2 (сн)	<i>L + Bd</i>
21	30	70	1350	5 (сн)	<i>L + Bd</i>
22	30	70	1301	6 (сн)	<i>L + Bd + Cg</i>
23	30	70	1250	20 (св)	<i>L + Bd + Cg + Sod</i>
24	30	70	1200	20 (св)	<i>L + Bd + Ne + Sod</i>
25	30	70	1150	20 (св)	<i>L + Bd + Ne + Sod</i>
26	30	70	1042	100 (св)	<i>L + Bd + Ne + Sod</i>
27	30	70	998	70 (св)	<i>L + Bd + Sod</i>
28	30	70	903	280 (св)	<i>L + Ne + Sod + Bd</i>
29	40	60	1301	6 (сн)	<i>L + Bd</i>
30	40	60	1250	20 (св)	<i>L + Bd + Sod</i>
31	40	60	1200	20 (св)	<i>L + Bd + Sod + Ne</i>
32	40	60	1150	20 (св)	<i>L + Bd + Sod + Ne</i>
33	40	60	1042	100 (св)	<i>L + Bd + Sod + Ne</i>
34	40	60	998	70 (св)	<i>L + Bd + Sod + Ne</i>
35	40	60	954	168 (св)	<i>L + Bd + Sod + Ne</i>
36	40	60	908	80 (св)	<i>L + Sod + Ne + Kd</i>
37	40	60	903	280 (св)	<i>L + Sod + Ne + Kd</i>
38	50	50	1130	40 (св)	<i>L + Bd + Sod</i>
39	50	50	1042	100 (св)	<i>L + Bd + Sod + Ne</i>
40	50	50	998	70 (св)	<i>L + Bd + Sod + Ne</i>
41	50	50	954	168 (св)	<i>L + Sod + Ne + Kd</i>
42	50	50	908	80 (св)	<i>L + Sod + Ne + Kd</i>
43	50	50	903	280 (св)	<i>L + Sod + Ne + Kd + Eud</i>

Таблица 27 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
44	55	45	1050	28 (CB)	$L + Sod + Bd$
45	55	45	908	80 (CB)	$L + Sod + Kd$
46	55	45	903	280 (CB)	$L + Sod + Kd + Ne + Eud$
47	55	45	903	280 (CH)	$L + Sod + Kd + Ne + Eud$
48	60	40	1301	6 (CH)	$L + Bd$
49	60	40	1250	20 (CB)	$L + Bd$
50	60	40	1200	20 (CB)	$L + Bd$
51	60	40	1130	40 (CB)	$L + Bd$
52	60	40	1042	100 (CB)	$L + Bd + Sod$
53	60	40	998	70 (CB)	$L + Bd + Sod + Kd$
54	60	40	954	168 (CB)	$L + Bd + Sod + Kd + Ne$
55	60	40	908	80 (CB)	$L + Bd + Sod + Kd + Ne$
56	60	40	903	280 (CB)	$L + Sod + Kd + Ne + Eud$
57	65	35	1050	28 (CB)	$L + Sod + Bd$
58	65	35	995	48 (CB)	$L + Sod + Kd$
59	65	35	908	80 (CB)	$L + Sod + Kd$
60	65	35	903	280 (CB)	$L + Sod + Kd + Eud$
61	65	35	903	280 (CH)	$L + Sod + Kd + Eud$
62	70	30	1600	1 (CH)	L
63	70	30	1480	2 (CB)	L
64	70	30	1350	5 (CH)	$L + Bd$
65	70	30	1130	40 (CB)	$L + Bd$
66	70	30	1050	28 (CB)	$L + Bd$
67	70	30	995	48 (CB)	$L + Sod + Kd$
68	70	30	954	168 (CB)	$L + Sod + Kd$
69	70	30	903	280 (CH)	$L + Kd + Eud + Sod$
70	70	30	903	200 (CB)	$L + Kd + Eud + Sod$
71	75	25	1030	28 (CB)	$L + Bd$
72	75	25	903	280 (CH)	$L + Kd + Eud + Sod$
73	75	25	903	280 (CB)	$L + Kd + Eud + Sod$
74	80	20	1350	5 (CH)	L
75	80	20	1301	6 (CH)	$L + Bd$
76	80	20	1250	20 (CB)	$L + Bd$
77	80	20	1200	20 (CB)	$L + Bd$
78	80	20	1100	44 (CB)	$L + Bd$
79	80	20	1042	100 (CB)	$L + Kd$
80	80	20	998	70 (CB)	$L + Kd$
81	80	20	954	168 (CB)	$L + Kd$
82	80	20	908	80 (CB)	$L + Kd$
83	80	20	903	280 (CB)	$L + Kd + Sod + Eud$
84	90	10	1350	5 (CH)	L
85	90	10	1300	5 (CH)	L
86	90	10	903	280 (CB)	$L + Kd + Eud$
87	90	10	903	280 (CH)	$L + Kd + Eud$
88	100	—	1300	2 (CH)	L
89	100	—	1250	2 (CB)	L
90	100	—	1250	2 (CH)	L
91	100	—	1245	20 (CH)	L
92	100	—	1237	20 (CB)	$L + Kd$

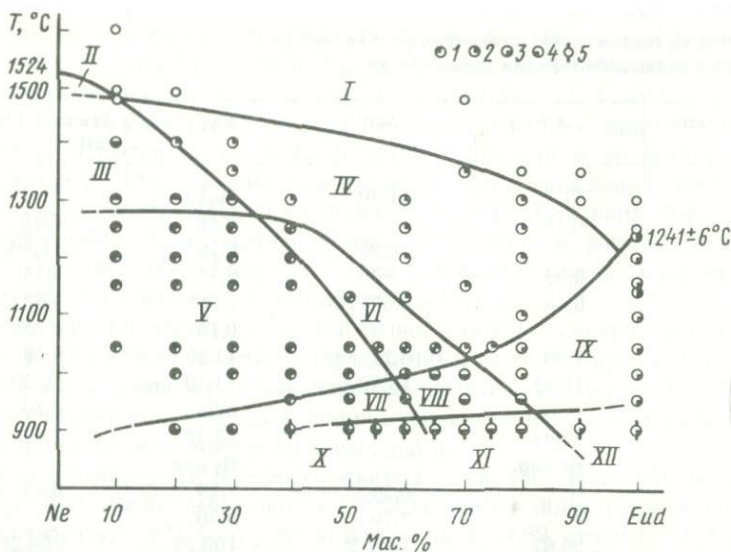
Таблица 27 (окончание)

1	2	3	4	5	6
93	100	—	1225	5 (сн)	$L + Kd$
94	100	—	1198	5 (сн)	$L + Kd$
95	100	—	1160	18 (сн)	$L + Kd$
96	100	—	1150	20 (св)	$L + Kd$
97	100	—	1150	2 (св)	L
98	100	—	1150	5 (сн)	$L + Kd$
99	100	—	1100	3 (св)	L
100	100	—	1040	100 (св)	$L + Kd$
101	100	—	998	70 (св)	$L + Kd$
102	100	—	950	168 (св)	$L + Kd$
103	100	—	908	80 (св)	$L + Kd$
104	100	—	903	280 (св)	$L + Kd$

железа до трехвалентного состояния может быть его окисление во время опытов. Отметим, что чистый эвдиалит плавится инконгруэнтно (опыты № 87, 104, см. табл. 27) с образованием паракелдышита, и его поле занимает область составов, содержащих нефелиновый компонент. Повышение температуры в системе выше 903°C приводит к разложению эвдиалита по схеме: эвдиалит-паракелдышит + расплав. Полное плавление состава, отвечающего исходному эвдиалиту, происходит при температуре $1241 \pm 4^{\circ}\text{C}$. Область устойчивости паракелдышита ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$) ограничена фазовыми полями VII–IX (см. рис. 22). Паракелдышит образует крупные длиннопризматические кристаллы (см. табл. III, 3) в поле IX, где он является единственной кристаллической фазой. При возрастании концентрации нефелинового компонента в системе размеры кристаллов быстро уменьшаются. Химический состав паракелдышита отличается от теоретического вследствие частичного замещения натрия двухвалентными катионами, главным образом, кальцием (см. табл. 28), а также некоторым избытком SiO_2 по сравнению со стехиометрическим соотношением. Поле паракелдышита быстро сужается с ростом количества каркасных кремнекислородных анионов. Понижение устойчивости паракелдышита с ростом кислотности расплава отмечалось уже ранее на примере алюмосиликатных систем с ZrO_2 . Паракелдышит плавится конгруэнтно, однако в системе в присутствии нефелина выше определенной температуры имеет место реакция: паракелдышит + расплав I = бадделейт + расплав II, в результате которой образуется бадделейт ($\gamma\text{-ZrO}_2$).

В отсутствие нефелина бадделейт не выделяется; равновесная ассоциация $Kd + L$ непосредственно переходит в расплав (опыты № 91, № 92; см. табл. 27). Область устойчивости бадделейта (фазовые поля III–IV) расширяется с ростом концентрации нефелина как в сторону низких, так и в сторону высоких температур. Бадделейт образует мелкие кристаллы или агрегаты кристаллов размером в первые микроны; морфология выделяющихся фаз практически не зависит от температуры опыта и состава исходной шихты (см. табл. III, 4).

На диаграмме плавкости эвдиалит–нефелин выделяется 12 фазовых



Р и с. 22. Фазовая диаграмма системы эвдиалит-нефелин [41, 43]

1 — нефелин (выше 1240°C — карнегит); 2 — бадделейт; 3 — паракельдышит; 4 — содалит; 5 — эвдиалит

полей (см. рис. 22). Отметим прежде всего, что исследованное сечение нефелин-эвдиалит не является бинарным вследствие инконгруэнтного разложения эвдиалита и химических реакций, протекающих в расплаве между нефелином и эвдиалитом.

Надликвидусное поле *I* является областью существования расплава и в закаленных препаратах представлено гомогенными прозрачными бесцветными стеклами, показатели преломления которых закономерно возрастают с ростом содержания эвдиалита в исходной шихте. Как видно из диаграммы, исследованная система характеризуется высокими температурами ликвидуса, с ростом концентрации нефелина эти температуры увеличиваются.

При охлаждении богатого нефелином расплава первым выделяется карнегит, который представляет собой единственную кристаллическую фазу в поле *II* ($Cg + L$). При возрастании концентрации эвдиалитового компонента в расплаве до 20 мас.% первым кристаллизуется бадделейт, и в поле *IV*, занимающем большую часть диаграммы в высокотемпературной области, существует ассоциация $Bd + L$. Ниже поля *II* находится область трехфазового равновесия $Cg + Bd + L$ (область *III*), которая при понижении температуры переходит в поле *V*, отвечающее равновесию трех кристаллических фаз и расплава — Cg (ниже 1250°C — нефелин) + $Bd + Sod + L$. Поле *V* характеризуется значительным преобладанием кристаллических фаз, главным образом нефелина, над расплавом. Исключение составляют препараты, состав которых находится вблизи границы полей *V* и *VI*. Поле *VI*, напротив, отличается резким преобладанием расплава над кристаллическими фазами, которые представлены содалитом и бадделейтом. Правую часть диаграммы занимает поле *IX* — $Kd + L$. Ниже верхней температурной

Таблица 28

Химический состав сосуществующих фаз* (в мас.%)
в системе эвдиалит–нефелин (опыт № 83)

Компоненты	<i>Kd</i>	<i>Sod</i>	<i>Eud</i>	Расплав (стекло)
SiO ₂	41,30	41,40	50,10	57,05
TiO ₂	0,35	—	0,58	0,98
Al ₂ O ₃	—	26,80	0,20	11,60
FeO	0,93	3,70	0,97	9,15
MnO	0,45	0,60	2,06	3,42
MgO	—	—	0,10	0,25
CaO	1,90	0,25	13,50	4,18
Na ₂ O	16,25	18,90	17,40	10,20
K ₂ O	—	—	0,28	0,10
ZrO ₂	38,48	—	12,30	2,62
H ₂ O	Не опр.	—	Не опр.	—
Cl	—	6,20	2,19	0,45
S	—	2,10	0,30	—
С у м м а	99,87	100,19	100,26	100,26
Весовая доля фазы	0,21	0,24	0,28	0,26

*Исходный состав препарата для микрозондового анализа: 80 мас.% *Eud* + 20 мас.% *Ne*; температура опыта — 903 °С; выдержка — 280 ч.

границы устойчивости паракелдышита располагаются поля *VII* — *Ne* + *Sod* + *Kd* + *L* и *VIII* — *Sod* + *Kd* + *L*.

Особенностью низкотемпературной надсолидусной области диаграммы является сосуществование двух минералов циркония — паракелдышита и эвдиалита. Эта область представлена полями *XII* — *Kd* + *Eud* + *L*, *XI* — *Kd* + *Sod* + *Eud* + *L* и *X* — *Kd* + *Sod* + *Ne* + *Eud* + *L*. Богатая нефелином часть поля *X* детально не исследовалась, что, как уже упоминалось выше, связано с длительностью достижения равновесия в этой области температур и составов, а также сложностью диагностики фазового состава препаратов.

Вследствие небинарности системы по фазовой диаграмме нельзя определить пути кристаллизации расплавов. Порядок смены минеральных парагенезисов при изменении температуры и исходного состава описан в табл. 27. Наибольший интерес представляет смена минералов циркония. Как следует из полученных экспериментальных данных, с ростом температуры и концентрации нефелинового компонента снижается устойчивость сложных цирконосиликатов: эвдиалит сменяется паракелдышитом и далее бадделейтом, причем последний не образует парагенетических ассоциаций с цирконосиликатами даже при относительно низких температурах (поле *V*), тогда как первые два минерала сосуществуют в широком интервале составов (поле *X–XII*). Отмеченный факт находится в соответствии с данными по геохимии циркония в щелочных породах, свидетельствующими о том, что парагенезис щелочных цирконосиликатов (эвдиалит, сейдозерит, келдышит и др.) является обычным для агпайтовых нефелиновых

сиенитов [21], а циркон и бадделейт характерны для щелочных пород миаскитового состава. Настоящее исследование, так же как и описанные выше частные разрезы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$, можно рассматривать как экспериментальное доказательство того, что необходимым условием для магматической кристаллизации щелочных цирконосиликатов является агпаитовый характер расплава, который в системе нефелин-эвдиалит определяется присутствием эвдиалита. В описанной выше системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ кристаллизация щелочного цирконосиликата — паракелдышита происходила только из расплавов разреза $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{NaAlSiO}_4-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$, которые характеризуются высоким $K_{\text{агп}}$ за счет присутствия дисиликата натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Сравнение температур кристаллизации природных эвдиалитов из агпаитовых нефелиновых сиенитов, определенных методом термометрии микро-включений, и температур выделения эвдиалита в системе нефелин-эвдиалит, исследованной в сухих условиях, говорит о невысокой фугитивности воды при кристаллизации агпаитовых магм.

На основании рентгеновского микроанализа (см. табл. 28) были оценены K_d ряда элементов между кристаллическим эвдиалитом и расплавом при температуре 903°C . K_d циркония составил 4,69, магния — 0,4, марганца — 0,6, титана — 0,6, хлора — 4,9. Представляет интерес сравнение этих данных с величинами K_d рассмотренных элементов для природных эвдиалитов Ловозерского массива. Химический состав расплава принят нами равным среднему составу комплекса эвдиалитовых луювритов Ловозерского щелочного массива (см. табл. 17). Для природного эвдиалита соответствующие значения K_d составляют: цирконий — 9–11, магний — 0,2–0,4, марганец — 4,5, титан — 0,5. Для Ti, Cl, Mg значения K_d близки. Вариации K_d для Zr и Mn определяются, скорее всего, различиями составов расплавов, из которых выделялся эвдиалит. Расплав системы нефелин-эвдиалит содержал 2,62 мас.% ZrO_2 и 3,42 мас.% MnO, что значительно превышает средние значения концентраций этих элементов в эвдиалитоносном комплексе Ловозерского массива (1,3 мас.% ZrO_2 и 0,47 мас.% MnO).

Таким образом, экспериментально показана возможность кристаллизации эвдиалита из нефелинсодержащего расплава, что подтверждает вывод о магматическом генезисе эвдиалитовых руд. Повышение температуры и уменьшение $K_{\text{агп}}$ расплава приводит к расширению полей кристаллизации более простых по составу циркониевых минералов (эвдиалит-паракелдышит-бадделейт). Эвдиалит кристаллизуется из сухого нефелинсодержащего расплава при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ в парагенезисе с другим цирконосиликатом — паракелдышитом $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$.

СИСТЕМЫ ЭВДИАЛИТ-ВОДА И ЭВДИАЛИТ-НЕФЕЛИН-ВОДА

Исследована устойчивость природного эвдиалита в расплаве нефелинового состава, а также чистого эвдиалита при давлении водяного пара 1 кбар (25 мас.% воды). Сравнение с диаграммой эвдиалит-нефелин (см. рис. 22) показало, что добавление воды снижает температуру плавления эвдиалита с 900 до 650°C (табл. 29). При этой температуре эвдиалит частично разлагается с образованием паракелдышита и расплава. Присутствие воды

Таблица 29

Плавление природного эвдиалита при $P = 1$ кбар в присутствии 25 мас.% воды

Химический состав, мас. %		$T, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав препаратов
эвдиалит	нефелин		
100	—	600	<i>Eud</i>
100	—	700	<i>Eud + Kd + L</i>
100	—	810	<i>Eud + Kd + L</i>
100	—	850	<i>Eud + Kd + L</i>
100	—	1000	<i>Kd + Bd + L</i>
20	80	1000	<i>Ne + Kd + Sod + Bd + L</i>
10	90	1000	<i>Ne + Kd + Sod + Bd + L</i>
5	95	1000	<i>Ne + Kd + Sod + L</i>

меняет парагенезис циркониевых минералов: при 1000°C в препаратах одновременно отмечаются две циркониевые фазы — паракелдышит и бадделеит, в то время как в системе эвдиалит—нефелин нет поля совместной кристаллизации этих минералов. Этот факт свидетельствует о расширении поля кристаллизации паракелдышита, т.е. повышении его температуры ликвидуса при введении в систему воды. При низких содержаниях эвдиалита (5 мас.% эвдиалита + 95 мас.% нефелина) бадделеит в препаратах не отмечен, наблюдается одна циркониевая фаза — паракелдышит в парагенезисе с нефелином и содалитом.

Таким образом, в присутствии воды эвдиалит так же неустойчив, как и в "сухих" условиях, и плавится инконгруэнтно с образованием паракелдышита.

СИСТЕМА ЭВДИАЛИТ—ЛУЯВРИТ

Замена мономинерального компонента нефелина природным луювритом дает возможность максимально приблизиться к природным условиям при экспериментальных исследованиях. Результаты опытов по этой системе сведены в табл. 30. Циркониевые фазы представлены на диаграмме бадделеитом, паракелдышитом и эвдиалитом. Бадделеит (ZrO_2) является наиболее высокотемпературной циркониевой фазой. Наиболее характерен парагенезис бадделеита с паракелдышитом, при этом бадделеит в виде мелких округлых зерен концентрируется в центрах сростков призматических кристаллов паракелдышита. Паракелдышит, образующийся в системе луюврит—эвдиалит, аналогичен таковому в системе нефелин—эвдиалит. Основные максимумы рентгеновской диффракции и химический состав приведены в табл. 16.

Эвдиалит выделяется в виде крупных идиоморфных кристаллов бочонковидной формы с очень низким двупреломлением и ясным рельефом. Показатель преломления эвдиалита $n'_D - 1,600$. Его кристаллы характеризуются выдержанностью в размерах. Очень часто эвдиалит имеет зональное строение или мозаичную структуру, весьма напоминающие природные кристаллы. Эвдиалит, кристаллизующийся в равновесии с паракелдыши-

Таблица 30

Фазовый состав препаратов системы эвдиалит-луаврит

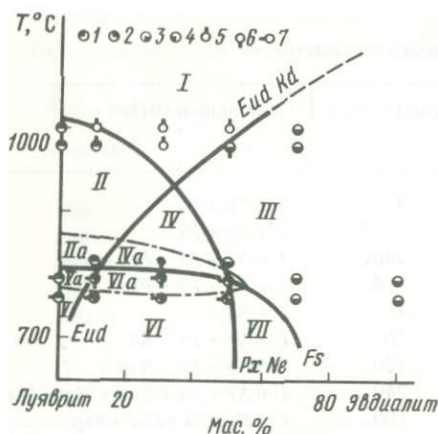
Химический состав, мас.%		T, °C	Выдержка, ч	Фазовый состав
эвдиалит	луаврит			
—	100	1020	45	<i>L + Ne + Px</i>
—	100	1000	70	<i>L + Ne + Px</i>
—	100	790	240	<i>L + Ne + Px + Fsp + Sod</i>
—	100	760	100	<i>L + Ne + Px + Fsp</i>
10	90	1020	45	<i>L + Bd</i>
10	90	1000	70	<i>L + Ne + Px + Bd</i>
10	90	820	120	<i>L + Ne + Px + Sod</i>
10	90	790	240	<i>L + Ne + Px + Eud + Fsp + Sod</i>
10	90	760	100	<i>L + Ne + Px + Eud + Fsp</i>
30	70	1020	45	<i>L + Bd</i>
30	70	1000	70	<i>L + Bd</i>
30	70	820	120	<i>L + Ne + Px + Eud + Kd + Sod</i>
30	70	790	240	<i>L + Ne + Px + Eud + Fsp + Sod</i>
30	70	760	100	<i>L + Ne + Px + Eud + Fsp</i>
50	50	1020	45	<i>L + Bd</i>
50	50	1000	70	<i>L + Eud + Kd + Sod</i>
50	50	820	120	<i>L + Eud + Kd</i>
50	50	790	240	<i>L + Ne + Px + Eud + Fsp + Sod</i>
50	50	760	100	<i>L + Ne + Eud + Fsp</i>
70	30	1020	45	<i>L + Eud + Kd</i>
70	30	1000	70	<i>L + Eud + Kd</i>
70	30	790	240	<i>L + Eud + Kd</i>
70	30	760	100	<i>L + Eud + Kd</i>
100	—	790	240	<i>L + Eud + Kd</i>
100	—	760	100	<i>L + Eud + Kd</i>

том, часто содержит последний в виде длиннопризматических твердых включений.

Пироксен образует крупные длиннопризматические поликристаллы зеленоватого цвета, реже — агрегаты из игольчатых или бесформенных кристаллов. Двупреломление пироксена значительное (высокие интерференционные окраски); показатели преломления точно измерить не удается, примерные значения последних $1,767 < n_1 < 1,780$, $n_2 < 1,767$.

Нефелин характеризуется слабым двупреломлением ($\Delta n = 0,002$) и низкими показателями преломления — 1,528–1,530, что свидетельствует о вхождении в состав кристаллов избыточной (сверхстехиометрии) SiO_2 .

В системе луаврит-эвдиалит наряду с нефелином кристаллизуется полевой шпат, который образует характерные полисинтетические сростки кристаллов с низким двупреломлением. В присутствии воды при малых концентрациях эвдиалитового компонента вместо полевого шпата кристаллизуется амфибол, который образует идиоморфные кристаллы в виде усеченных призм, имеющие желтовато-зеленоватый до бурого цвет и небольшое двупреломление (почти изотропные).



Р и с. 23. Фазовая диаграмма системы эвдиалит—луаврит [51]

I — нефелин; 2 — пироксен; 3 — эвдиалит; 4 — паракелдышит; 5 — бадделеит; 6 — содалит; 7 — калиевый полевой шпат; I—VII — фазовые поля

В узком интервале температур от 780 до 820°С наблюдается выделение незначительных количеств содалита. Кристаллы содалита имеют в срезе форму шестиугольников розоватого цвета. Минерал изотропен.

Фазовые отношения в "сухой" системе луаврит—эвдиалит при давлении 1 кбар представлены на рис. 23. Фазовое поле бадделеита на диаграмме не выделено из-за недостаточности экспериментальных данных.

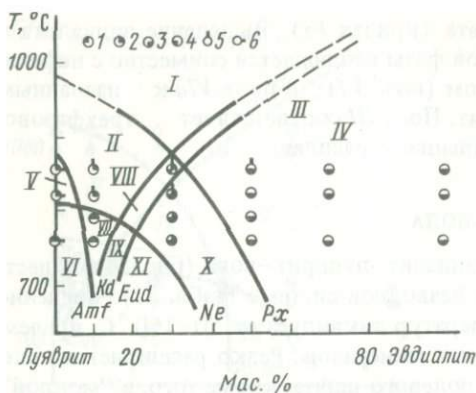
Кристаллизация богатых луавритовым компонентом расплавов начинается с практически одновременного выделения пироксена и нефелина. Поля кристаллизации этих минеральных фаз ограничены на диаграмме кривой $PxNe$. В поле II наряду с пироксеном и нефелином в небольших количествах присутствует бадделеит, а в поле IIIa — содалит. Поле IV — область совместной кристаллизации пироксена, эвдиалита, нефелина и паракелдышита. В поле IVa к этой четырехминеральной ассоциации присоединяется содалит. Ниже температуры 810°С в области, ограниченной кривой Fs , кристаллизуется третий порообразующий минерал — полевой шпат. Поле V характеризуется трехминеральной ассоциацией пироксен + нефелин + полевой шпат; в области VI к этой ассоциации прибавляется эвдиалит. Фазовые поля Va и VIa отличаются от аналогичных полей V и VI присутствием незначительного количества содалита. Интересно отметить, что в системе луаврит—эвдиалит существует нижняя граница устойчивости содалита (температура около 780°С). Такой границы не было обнаружено в системе нефелин—эвдиалит. Поле VII соответствует равновесию полевой шпат + эвдиалит + паракелдышит + расплав. Правую часть диаграммы занимает обширная область кристаллизации эвдиалита и паракелдышита (поля III, IV, IVa). Сравнение системы луаврит—эвдиалит с системой нефелин—эвдиалит показывает, что повышение давления приводит к возрастанию температуры начала кристаллизации эвдиалита примерно на 100°С и расширению поля кристаллизации этого минерала. В области высоких температур эвдиалит плавится инконгруэнтно, как и в системе нефелин—эвдиалит, но при понижении температуры он остается единственной циркониевой фазой (поля VI, VIa, VII), что принципиально отличает систему луаврит—эвдиалит от системы нефелин—эвдиалит. Заметим, что нижняя граница устойчивости эвдиалита в этой системе совпадает с фазовой грани-

цей кристаллизации полевого шпата (кривая F_3). Выделение эвдиалита в качестве единственной циркониевой фазы наблюдается совместно с нефелином, пироксеном и полевым шпатом (поле VI); в поле VIa к названным минералам присоединяется содалит. Поле III соответствует трехфазовому равновесию эвдиалит + паракелдышит + расплав.

СИСТЕМА ЭВДИАЛИТ–ЛУЯВРИТ–ВОДА

Фазовые отношения в системе эвдиалит–луяврит–вода (рис. 24) существенно отличаются от равновесий в безводной системе (табл. 31). Введение воды приводит к понижению температур ликвидуса на 50–150 °С, причем это понижение варьирует для разных минералов. Резко расширяется поле кристаллизации амфибола за счет полевого шпата, кроме того, в "мокрой" системе отсутствует область существования эвдиалита как единственной циркониевой фазы. Диаграмму фазовых отношений системы эвдиалит–луяврит–вода можно разбить на 11 фазовых полей (фазовые границы полей, в которых присутствует бадделейт, отдельно не выделены). Поле I соответствует равновесию бадделейт + расплав; поле II – бадделейт + пироксен + расплав; поле III – бадделейт + паракелдышит + расплав. Понижение температуры приводит к парагенезису эвдиалит + паракелдышит + расплав (поле IV). Эта трехфазовая ассоциация занимает всю правую часть диаграммы состояния. Более сложные отношения в левой части диаграммы. В поле V происходит совместное выделение пироксена и амфибола, причем количество последнего незначительно. При понижении температуры к пироксену и амфиболу присоединяется нефелин (поле VI). Уменьшение концентрации луювритового компонента приводит к сокращению поля кристаллизации амфибола, область устойчивости которого занимает сравнительно небольшую часть диаграммы, вследствие чего в поле VII существует трехфазовое равновесие пироксен + нефелин + расплав, с резким преобладанием нефелина над пироксеном. Поле $VIII$ – равновесие пироксен + паракелдышит + бадделейт + расплав, причем в наиболее низкотемпературной части полей $VIII$ и VII бадделейт отсутствует. Фазовое поле IX соответствует совместной кристаллизации пироксена, нефелина и паракелдышита. Область существования эвдиалита, помимо поля IV , занимает поля X и XI . В области X эвдиалит кристаллизуется совместно с паракелдышитом и пироксеном, а в поле XI к этим минералам присоединяется нефелин. Таким образом, в "мокрой" системе при магматических температурах отсутствует поле, в котором эвдиалит является единственной циркониевой фазой.

На основании проведенных экспериментальных исследований могут быть сформулированы условия, необходимые для возникновения эвдиалитовой минерализации. Эти условия наиболее полно отражает "сухая" система эвдиалит–луяврит (см. рис. 23). Магматический расплав, из которого происходит кристаллизация эвдиалита в качестве единственной циркониевой фазы, должен быть достаточно сухим. В данной серии экспериментов парциальное давление водяного пара в ампулах задается только за счет воды, изначально присутствующей в шихте; это давление значительно ниже общего давления (1 кбар), под которым находится реакционная



Р и с. 24. Фазовая диаграмма системы эвдиалит—луаврит—вода 51]

I — нефелин; 2 — пироксен;
3 — эвдиалит; 4 — паракелдышит;
5 — бадделейт; 6 — амфибол;
I—XI — фазовые поля

смесь, поскольку содержание воды в системе много меньше предела растворимости H_2O в расплаве при данных условиях. Увеличение парциального давления воды приводит к сужению поля эвдиалита и его инконгруэнтному плавлению с образованием паракелдышита (см. рис. 24). Заметим, что при этом также сокращается поле устойчивости нефелина, а кристаллизация полевого шпата вообще не осуществляется (по крайней мере до температуры $750^\circ C$). Такой порядок кристаллизации противоречит наблюдаемому в природных условиях. Напротив, ход кристаллизации "сухих" луавритовых расплавов достаточно хорошо воспроизводит процесс становления эвдиалитоносного комплекса Ловозерского щелочного массива в отношении температурных условий кристаллизации эвдиалита, содержания оксида циркония в равновесном расплаве, порядка выделения минеральных фаз, фугитивности воды. Установленные на основании фазовой диаграммы температуры кристаллизации эвдиалита ($800-850^\circ C$) для расплавов, в которых содержания ZrO_2 соответствуют реально наблюдаемым в природе, хорошо согласуются с температурами, определенными методом гомогенизации микровключений. Концентрации ZrO_2 в магматическом расплаве, необходимые для появления на ликвидусе эвдиалита в соответствии с фазовой диаграммой (1,4–1,5 мас.% ZrO_2), близки к содержаниям ZrO_2 в основной массе порфиридных луавритов, содержащих эвдиалит во вкрапленниках (1,2–1,5 мас.%), и аналогичны среднему содержанию ZrO_2 для эвдиалитоносного комплекса Ловозерского щелочного массива (1,2–1,3 мас.%).

Требование "сухости" магматического расплава для кристаллизации эвдиалита, вытекающее из проведенных экспериментов, также находится в хорошем соответствии с представлениями о режиме воды в щелочных агпайтовых магмах Ловозерского массива, установленными на основании анализа минеральных парагенезисов, изучения включений и исследований фазовых равновесий при плавлении соответствующих пород. Согласно этим оценкам фугитивность воды в агпайтовых расплавах не превышает 0,1 кбар.

Наконец, аналогию предлагаемой физико-химической модели и природного процесса подтверждает совпадение порядка кристаллизации минеральных фаз, установленное на основании экспериментальных исследований и петрографического изучения эвдиалитсодержащих пород. Кристаллизация

Таблица 31

Фазовый состав препаратов системы эвдиалит—луаврит—вода

Химический состав, мас.%		T, °C	Выдержка, ч	Фазовый состав
эвдиалит	луаврит			
—	100	850	80	L + Px + Amf
—	100	820	120	L + Px + Amf
—	100	760	100	L + Px + Amf + Ne
10	90	850	80	L + Px + Bd
10	90	820	120	L + Px + Bd
10	90	790	240	L + Px + Ne
10	90	760	100	L + Px + Ne
30	70	850	80	L + Px + Kd + Bd
30	70	820	120	L + Px + Kd + Eud + Bd
30	70	790	240	L + Px + Kd + Eud + Bd
30	70	760	100	L + Px + Kd + Eud
50	50	850	80	L + Kd + Eud + Bd
50	50	820	120	L + Kd + Eud
50	50	790	240	L + Kd + Eud
50	50	760	100	L + Kd + Eud
70	30	850	80	L + Kd + Eud
70	30	820	120	L + Kd + Eud
70	30	760	100	L + Kd + Eud
100	—	850	80	L + Kd + Eud
100	—	820	120	L + Kd + Eud
100	—	760	100	L + Kd + Eud

луавритовых расплавов, содержащих изначально невысокие концентрации ZrO_2 (< 1 мас.%), начинается с одновременного (или почти одновременного) выделения пироксена и нефелина; по мере кристаллизации этих минералов в остаточном расплаве возрастает концентрация оксида циркония и при достижении 1–1,3 мас.% к этим минералам присоединяется эвдиалит. Важно отметить, что в "сухой" системе (см. рис. 23) имеется область кристаллизации эвдиалита как единственной циркониевой фазы (при содержаниях эвдиалитового компонента в системе менее 10 мас.%), т.е. кристаллизация таких расплавов происходит минуя парагенезис с паракелдышитом. Именно такой порядок плавления наблюдается при нагревании микровключений в природном эвдиалите. Плавление (кристаллизация) более обогащенных эвдиалитовым компонентом составов должно, как это следует из проведенных опытов, неизбежно проходить через парагенезис с более простыми по составу цирконосиликатами. Геохимическим следствием такого процесса должно быть образование расплавов, обогащенных летучими компонентами (за счет плавления эвдиалита) и кремнекислотой, и возникновения пород, обогащенных паракелдышитом, кристаллизующимся на ранних стадиях минералообразования. Подобные парагенезисы в агпайтовых породах не возникают.

На основании изложенных соображений, вытекающих из экспериментальных данных, можно заключить, что эвдиалититы, содержащие до 8–

10 мас.% оксида циркония, являются кумулятивными породами, а не продуктами кристаллизации из самостоятельных щелочных эвдиалитовых расплавов. Исходная концентрация ZrO_2 в щелочной магме составляла 1–1,5 мас.%. Необходимым условием образования эвдиалитовых кумулятивных руд является ранняя кристаллизация эвдиалита, когда в магматической камере существовал большой объем жидкой фазы и явления конвекции и гравитации, ответственные за сепарацию этого минерала, играли существенную роль.

Таким образом, на основании экспериментальных исследований установлена возможность кристаллизации эвдиалита как единственной циркониевой фазы из щелочного магматического расплава, состав которого соответствует химическому составу эвдиалитоносного комплекса Ловозерского массива. Проведенные исследования подтверждают ранее высказанную точку зрения о кумулятивном характере эвдиалитовых месторождений Ловозерского щелочного массива и доказывают кристаллизацию эвдиалита из довольно "сухого" магматического расплава при температурах порядка $800^\circ C$ и концентрациях ZrO_2 в кристаллизующемся расплаве около 1 мас.%.

ПЛАВЛЕНИЕ ЭВДИАЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Данные ряда авторов по исследованию фазовых равновесий в ходе плавления эвдиалитсодержащих пород Илимауссакского и Хибинского массивов свидетельствуют о том, что эвдиалит кристаллизуется из магматического расплава как сравнительно ранний минерал.

Дж. Пиотровский и А. Эдгар [125] плавил зеленый луаврит массива Илимауссак, имеющий $K_{агп} = 1,47$ и содержащий 10% эвдиалита (состав луаврита дан в табл. 32), при атмосферном давлении и давлении водяного пара до 1 кбар. Их экспериментальные данные показали, что эти породы имеют агпайтовый порядок кристаллизации минералов, большой интервал плавления, низкие температуры солидуса и довольно высокие температуры полного плавления. В сухих условиях эвдиалит начинает кристаллизоваться при температуре $1062^\circ C$, сразу после калиевого полевого шпата, пироксена и нефелина, но раньше амфибола, причем все главные минеральные фазы появляются в узком интервале температур ($\sim 100^\circ C$). Давление водяного пара снижает температуры ликвидуса и солидуса и значительно расширяет интервал кристаллизации главных породообразующих минералов. При этом поле кристаллизации эвдиалита сокращается в большей степени по сравнению с другими минералами. Эвдиалит в этом случае начинает выделяться при температуре $750^\circ C$ после амфибола (рис. 25, а).

Позднее М. Сууд и А. Эдгар [131] проводили исследования фазовых равновесий при плавлении луавритов Илимауссакского массива в контролируемых условиях в отношении фугитивности кислорода и при давлении водяного пара 1 кбар. Ими были использованы буферы никель–окись никеля и магнетит–гематит. Авторами показано, что в отличие от систем с высоким значением P_{O_2} (небуферированные системы), имеющих агпайтовый порядок кристаллизации, при низких значениях фугитивности кислорода порядок кристаллизации изменяется на миаскитовый, т.е. первым из расплава выделяется пироксен, а затем калиевый полевой шпат, нефелин и

Таблица 32

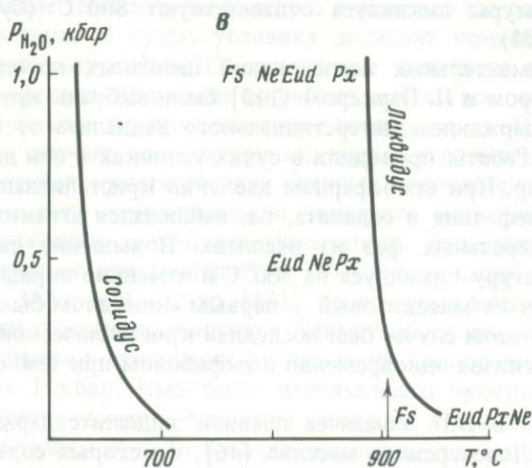
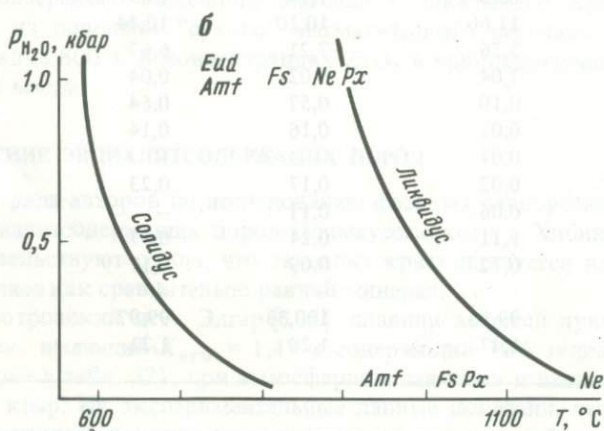
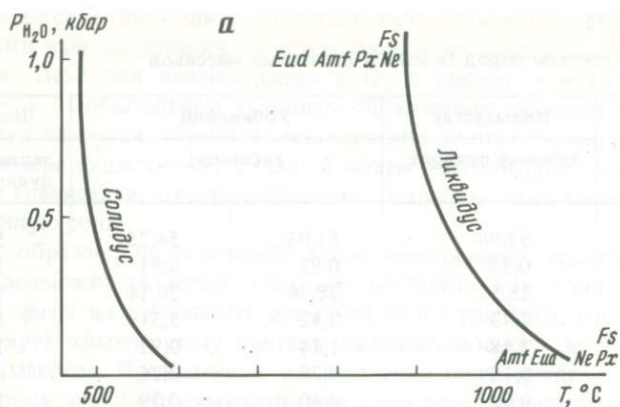
Химические составы пород (в мас.%) различных массивов

Компоненты	Илимауссак	Хибинский		Ловозерский
	зеленый люаврит	хибиниты		эвдиалитовый люаврит
SiO ₂	52,96	53,05	54,25	53,91
TiO ₂	0,32	0,93	0,81	1,28
Al ₂ O ₃	15,52	20,36	20,14	13,87
Fe ₂ O ₃	7,73	3,42	3,31	8,37
FeO	2,18	1,44	0,92	1,60
MnO	0,15	0,28	0,26	0,45
MgO	0,02	0,60	0,29	1,01
CaO	0,88	1,58	1,09	2,25
Na ₂ O	11,60	10,10	10,44	8,87
K ₂ O	3,36	7,21	6,67	4,52
H ₂ O ⁺	3,04	0,02	0,04	1,28
H ₂ O ⁻	0,10	0,57	0,64	0,38
P ₂ O ₅	0,01	0,16	0,14	—
S	0,07	—	—	—
Cl	0,02	0,17	0,23	—
CO ₂	0,06	0,11	—	—
ZrO ₂	1,11	0,24	0,57	1,19
F	0,72	0,09	0,17	—
П.п.п.	—	—	—	0,38
Сумма	99,85	100,33	99,97	99,36
К _{агп}	1,47	1,20	1,21	1,40

эвдиалит. Первые кристаллы эвдиалита появлялись при температуре 785–800°С. Температуры ликвидуса соответствуют 860°С (буфер *MNO*) и 870°С (буфер *HM*).

Для экспериментальных исследований щелочных пород Хибинского массива А. Эдгаром и Л. Паркером [113] были выбраны крупнозернистые хибиниты с содержанием интерстициального эвдиалита от 2 до 6 мас.% (см. табл. 32). Работы проводили в сухих условиях и при давлении водяного пара 1 кбар. При атмосферном давлении кристаллизация начиналась при 1200°С с нефелина и содалита, т.е. наблюдался агапитовый порядок выделения минеральных фаз из расплава. Повышение давления воды снизило температуру ликвидуса на 300°С и изменило порядок кристаллизации минералов на миаскитовый — первым минералом был клинопироксен. Эвдиалит в этом случае был последней кристаллической фазой, выделяющейся из расплава одновременно с амфиболом при температуре 720°С (см. рис. 25, б).

Л.Н. Когарко и Б.П. Романчев плавил эвдиалитсодержащие породы (см. табл. 32) Ловозерского массива [46], в которых содержание ZrO₂ составляет 1,36 мас.%, что приблизительно соответствует средней концентрации ZrO₂ в эвдиалитовых люавритах III интрузивной фазы. В сухих условиях сохраняется агапитовый порядок кристаллизации (первый мине-



Р и с. 25. P - T диаграмма плавления эвдиалитсодержащих пород

a – луазриты массива Илмауссак; *б* – хибиниты Хибинского массива; *в* – луазриты Ловозерского массива

рал — нефелин), и в то же время наблюдается почти одновременное, как и в природных условиях, выделение главных породообразующих минералов. Эвдиалит кристаллизуется из расплава вместе с нефелином и пироксеном в интервале температур 950–1000°С. При давлении водяного пара 0,5 кбар происходит изменение порядка кристаллизации — первым из расплава выделяется пироксен ($T = 900^\circ\text{C}$), затем нефелин и калиевый полевой шпат и несколько позже при температуре 850°С — эвдиалит. При дальнейшем увеличении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ до 1 кбар значительно расширяются поля кристаллизации темноцветных минералов, в то время как поле эвдиалита уменьшается, и его выделение происходит при температуре около 820°С (см. рис. 25, в).

Сопоставление этих результатов с данными по термометрии микровключений в эвдиалите из порфиroidных луавритов ($T = 900^\circ\text{C}$) позволяет сделать вывод о том, что котектическая кристаллизация эвдиалита началась при температуре около 900°С, что соответствует невысокому давлению водяного пара (< 0,5 кбар) во флюидной фазе агаитовых магм. Из этих данных также следует, что поля устойчивости эвдиалита заметно расширяются при падении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде. Это положение подтверждается также экспериментальными исследованиями в системах луаврит—эвдиалит и луаврит—эвдиалит—вода, которые показывают, что с понижением активности воды во флюиде увеличивается поле кристаллизации эвдиалита, и в "сухих" условиях при магматических температурах этот минерал выделяется в виде единственной циркониевой фазы в парагенезисе с нефелином, пироксеном и калиевым полевым шпатом.

Из экспериментальных данных следует, что минимальная концентрация ZrO_2 , при которой начинается кристаллизация эвдиалита из расплава, составляет 1,2–1,3 мас.%, что соответствует примерно содержанию 10% эвдиалитового компонента (см. рис. 23). Эти данные совпадают с химическими определениями концентраций ZrO_2 в эвдиалитовых и порфиroidных луавритах с вкрапленниками нефелина, калиевого полевого шпата, эгирина и эвдиалита (табл. 33). Как видно из таблицы, содержание ZrO_2 в основной массе порфиroidных луавритов, которая представляет собой закаленный щелочной расплав, находившийся в равновесии с эвдиалитом, несколько выше. По-видимому, первоначально луавритовая магма эвдиалитоносного комплекса, содержащая около 1 мас.% ZrO_2 , была несколько недосыщена в отношении эвдиалита и первыми кристаллизовались из расплава породообразующие минералы — нефелин и калиевый полевой шпат, о чем свидетельствует наличие на контакте с дифференцированным комплексом закалочной фации полевошпатовых порфиroidных луавритов без вкрапленников эвдиалита. Выше по разрезу уже встречаются порфиroidные луавриты с вкрапленниками всех породообразующих минералов, в том числе и эвдиалита. Количественно-минералогический подсчет соотношения минералов-вкрапленников в этих порфиroidных луавритах показал, что эвдиалит по количеству значительно уступает нефелину и калиевому полевоому шпату и составляет примерно 6% от всего объема вкрапленников.

По-видимому, концентрацию, при которой начинается кристаллизация высокотемпературного эвдиалита из расплава вслед за нефелином и калиевым полевым шпатом, определенную в порфиroidных луавритах горы Нинчурт (температура кристаллизации вкрапленников эвдиалита состав-

Т а б л и ц а 33

Кoeffициенты распределения и концентрации циркония в породах III фазы Ловозерского массива

Местонахождение	Порода	Содержание ZrO_2 , мас. %			K_d
		порода	основная масса	эвдиалит	
	Эвдиалитовый луаврит (сред- ний состав)	1,26	—	—	—
Гора Нинчурт	Порфиroidный луаврит	—	1,20	12,65	10,5
Ловозеритовый мысок	То же	1,07	1,44	12,69	8,8
Гора Парга	”	1,48	1,82	12,64	6,9
Гора Флора	Порфиroidный мурманитовый луаврит	—	2,08	13,71	6,6
Гора Вавнбед	Эвдиалитовый луаврит	1,19	—	—	—
Гора Парга	То же	1,75	—	—	—

ляет 890–900°С) с незначительным количеством эвдиалита во вкрапленниках, и следует рассматривать как концентрацию насыщения агпаитового расплава в отношении эвдиалита. Она составляет величину примерно 1,2–1,3 мас.% ZrO_2 . Ранняя кристаллизация эвдиалита из агпаитового расплава является необходимым условием для возникновения кумулятивных эвдиалитовых месторождений, какими являются эвдиалититы Ловозерского и какортокиты Илимаусакского массивов. В этих случаях эвдиалит всегда образует крупные идиоморфные кристаллы. Если же содержание ZrO_2 значительно ниже 1 мас. %, то эвдиалит кристаллизуется на поздних стадиях минералообразования в виде ксеноморфных выделений в интстициях главных породообразующих минералов. Эвдиалитовая минерализация такого типа наблюдается в хибинитах Хибинского, фойяитах дифференцированного комплекса Ловозерского и луавритах Кокшаровского массивов и фойяитах Лабрадора.

ТИПОМОРФИЗМ И ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЭВДИАЛИТА

Петрографический анализ эвдиалитсодержащих пород позволяет выделить в зависимости от среднего содержания в породах циркония два типа эвдиалитовой минерализации, которые различаются по геологическому положению и типоморфным особенностям кристаллов эвдиалита. Чаще всего эвдиалит встречается в породах в виде пегматитовых жил, вкрапленности и отдельных нерегулярных скоплений и имеет очень характерную морфологию: он кристаллизуется в виде ксеноморфных выделений, как бы

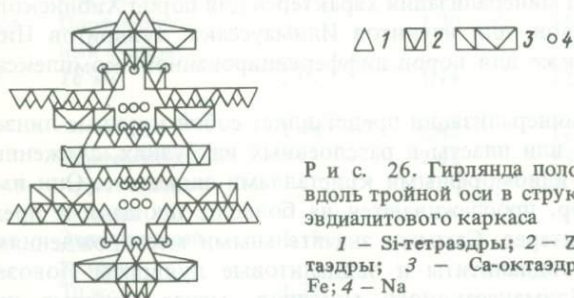
заполняя промежутки между идиоморфными кристаллами главных породообразующих минералов. При этом породы содержат невысокие концентрации ZrO_2 , менее 1 мас.% (см. табл. 6). Очевидно, что исходный расплав был ненасыщен в отношении эвдиалита, и кристаллизация этого минерала начиналась на поздних этапах минералообразования, после выделения практически не содержащих Zr нефелина, калиевого полевого шпата и эгирина, когда доля расплава была невелика, и в нем достигалась концентрация насыщения ZrO_2 . Ксеноморфные кристаллы эвдиалита не имеют зон дорастания, что также говорит о одновременной их кристаллизации из интерстициального расплава при одном и том же режиме летучих компонентов. Этот тип минерализации характерен для пород Хибинского, Кокшааровского массивов, для науяитов Илимауссака, луявритов Пилансберга, Лабрадора, а также для пород дифференцированного комплекса Ловозерского массива.

Другой тип минерализации представляет собой крупные линзообразные тела, горизонты или пласты в расслоенных интрузиях, сложенные на 40–80% крупными идиоморфными кристаллами эвдиалита. Они имеют регулярный характер, прослеживаются на большие площади и представляют практический интерес. Самыми значительными месторождениями такого типа являются эвдиалититы и эвдиалитовые луявриты Ловозерского и какортокиты Илимауссацкого массивов, менее крупные проявления эвдиалитовой минерализации отмечены в луявритах Норра Черр, Пилансберга, малиньитах Лабрадора. Во всех этих породах эвдиалит выступает в качестве одного из главных породообразующих минералов и всегда идиоморфен. Из табл. 6 видно, что породы с этим типом минерализации изначально имели концентрации $ZrO_2 > 1$ мас.%, т.е. к началу выделения породообразующих минералов необходимая для кристаллизации эвдиалита концентрация ZrO_2 в расплаве уже была достигнута, исходный магматический агпаитовый расплав имел анхизэвтектический состав в отношении эвдиалита. Кристаллизация эвдиалита из большого объема расплава способствовала формированию идиоморфных кристаллов нескольких кристаллографических типов с различными видами зональности. Более детально рассмотрим формы выделения и зональное строение эвдиалита в вертикальном разрезе эвдиалитоносного комплекса Ловозерского массива.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СТРУКТУРА ЭВДИАЛИТА

Из наблюдений Е.Е. Костылевой [49, 50], И.В. Буссен, Д.А. Рогачева [6] и по данным наших петрографических исследований, эвдиалит в этих породах встречается в виде кристаллов пяти кристаллографических типов, которые подробно описаны в работе [49]. Для каждой разновидности эвдиалитовых луявритов характерен свой тип кристаллов эвдиалита, который прослеживается на протяжении всего данного горизонта. Каждый тип кристаллов имеет также свою зональность: концентрическую с малым количеством зон, многозональную концентрическую, зональность типа "песочные часы" или сложную, сочетающую в себе перечисленные ранее виды (табл. VI, 1, 2, 3, см. вкл.). Так, в нижних и средних зонах комплекса, включающих в себя в основном лейкократовые неравнозернистые эвдиалитовые луявриты, кристаллизуется эвдиалит двух типов: 1) крупные

бочонковидные, близкие к овальной форме кристаллы размером до 2–3 мм по большой оси, имеющие чаще всего сложную зональность ("песочные часы" + 2–3 concentric zones по краю кристалла); 2) мелкие округлые изометрические зерна с небольшим количеством зон (2–3). Крупнозернистые эвдиалитовые луавриты верхних горизонтов комплекса, к которым приурочены, как правило, зоны обогащения эвдиалитом, содержат крупные, хорошо ограненные кристаллы ромбовидной в продольном разрезе формы с большим количеством concentric zones (иногда до 11–12). В сопряженных с этими породами эвдиалититах к тому же



Р и с. 26. Гирлянда полостей вдоль тройной оси в структуре эвдиалитового каркаса

1 – Si-тетраэдры; 2 – Zr-октаэдры; 3 – Ca-октаэдры и Fe; 4 – Na

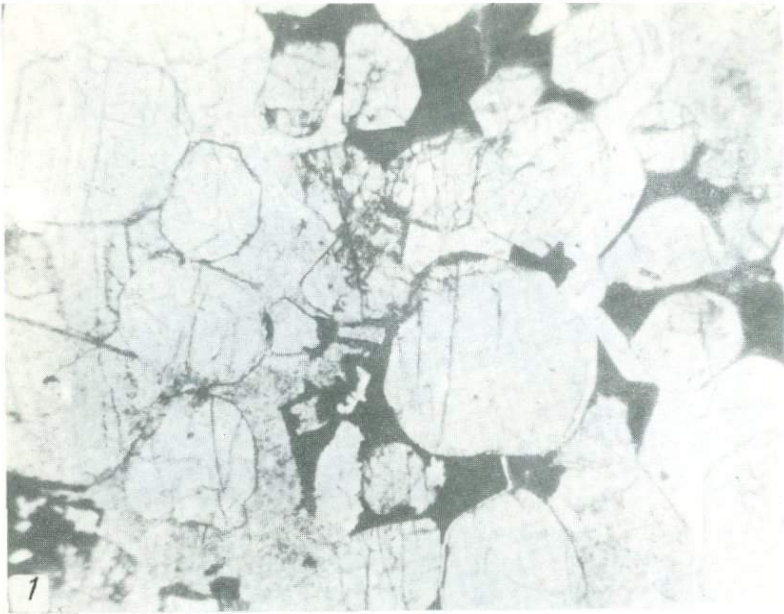
широко развит короткопризматический тип кристаллов эвдиалита с зональностью "песочные часы". В порфиридных луавритах, содержащих идиоморфный эвдиалит во вкрапленниках, отмечены также две генерации эвдиалита, кристаллизующиеся в различных типах: мелкие изометричные кристаллы с 1–2 зонами или незональные из основной массы и крупные бочонкообразные кристаллы со сложной зональностью (вкрапленники). Таким образом, типоморфизм эвдиалита отражает характер среды минералообразования и условия кристаллизации этого минерала. Эти различия проявляются в изменении габитуса и формы кристаллов, цвета, типа зональности и особенностей распределения включений, а также, как будет показано ниже, в изменении состава эвдиалита.

Многообразие типов кристаллов, отражающее состав среды и условия минералообразования, теснейшим образом связано со структурными особенностями этого минерала.

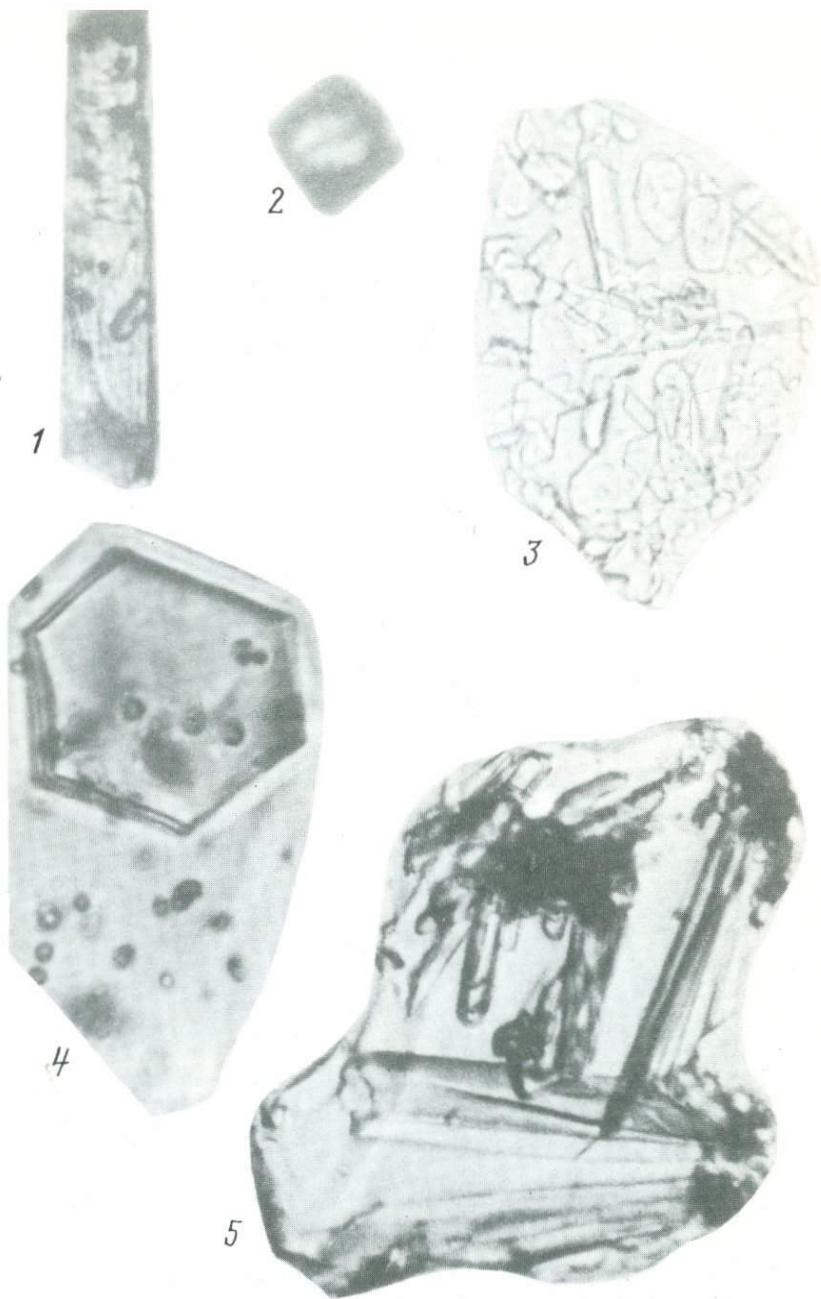
Изучение структуры и состава эвдиалита началось еще в 30-х годах. Этот минерал привлекал внимание исследователей тем, что его можно было использовать как ценное комплексное сырье на ряд редких и рассеянных элементов. Попытки многих исследователей вывести формулу эвдиалита на основании пересчета многочисленных анализов и понять закономерности вхождения в его структуру большого количества элементов особого успеха не имели. Наконец, в 1971 г. одновременно советскими и итальянскими кристаллографами [26, 118] была расшифрована кристаллохимическая структура этого загадочного минерала. Было показано, что эвдиалит принадлежит к ионообменникам, для которых характерно наличие вдоль тройной оси крупных цеолитоподобных полостей различного объема (рис. 26). Причиной цеолитовых свойств этого минерала является наличие



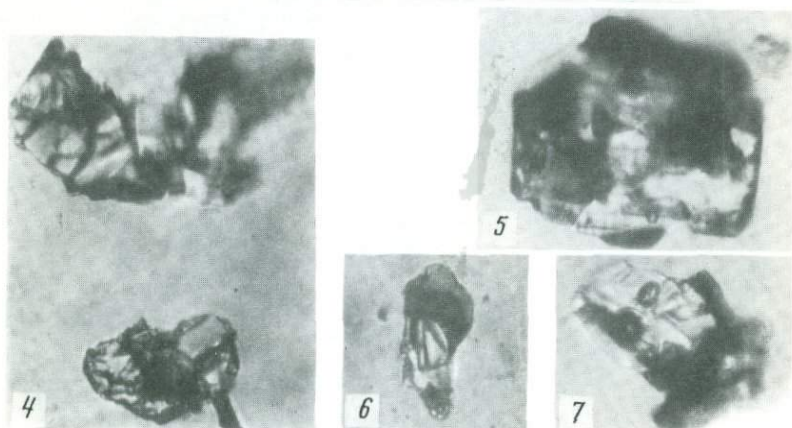
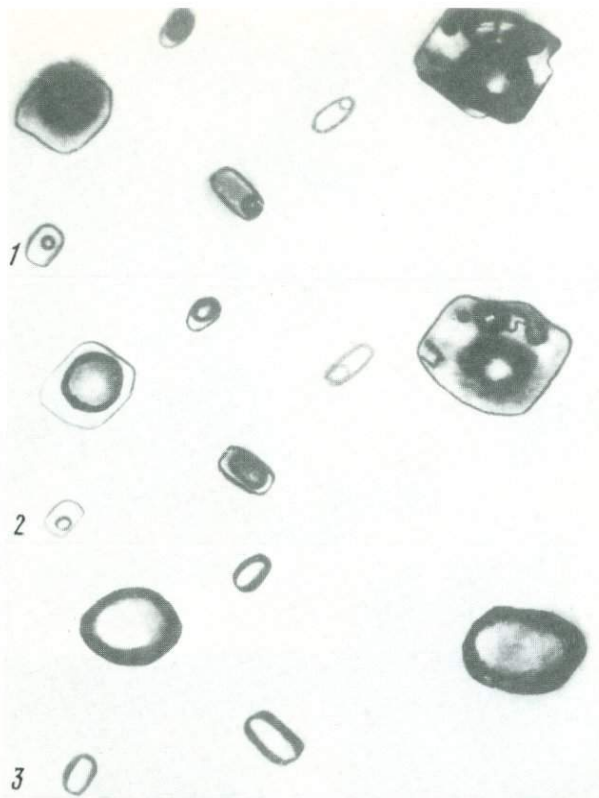
Т а б л и ц а 1. Идиоморфные кристаллы эвдиалита в эвдиалитовых луювритах (1), эвдиалититах (2) и порфировидных луювритах (3) Ловозерского массива



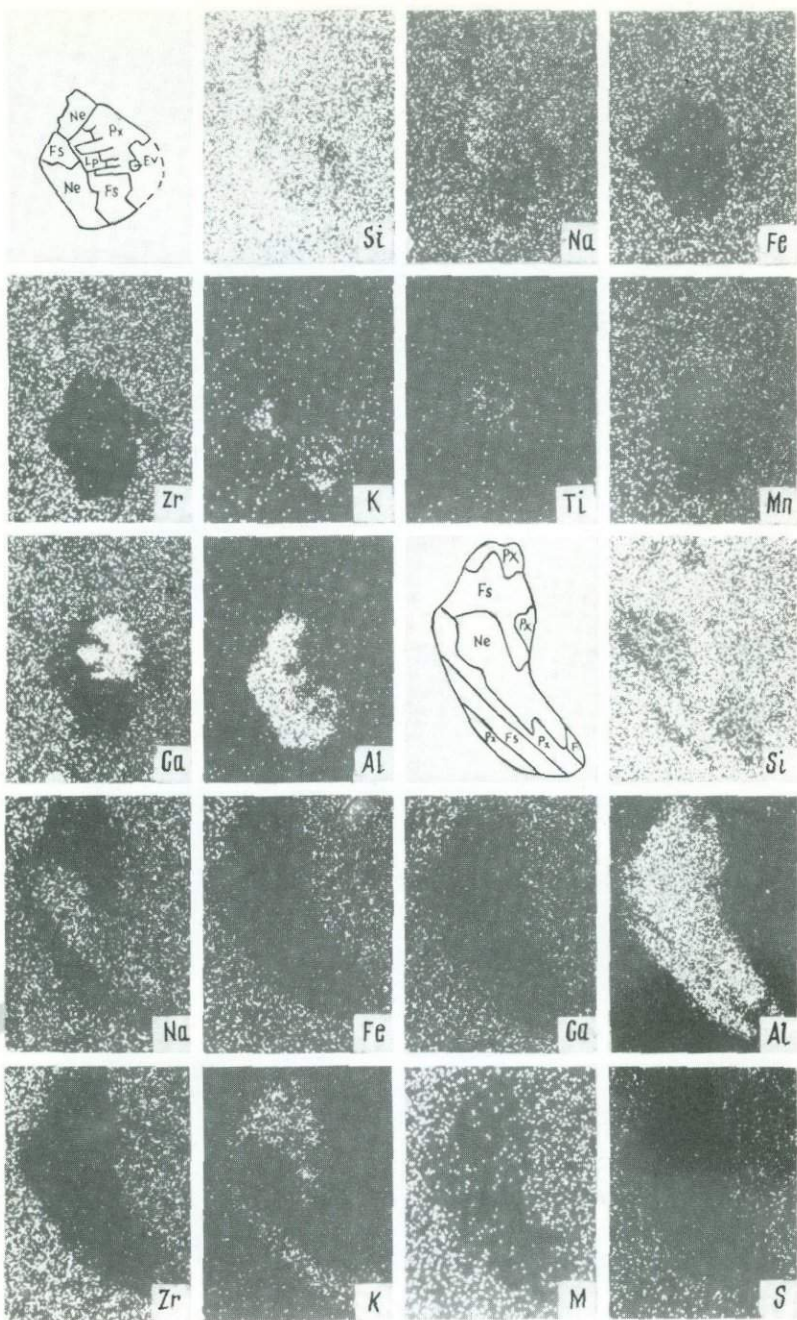
Т а б л и ц а II. Эвдиалиты в какортюкитах Илимауссака (1) и лувритах Лабрадора (2)



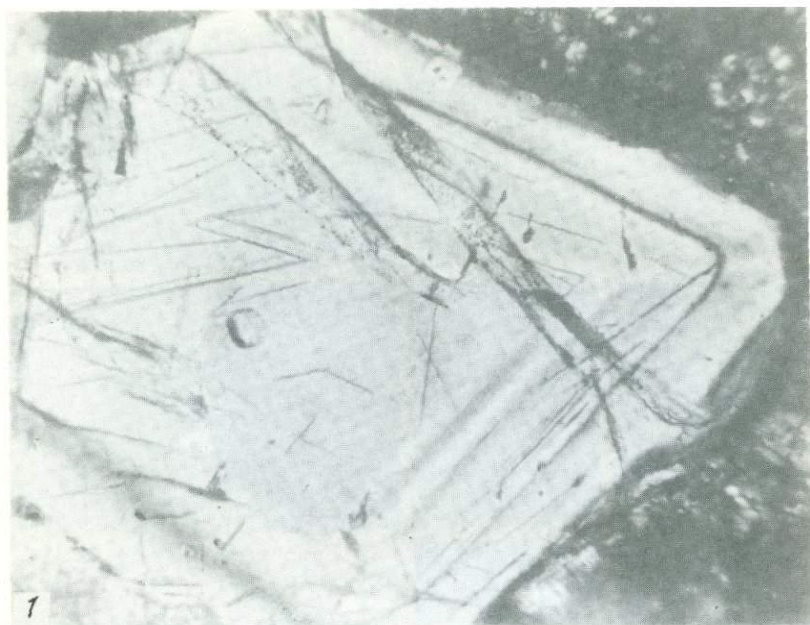
Т а б л и ц а III. 1, 2 – различные формы выделения бадделеита; 3, 4 – кристаллы в системе эвдиалит–нефелин: паракелдышит и эвдиалит (3), содалит и бадделеит (4); 5 – ликвидусные длиннопризматические кристаллы паракелдышита



Т а б л и ц а IV. 1–3 – кинограмма гомогенизации микровключений в эвдиалите из эвдиалитового луаврита: 1 – 20°С, 2 – 600, 3 – 700°С; 4–7 – раскристаллизованные многофазные микровключения в кристаллах эвдиалита



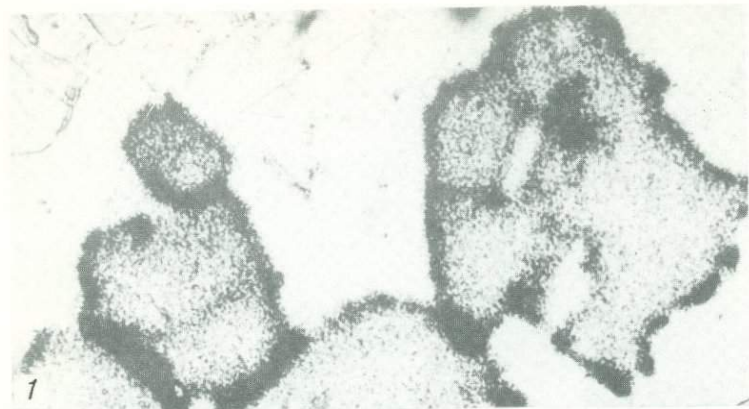
Т а б л и ц а V. Распределение элементов по площади двух вскрытых включений в эвдиалите



Т а б л и ц а VI. 1-3 - различные виды зональности в кристаллах эвдиалита: 1 - концентрическая, 2 - сложная, 3 - "песочные часы"; николи скрещены

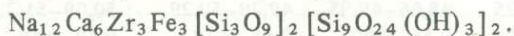


Т а б л и ц а VII. 1, 2 – Формы выделения эвдиалита в породах: 1 – ксеноморфный, 2 – идиоморфный; николи скрещены



Т а б л и ц а VIII. Распределение урана в кристаллах эвдиалита

групп (Si_9O_{27}), в которых диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ объединены тремя тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ в кольцо. Подвижность и меняющиеся углы между тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ допускают вхождение в эту полость катионов различных размеров (до $\sim 1 \text{ \AA}$, т.е. Na, Ca, TR). Кроме того, вдоль тройной оси также имеется большая полость, вмещающая до четырех дополнительных катионов. В крупную полость, образованную кольцами из Ca-октаэдров, может войти катион K^+ . Авторы предложили упрощенную теоретическую формулу каркаса этого минерала



И.Д. Борнеман-Старынкевич [5] провела сравнение этой формулы с имеющимися уже в литературе данными по пересчетам на формулы химических анализов природных эвдиалитов из разных регионов мира и дала варианты многочисленных изоморфных замещений элементов в катионной части каркаса. Так, Na и Ca в структуре эвдиалита могут быть замещены на K, Sr, Ba, TR, Mn, а Zr и Fe на Mg, Mn, Ti, Nb, Ta, Al, Fe^{3+} . Эвдиалит без добавочных катионов и изоморфных замещений, соответствующий приведенной выше формуле, в природе не найден. Отсюда понятно, почему с одной стороны, эвдиалит может быть концентратом многих элементов, таких, как TR, Nb, Ta, Sr, что дает возможность использовать этот минерал как комплексное сырье на указанные элементы, и с другой по спектру примесных элементов в эвдиалите можно судить о характере среды минералообразования.

ВАРИАЦИИ СОСТАВА ЭВДИАЛИТА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАССИВОВ

Представление о вариациях содержаний элементов в природных эвдиалитах из различных пород и месторождений дает табл. 34. Из таблицы видно, что для элементов, образующих каркас эвдиалита, изменения их концентраций в кристаллах из различных массивов и в пределах одного массива одинаковы. Напротив, содержания изоморфных примесей существенно варьируют как от массива к массиву, так и в пределах одного массива. Марганец может изоморфно замещать Na и Ca при недостатке этих компонентов в расплаве. Для эвдиалитов Илимауссака и Турьего мыса характерны пониженные содержания Mn, а для этого минерала Енисейского кряжа и пегматитов Тувы — повышенные (до 10 мас.%). Низким содержанием редкоземельных элементов отличаются эвдиалиты нефелиновых сиенитов Хибинского массива и Турьего мыса. Имеются различия в соотношении редкоземельных элементов в эвдиалитах различных массивов: ловозерские эвдиалиты более обогащены тяжелыми лантаноидами, чем эвдиалиты Илимауссака; такая же тенденция наблюдается для нефелиновых сиенитов и пегматитов Тувинских массивов: в эвдиалитах более поздних генераций возрастает доля тяжелых лантаноидов и иттрия. Такие различия в распределении TR связаны с более ранней по сравнению с эвдиалитом кристаллизацией лопарита и акцессориев, концентрирующих легкие лантаноиды, — ринколита, пирохлора. Низкие содержания Sr и Ti в породообразующем эвдиалите Илимауссакского массива отражают средний состав расплава: известно, что породы массива недосыщенны в отношении этих

Вариации составов эвдиалита из различных массивов, мас. %

Компоненты	Ловозерский				
	II фаза [6]	пегматит II фазы [6]	III фаза [6]	эвдиалит [6] и данные авторов	пегматит III фазы [6]
SiO ₂	49,65–50,90	48,95	48,66–49,95	49,29–50,29	50,09–51,23
TiO ₂	0,35–0,50	0,48	0,56–0,90	0,48–0,72	0,39–0,56
Al ₂ O ₃	0–2,10	0,25	0,17–0,67	0–1,70	–
FeO*	3,15–3,48	5,20	3,48–6,45	3,97–4,80	2,33–4,01
MnO	2,25–2,33	1,97	1,75–2,87	1,64–2,38	2,31–2,50
MgO	0,09–0,24	0,34	0,12–0,22	0–0,13	0,27
CaO	8,79–10,34	6,74	6,52–11,60	6,91–8,59	8,96–9,62
Na ₂ O	11,52–13,58	14,33	12,13–14,76	14,67–16,84	11,16–15,55
K ₂ O	0,64–0,74	0,21	0,18–0,84	0,16–0,43	0,62–0,69
ZrO ₂	11,0–13,73	13,97	13,15–14,89	11,72–15,73	12,82–13,98
SrO	–	0,88	0,13–0,78	0–1,65	–
TR ₂ O ₃	2,30–2,38	2,43	0,81–2,56	1,78–2,29	1,68–2,12
Nb ₂ O ₅	1,10–1,15	0,75	0,58–0,93	0,55–1,08	0,54
Cl	1,28–1,84	1,29	0,78–1,43	1,63–2,19	0,74–1,26

элементов, в их парагенезисе практически отсутствуют такие минералы, как рамзаит, лампрофиллит, мурманит, ломоносовит, сфен, апатит. Можно также отметить дефицит ниобия в хибинских эвдиалитах по отношению к эвдиалитам других массивов, что коррелируется с относительным содержанием Nb в массиве. Повышенные содержания хлора отличают эвдиалиты Ловозерского и Хибинского массивов от эвдиалитов Енисейского кряжа.

Ранее говорилось о том, что одним из типоморфных признаков эвдиалита является степень идиоморфизма кристаллов, свидетельствующая о времени и порядке выделения его из расплава. В породах Ловозерского и Хибинского массивов встречается как идиоморфный эвдиалит (эвдиалитоносный комплекс Ловозера, хибиниты Хибин, малиньиты Лабрадора), находившийся в равновесии с большим количеством расплава и кристаллизовавшийся на ранних этапах минералообразования, так и ксеноморфный эвдиалит (дифференцированный комплекс Ловозера, фойяиты Хибин и лувявриты Лабрадора), выделившийся из интерстициального расплава на последних стадиях процесса (табл. VII, 1, 2, см. вкл.). Для Ловозерского массива, по нашим данным, поздний эвдиалит обогащен Nb и TR и обеднен Fe, Ti, Sr, Ca (см. табл. 34) по сравнению с раннемагматическим. Рассмотренные различия в составах эвдиалитов не позволяют судить об эволюции магматического расплава, так как сопоставление проведено для минералов, принадлежащих либо разным массивам, либо пространственно связанным, но различным по времени образования комплексам.

Ловозерский массив. Для выяснения влияния условий кристаллизации на состав равновесного с расплавом эвдиалита было проведено детальное изучение содержаний и характера распределения 16 элементов: Si, Zr, Na, Ca, Sr, K, Al, Fe, Mn, Ti, Ce, Y, La, Cl, Nb, U в кристаллах этого минерала,

	Хибинский				Илимауссак	
	хибинит [48]	рискоррит [48]	нефелиновый сиенит [48]	фойяит [48]	какортokit	лувврит
	49,6–51,4	52,2–53,7	50,2–52,1	49,5–49,9	48,50–49,66	49,86–51,06
	0,33–0,77	0,26–0,34	0,43–1,73	0,21–0,27	0,05–0,07	0,05–0,06
	0,05	0,05	0,05	0,05	0,26–0,56	0,23–0,34
	5,4–5,58	2,16–4,32	3,33–5,67	4,5–4,68	5,38–6,34	6,53
	1,81–1,93	1,14–1,50	1,00–1,41	2,20–2,41	0,85–1,35	1,37–1,88
	0,1	0,1	0,1	0,1	–	0,02–0,03
	9,6–10,0	10,1–10,4	10,4–10,5	10,2–10,6	9,30–10,38	8,37–8,82
	11,3–12,0	13,1–13,9	11,7–12,4	10,1–10,6	13,26–13,66	12,72–13,19
	0,24–0,28	0,12–0,21	0,22–0,30	0,29–0,33	0,27–0,51	0,65–1,00
	10,8–12,6	11,4–11,9	8,8–11,7	11,0–11,4	13,16–13,40	13,32–13,63
	1,97–3,13	1,09–1,42	1,32–2,68	1,80–2,15	0,05–0,07	0,07–0,09
	0,20–0,56	0,39–0,55	0,24–0,43	0,65–1,38	2,04–2,66	3,68–4,42
	0,1–0,2	–	0,1–0,2	0,4	0,86–1,14	1,09–1,14
	1,5–1,8	2,1–2,2	1,4–1,9	1,4	1,01–1,43	0,87–0,94

Таблица 34 (окончание)

Компоненты	Коргередаба		Енисейский кряж	Бурпала	Турый мыс	Ковдор
	фойяит [37]	пегматит [37]	нефелиновый сиенит [65]	трахитоидный сиенит [61]	малиньит [5]	щелочные породы [5]
SiO ₂	47,80–49,55	48,87–50,60	45,73–47,73	48,0–48,36	49,73–50,88	47,76
TiO ₂	0,45–0,51	0,16–0,30	0,08–0,32	1,15–1,42	0,50–1,13	0,77
Al ₂ O ₃	–	–	0,49–0,54	0,42	–	–
FeO*	5,15	4,83–5,83	3,93–4,23	6,26–6,55	4,56–4,78	5,49
MnO	1,82–3,70	1,00–4,10	4,17–7,02	1,12–2,34	0,78–0,82	3,43
MgO	–	–	0,17–0,24	0,06	0,27	0,34
CaO	8,40–10,90	8,00–10,97	7,92–10,16	8,27–11,40	15,04–15,87	8,98
Na ₂ O	12,62–12,92	11,20–13,0	9,9–11,5	11,49–13,74	11,35–11,63	12,71
K ₂ O	0,60–1,30	0,14–0,74	0,53–0,74	0,42	0,96–1,1	0,61
ZrO ₂	11,60–12,96	11,0–12,80	12,50–13,62	13,66–15,14	12,23–12,33	12,88
SrO	2,63	0,38–2,70	0,61–1,17	–	–	1,15
TR ₂ O ₃	1,31–1,68	1,85–3,00	2,83–5,36	1,56–4,72	0,09	2,17
Nb ₂ O ₅	0,98–1,08	1,01–1,80	1,88–2,45	0,68	0,61–0,85	1,54
Cl	1,10–1,70	1,00–1,65	0,16–0,28	1,35	0,62–0,82	–

Примечание. Здесь и далее FeO*—(FeO + Fe₂O₃).

взятых из разных частей вертикального разреза комплекса эвдиалитовых лувявритов Ловозерского массива в районе Ильмарайокского перевала — гора Кедыкверпахк. Положение отобранных для анализа образцов в раз-

Таблица 35

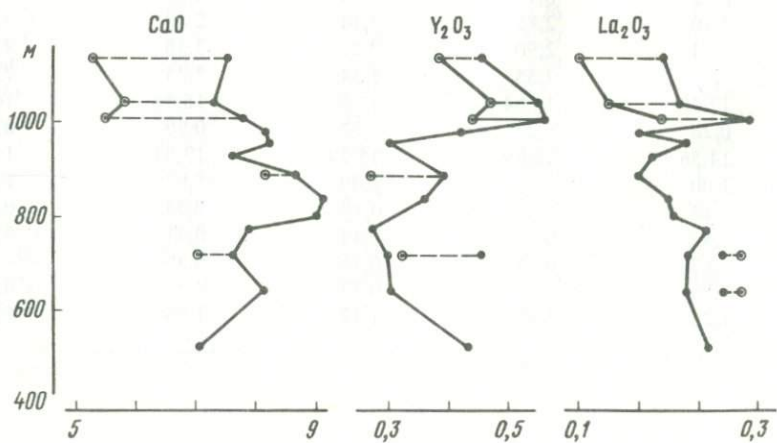
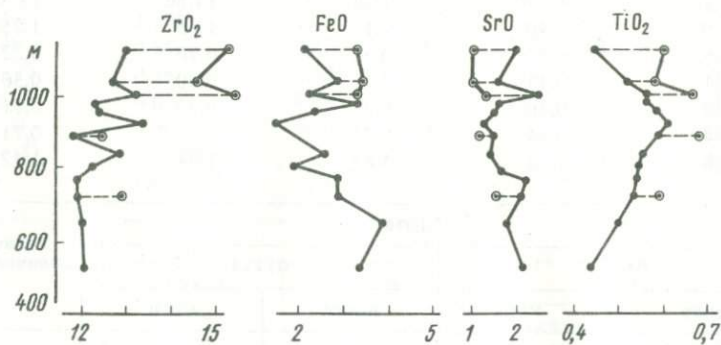
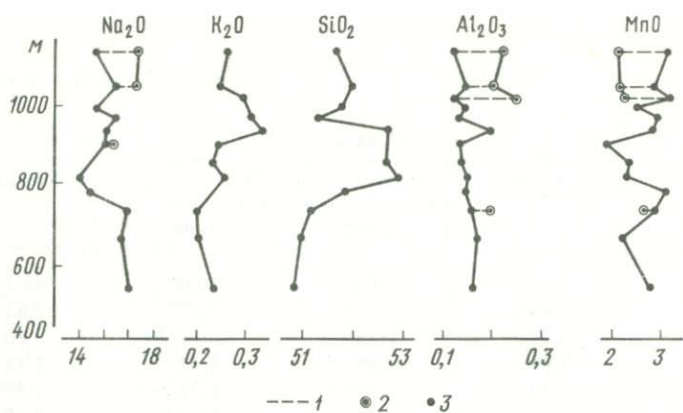
Составы эвдиалитов из пород II и III фаз Ловозерского щелочного массива, мас. %

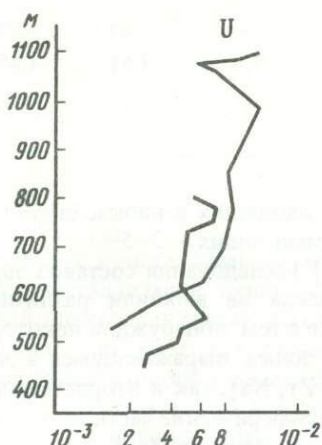
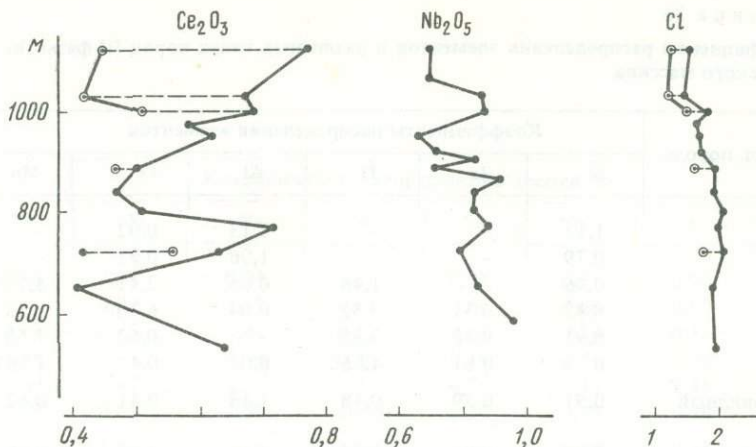
Компоненты	II фаза	III фаза			
		01114	01176	01175	01173
SiO ₂	51,48	50,85	50,97	51,14	51,83
TiO ₂	0,41	0,44	0,53	0,59	0,54
Al ₂ O ₃	0,20	0,16	0,17	0,16	0,15
FeO*	4,52	3,36	3,86	2,91	2,80
MnO	1,80	2,80	2,22	2,86	3,04
CaO	8,32	7,08	8,16	7,65	7,93
Na ₂ O	15,35	17,10	16,77	17,00	15,51
K ₂ O	0,26	0,24	0,21	0,21	0,24
ZrO ₂	13,00	12,12	12,03	11,94	11,95
SrO	0,85	2,10	1,72	1,82	2,17
La ₂ O ₃	0,34	0,32	0,28	0,28	0,31
Ce ₂ O ₃	0,67	0,64	0,41	0,63	0,72
Y ₂ O ₃	0,50	0,43	0,30	0,30	0,27
Nb ₂ O ₅	—	—	0,85	0,79	0,88
Cl	1,62	1,94	1,88	2,04	2,00

Компоненты	III фаза			
	01135	01134	01133	
			центр	край
SiO ₂	51,38	51,84	53,45	53,74
TiO ₂	0,58	0,56	0,66	0,56
Al ₂ O ₃	0,14	0,15	0,26	0,13
FeO*	2,36	3,28	3,37	2,19
MnO	2,97	2,56	2,29	3,24
CaO	8,32	8,18	5,53	7,80
Na ₂ O	16,52	15,76	14,26	12,04
K ₂ O	0,32	0,31	0,30	0,28
ZrO ₂	12,42	12,30	15,48	13,25
SrO	1,50	1,52	1,31	2,42
La ₂ O ₃	0,28	0,20	0,22	0,38
Ce ₂ O ₃	0,62	0,58	0,51	0,69
Y ₂ O ₃	0,30	0,42	0,44	0,56
Nb ₂ O ₅	0,66	—	0,87	—
Cl	1,71	1,67	1,53	1,83

III фаза				
01172	01171	01138		01136
		центр	край	
52,96	52,72	50,99	50,68	52,77
0,54	0,55	0,68	0,58	0,61
0,15	0,14	0,15	0,14	0,20
1,88	2,57	4,68	4,77	1,49
2,30	2,38	1,93	1,92	2,87
9,04	9,19	8,21	8,69	7,68
15,10	14,32	16,41	16,08	16,18
0,26	0,24	0,31	0,25	0,34
12,23	12,90	12,47	11,86	13,38
1,59	1,40	1,18	1,45	1,25
0,26	0,25	0,22	0,20	0,22
0,51	0,47	0,47	0,50	0,36
0,62	0,36	0,27	0,39	0,51
0,84	0,84	0,71	—	0,71
2,06	1,94	1,64	1,94	1,72

III фаза				Эвдиалитит
01132		01125		
центр	край	центр	край	
52,07	51,64	51,74	52,73	50,29
0,58	0,52	0,60	0,45	0,51
0,21	0,15	0,23	0,13	0,15
3,40	2,85	3,24	2,10	3,97
2,24	2,90	2,27	3,20	2,38
5,87	7,35	5,34	7,25	7,58
17,40	16,64	17,55	15,83	16,84
0,26	0,27	0,27	0,20	0,31
14,56	12,69	15,29	13,04	11,72
1,00	1,50	1,00	1,92	1,65
0,15	0,27	0,10	0,24	0,18
0,42	0,67	0,44	0,77	0,52
0,47	0,55	0,38	0,39	—
0,86	—	0,73	—	0,79
1,26	1,46	1,32	1,55	1,76





Р и с. 27. Содержания элементов (в мас.%) в эвдиалитах комплекса эвдиалитовых луэвритов Ловозерского массива

1 — изменения концентраций элементов в зональных кристаллах; 2 — центр, 3 — край кристалла

резу показано на рис. 21. Кроме того, определен состав центральных и краевых зон в зональных кристаллах эвдиалита. Анализы выполнены на рентгеновском микроанализаторе "Сameбах". Ниобий определен калориметрическим методом.

Содержание урана в образцах было измерено с помощью методики треков индуцированного деления ^{235}U [116]. Образцы с кристаллами эвдиалита помещали в эпоксидные таблетки, шлифовали, полировали, затем к их плоским поверхностям приклеивали лавсановый детектор треков. Облучение образцов проводили в потоке тепловых нейтронов $1,6 \cdot 10^5$ нейтрон $\cdot \text{см}^{-2}$ ядерного реактора с использованием уранового стандарта NBS-610 с известным содержанием урана. Время облучения устанавливали в зависимости от концентрации урана в образце: при большой плотности треков время облучения сокращали от 20 ч до 10 мин. Расчет концентрации U в образцах проводили по формуле $C_U = 3,6 \cdot 10^{-11} \cdot \rho$, где ρ — плотность треков. Результаты анализов представлены в табл. 35 и на рис. 27.

Коэффициенты распределения элементов в различных типах пород III фазы Ловозерского массива

Минерал, порода	Коэффициенты распределения элементов					
	Si	Zr	Ti	Al	Fe	Mn
<i>Fsp</i>	1,13	—	—	1,13	0,02	—
<i>Ne</i>	0,79	—	—	1,96	0,27	—
<i>Amf</i>	0,96	—	1,46	0,05	2,41	5,75
<i>Aeg</i>	0,92	0,37	3,52	0,04	6,30	1,33
<i>Eud</i>	0,91	9,48	0,85	—	0,62	7,58
<i>Lmp</i>	0,73	0,81	42,62	0,01	0,47	13,67
Порфиroidный луаврит	0,91	0,59	0,18	1,48	0,41	0,52
Эвдиалитовый луаврит (средний состав)	0,99	0,99	0,35	1,1	1,64	0,95
Эвдиалитовый луаврит с лампро- филлитом	0,97	1,03	1,93	1,0	1,57	1,48

Точность определения основных элементов, входящих в каркас структуры эвдиалита, составляет ~ 1%, а изоморфно замещающих — 2–5%.

Проведенные ранее А.Н. Кулаковым [52] исследования составов эвдиалитов из нескольких горизонтов комплекса не выявили различий в содержании главных компонентов, но вместе с тем обнаружили некоторую химическую неоднородность кристаллов по зонам, выражающуюся в закономерном распределении как главных (Si, Zr, Na), так и второстепенных элементов (TR, Nb, Fe). По его данным, периферические части кристаллов обогащены относительно центра Si, TR, Hf и обеднены Fe, Zr, Ti.

Наши исследования обнаружили наличие неоднородности состава эвдиалита как в пределах самого кристалла, так и в вертикальном разрезе комплекса. Для интерпретации этих данных рассчитаны $K_{комб}$ элементов Si, Zr, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, K, Na, Sr, La, Ce, Y, U ($K_d = K_1 n_1 + K_2 n_2 + \dots + K_i n_i$, где K_1, K_2, \dots, K_i — коэффициенты распределения соответствующих элементов между основной массой порфиroidных луавритов и вкрапленниками нефелина, амфибола, эвдиалита и лампрофиллита; n_1, n_2, \dots, n_i — массовые доли минералов в сумме вкрапленников). Коэффициенты распределения K_i рассчитывали исходя из содержаний соответствующего элемента в минералах-вкрапленниках и основной массе порфиroidного луаврита из закалочной зоны (табл. 36). При этом предполагается, согласно [21], что эти порфиroidные луавриты являются наименее дифференцированной породой по отношению к рассматриваемому комплексу, а их валовый состав близок к среднему составу эвдиалитовых луавритов. Соотношения кристаллизующихся минералов (n_i) взяты по данным количественного минералогического анализа породы (табл. 37). Рассчитанные для порфиroidного луаврита $K_{комб}$ соответствуют началь-

Коэффициенты распределения элементов								
	Ca	K	Na	Sr	La	Ce	Y	U
	0,04	2,79	0,01	0,7	0,08	0,09	0,05	0,16
	—	0,90	1,72	0,05	0,08	0,06	0,02	0,24
	0,84	0,27	1,21	0,63	0,18	0,19	0,13	0,17
	1,66	—	1,36	0,11	0,18	0,14	0,06	0,21
	5,54	0,07	1,66	3,7	4,75	5,11	8,45	1,99
	0,71	0,08	1,36	100,0	2,38	0,72	0,20	0,12
	0,41	1,41	1,14	0,50	0,36	0,38	0,54	0,32
	0,66	1,68	1,0	0,71	0,57	0,60	0,88	0,38
	0,70	1,55	1,03	6,68	0,71	0,64	0,89	0,37

ному этапу кристаллизации (много расплава, мало твердой фазы). В процессе кристаллизации пропорции минералов меняются, поэтому для качественной оценки тенденций изменения $K_{комб}$ были вычислены его средние значения, при этом для расчета был использован средний минеральный состав эвдиалитового комплекса по [21] (табл. 38).

В ряде случаев, когда K_d элементов для минералов-аксессуаров велики, учитывалось влияние этих минералов на величину $K_{комб}$. Из графиков, на которых показано распределение элементов в эвдиалитах по вертикальному разрезу комплекса (см. рис. 27), видно, что изменения концентраций имеют пилообразный характер. Для таких элементов, как Si, Al, Na, Mn, K, Cl, Nb, средние содержания мало меняются по разрезу и сопоставимы с вариациями концентраций этих элементов. Их $K_{комб} \approx 1$, что отражает постоянство концентраций таких элементов в расплаве в процессе кристаллизации.

Концентрации циркония в эвдиалите мало меняются по разрезу, наблюдается тенденция к росту их в верхней части разреза. Однако в зональных кристаллах имеются заметные различия между центральными и краевыми зонами кристаллов — центры зерен обогащены относительно периферии; причем эти различия сильнее проявлены в верхней, обогащенной эвдиалитом части разреза. Более высокие концентрации циркония в центральных зонах кристаллов, по-видимому, связаны с тем, что при их кристаллизации доля эвдиалита в составе твердой фазы была незначительна ($K_{комб} = 0,6$). В процессе эволюции расплава возрастает доля эвдиалита в кристаллической фазе и появляются другие цирконийсодержащие минералы (*Lmp*, *Mr*, *Lms*), что приводит к росту $K_{комб}$ до значений, больших 1, и соответствующему обеднению расплава цирконием.

Т а б л и ц а 37

Массовые доли минералов в породах

Порода	<i>Fsp</i>	<i>Ne</i>	<i>Amf + Aeg</i>	<i>Eud</i>	<i>Lmp</i>
Порфиroidный луаврит	0,32	0,57	0,05	0,06	—
Эвдиалитовый луаврит (средний состав)	0,35	0,35	0,20	0,10	—
Эвдиалитовый луаврит с лампро- филлитом	0,32	0,32	0,20	0,10	0,06

Т а б л и ц а 38

Средние составы эвдиалитоносных комплексов Ловозерского I и Илимауссакского II массивов, мас. %

Компоненты	I	II	Компоненты	I	II
SiO ₂	53,21	51,61	K ₂ O	4,81	4,24
TiO ₂	1,26	0,36	TR ₂ O ₃	0,26	0,15
ZrO ₂	1,26	1,25	La ₂ O ₃	0,027	0,033
Al ₂ O ₃	15,51	14,46	Ce ₂ O ₃	0,054	0,055
Fe ₂ O ₃	6,90	6,18	Cl	0,29	0,18
FeO	1,73	6,25	Y ₂ O ₃	0,055	0,022
MnO	0,47	0,37	F	0,18	0,33
MgO	1,13	0,52	K _{агп}	1,35	1,49
CaO	1,89	2,16	ρ	2,49	2,48
Na ₂ O	9,58	10,28	ρ_{H_2O}	2,39	2,36

Концентрации железа в эвдиалите уменьшаются снизу вверх по разрезу на 2–2,5 мас.%, такая же тенденция наблюдается и в зональных кристаллах верхних горизонтов. $K_{комб}$ для Fe увеличивается в процессе кристаллизации до 1,5–1,6 (см. табл. 36) за счет роста доли темноцветных минералов (амфибол, эгирин, эвдиалит). Последнее обстоятельство приводит к уменьшению концентрации Fe в кристаллизующейся магме.

Согласно данным В.И. Герасимовского с соавт. [21], в ходе эволюции щелочного агаитового расплава происходит накопление Sr. Наши данные также указывают на повышение концентрации стронция от центральных к периферийным зонам кристаллов эвдиалита. В целом по разрезу наблюдается некоторое снижение средних содержаний этого элемента в эвдиалите к верхним зонам. Расчеты $K_{комб}$ для стронция показывают, что при наличии в парагенезисе с эвдиалитом значительной доли стронциевого минерала — лампрофиллита, $K_{комб}$ для Sr возрастает и может превышать единицу, т.е. тенденция к накоплению элемента может меняться на обратную.

Высокие исходные концентрации Sr и Ti в породах Ловозерского мас-

сива определили также характерный парагенезис собственных минералов Ti, которые появляются в средней части комплекса. На графике показано, что характер распределения Ti меняется в зависимости от положения эвдиалита в разрезе. Концентрация Ti в кристаллах эвдиалита монотонно увеличивается от низов эвдиалитового комплекса к его средней части, затем тенденция меняется на противоположную. В зональных кристаллах титаном обогащены ядра. Такое поведение титана, вероятно, связано с появлением новых титановых минералов (*Rz, Lmp, Mr, Lms*) и увеличением их общей доли в породе, что приводит к изменению $K_{\text{комб}}$ с 0,35 до ~ 2.

Среднее содержание кальция в III интрузивной фазе невелико (1,66 мас.%). Оно обнаруживает значительные колебания в породах комплекса, что находит свое отражение в характере распределения этого элемента в эвдиалитах. $K_{\text{комб}}$ кальция в эвдиалитовых луавритах составляет 0,5–0,7, и в процессе кристаллизации его концентрация в расплаве должна возрастать, что и наблюдается в зональных кристаллах. По вертикальному разрезу комплекса закономерности поведения этого элемента носят сложный характер, связанный с перераспределением кальция между собственными минералами (*Eud, Sph, Ap, Lop*) и минералами-концентраторами кальция (*Ne, Aeg* и др.).

Редкоземельные элементы (La и Ce) и Y в зональных кристаллах верхних горизонтов комплекса накапливаются от центра к краю. $K_{\text{комб}}$ для Y составляет 0,8–0,9. Некоторое увеличение концентраций Y в эвдиалитах наблюдается от нижних частей разреза к верхним. $K_{\text{комб}}$ La и Ce также меньше 1, однако в кристаллах эвдиалита средних горизонтов комплекса наблюдается обратная зональность для отмеченных элементов. Это связано с тем, что здесь в парагенезисе с эвдиалитом находится лопарит, в состав которого входят легкие лантаноиды, в основном Ce, и не входит Y. При этом $K_{\text{комб}}$ La и Ce увеличиваются и расплав ими обедняется. Обращает на себя внимание большая амплитуда колебания концентрации церия в эвдиалитах по разрезу и в зональных кристаллах верхних горизонтов комплекса.

Более подробно изучено распределение урана в зернах эвдиалита, являющегося минералом-концентрактором этого элемента [54]. Из табл. VIII, 1, 2, 3 (см. вкл.) видно, что распределение треков полностью воспроизводит размеры и формы кристаллов эвдиалита, их зональное строение и изменения по трещинам. В крупных кристаллах из эвдиалитов отмечено до 9–12 концентрических зон, отличающихся содержанием урана, причем максимальные концентрации имеют узкие внешние зоны, достигающие из интерстициального расплава. Ширина внешней каймы зерен эвдиалита увеличивается от нижних к верхним зонам вертикального разреза. Центральные части кристаллов, как правило, наиболее обеднены ураном (табл. 39). Вкрапленники эвдиалита в порфиридных луавритах из заключенной зоны практически не имеют зональности по урану и внешней каймы, что свидетельствует о достаточно быстром застывании и кристаллизации этих пород. Как видно из рисунка, от нижней к верхней части комплекса концентрация урана в эвдиалитах увеличивается, что подтверждается также рассчитанными $K_{\text{комб}}$, которые равны 0,5–0,6. В средней части разреза, в породах которой появляются урансодержащие минералы —

Таблица 39

Вариации содержаний урана (в $n \cdot 10^{-3}$ мас.%) в зональных кристаллах эвдиалита из некоторых образцов эвдиалитов

№ обр.	Зоны							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
01018	0,80	11,5	0,80	13,0	0,70	14,50	0,70	15,0
01018	0,70	0,87	15,0	—	—	—	—	—
01034	0,52	0,87	0,52	0,87	0,52	0,87	—	—
01040	0,87	7,20	0,87	7,2	0,87	7,2	—	—
01044	0,52	0,87	0,52	0,87	0,52	14,5	—	—
01049	0,60	0,30	0,70	0,52	14,0	—	—	—

лампрофиллит ($0,9 \cdot 10^{-3}$ мас.%), мурманит ($2,5 \cdot 10^{-3}$), ловозерит ($1,4 \cdot 10^{-3}$ мас.%), наблюдается некоторое замедление роста концентрации U в эвдиалитах ($K_{\text{комб}} \sim 1$).

Илимауссакский массив. Для сравнения были исследованы составы эвдиалитов в вертикальном разрезе комплекса какортоцитов Илимауссакского массива. Результаты микрозондовых анализов представлены в табл. 40. В отличие от ловозерских эвдиалитов какортоцитов не обнаруживают химической зональности, что свидетельствует о постоянстве состава минералообразующей среды в процессе кристаллизации. Для большинства элементов (Si, Zr, Hf, Nb, Ta, Al, Sr, Ba, Na) свойственны практически постоянные концентрации в эвдиалитах комплекса какортоцитов независимо от положения в разрезе.

Содержания Са в эвдиалитах какортоцитов Илимауссака более высокие, чем в эвдиалитах Ловозера, несмотря на близкие концентрации Са

Таблица 40

Составы эвдиалитов из пород Илимауссакского массива, мас.%

Компоненты	Какортоциты					
	нижняя зона			средняя зона		
SiO ₂	51,44	53,56	53,61	52,58	54,15	53,01
Cr ₂ O ₃	0,41	0,25	0,43	0,26	0,28	0,30
FeO*	7,22	7,32	6,46	7,08	7,65	7,02
MnO	0,72	0,79	0,68	0,97	0,77	0,92
CaO	11,27	11,45	10,98	10,91	11,19	10,97
Na ₂ O	14,06	11,21	12,41	13,29	10,50	12,81
K ₂ O	0,29	0,28	0,27	0,29	0,33	0,28
ZrO ₂	10,59	11,32	11,41	10,99	11,34	11,08
TR ₂ O ₃	1,96	1,88	1,84	1,71	1,71	1,60
Y ₂ O ₃	0,08	0,16	0,11	0,19	0,21	0,21
Cl	1,94	1,78	1,79	1,72	1,85	1,80

в породах массивов (см. табл. 40). Это связано с тем, что в какортоцитах эвдиалит является практически единственным кальциевым минералом, так как из-за низких концентраций титана отсутствуют такие кальциевые минералы, как сфен и лопарит, характерные для Ловозерского массива. Концентрация кальция в эвдиалитах незначительно уменьшается к верхним горизонтам какортоцитов, а также при переходе к луявритам.

Такие же закономерности распределения характерны для железа, но в отличие от кальция более высокие концентрации железа в эвдиалитах какортоцитов коррелируются с более высокими средними содержаниями этого элемента в породах Илимауссака по сравнению с эвдиалитовым комплексом Ловозера (~ 8 мас.%).

Недостаток Fe в Ловозерских эвдиалитах компенсируется повышенными концентрациями Mn (изоморфизм Fe²⁺—Mn²⁺). Этим, по-видимому, можно объяснить значительно более низкие содержания Mn (около 1 мас.%) в эвдиалитах какортоцитов по сравнению с эвдиалитами ловозерских эвдиалитовых луявритов (около 3 мас.%) при сравнительной близости концентраций этого элемента в эвдиалитсодержащих породах обоих массивов. Характер распределения Mn в эвдиалитах Ловозера и Илимауссака одинаков — его концентрация практически не меняется в пределах вертикального разреза.

Повышенные концентрации редкоземельных элементов и иттрия в илимауссакских породах определили и их высокие содержания в эвдиалитах. Интересно отметить, что, несмотря на близкие концентрации TR и Y в эвдиалитах Ловозерского и Илимауссакского массивов, средние содержания этих элементов в эвдиалитсодержащих породах отличаются в 1,5–2 раза (Ловозеро: TR₂O₃ — 0,26 мас.%, Y₂O₃ — 0,055; Илимауссак: TR₂O₃ — 0,15, Y₂O₃ — 0,022 мас.%), т.е. эвдиалиты Илимауссака концентрируют TR и Y в большей степени, чем эвдиалиты Ловозера. Это, по-видимому, связано с тем, что в какортоцитах эвдиалит является практически единственным концентратором этих элементов (за исключением более

	Какортоциты						Луявриты		
	верхняя зона								
	54,03	55,94	54,31	52,27	52,41	52,61	52,37	53,97	55,20
	0,37	0,27	0,29	0,22	0,42	0,20	0,26	0,63	0,64
	6,12	7,42	6,91	6,65	6,52	6,10	6,75	5,64	2,85
	1,51	0,96	0,81	0,91	0,80	1,26	0,92	2,03	1,71
	10,88	10,98	11,57	10,64	10,65	10,37	10,63	9,45	8,17
	11,18	8,22	10,89	14,42	14,35	14,87	14,20	11,86	14,28
	0,51	0,38	0,33	0,32	0,30	0,26	0,31	0,52	0,29
	11,71	11,96	11,33	10,98	10,95	10,95	10,91	11,95	12,61
	1,74	1,69	1,56	1,55	1,67	1,46	1,67	1,98	2,19
	0,47	0,22	—	0,23	0,26	0,26	0,20	0,48	0,87
	1,29	1,82	1,85	1,73	1,70	1,64	1,76	1,17	0,89

поздних аксессуаров), в то время как в эвдиалитовых луювритах Ловозера таких минералов несколько (*Lop, Ap, Mr, Lms*). Ю.А. Балашов [2] отмечает различие в составе TR эвдиалитов Ловозерского и Илимауссакского массивов (первые обогащены тяжелыми, а вторые — легкими TR) и связывает его с разной степенью фракционирования TR между аксессуарными минералами (*Lop, Rn*). Действительно, отсутствие в какортокитах Се-содержащего лопарита ($TR_2O_3 \sim 30 \text{ мас.}\%$) приводит к обогащению расплава легкими редкоземельными элементами и Y — относительно тяжелых. В целом по разрезу наблюдается некоторое уменьшение концентрации TR к верхним частям комплекса и их возрастание в луювритах.

Эвдиалиты какортокитов Илимауссака, подобно ловозерским, отличаются повышенными содержаниями хлора, коррелирующими с высокими его концентрациями в расплаве. Из табл. 40 видно, что содержания этого элемента мало изменяются в пределах разреза.

Исследования А. Стенфальда и Х. Бозе [133] по распределению U в эвдиалитах эвдиалитсодержащих пород Илимауссака показали, что уран накапливается в этом минерале в процессе кристаллизации пород от какортокитов — $(2-8) \cdot 10^{-3}$ до луювритов — $(8-85) \cdot 10^{-3} \text{ мас.}\%$. Эвдиалиты верхних зон зеленых луювритов Илимауссакского массива заметно обогащены ураном ($85 \cdot 10^{-3} \text{ мас.}\%$) по сравнению с эвдиалитами из какортокитов нижних частей интрузии ($2 \cdot 10^{-3} \text{ мас.}\%$). Таким образом, наблюдается аналогия в распределении урана в эвдиалитах эвдиалитсодержащих пород обоих массивов, заключающаяся в накоплении этого элемента в остаточном расплаве в процессе кристаллизации и фиксации его в виде изоморфной примеси в минерале-концентраторе урана — эвдиалите. Это накопление тем более выражено, чем интенсивнее проходили процессы кристаллизационной дифференциации.

Сложная структура эвдиалита и его цеолитоподобное строение обуславливают, как уже упоминалось выше, изменчивость его состава в широких пределах как за счет изоморфных замещений, так и благодаря вхождению добавочных катионов в полости структуры. Для большинства каркасообразующих элементов (Si, Zr, Na, Ca) относительные колебания содержаний невелики. Напротив, концентрации элементов-примесей (Sr, Ti, TR и др.) значительно варьируют для эвдиалитов из различных массивов в зависимости от положения минерала в разрезе, а также по зонам роста кристаллов. Проведенные исследования показали, что химическая зональность в кристаллах, занимающих одно и то же место в разрезе, носит не случайный характер, а отражает изменение состава минералообразующей среды и условий кристаллизации, что позволяет использовать данные по распределению элементов в зональных кристаллах для реконструкции химизма магматического расплава в процессе его эволюции. Так, отсутствие химической зональности эвдиалитов Илимауссакского массива говорит о том, что исходный расплав был эвтектическим по отношению к главным и второстепенным минералам, что находит свое отражение в практически постоянном парагенезисе минералов по всему разрезу. Напротив, эволюция расплава при образовании Ловозерского эвдиалитового комплекса была более сложной, с последовательной сменой котектик, появлением для ряда элементов-примесей собственных минералов (для Се — лопарита, для Ti — сфена и лопарита и т.п.), при этом в ходе эволюции $K_{\text{комб}}$ этих

элементов могли быть меньше или больше 1 и соответственно тенденция к обогащению ими расплава могла сменяться на обратную. Все это фиксируется в появлении кристаллов эвдиалита с прямой и обратной зональностью, значительных колебаниях концентраций элементов-примесей по разрезу массива, смене парагенезисов второстепенных минералов.

Более сложной является интерпретация составов эвдиалита в вертикальном разрезе комплекса, так как из-за различных скоростей перемещения минералов в процессе образования породы (подробнее об этом см. в следующем разделе) совместная локализация различных минералов в определенной части разреза может не соответствовать их одновременному выделению в ходе внутрикамерной эволюции расплава. Однако и в этом случае постоянство концентраций элемента-примеси в кристаллах по разрезу можно рассматривать как доказательство неизменности его содержания в ходе эволюции расплава (например, K, Al, Mn для Ловозерского эвдиалитоносного комплекса).

Сравнивая химические составы эвдиалита различных комплексов, можно отметить, что высокие концентрации элементов-примесей в кристаллах отражают, как правило, обогащенность этими элементами исходного расплава и среднего состава породы, хотя и в этом случае возможны обратные соотношения (например, Mn для Ловозера и Илимауссака), обусловленные различными парагенезисами минералов, содержащих данный элемент.

В целом приведенные в этом разделе данные подтверждают представления об образовании эвдиалита путем внутрикамерной кристаллизационной дифференциации магматического расплава.

ГРАВИТАЦИОННО-КОНВЕКТИВНАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ЭВДИАЛИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

По мнению большинства исследователей [80, 81], магматические очаги мощностью свыше 100 м гидродинамически нестабильны, в них неизбежно возникает конвективное перемешивание, обусловленное разницей температур и плотностей расплава в верхней и нижней частях магматической камеры. Известно, что при наличии конвекции в кристаллизующемся магматическом очаге распределение минералов в вертикальном разрезе будет зависеть от интенсивности конвектирующих потоков и скорости оседания минеральных частиц под действием гравитационного поля, определяемой размерами и массой кристаллов, а также разностью плотностей магматического расплава и кристаллизующейся фазы. Модель распределения кристаллизующихся минералов в объеме магматической камеры в зависимости от физических свойств магмы, интенсивности конвектирующих потоков и скорости оседания минералов была предложена Р. Бартлетом [95]. Она учитывает действие двух сил — конвективного перемешивания и гравитационного оседания. Общий поток кристаллических частиц, поступающих в элемент объема магматической камеры и покидающих

его, в условиях стационарного режима равен 0:

$$N_p V_t - D_p \left(\frac{dN_p}{dz} \right) = 0, \quad \ln(N_{p_2}/N_{p_1}) = \frac{V_t L}{D_p}, \quad (2)$$

где N_p — концентрация частиц в единице объема, см^{-3} ; V_t — скорость оседания частиц по Стоксу, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$; D_p — коэффициент диффузии частиц, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $\frac{dN_p}{dz}$ — градиент концентрации частиц по вертикали;

N_{p_2}, N_{p_1} — число частиц в единице объема в висячем (N_{p_2}) и лежащем (N_{p_1}) боку магматической камеры, L — высота магматической камеры.

Подставляя в уравнение (2) значения скорости V_t из формулы Стокса, значение для D_p и число Ралея R_a : $V_t = \frac{g d_p^2 (\rho - \rho_0)}{18 \mu}$, получаем:

$$\ln(N_{p_2}/N_{p_1}) = - \left\{ \frac{(\rho - \rho_0) g}{18 \mu k} \left(\frac{1700 \nu K}{a g (T_2 - T_1)} \right)^{1/3} \right\} d_p^2, \quad (3)$$

где d_p — диаметр частиц; μ — вязкость расплава; $(\rho - \rho_0)$ — разность плотностей минерала и магмы; g — ускорение силы тяжести, $981 \text{ см}/\text{с}^2$; a — коэффициент термического расширения; K — коэффициент температуропроводности магмы, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; ν — кинематическая вязкость, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Коэффициент температуропроводности магмы определяли из соотношения $K = \frac{k}{\rho C_p}$, где k — коэффициент теплопроводности, C_p — теплоемкость магмы. Значения этих величин $k = 5 \cdot 10 \text{ кал} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, $C_p = 0,3 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, а также $a = 5 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ были взяты из работы Г. Кларка [105]. Подставляя все известные значения в уравнение (3), после соответствующих преобразований получаем

$$\ln(N_{p_2}/N_{p_1}) = - 4,07 \cdot 10^4 (\rho - \rho_0) \left(\frac{\rho}{\mu^2} \right)^{1/3} \cdot d_p^2. \quad (4)$$

Плотность и вязкость силикатного расплава определенного состава рассчитаны по правилу аддитивности. Значения парциальных величин D_i и V_i взяты из работы В. Ботинга и Д. Уэйла [101]:

$$\ln \mu = \sum x_i D_i; \quad \rho = \sum x_i M_i / x_i \bar{V}_i = \frac{100}{C_i V_{уд.i}},$$

где x_i — мольная доля компонента i , M_i — молекулярный вес, D_i — парциальная вязкость, \bar{V}_i — парциальный мольный объем, C_i — концентрация, $V_{уд.i}$ — удельный объем определенного компонента.

Для расчетов использованы средние химические составы эвдиалитоносного комплекса Ловозерского массива и какортokitов массива Илимассак, приведенные в табл. 38. По данным экспериментальных исследований фазовых равновесий при плавлении агапитовых нефелиновых сиенитов [46, 38], агапитовые магмы являются довольно сухими; парциальное давление водяного пара в начальный момент кристаллизации составляет

Таблица 41

Плотности и вязкости эвдиалитсодержащих расплавов Ловозерского и Илимауссакского массивов

T, °C	1/T · 10 ⁻⁴	Ловозерский			Илимауссакский		
		I		II	I		II
		ln μ	μ, Пз	μ, Пз	ln μ	μ, Пз	μ, Пз
1500	6,7	5,31	2,0 · 10 ²	—	2,84	1,2 · 10 ²	—
1400	7,1	6,18	4,8 · 10 ²	—	5,59	2,7 · 10 ²	—
1300	7,7	6,97	1,1 · 10 ³	—	6,38	5,9 · 10 ²	—
1200	8,3	8,08	3,2 · 10 ³	—	7,54	1,9 · 10 ³	—
1100	9,1	9,25	10 ⁴	—	9,00	8,0 · 10 ³	—
1000	10	10,70	4,4 · 10 ⁴	5 · 10 ²	10,7	6,6 · 10 ⁴	7 · 10 ²
950	10,5	11,50	9,9 · 10 ⁴	9 · 10 ²	11,60	1,1 · 10 ⁵	10 ³
900	11,1	12,48	2,6 · 10 ⁵	3 · 10 ³	12,57	2,9 · 10 ⁵	4 · 10 ³

Примечание. I — без H₂O ρ = 2,49; II — с H₂O ρ = 2,39.

0,1–0,2 кбар при концентрации воды в расплаве не более 1,5 мас.%. С учетом этих данных, а также температур полного плавления эвдиалитсодержащих пород (900–950°С) рассчитаны плотности и интервал вязкостей, реально допустимых для цирконийсодержащих расплавов Ловозера и Илимауссака (табл. 41).

Плотность ρ для эвдиалитовых луювритов (с 1,5 мас.% H₂O) составляет 2,39 г/см³, а для какортокитов — 2,36 (г/см³), вязкости этих расплавов близки между собой и для интервала температур начала кристаллизации 900–1000°С равны 7 · 10²–3 · 10³ Пз.

Анализ уравнения (4) показывает, что характер распределения кристаллизующихся частиц не зависит от размеров магматической камеры. Прежде всего характер распределения минералов определяется их размерами, в меньшей степени он зависит от температурного градиента, в котором находится система, от вязкости и разницы плотностей минерала и магматического расплава.

Петрографические, термометрические и экспериментальные данные, приведенные в предыдущих главах, свидетельствуют об анхизвтектическом составе как эвдиалитоносного комплекса Ловозерской интрузии, так и какортокитов Илимауссака, т.е. о практически одновременной кристаллизации всех слагающих их породообразующих минералов.

Для проверки гипотезы происхождения эвдиалитовых руд в процессе механической гравитационной дифференциации, а также для оценки характера распределения кристаллических фаз в ходе формирования этих месторождений был проведен детальный гранулометрический анализ минералов, слагающих эвдиалитсодержащие породы Ловозерского и Илимауссакского массивов. С этой целью в тонких шлифах под микроскопом были измерены площади около 15 тысяч зерен каждого породообразующего минерала — *Ne*, *Fsp*, *Eud*, *Aeg*, *Amf* — из разных пород в вертикальных разрезах эвдиалитоносных комплексов, представленных в Ловозерском

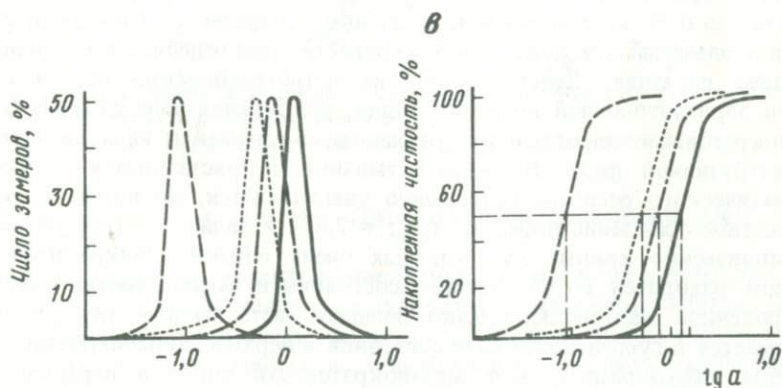
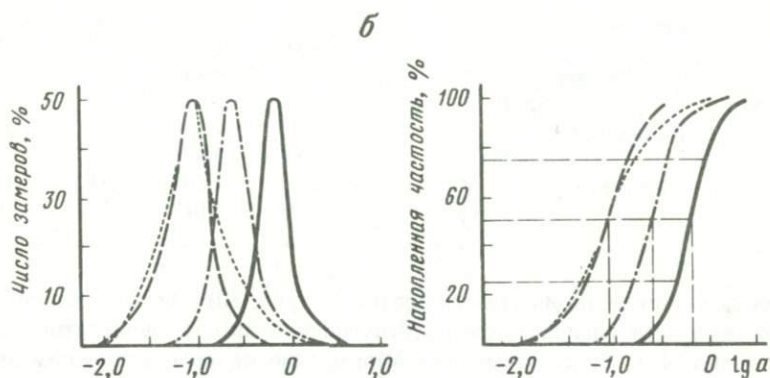
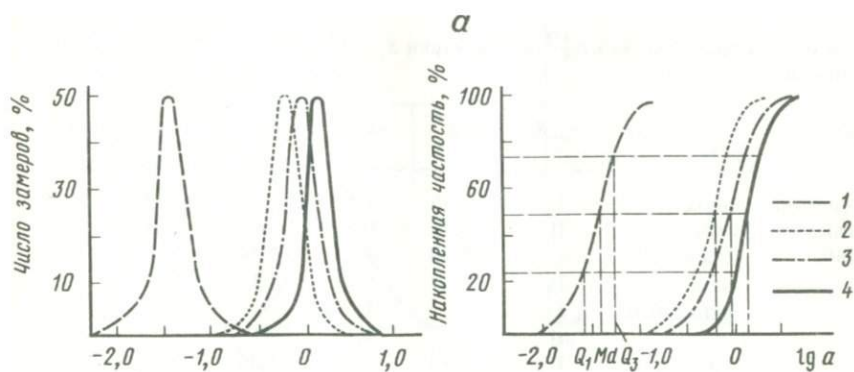
массиве эвдиалитовыми луявритами и эвдиалититами (район горы Кедык-верпахк — Ильмарайокский перевал), а в Илимауссакском — чередующимися пачками черных, белых и красных какортокитов в нижней, средней и верхней частях комплекса. Затем были подсчитаны средние размеры зерен с учетом поправочного коэффициента 1,27 на срезание зерен плоскостью шлифа и проведена математическая обработка полученных данных методом квартилей [64]. Для определения степени отсортированности минералов в каждом из слоев рассчитаны коэффициенты сортировки S_k и коэффициенты симметрии S_o :

$$S_k = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{M_d^2}; \quad S_o = \sqrt{\frac{Q_2}{Q_1}},$$

где Q_1 — квартиль, лежащая в области мелких зерен, Q_2 — квартиль, лежащая в области крупных зерен, M_d — средний размер зерен.

Ловозерский массив. Данные гранулометрического анализа породообразующих минералов эвдиалитоносного комплекса — *Ne*, *Fsp*, *Eud* и *Aeg* — были сопоставлены с геологической колонкой (см. рис. 21). Из рисунка видно, что размеры кристаллов *Ne* и *Fsp* постепенно увеличиваются к верхним горизонтам комплекса, а размеры *Aeg* — значительно уменьшаются, причем всегда самым крупным остается *Fsp*, а самым мелким — *Aeg*; особенно велика эта разница в верхних частях комплекса. Размеры кристаллов *Eud* сильно варьируют в вертикальном разрезе, особенно в средней его части — в толще лейкократовых и неравномернозернистых эвдиалитовых луявритов, но сохраняют при этом общую тенденцию к укрупнению размеров в верхних горизонтах комплекса и в эвдиалититах. Чтобы наглядно показать степень однородности размеров зерен в пределах каждого слоя и всего комплекса в целом, были построены кривые распределения породообразующих минералов по размерам. На рис. 28 (а, б, в) приведены кривые, построенные для нижней, верхней части и для всего разреза в целом. Все они имеют логнормальный вид, $S_k, S_o \approx 1,0$ (табл. 42), что характеризует породообразующие минералы пород эвдиалитоносного комплекса как хорошо отсортированные по размерам, подобно осадочным отложениям типа песков [64]. Наиболее отсортированы, т.е. однородны по размерам, эвдиалиты в слоях ими обогащенных, и в эвдиалититах (рис. 29). Эти прослои, как видно из геологической колонки (см. рис. 21), расположены в верхней части комплекса и имеют в отличие от нижних горизонтов (см. рис. 28) хорошо выраженную кумулятивную структуру: однородные и близкие по размерам крупные кристаллы *Eud*, *Fsp* и *Ne* представляют собой кумулат (в прослоях эвдиалитов — это почти мономинеральный эвдиалит), а межкумулятивное пространство занимают мелкие кристаллы темноцветных и аксессуарных минералов — игольчатого *Aeg*, *Lmp*, *Mr* и др. В нижних горизонтах неравномернозернистых эвдиалитовых луявритов эвдиалит менее отсортирован и имеет две генерации, а его средние размеры совпадают с размерами более крупного, чем в верхних частях, короткопризматического эгирина.

С использованием данных гранулометрического анализа по уравнению (4) были построены кривые распределения породообразующих минералов в магматической камере в процессе кристаллизации эвдиалитоносного



Р и с. 28. Распределение породообразующих минералов эвдиалитовых луавритов Ловозерского массива по размерам

а - верхняя, б - нижняя части; в - весь комплекс в целом; 1 - эгирин; 2 - эвдиалит; 3 - нефелин; 4 - калиевый полевой шпат

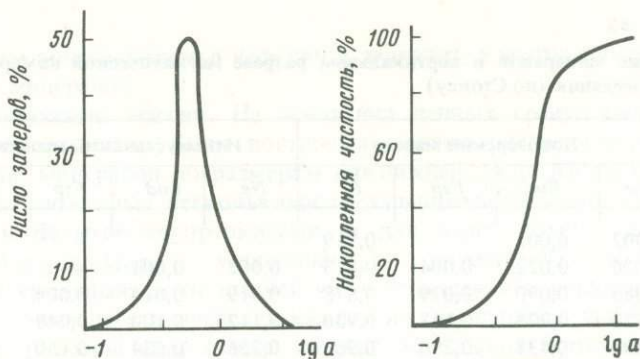
Т а б л и ц а 42

Кoeffициенты сортировки $S_k^{(I)}$ и симметрии S_o (II) для кривых распределения минералов

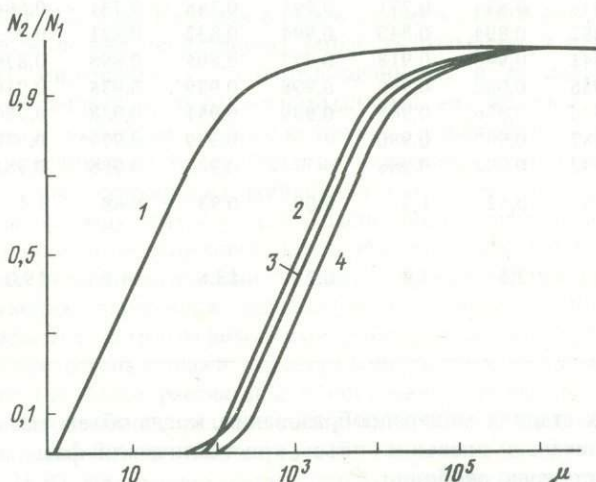
Массив, порода	Место в разрезе	S_o, S_k	Px	Eud	Ne	Fsp	Amf
Ловозерский, эвдиалитовый луаврит	Верхняя часть	I	1,45	1,51	1,53	1,33	—
		II	1,12	0,81	0,88	0,98	—
	Нижняя часть	I	1,80	1,93	1,54	1,45	—
		II	0,87	0,87	1,15	1,01	—
	Эвдиалитит	I	—	1,33	—	—	—
		II	—	1,15	—	—	—
	Среднее	I	1,43	1,41	1,36	1,41	—
		II	1,06	1,01	0,99	1,04	—
	Верхняя зона	I	—	1,32	1,33	1,30	1,31
		II	—	0,80	1,14	0,93	1,05
Илимауссак, какортоцит	Средняя зона	I	—	1,18	1,30	1,33	1,53
		II	—	0,94	1,06	1,02	1,21
	Нижняя зона	I	—	1,27	1,27	1,29	1,45
		II	—	1,06	0,93	0,94	1,27
	Среднее	I	—	1,25	1,30	1,31	1,41
		II	—	0,99	1,01	0,97	1,16

комплекса с учетом конвективных потоков (рис. 30). Из графика видно, что при вязкости расплава, соответствующей вязкости эвдиалитоносной магмы (табл. 43), будет отмечаться обогащение калиевым полевым шпатом нижних зон магматической камеры ($\rho_{Fsp} = 2,53$; отношение числа частиц в единице объема магмы в верхней зоне к числу частиц в нижней зоне около 0,3), в то время как остальные минералы — Ne , Eud , в особенности игольчатый Aeg , будут менее контрастно распределяться в конвектирующем расплаве. Действительно, из петрографических исследований пород эвдиалитоносной интрузии видно, что нижняя зона сложена более лейкократовыми породами по сравнению со средней и верхней частями III интрузивной фазы. По мере остывания и кристаллизации вязкость магматического расплава непрерывно увеличивается, что влечет за собой совместное осаждение нефелина ($\rho_{Ne} = 2,65$) и эвдиалита ($\rho_{Eud} = 2,93$), гидравлические кривые для которых очень близки. Мелкие иголки эгирина находятся во взвешенном состоянии и захватываются вместе с захороненной жидкостью, однако большая часть эгирина ($\rho_{Aeg} = 3,4$) отжимается в суспензированном состоянии в верхние зоны магматической камеры, обуславливая рост меланократовости пород в вертикальном разрезе эвдиалитоносной интрузии снизу вверх.

Таким образом, подытоживая гидравлические расчеты, видно, что такая гравитационно-механическая дифференциация нашла свое отражение в строении эвдиалитоносного комплекса в целом: нижняя часть имеет лейкократовый облик, а верхняя — более меланократовый за счет увеличения содержания волокнистого эгирина. В средней и верхней частях встречаются обогащенные эвдиалитом слои и отдельные прослои эвдиалититов, в фор-



Р и с. 29. Распределение кристаллов эвдиалита по размерам в эвдиалититах



Р и с. 30. Распределение минералов в магматической камере в процессе кристаллизации пород III фазы Ловозерского массива

1 — эгирин; 2 — эвдиалит; 3 — нефелин; 4 — калиевый полевой шпат

мировании которых участие гравитационной дифференциации также очевидно.

Мы полагаем, что наличие конвекции в магматическом очаге при образовании комплекса эвдиалитовых люавритов подтверждается также зональным строением и округлыми формами ядер некоторых кристаллов эвдиалита. Как было показано ранее, микрозондовые анализы не обнаружили изменений химического состава при переходе от одной зоны к другой. Согласно нашим экспериментальным данным, поле выделения эвдиалита может быть различным в зависимости от температуры и давления водяного пара. Изменение P - T -условий в магматическом расплаве при кристаллизации этого минерала, по-видимому, вызвано либо его растворением (или оплавлением поверхности кристалла), либо дорастанием (появлением зон с другой концентрацией гидроксильных групп). Такие изменения условий могли происходить при перемещении кристаллов конвективными потоками

Таблица 43

Распределение минералов в вертикальном разрезе магматической камеры N_2/N_1 и скорости оседания (по Стоксу)

μ	Ловозерский массив				Илимауссакский массив			
	<i>Ne</i>	<i>Eud</i>	<i>Fsp</i>	<i>Px</i>	<i>Ne</i>	<i>Eud</i>	<i>Fsp</i>	<i>Amf</i>
$5 \cdot 10^1$	0,002	0,002	—	0,719	—	—	—	—
10^2	0,020	0,022	0,004	0,813	0,002	0,001	—	—
$2 \cdot 10^2$	0,086	0,090	0,029	0,878	0,019	0,014	0,004	0,007
$5 \cdot 10^2$	0,270	0,274	0,158	0,930	0,117	0,100	0,049	0,072
10^3	0,432	0,438	0,298	0,956	0,256	0,234	0,150	0,180
$2 \cdot 10^3$	0,590	0,595	0,467	0,972	0,427	0,400	0,302	0,340
$5 \cdot 10^3$	0,752	0,758	0,663	0,984	0,630	0,608	0,523	0,557
10^4	0,835	0,837	0,771	0,991	0,748	0,731	0,664	0,691
$2 \cdot 10^4$	0,892	0,894	0,849	0,994	0,832	0,821	0,773	0,792
$5 \cdot 10^4$	0,941	0,943	0,918	0,997	0,905	0,898	0,870	0,880
10^5	0,956	0,962	0,945	0,998	0,939	0,935	0,916	0,924
$2 \cdot 10^5$	0,976	0,976	0,965	0,999	0,951	0,958	0,946	0,951
$5 \cdot 10^5$	0,987	0,987	0,980	—	0,979	0,977	0,970	0,973
10^6	0,992	0,992	0,988	—	0,986	0,986	0,981	0,983
Средний размер зерен, мм	0,76	0,52	1,3	0,09	0,93	0,68	1,4	0,58
Скорость, см/сек · 10^{-5}	2,6	2,7	3,9	0,2	13,5	14,5	19,0	17,0

ми на ранних стадиях минералообразования, когда объем магматического расплава значительно превышал объем кристаллической фазы, и конвекция протекала достаточно свободно.

По мнению некоторых исследователей [71, 76, 88, 89], роль конвекции в строении расслоенных интрузий в ряде случаев весьма ограничена. Тогда главным фактором, определяющим распределение минеральных частиц в магматической камере, будет скорость их оседания. В этом случае выражение (2) сведется к уравнению Стокса:

$$V_t = \frac{g d_p^2 (\rho - \rho_0)}{18 \mu}, \text{ где } d_p \text{ — средний размер частицы.} \quad (5)$$

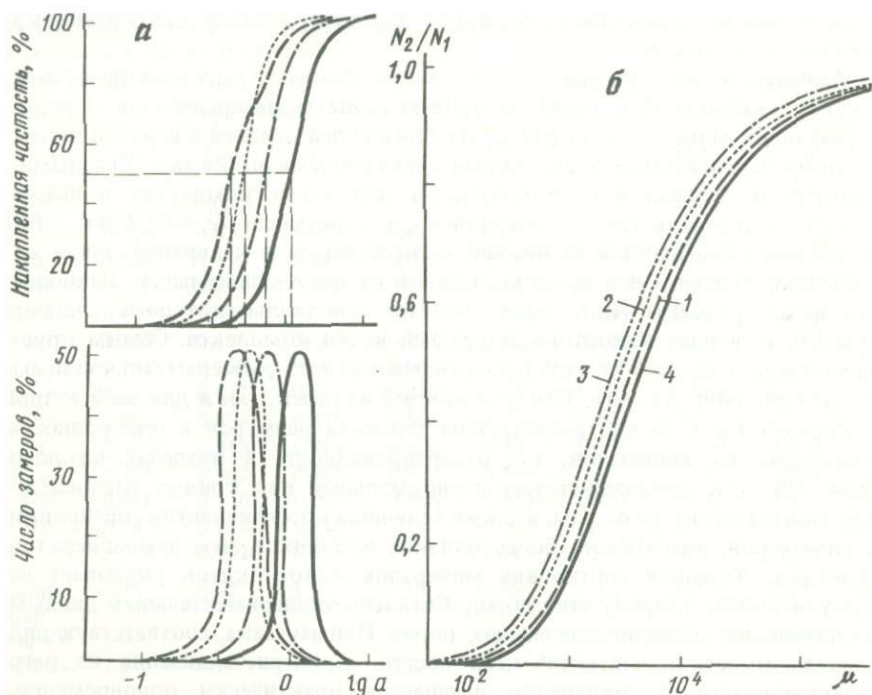
По этой формуле были рассчитаны скорости оседания кристаллизующихся из расплава минералов на дно магматической камеры (см. табл. 43).

Из табл. 43 видно, что самую большую скорость оседания имеет *Fsp* — самый крупный по размерам, затем *Ne* и *Eud*, а мелкий, игольчатый *Aeg* оседает значительно медленнее и поэтому накапливается в верхних частях магматической камеры. В мощных слоях порфириовидных луювритов мы часто наблюдаем результат подобного гравитационного осаждения: в приконтактных разновидностях этих пород встречаются только вкрапленники калиевого полевого шпата, затем в более удаленных от контакта

зонах к ним присоединяются нефелин и эвдиалит, а потом и вкрапленники остальных минералов.

Илимауссакский массив. На основании данных гранулометрического анализа какортоцитов были построены кривые распределения породообразующих минералов по размерам для нижней, средней и верхней частей комплекса, сложенных несколькими трехчленными пачками — красными, черными и белыми какортоцитами, и для всего комплекса в целом (рис. 31,а) в результате установлено, что размеры *Ne*, *Eud*, *Fsp* и *Amf* несколько уменьшаются от нижней части комплекса к верхней, такая же тенденция отмечена и в пределах каждой из трехчленных пачек. Наиболее варьируют размеры *Amf*, самые мелкие кристаллы которого слагают красные и черные какортоциты средней пачки комплекса. Самым крупным всегда остается *Fsp*, кристаллы *Ne* мельче и по размерам сопоставимы с *Eud* (см. табл. 42, 43). Как для каждой из пачек, так и для всей толщи какортоцитов в целом свойственны близость размеров и однородность слагающих их минералов, т.е. отсортированность в пределах каждого слоя. Об этом свидетельствуют логнормальный вид кривых распределения минералов по размерам, а также величины коэффициентов сортировки и симметрии, значительно более близкие к единице, чем для минералов Ловозера. Хорошая сортировка минералов какортоцитов указывает на кумулятивную природу этих пород. Согласно экспериментальным данным по плавлению эвдиалитсодержащих пород Илимауссака, соответствующий расплав имеет анхизвтектический состав, т.е. кристаллизация из него породообразующих минералов начинается практически одновременно, что подтверждается петрографическими наблюдениями и гранулометрическим анализом (очень близки размеры минералов в каждом из слоев). По уравнению (4) были рассчитаны и построены кривые распределения минералов в вертикальном разрезе какортоцитового комплекса в зависимости от вязкости магматического расплава и размеров кристаллов (см. табл. 43; рис. 31,б). Из графика следует, что в интервале вязкостей, реально допустимых для какортоцитовой магмы в период начала кристаллизации ($7 \cdot 10^2 - 4 \cdot 10^3$ Пз), в нижних частях магматической камеры (отношение числа минеральных частиц в единице объема в верхней зоне N_2 к числу частиц в нижней зоне N_1 равно $\sim 0,3$) будет происходить небольшая отсадка крупных кристаллов калиевого полевого шпата ($\rho_{Fsp} = 2,53$) и амфибола ($\rho_{Amf} = 3,3$), затем почти одновременно эвдиалита ($\rho_{Eud} = 2,93$) и нефелина ($\rho_{Ne} = 2,65$). Близкое расположение гидравлических кривых этих минералов друг относительно друга свидетельствует о том, что анхимономинеральные кумулятивные прослои не могут иметь большую мощность, т.е. должны сменять друг друга, чередоваться. Хорошая сортировка минералов в этих прослоях обеспечивается тем, что движущиеся конвективные потоки, сопутствующие протеканию процессов дифференциации и кумуляции, захватывают более мелкие кристаллы (их гидравлические кривые расположились бы значительно левее) и выносят их вместе с жидкостью в верхние зоны магматической камеры. По мере кристаллизации расплава вязкость его увеличивается, интенсивность конвекции уменьшается, что приводит к осаждению более мелких частиц (например, черные мелкозернистые какортоциты средней зоны комплекса).

Расчеты скоростей оседания минералов по уравнению Стокса (5) показа-



Р и с. 31. Распределение минералов какортokitов Илимауссака по размерам (а) и в магматической камере при кристаллизации (б)

1 — амфибол; 2 — эвдиалит; 3 — нефелин; 4 — калиевый полевой шпат

ли, что при условии отсутствия конвекции распределение минералов в кристаллизующемся магматическом очаге следующее: первым на дно магматической камеры будет оседать калиевый полевой шпат, имеющий более крупные размеры и наибольшую скорость (1,90 см/с), сразу вслед за ним — амфибол ($V_{Amf} = 1,74$), а далее почти одновременно — эвдиалит и нефелин ($V_{Eud} = 1,45$, $V_{Ne} = 1,35$). Близкие значения скоростей оседания для всех минералов практически исключают возможность образования мощных мономинеральных прослоев и обуславливают формирование чередующихся маломощных слоев, каждый из которых сложен преимущественно одним из минералов. Петрографические наблюдения показали, что строение какортokitового комплекса (повторяющие трехчленные пачки: белые, черные, красные какортokitы) не противоречит предложенным моделям распределения минералов в процессе его формирования.

Таким образом, совпадения закономерностей распределения главных породообразующих минералов эвдиалитоносных интрузий Ловозерского и Илимауссакского массивов с положением рассчитанных гидравлических кривых распределения минералов, а также с соотношением скоростей оседания кристаллов в магматической камере позволяют сделать вывод об участии механической гравитационной дифференциации в процессе распределения минералов, в формировании эвдиалитсодержащих комплексов, в возникновении обогащенных эвдиалитом прослоев: эвдиалититов

и красных какортоцитов, т.е. эвдиалитовых месторождений. Главным процессом, ответственным за генезис эвдиалитовых руд, была кристаллизационная дифференциация анхизвтектической щелочной магмы, сопряженная с гравитационно-кинетической сепарацией минеральных фаз.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ РУДОНОСНОСТИ ЩЕЛОЧНЫХ МАГМ НА ЦИРКОНИЙ

Около 50% мировых запасов циркония связано с эвдиалитовыми рудами. Важнейшая особенность эвдиалитовых руд состоит в том, что, помимо циркония, в них сконцентрированы многие редкие и рассеянные элементы, такие, как Nb, Ta, Sr, TR, Hf. Это позволяет рассматривать их как перспективное комплексное минеральное сырье ближайшего будущего. Наиболее крупные эвдиалитовые месторождения (эвдиалититы Ловозера, какортоциты Илимауссака, фойяиты Пилансберга) связаны с агпайтовыми нефелиновыми сиенитами — породами, наиболее обогащенными цирконием. Специализация щелочных магм на цирконий закладывается уже на стадии выплавления первичных магм из мантии, когда выплавляемые жидкости обогащаются цирконием вследствие низких степеней плавления мантийного субстрата, невысоких значений K_d циркония между остаточной твердой фазой и расплавом и высокой растворимости этого элемента в щелочных магмах. Последние два обстоятельства приводят к тому, что в ходе длительной эволюции первичной магмы происходит дальнейшее концентрирование рудного элемента.

Как показали наши исследования, наиболее циркононосными среди первичных магм являются щелочно-базальтовые и мелилит-нефелинитовые расплавы, способные выносить из мантии большие количества циркония. Эти же магмы в процессе дифференциации дают щелочные и щелочно-агпайтовые расплавы. По нашим данным, растворимость ZrO_2 сильно возрастает с ростом основности и коэффициента агпайтности расплава, а при $K_{агп} > 1$ меняется структурная роль циркония, что отражается в смене парагенезисов циркониевых минералов: вместо бадделеита и циркона кристаллизуются сложные цирконосиликаты; при этом растворимость ZrO_2 еще более увеличивается: в луювритовом расплаве кристаллизация эвдиалита начинается при концентрациях ZrO_2 более 1 мас.%, а в ультраагпайтовых магмах паракелдышит выделяется только при содержании ZrO_2 — около 6 мас.%.

Таким образом, в свете проведенных геохимических, петрографических, петрохимических, термобарогеохимических и экспериментальных исследований становится понятным, почему именно щелочные агпайтовые породы наиболее перспективны для поисков циркониевых магматических месторождений.

Необходимым условием для возникновения магматических месторождений кумулятивного типа является котектическая насыщенность исходного расплава в отношении рудного минерала. Это обеспечивает раннюю кристаллизацию рудной фазы в большом объеме расплава и свободное перемещение минералов в пространстве, обусловленное гидродинамическими свойствами кристаллов и закономерностями гравитационного распределения

их в вертикальном разрезе, что повышает вероятность образования рудных слоев. Если концентрация рудного компонента значительно ниже котектической, то кристаллизация рудного минерала будет осуществляться на поздних стадиях формирования интрузива, в малом объеме интерстициального расплава, когда гравитационно-конвективная дифференциация затруднена и происходит рассеивание рудных компонентов в виде акцессорных минералов.

Концентрация ZrO_2 — около 1 мас.%, получена нами в настоящей работе четырьмя независимыми способами, а именно: оценкой средних содержания ZrO_2 в эвдиалитоносных комплексах Ловозера и Илимауссака; определениями концентрации этого элемента в закалочной фации (порфирировидных лувэритов с вкрапленниками эвдиалита) третьей интрузивной фазы Ловозерского массива; измерениями содержаний ZrO_2 в материнском расплаве, законсервированном в первичных включениях минералов-вкрапленников эвдиалитовых лувэритов; экспериментальным определением котектик эвдиалитсодержащих систем. Эта концентрация может служить геохимическим критерием рудоносности пород на эвдиалит, а ее измерение в закалочной фации и во включениях может быть рекомендовано для практической оценки рудоносности интрузивных пород.

Особенности морфологии кристаллов эвдиалита также предлагается использовать для прогнозной оценки рудоносности массивов. При котектической насыщенности исходного магматического расплава цирконием эвдиалит кристаллизуется на ранних стадиях минералообразования и всегда идиоморфен. Надежным признаком котектической насыщенности расплава является и наличие вкрапленников эвдиалита в порфирировидных породах и агпайтовых фонолитах. При исходной концентрации ZrO_2 менее 1 мас.% эвдиалит кристаллизуется на поздних этапах минералообразования из остаточного интерстициального расплава в виде ксеноморфных выделений. Таким образом, типоморфные особенности эвдиалита, а именно идиоморфизм его кристаллов, так же как наличие вкрапленников эвдиалита в закалочных зонах рудоносных комплексов, могут служить петрографическим критерием рудоносности пород на цирконий. Состав раннемагматического эвдиалита отражает состав равновесного расплава и может быть использован для оценки специфики рудоносных эвдиалитсодержащих пород на редкие и рассеянные элементы, а с учетом величин K_d элементов-примесей между эвдиалитом и расплавом — и для количественной оценки валового содержания этих элементов в интрузиве.

Перечисленные условия являются необходимыми для возникновения промышленных концентраций эвдиалита. Возможность реализации этих условий будет зависеть в конечном итоге от конкретного механизма внутрикамерной дифференциации, который определяется как физико-химическими свойствами исходного магматического расплава, так и условиями формирования массива, в первую очередь тепловым режимом и геометрическими размерами интрузива. Примером простейшего механизма подобного рода, позволяющего на качественном уровне оценить возможности кумуляции эвдиалита и образования богатых руд, может служить предлагаемая в настоящей работе модель кристаллизационной дифференциации анхизвтектической щелочной магмы, сопряженной с гравитационно-кинетической сепарацией минеральных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабосова А.К., Жунина Л.А., Ржевский М.Б.* и др. Исследование структурно-химической роли в стеклах пироксеновых составов // *Стекло, ситаллы и силикатные материалы*. Минск: Вышэйш. шк., 1974. Вып. 3. С. 229–234.
2. *Балашов Ю.А.* Вариации состава и содержания редкоземельных элементов в эвдиалитах // *Новые данные о минералах СССР*. М.: Наука, 1969. Вып. 19. С. 113–120.
3. *Бибикова Е.В., Козарко Л.Н., Кононова В.А.* О времени формирования щелочного массива Норра Черр (Швеция) // *ДАН СССР*. 1980. Т. 255, № 1. С. 174–177.
4. *Бобкова Н.М., Городецкая О.Г., Яновская С.А., Тижовко Ж.С.* Исследование структурной роли циркония в циркониевых боро- и алюмоборосиликатных стеклах // *Физика и химия стекла* 1983. Т. 9, № 4. С. 414–419.
5. *Борнеман-Старынкевич И.Д.* Эвдиалит // *Изоморфизм в минералах*. М.: Наука, 1975. № 3. С. 187–199.
6. *Буссен И.В., Рогачев Д.А.* Породообразующий эвдиалит Ловозерского массива // *Материалы по минералогии Кольского полуострова*. Л.: Наука, 1967. Вып. 5. С. 194–213.
7. *Буссен И.В., Сахаров А.С.* Петрология Ловозерского щелочного массива. Л.: Наука, 1972. 296 с.
8. *Бутакова Е.Л.* Тектонические условия образования щелочных пород Восточной Тувы // *Геология и геофизика*. 1965. № 5. С. 19–23.
9. *Бутакова Е.Л., Егоров Л.С.* Маймеч-Котуйский комплекс щелочных и ультраосновных формаций // *Петрография Восточной Сибири*. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1. С. 417–421.
10. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // *Геохимия*. 1962. № 7. С. 555–641.
11. *Винчелл А.Н., Винчел Г.* Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 526 с.
12. *Владыкин Н.В.* Типохимизм цирконосиликатов щелочных пород // *Геохимия эндогенных процессов*. Иркутск: Ин-т геохимии СО АН СССР, 1979. С. 144–148.
13. *Владыкин Н.В., Коваленко В.И., Дорфман М.Д.* Минералогические и геохимические особенности Хан-Богдинского массива щелочных гранитов (МНР). М.: Наука, 1981. 136 с.
14. *Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М.* Ловозерский щелочной массив. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 623 с.
15. *Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А.* Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. М.: Наука, 1978. 182 с.
16. *Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А.* О кристаллической структуре новой природной модификации $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ // *ЖСХ*. 1970. № 5, вып. 11. С. 932–948.
17. *Герасимовский В.И.* Геохимия Илимауссакского щелочного массива. М.: Ин-т геохимии и аналит. химии, 1969. 174 с.
18. *Герасимовский В.И.* Келдышит — новый минерал // *ДАН СССР*. 1962. Т. 142, № 4. С. 916–919.
19. *Герасимовский В.И.* О генезисе эвдиалита из Ловозерского щелоч-

- ного массива // Сов. геология. 1946. № 10. С. 81–87.
20. Герасимовский В.И. Щелочные породы Канады // Пробл. геологии и полез. ископаемых на XXIV сес. Междунар. геол. конгр. М.: Наука, 1974. С. 289–296.
 21. Герасимовский В.И., Волков В.П., Козарко Л.Н. и др. Геохимия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1966. 396 с.
 22. Герасимовский В.И., Кузнецова С.Я. Химический состав пород Илимаусакского щелочного массива // Геохимия. 1967. № 3. С. 274–278.
 23. Герасимовский В.И., Кузнецова С.Я. Химический состав пород Ловозерского массива // Там же. 1966. № 4. С. 390–397.
 24. Герасимовский В.И., Кузнецова С.Я., Карпушина В.А., Несменяева Л.И. Химический состав фельдшпатоидных пород островов Лос (Гвинея) // Там же. 1970. № 8. С. 925–929.
 25. Главнейшие провинции и формации щелочных пород. М.: Наука, 1974. 375 с.
 26. Гольшев В.М., Симонов В.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура эвдиалита // Кристаллография. 1972. Т. 17, вып. 6. С. 119–123.
 27. Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Померанцева Н.Г. Минералогия апатитовых месторождений хибинских тундр. М.; Л.: Наука, 1964. 234 с.
 28. Елисеев Н.А. Эвдиалиты Луаявурта // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1940. № 1, ч. 69. С. 494–497.
 29. Елисеев Н.А., Федоров Э.Е. Ловозерский плутон и его месторождения. Л., 1953. 306 с. (Тр. лаб. докембрия; Вып. 1).
 30. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М.: Недра, 1972. 374 с.
 31. Жидков А.Я. Новая Северо-Байкальская щелочная провинция и некоторые черты нефелиноносности ее пород // ДАН СССР. 1961. Т. 140, № 1. С. 181–187.
 32. Залищак Б.Л. Кокшаровский массив ультраосновных и щелочных пород (Ю. Приморье). М.: Наука, 1969. 116 с.
 33. Залищак Б.Л., Кизюра В.Е. Находка эвдиалита в Приморье // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1961. № 3, ч. 90. С. 291–294.
 34. Иванова Т.Н. Апатитовые месторождения хибинских тундр. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 288 с.
 35. Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В. Структурообразование аналогов природных минералов и синтетических фаз в гидротермальной системе NaOH–ZrO₂–SiO₂–H₂O // ДАН СССР. 1983. Т. 271, № 5. С. 1133–1136.
 36. Исландия и срединно-океанический хребет: Геохимия / В.И. Герасимовский, А.И. Поляков, Н.А. Дурасова и др. М.: Мир, 1978. 180 с.
 37. Капустин Ю.Л. Эвдиалит из щелочных массивов Тувы и распределение в нем элементов примесей // Геохимия. 1981. № 7. С. 1030–1037.
 38. Козарко Л.Н. Проблемы генезиса агпитовых магм. М.: Наука, 1977. 294 с.
 39. Козарко Л.Н., Крамм У., Блэкленд А. и др. Возраст и происхождение щелочных пород Хибинского массива: (Изотопия Rb и Sr) // ДАН СССР. 1981. Т. 60, № 4. С. 1001–1003.
 40. Козарко Л.Н., Крамм У., Грауэрт Б. Новые данные о возрасте и генезисе щелочных пород Ловозерского массива: (Изотопия рубидия и стронция) // Там же. 1983. Т. 268, № 4. С. 970–972.
 41. Козарко Л.Н., Кригман Л.Д., Лазуткина Л.Н. Магматическая кристаллизация эвдиалита в системе нефелин–эвдиалит // Там же. 1980. Т. 255, № 5. С. 170–173.
 42. Козарко Л.Н., Кригман Л.Д., Лазуткина Л.Н. Фазовые равновесия в системе нефелин–бадделейт // Геохимия. 1978. № 10. С. 1544–1546.
 43. Козарко Л.Н., Кригман Л.Д., Лазуткина Л.Н. Фазовые равновесия в системе эвдиалит–нефелин // Там же. 1981. № 2. С. 233–241.
 44. Козарко Л.Н., Кригман Л.Д., Шарудило Н.С. Экспериментальные исследования влияния щелочности силикатных расплавов на отделение фтора в газовую фазу // Там же. 1968. № 8. С. 948–956.
 45. Козарко Л.Н., Лазуткина Л.Н., Романчев Б.П. Вопросы генезиса эвдиалитовой минерализации // Там же. 1982. № 10. С. 1415–1432.

46. *Когарко Л.Н., Романчев Б.П.* Физико-химические условия эвдиалитовой минерализации агапитовых нефелиновых сиенитов // ДАН СССР. 1976. Т. 229, № 2. С. 455–458.
47. *Козлова П.С.* Эвдиалит из щелочных сиенитов Таласского хребта // Тр. Минерал. музея АН СССР. 1959. Вып. 10. С. 144–147.
48. *Козырева Л.В., Полежаева Л.И.* Акцессорный эвдиалит Хибинского массива // Минералы и минеральные парагенезисы горных пород Кольского полуострова. Апатиты: Геол. ин-т Кол. фил. АН СССР, 1981. С. 66–72.
49. *Костылева Е.Е.* Изоморфный эвдиалит-эвколитовый ряд из хибинских и ловозерских тундр // Тр. Минерал. музея АН СССР. 1929. Т. 3. С. 169–222.
50. *Костылева Е.Е.* Эвдиалит и эвколит // Минералы хибинских и ловозерских тундр. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1937. С. 289–302.
51. *Кригман Л.Д., Лазуткина Л.Н., Когарко Л.Н.* Условия кристаллизации эвдиалита из щелочных агапитовых расплавов: (Экспериментальные данные по диаграммам эвдиалит-луяврит и эвдиалит-луяврит-вода) // Геохимия. 1983. № 7. С. 1005–1012.
52. *Кулаков А.Н.* О химической неоднородности ловозерского эвдиалита // Минералы и минеральные парагенезисы горных пород Кольского полуострова. Апатиты: Геол. ин-т Кол. фил. АН СССР, 1981. С. 59–66.
53. *Лазаренков В.Г.* Фельдшпатоидные сиениты массива Лос (Гвинея). Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. 154 с.
54. *Лазуткина Л.Н., Кашкаров Л.Л., Когарко Л.Н.* Распределение урана между эвдиалитом и расплавом в процессе кристаллизации агапитовых магм // ДАН СССР. 1981. Т. 259, № 6. С. 1477–1479.
55. *Лазуткина Л.Н., Когарко Л.Н., Кригман Л.Д.* Устойчивость цирконийсодержащих минералов в щелочных агапитовых расплавах // Геохимия. 1980. № 7. С. 1106–1110.
56. *Лазуткина Л.Н., Когарко Л.Н., Кригман Л.Д.* Фазовые равновесия в системе бадделеит-альбит-нефелин // Там же. 1979. № 12. С. 1888–1890.
57. *Матвеева Ф.А.* Физико-химическое исследование алюмосиликатных и цирконийсодержащих систем и материалов // Физико-химические исследования алюмосиликатных и цирконийсодержащих систем и материалов. Новосибирск: Наука, 1972. С. 3–19.
58. Минералогия щелочных массивов и их месторождений / Е.И. Семенов, Е.М. Еськова, Ю.П. Капустин, А.П. Хомяков. М.: Наука, 1974. 248 с.
59. *Мухеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 868 с.
60. *Полежаев Ю.М., Чухланцев В.Г., Пивник Л.Я.* Получение и свойства цирконодисиликата натрия // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1966. Т. 9, вып. 2. С. 167–171.
61. *Портнов А.И.* Эвдиалиты массива Бурпала и особенности распределения в них редкоземельных элементов // Геохимия. 1964. № 9. С. 960–972.
62. *Романчев Б.П., Соколов С.В.* Роль ликвации в генезисе и геохимии пород карбонатитовых комплексов // Там же. 1979. № 2. С. 230–239.
63. *Руб М.Г., Залищак Б.Л.* Щелочные интрузивные породы Приморского края // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1964. № 10. С. 80–88.
64. *Рухин Л.Б.* Основы литологии // Учение об осадочных породах. М.: Гостоптехиздат, 1961. 779 с.
65. *Самойлов В.С.* Карбонатиты. М.: Наука, 1977. 402 с.
66. *Свешиникова Е.В., Бурова Т.А.* Минералы группы эвдиалита и катаплет из нефелиновых сиенитов Енисейского кряжа // Тр. Минерал. музея АН СССР. 1965. Вып. 16. С. 187–197.
67. *Семенов Е.И.* Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 с.
68. *Семенов Е.И.* Минералогия щелочного массива Илимауссак. М.: Наука, 1969. 158 с.
69. *Скосьрева М.В., Солодов Н.А.* Геохимия и минералогия циркония и гафния. М., 1983. 212 с. (Итоги науки и техники, Геохимия, Минералогия, Петрография; Т. 13).
70. *Соколова М.Н., Боруцкий Б.Е.* Ультраагапитовый тип минеральных ассоциаций в щелочных породах //

- Новые данные о типоморфизме минералов. М., 1980. С. 195–198.
71. Соренсен Х. О магматической эволюции щелочной провинции Южной Гренландии // Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965. С. 338–439.
 72. Соренсен Х. Щелочные и фельдшпатоидные сиениты и их эффузивные аналоги // Щелочные породы. М.: Мир, 1976. С. 26–60.
 73. Таусон Л.Д. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М.: Наука, 1977. 208 с.
 74. Топоров Н.А., Галахов Ф.Я. Ликвация в системе ZrO_2-SiO_2 // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1956. № 2. С. 158–161.
 75. Тихоненкова Р.П. Средние содержания аксессуарных минералов щелочных пород как индикатор их формационной принадлежности // Аксессуарные минералы магматических и метаморфических пород. М.: Наука, 1982. С. 83–96.
 76. Уэджер Л., Браун Г. Расслоенные изверженные породы. М.: Мир, 1970. 552 с.
 77. Фекличев В.Г. Исследование взаимозависимостей состава и свойств у минералов группы эвдиалита // Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1979. Вып. 28. С. 126–144.
 78. Фекличев В.Г. О химическом составе и химической формуле хибинских и других эвдиалитов // Экспериментально-методические исследования рудных минералов. М.: Наука, 1965. С. 195–214.
 79. Ферман А.Е. Пегматиты. М.: Изд-во АН СССР, 1931. Т. 1. 646 с.
 80. Френкель М.Я., Ярошевский А.А. Кристаллизационная дифференциация интрузивного магматического расплава // Геохимия. 1976. № 11. С. 1624–1632.
 81. Френкель М.Я., Ярошевский А.А. Кристаллизационная дифференциация интрузивного магматического расплава // Там же. 1978. № 5. С. 643–668.
 82. Хибинский щелочной массив / С.И. Зак., Е.А. Каменев, Ф.В. Минаков и др. Л.: Недра, 1972. 176 с.
 83. Хомяков А.П. Паракеддышит – новый минерал // ДАН СССР. 1977. Т. 237, № 3. С. 703–705.
 84. Хомяков А.П. Типоморфизм минералов ультрааптитовых пегматитов // Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М., 1981. С. 124–127.
 85. Хомяков А.П. Редкометалльные элементы в горных породах и аксессуарных минералах щелочного комплекса Бурпала (Северное Прибайкалье) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1972. № 1. С. 94–97.
 86. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М.: Химия, 1965. 415 с.
 87. Чао Э.К., Флейшер М. Распределение циркония в изверженных породах // Тр. XXI Междунар. геол. конгр. М.: Мир, 1964. Вып. 3. С. 44–85.
 88. Шаратов В.Н., Исаенко Л.И., Кургинцев А.И. Физические условия разделения компонентов при направленной кристаллизации магмы в камере // Геология и геофизика. 1976. № 10. С. 91–101.
 89. Шарков Е.В. Петрология расслоенных интрузий. Л.: Наука, 1980. 184 с.
 90. Яшина Р.М. О находке эвдиалита в щелочных породах юго-восточной Тувы // ДАН СССР. 1959. Т. 126, № 3. С. 650–657.
 91. Adamson O.Y. The petrology of the Norra Karr district; on occurrence of alkaline rocks in Southern Sweden // Geol. fören. Stockholm förhandl. 1944. Bd. 66, N 2. S. 437–441.
 92. Ahmed M., Mackenzie W.S. Preliminary report on the synthesis and stability of eudialite // Nat. Env. Res. Council. Publ. Ser. D. 1978. N 11. P. 47–49.
 93. D'Ans J., Löffler J. Untersuchungen im System $Na_2O-SiO_2-ZrO_2$ // Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 1930. Bd. 191, H. 1. S. 1–22.
 94. Azambre B., Girod M. Phonolites agpaitiques // Bull. Soc. fr. minér. et cristallogr. 1966. T. 89. P. 514–520.
 95. Bartlett R.W. Magma convection, temperature distribution and differentiation // Amer. J. Sci. 1969. Vol. 267, N 9. P. 1067–1082.
 96. Bausch W.M., Wirth L. Phaseanalyse, Zirkonium – Gehalt und Zr-träger nordlybyscher phonolite // Fortschr. Miner. 1978. Bd. 1, H 56. S. 5–6.
 97. Baussy G., Caruba R., Baumer A., Turco G. Mineralogie experimentale

- dans le système $ZrO_2-SiO_2-Na_2O-H_2O$. Correlations petrogenetiques // Bull. Soc. fr. minér. et cristallogr. 1974. T. 97, N 6. P. 433-444.
98. *Blaxland A.B., Curtis L.W.* Chronology of the Red Wine alkaline province central Labrador // Canad. J. Earth Sci. 1977. Vol. 14, N 8. P. 1940-1946.
 99. *Bloomfield K.* The geology of the Zomba area // Bull. Geol. Surv. Malawi. 1965. N 16. P. 1-12.
 100. *Bordet P., Freulon J.M., Lafrans J.P.* Phonolite a eudialite du Jebel Ferran // Bull. Soc. f. minér. et cristallogr. 1955. T. 78. P. 425-431.
 101. *Bottinga V., Weill D.F.* The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculation // Amer. J. Sci. 1972. Vol. 272, N 5. P. 438-475.
 102. *Bowden P.* Zirconium in younger granites of Northern Nigeria // Geochim. et cosmochim. acta. 1966. Vol. 30. P. 985-994.
 103. *Brummer J.J., Mann E.L.* Geology of the Seal Lake area, Labrador // Bull. Geol. Soc. Amer. 1961. Vol. 72, N 9. P. 1361-1382.
 104. *Chao G.J., Harris D.C., Hounslow A.W.* et al. Minerals from the nepheline syenite, Mont. St. Hilaire, Quebec // Canad. Miner. 1967. Vol. 9. P. 1-15.
 105. *Clark S.P. (Jr.)*. Handbook of physical constants. 1966. 587 p. (Geol. Soc. Amer. Mem.; N 97).
 106. Commodity data summaries, 1970-1977: Miner. commodity summaries, 1978-1979.
 107. *Cristophe-Michel-Levy M.* Reproduction artificielle de quelques mine-raux riches en zirconium (zircon, eudialite, catapleite, elpidite), comparaison avec leurs conditions naturelles de formation // Bull. Soc. fr. minér. et cristallogr. 1961. T. 84, N 3. P. 265-269.
 108. *Curtis L.W., Currie K.L.* Geology and petrology of the Red Wine province, central Labrador. 1981. 61 p. (Bull. Geol. Surv.; Vol. 294).
 109. *Currie K.L.* The alkaline rocks of Canada // Bull. Geol. Surv. Canada. 1976. N 239. P. 228.
 110. *Degenhardt H.* Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphäre // Geochim. et cosmochim. acta. 1957. Vol. 11. P. 279-309.
 111. *Dickinson J.E., Hess J., Hess P.C.* Zircon saturation in lunar basalts and granites // Earth and Planet. Sci. Lett. 1982. Vol. 57, N 2. P. 336-344.
 112. *Eckermann H. von.* The alkaline rocks of Norra Kärr // Alkaline rocks and mineral deposits of southern, central and northern Sweden: Guide to excursion N C27. XXI sess. Intern. geol. congr. Norden, 1960. P. 3-10.
 113. *Edgar A.D., Parker L.M.* Comparison of melting relationships of some plutonic and volcanic peralkaline undersaturated rocks // Lithos. 1974. Vol. 7, N 4. P. 263-273.
 114. *Erlank A.J., Willis J.P.* The zirconium content of chondrites and the zirconium-hafnium // Geochim. et cosmochim. acta. 1964. Vol. 28, N 11. P. 1715-1721.
 115. *Ferguson J.* The Pilansberg alkaline province, Southern Africa // Trans. Geol. Soc. S. Afr. 1973. Vol. 76, N 3. P. 249-270.
 116. *Fleisher R.L., Prise P.B., Wolker R.W.* Nuclear track in solids. Univ. of Cal. press, 1975. 605 p.
 117. *Girod M.* Le massif volcanique de l'Atacor Hoggar, Sahara Algerien: Etude petrographique, structurale et volcanologie. P.: CNRS, 1971. 157 p.
 118. *Guiseppe G., Mazzi F., Tadini C.* The crystal structure of eudialite // Tschermahts miner. u. petrogr. Mitt. 1971. Bd. 16, H. 1. S. 258-263.
 119. Handbook of geochemistry. B.; Heidelberg: Springer, 1978. 442 p.
 120. *Jagontz E., Palme H., Baddenhausen H.* et al. Lunar and Planet. sci. conf., 10th // Geochim. et cosmochim. acta. 1979. Vol. 2. P. 2031-2050.
 121. *Larsen L.M.* Distribution of REE and other trace elements between phenocrysts and peralkaline undersaturated magmas, exemplified by rocks from the Gardar igneous province, South Greenland // Lithos. 1979. Vol. 12. P. 303-315.
 122. *Martin H., Mathias M., Simpson E.* The Damarland subvolcanic ring complexes in South-West Africa // Intern. geol. congr. 21st. sess. 1960. Pt. 13. P. 156-174.
 123. *Mysen B.O., Virgo D., Kushiro J.* Al in silicate melts // Amer. Miner. 1981. Vol. 66, N 7. P. 678-683.
 124. Phase diagrams for ceramists / E.M. Le-

- win, C.R. Robbins, H.F. McMurdie; Ed. K. Reser. Columbus (Ohio): Amer. Ceram. Soc., 1964. 601 p.
125. *Piotrowski J.M., Edgar A.D.* Melting relations of undersaturated alkaline rocks from South Greenland compared to those of Africa and Canada // *Medd. Grønland*. 1968. Bd. 181, N 9. S. 1-60.
126. *Pearce J.A., Norry M.J.* Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y and Nb variations in volcanic rocks // *Contrib. Miner. a. Petrol.* 1979. Vol. 69. P. 33-47.
127. *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 higher temperatures. Wash. (D.C.), 1968. 256 p. (Geol. Surv. Bull.; N 1259).
128. Selected powder diffraction data for minerals. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1974. 833 p.
129. *Shand S.J.* The geology of Pilansberg in the Western Transvaal // *Trans. Geol. Soc. S. Afr.* 1928. Vol. 31. P. 97-156.
130. *Sircar B.A., Brett N.H.* Phase equilibria in ternary systems containing zirconia and silica. A preliminary study of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ // *Trans. Brit Ceram. Soc.* 1970. Vol. 69, N 3. P. 85-136.
131. *Sood M.K., Edgar A.D.* Melting relations of undersaturated alkaline rocks from the Ilimaussaq intrusion and Grønvedal-Ika complex, South Greenland under water v-pour and controlled partial oxygen pressure // *Medd. Grønland*. 1970. Bd. 181, N 12. S. 41.
132. *Sorensen H.* Rhythmic igneous layering in peralkaline intrusions. An essay review on Ilimaussaq (Greenland) and Lovozero (Kola, USSR) // *Lithos*. 1968. Vol. 2. P. 261-283.
133. *Steenfeld A., Bohse H.* Variations in the content of uranium in eudialite from the differentiated alkaline Ilimaussaq intrusion, South Greenland // *Lithos*. 1975. Vol. 8, N 1. P. 39-44.
134. *Varet J.* Les phonolites agpaitiques et miaskitiques du Cantal septentrional (Auvergne, France) // *Bull. Volcanol.* 1966. Vol. 33. P. 621-656.
135. *Watson E.B.* Some experimentally determined zircon/liquid partition coefficients for the rare earth elements // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1980. Vol. 44, N 6. P. 895-897.
136. *Watson E.B.* Zircon saturation in felsic liquids: experimental results and applications to trace element geochemistry // *Contrib. Miner. a. Petrol.* 1979. Vol. 70, N 4. P. 407-419.
137. *Watson E.B., Harrison T.M.* Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1983. Vol. 64, N 2. P. 295-304.
138. *Williams J.T.* Eudialite and eucolite from Arkansas // *Amer. J. Sci.* 1890. Vol. 4. P. 461-462.
139. *Wörner G., Beusen J.M.* Trace element abanded and mineral melt distribution coefficients in phonolites from the Laacher See volcano // *Contrib. Miner. a. Petrol.* 1983. Vol. 84, N 2/3. P. 152-174.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Главные черты геохимии циркония в магматических процессах	5
Циркониевая минерализация щелочных пород	12
Поведение циркония в магматических расплавах	28
Экспериментальные исследования фазовых равновесий цирконосиликатных систем	39
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	47
Термометрические исследования эвдиалитовой минерализации	61
Фазовый состав включений в эвдиалитах	63
Результаты термометрических исследований	65
Условия кристаллизации эвдиалита в щелочных расплавах	68
Система эвдиалит–нефелин	69
Системы эвдиалит–вода и эвдиалит–нефелин–вода	75
Система эвдиалит–луаврит	76
Система эвдиалит–луаврит–вода	79
Плавление эвдиалитсодержащих пород	82
Типоморфизм и особенности состава эвдиалита	86
Типоморфные особенности и структура эвдиалита	87
Вариации состава эвдиалита из различных массивов	89
Гравитационно-конвективная модель формирования эвдиалитовых месторождений	103
Геохимические критерии рудоносности щелочных магм на цирконий	113
Литература	115

1 р. 90 к.

4908