



ШЛИФЕЛИДЫ

МАНТИЙНЫХ
ПОРОД

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

ШПИНЕЛИДЫ МАНТИЙНЫХ ПОРОД

5791

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1989



Авторы
С.С.МАЦЮК, А.Н.ПЛАТОНОВ, Э.В.ПОЛЬШИН, М.Н.ТАРАН,
В.И.ТАТАРИНЦЕВ, Н.С.БАДИОН, А.А.ВИШНЕВСКИЙ,
А.Ф.САФРОНОВ, Г.И.СМИРНОВ

УДК 549.731

Шпинелиды мантийных пород / Мацюк С.С., Платонов А.Н., Польшин Э.В. и др.;
Отв. ред. В.И.Павлишин; АН УССР. Ин-т геохимии и физики минералов. — Киев:
Наук. думка, 1989. — 212 с. — ISBN 5-12-000600-0.

В монографии приводятся многочисленные данные о составе, оптических, ИК и ЯГР спектрах шпинелидов глубинных минеральных ассоциаций из кимберлитов Якутии и Африки, из щелочных базальтоидов Чешского массива, Монголии, Минусинской впадины и Забайкалья. Впервые на достаточно представительном материале детально рассмотрены конституционные особенности шпинелидов глубинных ксенолитов разного состава. Особое внимание уделено генетической информативности состава и свойств шпинелидов, типоморфным признакам шпинелидов разной фациальной принадлежности. Рассматривается генезис шпинелидов в основной массе кимберлитов, оценивается поисковое значение типоморфных особенностей их состава и свойств.

Для широкого круга геологов, занимающихся поисками и изучением кимберлитов и щелочных базальтоидов, проблемами алмазности и глубинного минералообразования, а также специалистов в области спектроскопии минералов.

Ил. 71. Табл. 30. Библиогр.: С. 195—210 (331 назв.).

Ответственный редактор *В.И.ПАВЛИШИН*

Утверждено к печати ученым советом
Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редакция литературы о Земле

Редактор *С.А.СВЕРДЛОВА*

Ш 1804020200-367 314-89
M221 (04)-89

ISBN 5-12-000600-0

© Издательство "Наукова думка", 1989

ПРЕДИСЛОВИЕ

Шпинелиды относятся к минералам, обладающим уникальной "генетической памятью", и поэтому являются объектом пристального внимания минералогов, петрологов и геохимиков. Благодаря широкой распространенности во многих типах пород, относительной простоте химического состава и необычайно высокой изоморфной емкости шпинелиды могли бы служить одним из наиболее надежных каналов информации о процессах природного минералообразования. О значении шпинелидов как петрогенетических индикаторов неоднократно писалось в многочисленных публикациях советских и зарубежных ученых. Этой проблеме, в частности, посвящены известные работы Т.Н.Ирвина. Однако, проанализировав всевозможные литературные данные о шпинелидах в целом, авторы настоящей книги убедились, что вопрос об их типоморфном и генетическом значении является более сложным. Большинство предпосылок генетической информативности этой группы минералов базируется лишь на фактах выявления их типохимических признаков для различных генетических типов пород. Другими словами, генетическая информативность шпинелидов в основном может более или менее надежно рассматриваться лишь на уровне породы или, в лучшем случае, разноименных парагенетических ассоциаций.

Несколько неопределенное положение сложилось и для шпинелидов из глубинных ксенолитов в кимберлитах и щелочных базальтоидах. Напомним, что во всех теоретических моделях и недифференцированного, и дифференцированного вещества верхней мантии Земли шпинелиды так же, как и оливин, являются одной из обязательных его минеральных фаз. Следовательно, они одни из немногих минералов, несущие информацию о физико-химических параметрах процессов минералообразования, происходивших в недрах нашей планеты на глубине до 200–250 км. Благодаря экспериментальным исследованиям реакции перехода шпинелевые — гранатовые перидотиты, а также на основании имеющихся геологических данных (находок гранатизированных шпинелевых лерцолитов) В.С.Соболевым и Н.В.Соболевым в графит-пироповой фации глубинности выделена шпинель-пироповая субфация и установлена ее нижняя граница. Кроме того, состав шпинелидов успешно используется в качестве одного из минералогических критериев

алмазности кимберлитов [142]. В то же время исследованиями 1975–1985 гг. установлены более широкие вариации химического состава шпинелидов из глубинных ксенолитов и основной массы кимберлитовых и щелочно-базальтовых пород и, что особенно принципиально, факт полигенетичности данных минералов в самих кимберлитах и щелочных базальтоидах. Поэтому, как справедливо заметил Д.Б.Дуусон [46, с. 93], "...значение вариаций химизма и текстурных особенностей шпинелей в кимберлитах еще не полностью понятно; для этого требуется значительно больше структурных и химических данных". Впоследствии в процессе собственных исследований мы неоднократно убеждались в полной обоснованности такого заключения. Факт полигенетичности шпинелидов в рассматриваемых образованиях и разная степень неоднородности вещественного состава верхней мантии на разных ее участках (с учетом имеющихся теорий, гипотез, точек зрения о происхождении глубинных ксенолитов в кимберлитах и щелочных базальтоидах, о строении верхней мантии и т.д.) ставят перед исследователями множество принципиальных вопросов, главный из которых, по нашему мнению, — а какова же в действительности генетическая информативность состава и структурных особенностей мантийных шпинелидов?

Ответом на этот вопрос в какой-то степени могут служить настоящие исследования, принципиальной задачей которых являлось комплексное изучение шпинелидов из глубинных ксенолитов в кимберлитах и щелочных базальтоидах с целью детального выяснения типоморфного значения их химического состава и некоторых физических свойств. Особое внимание уделялось изучению спектроскопических характеристик шпинелидов, отражающих не только их состав, но и реальные структурные особенности, а также выяснению значения учета последних при решении определенных геологических задач. Исходя из поставленной цели, на данном этапе авторы преднамеренно ограничились комплексным исследованием только шпинелидов. Состав и свойства сосуществующих минералов в настоящей работе практически не рассматриваются. Это позволило нам впервые на большом фактическом материале объективно и статистически обоснованно проанализировать состав и свойства шпинелидов всех известных в кимберлитах и щелочных базальтоидах минеральных ассоциаций. Авторы старались учесть и использовать в работе все имеющиеся литературные данные о составе шпинелидов из земных и лунных пород, метеоритов и хондритов. В то же время необходимо отметить, что большая часть таких данных устарела или не соответствует степени детальности проводимых нами исследований.

Авторы выражают глубокую признательность Н.В.Соболеву, Н.П.Похиленко, А.Д.Харькиву, В.П.Серенко, А.Ф.Черенковой, А.И.Пономаренко, А.И.Боткунову, Ю.С.Геншафту, А.Я.Салтыковскому, В.В.Ке-

пежинскас, Ф.В.Каминскому, Ю.И.Овчинникову, А.В.Крюкову за любезно предоставленные для исследований уникальные образцы шпинелидов и обсуждение некоторых затронутых в книге вопросов, а также С.П.Мороз, С.Д.Бабик, Л.Н.Горькой и Л.В.Ляшук за выполнение значительного объема минералогических работ и оформление монографии.

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

D — алмаз
Amf — амфибол
Gr — гранат
G — графит
Dis — дистен
Pm — ильменит
Mgt — магнетит
Q — кварц
Срх — клинопироксен

Cd — корунд
Ol — оливин
Орх — ортопироксен
Ru — рутил
Ph — флогопит
Pl — плагиоклаз
Sp — шпинелид
Snd — санидин
Zrk — циркон

ГЛАВА 1

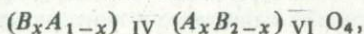
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ШПИНЕЛИДАХ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ И ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДОВ И МЕТОДАХ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ШПИНЕЛИ

К группе шпинели относится широкий круг природных соединений с общей формулой AB_2O_4 , где A — двухвалентные (Mg , Zn , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) катионы, занимающие тетраэдрические позиции в структуре, а B — трехвалентные (Al , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+}) и Ti^{4+} , занимающие октаэдрические позиции.

Шпинель кристаллизуется в пространственной группе $O_h^7 - Fd3m$; в основе ее структуры лежит плотнейшая кубическая упаковка анионов кислорода, в которой в случае "нормального" распределения катионов половина октаэдрических пустот заполнена катионами B , а четверть тетраэдрических — катионами A . Характер сочленения координационных полиэдров в структуре шпинели показан на рис. 1.

Наряду с нормальным распределением катионов A и B в структуре возможно обращенное, когда первые занимают октаэдрические позиции, а половина вторых — тетраэдрические. Нормальное и обращенное расположения катионов в природных шпинелидах являются идеальными пределами, их реальная структурная формула



где $0 \leq x \leq 1$. При $x = 0$ шпинель имеет идеально нормальное распределение катионов, а при $x = 1$ — идеально обращенное.

В зависимости от преобладающего катиона среди природных шпинелидов принято выделять Al -, Fe^{3+} -, Cr^{3+} -, Ti - и V -содержащие серии. В табл. 1 приведены некоторые характеристики крайних членов таких серий. Ульвошпинель и кандилит, содержащие двух- и четырехвалентные катионы, относятся к так называемым 2-4-шпинелям, обычным для многих искусственных соединений.

Следует отметить, что из-за широко проявленного изоморфизма (особенно внутри серий) в природе чаще всего встречаются шпинелиды промежуточного состава, многие из которых описываются в литературе под специальными названиями, причем некоторые из этих названий трактуются разными авторами по-разному [85].

В силу большой изменчивости химического состава природные шпинелиды характеризуются значительными вариациями физических

свойств (твердости, тепло- и электропроводности, магнитной восприимчивости, окраски, коэффициента отражения и др.), что обуславливает широкое применение их синтетических аналогов в технике.

В алюмошпинелях, к которым относятся собственно шпинель, ганит, галаксит и герцинит (см. табл. 1), широко проявлен изоморфизм катионов А. Замещение же катионов В сближает алюмошпинели со шпинелидами Fe^{3+} - и Cr-содержащих серий, поэтому выделение среди них разновидностей со специальными названиями носит

условный характер, так как крайние члены в природе практически не встречаются, а границы отдельных видов и разновидностей трактуются разными авторами неодинаково. По распространенности в природе шпинелиды этой серии существенно различаются. Так, если кристаллы, приближающиеся по составу к $MgAl_2O_4$, широко распространены и встречаются в виде аксессуариев (иногда образуя крупные ювелирные кристаллы) во многих типах горных пород, то крайние члены довольно редки, кристаллизовались в специфических условиях чаще всего в виде мелких зерен или их агрегатов.

В магнезиально-алюминиевой шпинели наиболее распространены примеси Fe^{2+} , Zn, Mn^{2+} , иногда в небольшом количестве (десятые доли процента) отмечаются Co и Ni; Al может замещаться Cr^{3+} и Fe^{3+} . В зависимости от содержания и валентного состояния ионов-хромофоров шпинель окрашена в розовые, красные, зеленые и синие цвета.

Ганит в виде отдельных кристаллов встречается в гранитных пегматитах, в высокотемпературных (контактово-метасоматических и метаморфических) породах, кристаллических сланцах. Характерные примеси — Fe^{2+} , Mg и Mn^{2+} , замещающие Zn^{2+} . Al может замещаться Fe^{3+} , реже Mn^{3+} и Cr^{3+} . Окраска в тонких срезах густо-зеленая или зеленовато-синяя, связана с примесью Fe_{VI}^{3+} и Fe_{IV}^{2+} .

Герцинит обычно образует тонкозернистые агрегаты в основных и метаморфизованных породах. Отмечается постоянная примесь Fe^{3+} ,

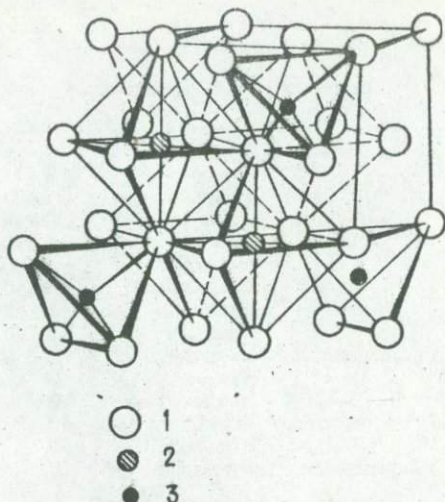


Рис. 1. Фрагмент структуры шпинели:
1 — O; 2 — Me_{VI} ; 3 — Me_{IV}

Таблица 1. Свойства природных шпинелидов по данным работ [83, 85, 92, 176, 251]

Серия	Минеральный вид	n	ρ , г/см ³	a, нм	Позиция	
					A	B
Al-содержащая	Шпинель	1,719	3,55	0,8084	Mg ²⁺	Al ³⁺
	Герцинит	1,835	4,40	0,8153	Fe ²⁺	Al ³⁺
	Ганит	1,805	4,62	0,8086	Zn ²⁺	Al ³⁺
	Галаксит	1,920	4,04	He опр.	Mn ²⁺	Al ³⁺
Fe ³⁺ -содержащая	Магнезиоферрит	2,380	4,52	0,8391	Fe ³⁺	Mg ²⁺ , Fe ³⁺
	Магнетит	2,420	5,20	0,8397	Fe ³⁺	Fe ²⁺ , Fe ³⁺
	Франклинит	2,360	5,34	0,8420	Zn ²⁺	Fe ³⁺
	Якобсит	2,300	4,87	0,851	Fe ³⁺	Mn ²⁺ , Fe ³⁺
	Треворит	2,300	5,2	0,843	Fe ³⁺	Ni ²⁺ , Fe ³⁺
Cr-содержащая	Пикрохромит	2,000	4,43	0,8337	Mg ²⁺	Cr ³⁺
	Хромит	2,160	5,09	0,8381	Fe ²⁺	Cr ³⁺
	Цинкохромит	He опр.	He опр.	0,8352	Zn ²⁺	Cr ³⁺
Ti ⁴⁺ -содержащая	Ульвошпинель	" "	4,78	0,853	Fe ²⁺	Fe ²⁺ , Ti ⁴⁺
	Кандилит	" "	4,03	0,8403	Mg ²⁺	Mg ²⁺ , Ti ⁴⁺
V-содержащая	Кульсонит	" "	5,18	0,8462	Fe ²⁺	V ³⁺

замещающего Al. Ионы Fe_{IV}²⁺ часто изоморфно замещаются Mg²⁺. Цвет кристаллов черный, в тонких срезах зеленый.

Галаксит в виде мелкозернистых агрегатов встречается в марганцевых скарнах в ассоциациях с родонитом, спессартином, тефронтом и другими марганецсодержащими минералами.

Среди шпинелидов Fe³⁺-содержащей серии (ферришпинелей) крайние члены (см. табл. 1) наблюдаются редко, поэтому видовое выделение также весьма условно. Наиболее распространены разновидности, близкие по составу к магнетиту FeFe₂O₄ — главному минералу многих железных руд на месторождениях разных генетических типов, а также являющемуся аксессуарным в различных горных породах. Широко распространены шпинелиды, близкие по составу к якобситу MnFe₂O₄. Их зернистые агрегаты (иногда мелкие кристаллы) развиваются в контакто-метасоматических, гидротермальных и метаморфических образованиях обычно в ассоциации с оксидами железа и марганца и марганцевыми силикатами. Все разновидности шпинели этой серии обладают сильным металлическим блеском и, как правило, непрозрачны в самых тонких срезах.

Природные шпинелиды Cr-содержащей серии (хромшпинелиды) представляют собой твердые растворы промежуточного состава между пикрохромитом и хромитом и могут быть выражены формулой (Mg, Fe) (Cr, Al, Fe³⁺)₂O₄. Как в случае шпинелидов других серий, разновидности, близкие по составу к крайним членам, встречаются крайне редко. Шпинель состава FeCr₂O₄ (собственно хромит) обнаружена только в метеоритах [85].

Хромшпинелиды довольно широко распространены и связаны исключительно с ультраосновными магматическими породами. В за-

зависимости от содержания Cr и Fe их окраска в тонких срезах варьирует от бурых, красновато-бурых, красных до буровато-зеленых (оливковых) тонов различных оттенков и интенсивности. В многочисленных работах [50, 73, 76, 78 и др.] отмечалась также корреляция состава хромшпинелидов и параметров их элементарной ячейки, однако широкого использования в минералогической практике эти зависимости пока не получили.

Природные шпинелиды Ti^{4+} - и V-содержащих серий (см. табл. 1) встречаются крайне редко. Ульвошпинель Fe_2TiO_4 и кульсонит FeV_2O_4 наблюдаются обычно под микроскопом в виде продуктов распада твердого раствора в магнетите. Сравнительно недавно в метаморфических породах Кала-Дизе (Ирак) и в периклаз-форстеритовых мраморах Гренландии был обнаружен кандилит Mg_2TiO_4 [176, 231], а в слюдистых метасоматитах Южной Карелии — цинкохромит $ZnCr_2O_4$ [92].

РАСПРОСТРАНЕНИЕ, СОСТАВ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА ШПИНЕЛИДОВ

При поисках кимберлитов основное внимание, как правило, уделяется пиропу и пикроильмениту, сравнительно хорошо диагностирующимся в шлихах. У большинства геологов по разным причинам сложилось мнение о незначительной распространенности шпинелидов, и, как правило, им отводится неоправданно второстепенная поисковая роль. Действительно, в некоторых кимберлитовых телах шпинелидов нет, однако то же самое относится и к пиропу, ильмениту, другим минералам-спутникам алмаза, распространенность которых в кимберлитах тоже разная. Поэтому, на наш взгляд, нет никаких оснований относить шпинелиды к второстепенным минералам-спутникам алмаза, в том числе и в районах развития шпинелидсодержащих пород иного генетического типа. Подтверждением могут служить алмазоносные лампроиты Австралии, в которых шпинелиды, по сравнению с пиропом и ильменитом, распространены довольно широко.

Из табл. 2 видно, что в кимберлитах можно выделить по крайней мере пять генетических групп шпинелидсодержащих ассоциаций: шпинелиды глубинных ксенолитов, шпинелид-гранат-клинопироксеновые сростки, включения шпинелидов в другие минералы, шпинелиды реакционного происхождения и из основной массы пород.

Как известно, шпинелиды (так же, как и другие минералы-спутники алмаза) наиболее часто встречаются в основной массе кимберлитовых пород. Судя по наличию зерен шпинелидов даже в самых измененных типах пород, эти минералы по устойчивости мало чем уступают гранатам. Достаточно устойчивы они и при транспортировке. О количественных закономерностях содержания и распространения шпинели-

Таблица 2. Систематика шпинелидсодержащих ассоциаций в кимберлитах

Глубинные ксенолиты				Шпинелиды-сростки	Включения в минералах	Реакционные шпинелиды	Шпинелиды из основной массы кимберлитов
$OI > 5\%$		$OI < 5\%$					
Гранатсодержащие	Безгранатовые	Гранатсодержащие	Безгранатовые				
Дуниты ($OI + Gr + Sp \pm D$)	Дуниты ($OI + Sp$)	Магнезиально-железистые пироксениты ($Opx + Gr + Sp \pm Cpx \pm OI$)	Магнезиально-железистые пироксениты ($Opx + Sp \pm Cpx \pm OI$)	$Sp + Cpx$	$Sp + (D)^*$ $Sp + (OI)$	Продукты метасоматоза в ксенолитах	Продукты дезинтеграции ксенолитов
Верлиты ($OI + Cpx + Gr + Sp$)	Верлиты ($OI + Cpx + Sp$)	Магнезиальные вебстериты ($Gr + Cpx + Opx + Sp$)	Магнезиальные вебстериты ($Cpx \pm Opx \pm Sp \pm OI$)	$Sp + Gr + Cpx$	$Sp + (Gr)$ $Sp + (Cpx)$	Продукты келифитизации гранатов	Продукты магматической кристаллизации
Гарцбургиты ($OI + Opx + Gr + Sp \pm D$)	Гарцбургиты ($OI + Opx + Sp$)	Диопсидиты ($Gr + Cpx + Sp \pm Opx$ (1-3%))	Диопсидиты ($Cpx + Sp \pm Opx$ (1-3%))	$Sp + Gr$	$Sp + (Opx)$ $Sp + (Ph)$ $Sp + (Zrk)$	Продукты распада твердого раствора в гранатах и пироксенах	
Лерцолиты ($OI + Cpx + Opx + Gr + Sp$)	Лерцолиты ($OI + Cpx + Opx + Sp$)	Энстатититы ($Gr + Opx + Sp \pm Cpx$ (1-3%))	Энстатититы ($Opx + Sp \pm Cpx$ (1-3%))				
	Вебстериты ($OI + Cpx + Opx + Sp \pm Pl \pm G$)	Алькремиты ($Gr + Sp \pm Cpx \pm Cd \pm Amf \pm Ph$)	Ферроалькремиты ($Gr + Sp \pm Cpx + Sp \pm Pl_{zn}$)			Ламелли перекристаллизации в ильмените	

* В скобках указан минерал-хозяин.

лидов в кимберлитах Якутии указывалось в работах [44, 49, 68, 82, 100, 121 и др.]. В тяжелых фракциях шлихов и протолок кимберлитов Якутии и Африки, которые нам приходилось изучать, шпинелиды часто встречаются в виде кристаллов (или их обломков) с хорошо выраженной огранкой. Вершины и ребра кристаллов несут различной степени следы растворения. Изредка попадаются сложноограненные индивиды округлой формы, которые находятся как бы в частично растворенной "скорлупе" первичного зерна, сохранившего октаэдрическую огранку. Значительная часть зерен шпинелидов из основной массы имеет также угловатые и неопределенные формы. Наблюдения над соотношениями разных форм и размеров шпинелидов в разных кимберлитовых телах привели нас к выводу, что эти соотношения в каждом конкретном кимберлитовом теле несут в себе определенный генетический смысл.

Судя по литературным данным [8, 33, 49, 93, 122—126 и др.], состав шпинелидов из основной массы кимберлитовых пород чрезвычайно разнообразен. Его вариации достаточно широки (в %): MgO 0,01—20,5; FeO 5,93—49,2; MnO 0—3; Al₂O₃ 0—49,70; Cr₂O₃ 0—67; Fe₂O₃ 0—70; TiO₂ 0—35 [10, 33, 84, 131, 146, 142, 188, 325]. Наряду со шпинелидами изоморфной серии (Mg, Fe) (Al, Cr)₂O₄, преобладающими в кимберлитах, в них отмечены такие минералы группы шпинели, представляющие собой твердые растворы, как Fe(FeTi)₂O₄ — FeFe₂O₄ (титаномагнетит — 2,5—8,5 % TiO₂ [8, 123—126, 242]), (Mg, Fe)Cr₂O₄ — FeFe₂O₄ (хроммагнетит — до 20 % Cr₂O₃, магноферрихромит — до 31,39 % Cr₂O₃ и 5,19 % MgO [126]), FeFe₂O₄ — Fe(FeTi)₂O₄ — FeCr₂O₄ (хромтитаномагнетит — 3—23 % Cr₂O₃ и 7,5—10 % TiO₂ [125, 126]) и FeCr₂O₄ — Fe(FeTi)₂O₄ (титановый хромит — 23—35 % TiO₂, 14,7—34,6 % Cr₂O₃ [124]). Во многих трубках встречаются шпинелиды и более сложного состава, в частности (Mg, Fe²⁺) (Al, Cr, Fe³⁺, Ti⁴⁺)₂O₄ [40, 125, 126, 239]. Интересно отметить, что, несмотря на присутствие в некоторых типах ксенолитов алькремитов зеленых шпинелидов (иногда хромсодержащих, до 5 % Cr₂O₃) ряда шпинель — герцинит с незначительной примесью магнезиоферритового минерала, находки таких шпинелидов в основной массе кимберлитов чрезвычайно редки.

По данным С.Хэггерти [238], шпинелиды состава (Mg, Fe) (Al, Cr)₂O₄ образуют преимущественно ксенокристаллы, являющиеся продуктами дезинтеграции глубинных ксенолитов, а системы Fe₂TiO₄ — FeAl₂O₄ — FeCr₂O₄ и FeFe₂O₄ — FeAl₂O₄ — FeCr₂O₄ относятся либо к так называемым первичным шпинелидам основной массы, либо к реакционным (вторичным). Последние нередко имеют сложный состав и зональное строение. Такие шпинелиды, в частности, были детально изучены Л.Томпкинсом в кимберлитовых дайках Койду (Сьерра-Леоне, Западная Африка) [324]. Существуют и иные точки зрения на происхождение шпинелидов в кимберлитах. Так, В.А.Милашев и некото-

рые другие исследователи кимберлитов [82, 62] считают, что шпинелиды из основной массы кимберлитов являются одними из продуктов кристаллизации подымавшегося кимберлитового расплава на интрузивной стадии его эволюции. Большинство же авторов [46, 68, 143, 150, 239], признавая существование ксеногенных шпинелидов, титансодержащие и высокожелезистые их разновидности в кимберлитах связывают с субсолидусной перекристаллизацией или мантийным метасоматозом глубинных пород.

Наибольший интерес представляют шпинелиды из глубинных ксенолитов в кимберлитах, являющиеся основным объектом и наших исследований. Как известно, положение границы перехода шпинелевые — гранатовые перидотиты в различных термодинамических режимах — предмет многочисленных экспериментов [4, 45, 109, 128, 207, 270, 259 и др.]. Благодаря таким экспериментам и геологическим данным для пород верхней мантии была предложена нижняя *PT*-граница графит-пирроповой фации глубинности, в которой, в частности, выделена шпинель-пирроповая субфация (или субфация гранатизированных перидотитов [38, 138]). Ксенолиты пород этой субфации широко распространены в кимберлитах, особенно в трубках северных районов Якутской алмазонасной провинции. По предположению Д.Карсвелла [201], наличие или отсутствие первичных шпинелидов или гранатов в глубинных ксенолитах свидетельствует о сдвиге кривой равновесия шпинелевые — гранатовые лерцолиты, зависящей от соотношения $Cr_2O_3 / (Cr_2O_3 + Al_2O_3)$ в породах. Он считает [202], что в верхней мантии должна существовать зона мощностью около 30 км, сложенная шпинелидсодержащими перидотитами. По данным Ф.Бойда и И.Мак-Грегора [11], ее мощность зависит от геотермического градиента и мощности земной коры. В.С.Соболев [138], рассматривая природу состава вещества на разделе Мохоровичича, предположил, что в районе трубки "Обнаженная" этому разделу соответствует граница между шпинелевыми перидотитами и кристаллическими сланцами основного состава. Таким образом, значение шпинелидсодержащих пород в правильном понимании закономерностей строения глубинных зон Земли сегодня трудно переоценить.

Вкратце остановимся на некоторых главных особенностях шпинелидов из глубинных ксенолитов в целом. Как показали наши исследования, среди минералов-спутников алмаза шпинелиды — одни из самых сложных объектов изучения. Положение усугубляется не только незначительными размерами зерен (в основном менее 3 мм) и небольшим содержанием (зн. — 3%) шпинелидов в большинстве ксенолитов, но и наличием их вторичных или реакционных образований. Вторичные шпинелиды не обнаружены только в шпинелид-гранатовых дунитах. Во всех остальных типах глубинных ксенолитов они встречаются, и во многих случаях однозначно решить вопрос об их генетическом

характере по минералого-петрографическим признакам не представляется возможным. Как отмечалось выше, содержание шпинелидов в ксенолитах незначительное и лишь в алькремитах оно повышается до 50 % [111]: дуниты (зн. — 3 %) → гарцбургиты (зн. — 3 %) → лерцолиты (зн. — 5 %) → вебстериты (зн. — 10 %) → алькремиты (10–50 %). Каких-либо количественных связей с содержанием сосуществующих минералов не установлено. Форма выделений шпинелидов в ксенолитах самая разнообразная: от идеальных кристаллов до ксеноморфных зерен и несовершенных сростков с другими минералами. Нередко в одном и том же ксенолите можно наблюдать несколько форм шпинелидов.

По имеющимся данным [46, 113, 131, 142, 145, 201, 218, 219, 267], состав шпинелидов из глубинных ксенолитов описывается системой $FeCr_2O_4 - FeAl_2O_4 - MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4$. Содержание Fe_2O_3 и TiO_2 в большинстве случаев незначительное — менее 4 и 1 % соответственно. Максимальная концентрация TiO_2 (6,44 % при 9 % Fe_2O_3) зафиксирована в шпинелидах из катаклазированного перидотита трубки "Удачная" [142]. В катаклазированных дунитах этой трубки нами также обнаружены шпинелиды с повышенным количеством TiO_2 (1,3–5,4 %) при содержании Fe_2O_3 от 5,3 до 9,2 %. В одном из шпинелевых лерцолитов трубки "Липеланг" (Южная Африка) Д.Карсвеллом описан шпинелид, содержащий 16,5 % Fe_2O_3 (при 0,93 % TiO_2). Наиболее высокие концентрации Cr_2O_3 (61,7–65,4 % при 3,60–5,72 % Al_2O_3) характерны для шпинелидов из алмазоносных дунитов и гарцбургитов [145], а минимальные (0–20,45 % Cr_2O_3 при 49,30–67,9 % Al_2O_3) — для шпинелидов из алькремитов. Шпинелиды из алькремитов в целом и наиболее магнезиальны (16,39–25,03 % MgO при 4,58–17 % FeO [113]). Более детально химические особенности глубинных ксенолитов разного состава рассмотрены в гл. 2. Здесь мы отметим только, что, по данным некоторых исследований [46, 201], состав шпинелидов отражает химические особенности породы. Основным доказательством этого, по мнению Д.Доусона [46], является линейная корреляция между соотношениями $Cr/(Cr + Al)$ в шпинелидах и сосуществующих пироксенах. Известно также, что с увеличением давления, влияющего на соотношение Cr/Al в шпинелидах [215, 240], поле устойчивости шпинелидсодержащих пород резко сокращается [38, 86, 139]. В табл. 3 приведены температуры и давления образования шпинелидсодержащих парагенезисов по литературным данным. Как видно из таблицы, PT -параметры одного и того же парагенезиса охватывают разные интервалы. Отчасти это обусловлено погрешностями используемых геотермобарометров. Тем не менее, учитывая изложенные ниже наши данные, есть все основания считать, что существуют различия PT -параметров при образовании одноименных парагенезисов на разных участках верхней мантии.

Таблица 3. *PT*-параметры образования некоторых шпинелидсодержащих пород верхней мантии

Вмещающие породы	Ксенолиты	Местонахождение	$P, 10^8 \text{ Па}$	$T, ^\circ \text{C}$	Литературный источник
Кимберлиты	Алмазоносные шпинелид-гранатовые дуниты	СССР, трубка "Удачная"	40	—	[142, 145]
	Алмазоносные шпинелид-гранатовые лерцолиты	США, шт. Вайоминг	40–55	1050–1150	[274]
	Шпинелид-гранатовые лерцолиты	Лесото, трубка № 200	24,5–30,8	906–949	[201]
	Шпинелидсодержащие лерцолиты	То же	24,5–30,8	873–962	[201]
	Эколиты, реакционный парагенезис ($Cr_x + Sp + Pl + Snd + Q$)	СССР, трубка "Сытыканская"	17–20	1400–1450	[67]
	Включение $Sp + Cr_x$ в цирконе	СССР, трубка "Мир"	60	950–1120	[112]
Щелочные базальтоиды	Шпинелидсодержащие дуниты и лерцолиты	Гренландия	12–17	700–1040	[265]
	Шпинелидсодержащие гарцбургиты	Монголия	26–34	1025–1240	[53-57]
	То же	США, шт. Калифорния	9–23	950–1200	[288]
	Шпинелид-гранатовые лерцолиты	Монголия	22,5–34	1020–1270	[53–57, 59, 257, 263]
	То же	СССР, Витимское нагорье	22	1115	[87]
	" "	США, плато Колорадо	24–38	960–1300	[183]
	Гранатизированные лерцолиты	Франция	18	—	[220]
	Шпинелидсодержащие лерцолиты	Монголия	20–36	792–1211	[53–57, 59, 257, 263]
	То же	Бразилия	15,7–19,2	900–1060	[310]
	" "	Италия	8–18	1100	[287]
	" "	Китай	15–22,1	716–1204	[254]
" "	Колумбия	10–18	950	[227]	
" "	СССР, Минусинская впадина	20–30	900–1300	[63]	

Окончание табл. 3

Вмещающие породы	Ксенолиты	Местонахождение	$P, 10^8 \text{ Па}$	$T, ^\circ \text{C}$	Литературный источник
Щелочные базальтоиды	Шпинелевые лерцолиты, гранатовые клинопироксениты	Монголия	15–18	1100	[128]
	Шпинелид-гранатовые вебстериты	"	17–29	1025–1240	[55]
	Шпинелидсодержащие вебстериты	"	Нет данных	865–995	[59]
	То же	СССР, Минусинская впадина	27–30	800–1000	[65]
	" "	Китай	Нет данных	916–1267	[254]
	Магнезиально-железистые пироксениты	Монголия	" "	887–994	[59]

Одна из интересных шпинелидсодержащих ассоциаций в кимберлитах — так называемые гранат-шпинелид-клинопироксеновые сростки. Пока их изучению посвящено немного работ [132, 142, 147, 313]. Характерной особенностью шпинелидов из этих образований является повышенное содержание Fe_2O_3 (6,1–20,3 %) при высокой концентрации Cr_2O_3 (38,4–60,5 %) [142]. Они ассоциируют с ярко-зелеными клинопироксенами и высокохромистыми (нередко высококальциевыми) гранатами. Для последних (по нашим наблюдениям) характерны серовато-пурпурно-красные, серовато-зеленые и зеленые тона. Многие из них обладают красно-зеленым "александритовым" эффектом. О распространенности этой шпинелидсодержащей ассоциации в кимберлитах точных данных пока нет. Гранат-шпинелид-клинопироксеновые сростки встречены в трубке "Мир" [147], а шпинелид-клинопироксеновые — в трубке № 2 [132]. По предположению Н.В.Соболева и др. [147], они представляют собой продукты разрушения перидотитов, образовавшиеся вблизи области устойчивости алмаза при повышенном окислительном потенциале.

Шпинелиды часто образуют включения в минералах основной массы кимберлитов. Так, по частоте встречаемости в алмазе некоторых трубок Малоботуобинского и Далдыно-Алакитского кимберлитовых полей они занимают первое-второе место [93, 172]. Вместе с тем включения шпинелидов в алмазе из кимберлитовых тел других алмазоносных провинций мира по частоте встречаемости могут уступать оливину, пироксенам, сульфидам, гранатам и др. По генетическим взаимоотношениям с минералом-хозяином шпинелиды делятся

на прото-, син- и эпигенетические. Прото- и сингенетические разновидности обладают в основном хорошей огранкой [14–16, 68], и лишь в ортопироксенах, по нашим наблюдениям, наряду с кристаллами отмечаются зерна неправильной формы. Включения шпинелидов в минералах основной массы пород встречаются гораздо чаще, чем в минералах глубинных ксенолитов. Обратную картину мы наблюдали при изучении концентратов и глубинных ксенолитов из кимберлитов Южной Африки.

Состав включений шпинелидов в алмазе изучен наиболее детально по сравнению со шпинелидами в каком-либо другом минерале-хозяине. Результаты 246 анализов таких включений в алмазе из кимберлитов Якутии, Южной Африки и Бразилии показали, что большинство их относится к высокохромистым (60–68 % Cr_2O_3 при 0,5–8,96 % Al_2O_3) разновидностям с низким содержанием FeO_3 (< 4,1 %) и TiO_2 (< 1 %). Лишь в единичных случаях концентрации Fe_2O_3 и TiO_2 достигают соответственно 6,4 [63] и 1,96 % [19]. К экзотическим можно отнести находки цинксодержащего (2,31–2,60 % ZnO) шпинелида в алмазе из Сьерра-Леоне [280], обнаруженного недавно и в алмазе из Якутии [20]. Шпинелиды этого состава вместе с тэнитом и троилитом, по мнению С.Арайя [178], следует отнести к так называемому *парагенезису железных метеоритов*, характеризующему раннюю стадию развития протовещества Земли. Уникальны и находки включений магнетита в алмазе [303].

Более сложным составом характеризуются включения шпинелидов в гранатах и других минералах-спутниках алмаза. Иногда наблюдаются одновременно несколько включений шпинелидов, отличающихся составом и морфологическими особенностями. В некоторых из них отмечается повышенное содержание Fe_2O_3 (до 26 %) [161] и TiO_2 (до 6,7 %) [47]. Детальная характеристика химических особенностей включений шпинелидов в минералах приведена в гл. 2.

О генезисе таких включений и содержащих их минералов нет каких-либо более или менее четких представлений. Пока еще не накоплено достаточного экспериментального материала для проведения объективной сравнительной характеристики их со шпинелидами других минеральных ассоциаций. Исключение составляют включения шпинелидов в алмазе, к которому всегда был повышенный интерес. Наиболее достоверна, на наш взгляд, точка зрения авторов работ [94, 95, 172], предположивших следующую схему захвата алмазом высокохромистых гранатов и шпинелидов. В результате воздействия восстановительных флюидов, содержащих CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , N_2 и CO , на лерцолиты и гарибургиты происходило их частичное плавление. Первыми incongruently плавилась гранат и клинопироксен с образованием шпинелидов и расплава, последними — высокомагнезиальные высокохромистые (кноррингитсодержащие) гранаты. При достиже-

519

нии максимальной степени плавления исходного вещества начинал кристаллизоваться алмаз, который в виде включений мог захватывать как недоплавившиеся высокомагнезиальные гранаты и другие минералы "остаточной ассоциации", так и вновь кристаллизующиеся минеральные фазы из возникшего расплава, в частности высокохромистые шпинелиды. Таким образом, набор и состав минералов-включений в алмазе будет соответствовать набору и составу минералов из "остаточной" и вновь формирующейся ассоциаций. Аналогичное образование предполагается [94] и для высокохромистых гранатов, а также для шпинелидов из основной массы кимберлитов. Другие исследователи [82, 100], предполагая для некоторых минералов, в частности оливина, из основной массы кимберлитов кристаллизацию из кимберлитового расплава, относят включения в них шпинелидов также к протокимберлитовым. Наиболее принципиальным, на наш взгляд, является вопрос о месте кристаллизации зональных гранатов с включениями шпинелидов и ильменита [47, 148]. Чрезвычайная редкость таких образований при обилии граната в основной массе — главное возражение сторонникам магматической кристаллизации их из ультраосновного расплава. Вероятность такой эволюции ультраосновных расплавов при образовании пород верхней мантии ничтожна. Все существующие схемы дифференциации первичного вещества [77, 79, 68] противостоят этим предположениям.

Самой сложной является группа шпинелидов реакционного происхождения, к которой мы относим: а) продукты метасоматоза в глубинных ксенолитах (симплектитовые сростки шпинелидов с пироксенами, шпинелиды келифитовых оболочек, продукты распада твердого раствора в хромсодержащих минералах и др.); б) продукты келифитизации гранатов и некоторых других минералов из основной массы кимберлитовых пород; в) продукты распада твердого раствора в гранатах и пироксенах из кимберлитов; г) ламелли перекристаллизации (структуры распада) в ильмените; д) шпинелид-гранат-клинопироксеновые сростки.

Необходимо отметить, что происхождение большей части реакционных шпинелидов тесно связано с процессами мантийного метасоматоза, игравшего существенную роль в формировании пород. Изучению метасоматических процессов сегодня уделяется чрезвычайное внимание [46, 132, 149, 210, 242, 243, 247, 307]. Отдельные исследователи выделяют целые минеральные комплексы метасоматического происхождения [242]. Реакционные шпинелиды встречаются во всех кимберлитовых трубках, но только в последнее десятилетие началось их систематическое изучение.

Состав реакционных шпинелидов в большинстве случаев тесно связан с химическими особенностями тех минералов, по которым они развиваются. Общая тенденция его изменения — увеличение содержания



Fe_2O_3 и TiO_2 . Эти образования имеют составы, не только характерные для шпинелидов основной массы кимберлитов, но и совершенно уникальные. К ним относятся, в частности, шпинелиды серии $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4 - \text{FeFe}_2\text{O}_4$, известные ранее лишь в лунных породах [70, 158].

Многими исследователями неоднократно отмечалось значение шпинелидов как надежного петрогенетического индикатора. Однако уже из этого далеко не полного обзора распространения, состава и генезиса шпинелидов хорошо видно, что они полигенетичны. Возникает проблема генетической информативности состава и свойств шпинелидов из кимберлитов, без решения которой теряется как петрологическое, так и поисковое значение этих минералов. Естественно встает также вопрос о границах применимости таких геотермометров, как гранат-шпинелевый, оливин-шпинелевый и др.

Судя по литературным данным [26, 38, 54, 80, 119, 130, 134 и др.], в щелочных базальтоидах шпинелиды распространены более широко, чем в кимберлитах. Это связано, очевидно, с преобладанием в них пород шпинель-пироповой субфации. Здесь выделяются следующие генетические группы шпинелидов: из глубинных ксенолитов; из аккумулятивных образований; включения в минералах; из основной массы щелочных базальтоидов. Реакционные шпинелиды встречаются редко.

По форме выделений шпинелиды из глубинных ксенолитов существенно отличаются от таковых в кимберлитах. В глубинных ксенолитах практически не сохраняются шпинелиды с первичной огранкой. Чаще всего это выделения, заполняющие пространство между зернами оливина и пироксенов, реже — сростки с названными минералами, иногда встречаются сложноогранные индивиды округлой формы, что обусловлено растворением. Шпинелиды с кристалломорфологической огранкой редки и в основной массе щелочных базальтоидов.

Большинство шпинелидов из глубинных ксенолитов относится к низкохромистым (< 30 % Cr_2O_3 при 40–58 % Al_2O_3 [59]). Гораздо чаще, чем в кимберлитах, в глубинных ксенолитах из щелочных базальтоидов встречаются шпинелиды ряда $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ с существенной примесью магнезиоферритового минерала, обладающие буровато-зелеными, зелеными, голубовато-буровато-зелеными тонами. Особенно часто шпинелиды такого состава наблюдаются в основной массе щелочных базальтоидов. Более детальную характеристику особенностей состава шпинелидов из щелочных базальтоидов можно найти в работах [2, 3, 26, 38, 53–57, 59, 129 и др.]. В литературе нет пока данных о реакционных шпинелидах из щелочных базальтоидов и о включениях этих минералов в другие минеральные фазы.

Вопрос о происхождении многих типов глубинных ксенолитов в щелочных базальтоидах более сложный, чем для кимберлитов. Наряду с глубинными ксенолитами, относящимися к обломкам пород верх-

ней мантии [59], в них наблюдаются и аккумулятивные образования [38, 117]. Часть минералов основной массы, в том числе и шпинелиды, являются ксеногенными; значительное количество минералов относится к глубинным "фенокристам", кристаллизовавшимся в промежуточных очагах из щелочно-базальтовых расплавов.

АППАРАТУРА, МЕТОДЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ШПИНЕЛИДОВ

Особенности строения и свойств шпинелидов требуют комплексного изучения, которое обеспечило бы надежную интерпретацию и достоверность выводов об их генезисе и поисковом значении. Полигенетичность шпинелидов в целом, их широкая распространенность в кимберлитах и щелочных базальтоидах также диктуют необходимость их массового изучения. Исходя из этого для изучения шпинелидов нами использовался оптимальный, с нашей точки зрения, комплекс взаимодополняющих методов исследования минерального вещества. Его выбор отвечает требованиям специфики исследуемого объекта и обеспечивает объективную информацию о составе, строении и свойствах шпинелидов.

Рентгеноспектральный микроанализ. Большая часть исследований химического состава шпинелидов выполнена с помощью микрозонда Camebax. Последний снабжен энергодисперсной системой Link-860 для микроанализа. Некоторые образцы, в том числе и шпинелиды из келифитовых каемок, изучались с помощью микроанализатора JXA-5.

В большинстве случаев из протолок ксенолитов отбирались и анализировались зерна шпинелидов всех встречавшихся форм выделений и предполагавшихся разных генераций. Часто в шашки из эпоксидного клея шпинелиды монтировались совместно с другими минералами ксенолитов, не нарушая их пространственного взаимоотношения. Другая часть образцов шпинелидов анализировалась непосредственно в отполированных аншлифах или прозрачных шлифах. И лишь примерно в 15 % образцов химический состав изучался по единичным зернам, отобраным из протолок ксенолитов. Преимущественно это были ксенолиты, где шпинелиды встречались в виде крупных самостоятельных зерен (или сростков двух-трех зерен) с хорошо выраженными элементами кристалломорфологической огранки, а их первичная природа не вызвала сомнений. Непосредственно перед исследованием поверхность образцов напылялась в вакууме тонким слоем золота (3—4 нм) или углерода (30—40 нм). Состав шпинелидов определялся как среднее нескольких измерений в четырех-пяти точках поверхности образца.

Измерения на микроанализаторе JXA-5 производились при уско-

ряющем напряжении зонда 1—2 мкм. В качестве эталонов на Si, Al,

Mg использовались SiO_2 , Al_2O_3 и MgO соответственно, на Ti, Mn, Cr, Fe — чистые металлы, на Ca — CaF_2 , на Na — NaCl, на K — KBr. Введение поправок в результаты измерений на микрозондах Camebax и JXA-5, а также расчет концентраций элементов выполнялись по специальным программам, разработанным в ИГФМ АН УССР О.П.Шаркиным и С.Б.Степченко. В основу программ положен метод расчета поправок по П.Данкамбу и С.Риду, коэффициенты поглощения брались по К.Хейнрику с дополнениями С.Рида [120].

Анализ на микрозонде Camebax выполнялся с помощью энергодисперсионного спектрометра, позволяющего значительно ускорить определение состава минералов. Интенсивности K -линий характеристического рентгеновского спектра измерялись при ускоряющем напряжении $U = 20$ кВ, силе тока $I = 6 \cdot 10^{-10}$ А, диаметре зонда, равном 0,03–0,05 мкм. В качестве стандартов на Si, Ti, Cr, Mn и Fe использовались чистые металлы, на Mg и Al — MgO и Al_2O_3 соответственно, на Ca — синтетический волластонит стехиометрического состава, на Na — природный NaCl и на K — микроклин известного состава. Расшифровка рентгеновских спектров и расчет концентраций элементов выполнялись на компьютере, комплектующем систему Link-860 по программе ZAF/4FLS, составленной фирмой "Линк Систем Лимитед".

При обработке анализов и особенно при построении корреляционных зависимостей типа состав — свойство мы столкнулись с неопределенностью при пересчете оксидов на кристаллохимические коэффициенты. Особенно это относится к разделению суммарного железа (ΣFeO) на FeO и Fe_2O_3 . После длительного обсуждения остановились на катионном методе пересчета. Основное требование к пересчетам — соблюдение принципа электронейтральности элементарной ячейки (баланса положительных и отрицательных зарядов). Все анализы шпинелидов, в том числе и из литературных источников, пересчитывались на общую формулу $\text{Me}_{24}\text{O}_{32}$. Анализы образцов, состав которых изучался на микроанализаторе Camebax (ИГ ЯФ СО АН СССР), не пересчитывались, так как эти результаты практически полностью совпадали с данными, полученными по программе, составленной Л.А.Лосем и В.И.Татаринцевым (ИГФМ АН УССР) для ЭВМ ДЗ-28.

При выборе способа изображения состава шпинелидов нами было рассмотрено несколько вариантов, предлагавшихся в работах [97, 70, 299 и др.]. Не имея возможности обсудить их детально, отметим, что ни один из них не является универсальным, так же как и использовавшийся нами. Выбор способа изображения составов обусловлен в основном стремлением подчеркнуть ту или иную информацию графически, каждый из способов имеет определенные преимущества и недостатки. Так, на диаграммах $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ достаточно хорошо обособляются шпинелиды алмазных ассоциаций, однако генетические особенности шпинелидов из кимберлитов прослеживаются

ся очень слабо. Кроме того, встречаются шпинелиды [115], содержащие до 65 % Cr_2O_3 (при 5 % Al_2O_3), < 0,5 % TiO_2 (> 6 % Fe_2O_3), которые к шпинелидам алмазоносных ассоциаций никакого отношения не имеют. Нам представляется, что наиболее детально генетические особенности шпинелидов могут быть отражены на диаграммах в координатах $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) - \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Первая используется в большинстве работ зарубежных исследователей.

Оптические спектры поглощения. Метод абсорбционной оптической спектроскопии заключается в установлении характера поглощения исследуемым веществом электромагнитного излучения в УФ, видимой и ближней ИК областях в зависимости от его длины волны (или энергии). Связь между потоками излучения $I(\lambda)$, прошедшим через слой поглощающего вещества, и $I_0(\lambda)$, падающим на него, описывается объединенным законом Бугера – Ламберта – Бэра в виде

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-a(\lambda)cd],$$

где λ – длина волны монохроматического излучения; a – молярный показатель поглощения, характеризующий поглощающие центры; c – концентрация этих центров, в моль/л; d – толщина поглощающего слоя, в см. Предполагается, что слой (образец) плоскопараллельный, а излучение падает перпендикулярно к его поверхности.

Обычно в оптической спектроскопии в качестве измеряемой характеристики используется оптическая плотность $D(\lambda) = \ln I_0/I = a(\lambda)cd$ или молярный показатель поглощения $a(\lambda) = \frac{D(\lambda)}{cd} = \frac{1}{cd} \ln I_0/I$. Часто эти величины рассчитываются относительно основания 10, а не e , тогда $D(\lambda) = \lg I_0/I$, $k(\lambda) = \frac{1}{d} \lg I_0/I$, где $k(\lambda)$ – коэффициент поглощения, характеризующий каждую полосу поглощения данного вещества с определенным содержанием поглощающих центров [75].

Для измерения оптических спектров поглощения минералов (т.е. зависимостей $D = D(\lambda)$ и $k = k(\lambda)$) был использован автоматизированный спектрофотометрический комплекс, основные характеристики и конструкция которого описаны в работах [88, 150, 151].

Измерения в видимой и прилегающей к ней ИК областях (380–1100 нм) осуществлялись на однолучевой микроспектрофотометрической установке, блок-схема которой приведена в работе [150]. В нее входят стабилизированный источник монохроматического излучения (состоящий из лампы накаливания мощностью 90 Вт, питаемой низковольтным стабилизированным источником постоянного тока, и призматического монохроматора), микроскоп МИН-8, дополненный фотометрическим устройством (состоящим из входной и выходной диафрагм и сменных фотоэлектронных умножителей ФЭУ-51 и ФЭУ-62), а также система управления и обработки на базе мини-ЭВМ СОУ-1.

Монохроматический луч, выходящий из монохроматора, направляется с помощью линзы и зеркала в микроскоп таким образом, чтобы уменьшенное изображение призмы монохроматора проецировалось на плоскость входной диафрагмы. Уменьшенное конденсатором изображение входной диафрагмы совмещается с верхней поверхностью находящегося на предметном столике микроскопа образца. При изменении размеров диафрагмы изменяется размер фотометрируемого участка образца. С помощью объектива и системы линз в тубусе микроскопа увеличенное изображение образца и входной диафрагмы совмещается с плоскостью выходной диафрагмы, которая отсекает рассеянное излучение. После этого монохроматический луч попадает на фотокатод фотоэлектронного умножителя. При подготовке к измерениям (юстировка прибора, установка и ориентация образца) изображение образца, входной и выходной диафрагм можно наблюдать через окуляр.

Поскольку регистрация оптических спектров осуществляется по однолучевой схеме, на первом этапе при выведенном из пучка образце измеряются значения $I_0(\lambda)$ (с интервалом $\Delta\lambda = 5$ нм). После этого нужный участок образца вводится в пучок и измеряются значения $I(\lambda)$ при тех же длинах волн. Поступившая в ЭВМ информация обрабатывается и выдается на цифropечатающее устройство ("Consul") в виде таблицы значений $k(\lambda)$. Программой при этом предусмотрено также вычисление коэффициентов цветности x , y , z и λ_k, p_c и приведение значений к заданной толщине поглощающего слоя. Развертка по спектру (вращение призмы монохроматора) осуществляется по командам процессора с помощью шагового двигателя по специальной программе, учитывающей нелинейность шкалы длин волн призмeнного монохроматора [88].

Использование микроскопной техники и однолучевой схемы регистрации спектров позволило значительно повысить локальность измерения по сравнению с серийными спектрофотометрами. Минимальные размеры образца на описанной выше спектрофотометрической установке не превышают 0,1 мм. Относительная точность измерения оптической плотности обычно составляет $(\pm 0,001) - (\pm 0,004)$ в диапазоне 450–650 нм и $(\pm 0,004) - (\pm 0,015)$ в диапазонах 380–450 и 850–1100 нм.

Измерение оптических спектров поглощения в ближней ИК области ($\lambda < 2500$ нм) проводилось на оригинальной однолучевой спектрофотометрической установке, созданной на базе спектрофотометра ИКС-14 [152]. Для измерения оптических спектров поглощения при температуре жидкого азота использовался малогабаритный проточный оптический криостат, близкий по конструкции к описанному в работе [135]. Описание программного обеспечения автоматизированного спектрофотометрического комплекса для измерения оптических спектров поглощения минералов приведено в работе [88].

Образцы шпинели для оптико-спектроскопического исследования были изготовлены в виде прозрачных полированных плоскопараллельных пластинок толщиной от 1 до 0,01 мм в зависимости от густоты окраски (т.е. от содержания хромофорных ионов). Кристаллы шлифовались и полировались на абразивных порошках и алмазных пастах. Контроль за качеством полировки осуществлялся с помощью микроскопа МБС-9. Толщина образцов определялась микрометром.

В случае тонких образцов ($< 0,01$ мм) кристаллы шлифовались и полировались до необходимой толщины, будучи закрепленными в эпоксидной смоле марки ЭДП, после чего измерялись их оптические спектры без извлечения из препарата. Спектры некоторых образцов были измерены непосредственно в шлифах.

ИК спектроскопия. Теоретические основы метода и физическая природа взаимодействия ИК излучения электромагнитного спектра с веществом достаточно подробно изложены в работах [66, 89, 107, 186]. Вкратце отметим лишь, что под воздействием ИК излучения молекулы или группы атомов в бесконечной кристаллической структуре испытывают валентные (линейные) и конфигурационные (с изменением угла между связями) колебания, которые фиксируются в ИК диапазоне ($< 5000 \text{ см}^{-1}$) спектра. Интенсивность и энергия валентных колебаний зависят от особенностей состава и строения вещества.

Благодаря высокой чувствительности к малейшим изменениям химического состава и конституционных параметров даже в одном минеральном виде этот метод — один из наиболее применяемых среди спектроскопических методов в минералогической практике. Однако, несмотря на данное обстоятельство, а также на доступность и экспрессность ИК спектроскопии, ее использование часто ограничивается решением таких задач, как диагностика, выяснение характера зависимостей инфракрасно-спектроскопических параметров от состава, уточнения микросостава и структурных особенностей минералов. Высокая кристаллохимическая информативность этих параметров повышает, на наш взгляд, эффективность рассматриваемого метода при массовом изучении породообразующих и акцессорных минералов для решения генетических и прикладных задач.

В 1980-е гг. метод ИК спектроскопии стали использовать (пока еще не массово) и при изучении минералов из кимберлитов. Наиболее удобны для таких исследований алмаз, шпинелиды и гранаты. Как показано в работах [22, 74, 230], ИК спектры этих минералов несут ценную информацию о специфике их состава и некоторых структурных параметрах. Таким образом, были созданы объективные предпосылки для использования метода ИК спектроскопии при массовом изучении данных минералов, однако вопросы о типоморфном и генетическом значении их инфракрасно-спектроскопических характеристик при этом не рассматривались.

Для решения этих вопросов нами было проведено массовое изучение ИК спектров шпинелидов глубинных парагенетических ассоциаций разного состава из кимберлитов и щелочных базальтоидов. Для исследований отбирались однородные (без признаков вторичных изменений) зерна шпинелидов из протолок пород классов 0,1–1 мм. Образцы для съемки готовились методом осаждения частиц размером не более 5 мкм из взвеси их в бутиловом спирте на прозрачную пластинку KBr, а также методом таблетирования [34, 106]. В последнем случае образец (0,8 мг) растирался в бутиловом спирте, после испарения которого смешивался с KBr (150 мг) и прессовался в пресс-форме PW-20 фирмы "Карл Цейс". ИК спектры образцов, приготовленные обоими методами, были идентичны. Спектры шпинелидов изучались с помощью ИК спектрофотометра UR-20 в диапазоне 400–800 см⁻¹.

ЯГР спектроскопия. Суть эффекта ядерного гамма-резонанса состоит в излучении и резонансном поглощении определенными ядрами гамма-квантов без потери части энергии на движение ядра. От других спектроскопических резонансных методов ЯГР отличается только диапазоном соответствующих энергий. Для ионов Fe, которые исследовались в шпинелидах, по ряду причин резонанс может наблюдаться только на ядрах изотопа ⁵⁷Fe, природная распространенность которого составляет 2 %. Энергия резонансного перехода для ⁵⁷Fe равна 14,4 кэВ, а ширина линии излучения без отдачи ~ 10⁻⁸ эВ. Исключительная острота линии излучения приводит к тому, что излучаемый гамма-квант может поглотиться только ядрами того же изотопа. Последнее существенно упрощает интерпретацию резонансных спектров поглощения. Высокая энергия излучаемого кванта позволяет ему легко изменять эту величину с помощью эффекта Доплера до значений, существенно больших, чем ширина резонансных линий поглощения. Для достижения резонанса на ядрах ⁵⁷Fe обычно нужны относительные скорости движения источника и поглотителя порядка 0,1–10 мм/с. Поэтому все изменения в положении резонансных пиков поглощения относительно линии излучения источника принято измерять в единицах относительной скорости источника и поглотителя (мм/с).

В спектрометре, использованном нами, скорость источника изменялась по линейному закону. Дифференциальная нелинейность шкалы скоростей составила ~ 10⁻⁶. Линейность проверялась с помощью эталонных спектров и лазерного измерителя скорости.

Количество актов поглощения гамма-квантов (коэффициент поглощения) пропорционально количеству ядер ⁵⁷Fe, приходящихся на единицу площади образца. В общем случае эта зависимость довольно сложная и при больших концентрациях имеет тенденцию к насыщению. Образцы шпинелидов приготавливались в виде таблеток с наполнителем из воска с плотностью по железу ~ 10–15 мг/см². Плотность подбиралась такой, чтобы коэффициент поглощения по максимальному

пику не превышал 5—8 %. При таком поглощении по амплитуде эффектами насыщения можно пренебречь с точностью до 10 %.

Спектры накапливались в 256 каналах амплитудного анализатора, адресный регистр которого использовался для формирования линейно изменяющегося напряжения. Последнее являлось опорным сигналом в системе задания линейно изменяющейся скорости движения источника. Поглотитель в нашей системе оставался неподвижным. Возникающее при этом искривление нулевого фона вследствие изменения апертуры источника относительно детектора учитывалось при обработке спектров.

В диапазоне скоростей, в котором снимались шпинелиды, разрешение по скорости составляло 0,018 мм/с на канал, что достигалось с помощью задержанного старта анализатора и формированием плоского участка в законе изменения скорости источника. Стабильность задания скорости — не меньше 0,5 канала в течение 10 сут. Точность задания скорости 1/4 канала. Шкала скоростей калибровалась по эталонному спектру α -Fe и α -Fe₂O₃ в сочетании с лазерным измерителем. Нуль шкалы скоростей совмещался с центром спектра нитропрусида натрия.

В качестве источника использовался ⁵⁷Co в подложке Cr. При этом минимальная ширина линии поглощения в спектре нитропрусида натрия составила 0,25—0,26 мм/с. Получаемые спектры формально можно описать с помощью нескольких параметров: положения линии поглощения, ее интенсивности (или относительной площади под пиком поглощения) и ширины на половине высоты пика. В спектрах парамагнитных соединений железа, как правило, наблюдаются монолинии или дублеты. Расщепление в дублете зависит от градиента электрического поля на ядре иона и возникает только при отсутствии в структуре кубической симметрии положения иона. Для ионов Fe³⁺ расщепление пропорционально степени искажения ближайшего полиэдра. В случае Fe²⁺ зависимость более сложная. Положение монолинии или центра дублета определяется изомерным сдвигом, величина которого зависит прежде всего от валентного состояния иона и меньше от его координационного числа (КЧ). Экспериментально на большом количестве соединений железа были выделены области значений изомерных сдвигов, характерных для ионов Fe³⁺ и Fe²⁺ в высоко- (ионном) и низко-спиновом состоянии: для соединений Fe³⁺ — от 0,3 до 0,7 мм/с, для соединений Fe²⁺ — от 1,0 до 1,6 мм/с. Понижение КЧ приводит к уменьшению изомерного сдвига.

ЯГР спектры представляют собой дискретные функции от номера канала, а после калибровки — от скорости, соответствующей номеру канала. Точность задания функции в каждой точке определяется дисперсией статистики (числа импульсов), набранной в соответствующем канале анализатора.

С увеличением числа импульсов относительная ошибка уменьшается обратно пропорционально дисперсии. Спектры исследованных шпинелидов, как правило, накапливались до статистик $8 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^6$ имп. Это соответствует при уровне поглощения до 8 % примерно 10 % статистической точности определения значений функции поглощения.

Как правило, ЯГР спектры поглощения представляют собой суперпозицию множества перекрывающихся резонансных линий, параметры которых определить визуально достаточно сложно. Для разложения суммарного спектра на составляющие по задаваемой модели использовалась обработка спектров на ЭВМ с помощью метода наименьших квадратов. В основу программы обработки была положена стандартная фортрановская подпрограмма FUMILI. Спектры раскладывались на составляющие в предположении, что они имеют лоренцевскую форму. В программе предусмотрена также возможность несколько видоизменять форму линии в сторону гауссовой.

Спектры зеркального отражения. Одним из методов исследования шпинелидов является определение количественных характеристик отражения нормально падающего света от полированной поверхности образцов. Каждый минерал обладает своей способностью отражать свет, связанной с его кристаллическим строением и составом и определяющейся зонной структурой. Эта способность выражается коэффициентом отражения (R), равным отношению интенсивности отраженного светового потока к интенсивности падающего. Для различных длин волн значения отражения обычно неодинаковы, что называется дисперсией отражения. Дисперсию принято представлять в виде кривых спектрального отражения ($R = R(\lambda)$). Форма кривой и абсолютные значения отражения достаточно индивидуальны для разных минералов и относятся к важнейшим диагностическим признакам.

Существует несколько способов измерения коэффициента отражения. Наиболее простой и доступный — способ сравнения: с помощью микроскопа-спектрофотометра в одних и тех же условиях сравнивают интенсивности световых потоков, отраженных от измеряемого образца и от эталона. Отражение образца определяют расчетным путем по формуле

$$R_{\lambda} = \frac{b - c}{a - c} \cdot R_{\lambda}^{\text{эт}}$$

где b — интенсивность светового потока, отраженного от образца; a — то же, от эталона; c — интенсивность рассеянного света; $R_{\lambda}^{\text{эт}}$ — коэффициент отражения эталона для длины волны λ (паспортные данные). Порядок и условия измерения $R(\lambda)$ изложены в работах [28, 29, 81, 167, 169, 170]; повышенные требования предъявляются к подготовке образцов, правильной настройке измерительного прибора и выбору эталона. Образцы готовят так, чтобы фотометрируемая поверхность

была безрельефной, зеркально отполированной, без каких-либо видимых дефектов и внутренних рефлексов (наличие последних лучше контролировать при скрещенных поляроидах). Монтируют препараты строго горизонтально на неподвижной во время измерения основе.

Подготовка к измерениям включает в себя ряд операций, направленных на устранение возможных источников ошибок, связанных с погрешностями настройки освещения, в частности с "паразитической" освещенностью: фокусировку и центрировку микроскопа, выбор апертуры объектива (учет наклонного падения света), установку положения поляризатора и др.

При выборе эталона следует учитывать, что чем ближе его коэффициент отражения к таковому исследуемого образца, тем точнее будут результаты. Коэффициент отражения разных шпинелидов в зависимости от состава колеблется в видимой области спектра в пределах 7–21%. В частности, для хромита $FeCr_2O_4$ он составляет около 13%. Среди эталонов, имеющихся в комплектах отечественных микроскопов-спектрофотометров, наиболее близки по отражению к хромшпинелидам теллуритовые стекла СТФ-2 и СТФ-3. Удобен также эталон из гексагонального карбида кремния (базальное сечение), прилаемый к зарубежным приборам. Он имеет отражение, близкое к таковому магнетита. Очень важна идентичность условий съемки образца и эталона. Последняя наилучшим образом достигается при использовании внутреннего эталона – ветви сравнения, имеющейся на современных приборах.

В зависимости от целей, измерения отражения проводят с разной степенью детальности: при одной длине волны, группе стандартных длин волн или же через равные промежутки длин волн по всему участку видимого спектра в воздухе или иммерсии. В последнем случае по отражению можно рассчитывать и другие оптические характеристики, такие, как показатели преломления и поглощения [60].

КРАТКАЯ МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ШПИНЕЛИДСОДЕРЖАЩИХ АССОЦИАЦИЙ

Аксессуары шпинелиды в кимберлитах установлены практически во всех парагенетических минеральных ассоциациях ультраосновных пород. Более того, в отдельных кимберлитовых трубках (например, "Обнаженная", "Слюдянка") шпинелиды встречаются в каждом втором случайно найденном образце ксенолита. Однако в некоторых трубках шпинелиды в ксенолитах глубинных пород по сравнению, например, с гранатами встречаются редко.

В результате проделанных авторами специальных поисков среди коллекций глубинных ксенолитов (около 8000 образцов) и гравита-

ционных концентратов из кимберлитов Западной Якутии и Южной Африки было обнаружено около 500 образцов шпинелидсодержащих пород и отдельных ассоциаций (сростков, включений). Многие, в том числе и уникальные, образцы шпинелидов из ксенолитов, включений в минералах и сростках с ними по нашей просьбе были предоставлены нам другими исследователями, что отмечается в каждом конкретном случае.

Изучавшийся материал в основном представлял собой глубинные ксенолиты кимберлитовых трубок Малоботуобинского ("Мир", № 1), Дально-Алакитского ("Удачная", № 2, "Сытыканская", "Дальняя", "Айхал", "Зимняя"), Куойкско-Беевичимского ("Обнаженная", "Ноябрьская") полей и одного из полей юго-западной части Анабарского массива. Значительное количество шпинелидсодержащих ассоциаций было обнаружено нами также в коллекции глубинных ксенолитов из кимберлитовых тел Южной Африки ("Де Бирс", "Весселтон", "Ягерсфонтейн", "Дютойтспен", "Лихобонг", "Премьер", "Орапа" и "Летсенг-ла-Терай"), собранной Г.И.Смирновым.

Для сравнительного анализа и различных корреляционных построений привлекались всевозможные литературные данные об особенностях состава шпинелидов мантийных минеральных ассоциаций (глубинных ксенолитов, сростков, включений в минералах, реакционных образований) из кимберлитов других алмазоносных провинций мира. Кроме того, в этих же целях были использованы опубликованные данные о составе шпинелидов "некимберлитового" происхождения из щелочных базальтоидов, альпинотипных гипербазитов, метеоритов, хондритов и лунных пород. Часть исследований состава и свойств шпинелидов из некимберлитовых источников, в частности из щелочно-базальтовых трубок взрыва Минусинской впадины, Чешского массива, щелочных базальтоидов Монголии и Забайкалья, выполнена авторами. Материал для этих исследований в различное время был предоставлен Ю.С.Геншафтом, А.Я.Салтыковским, В.В.Кежежинским, Ф.В.Каминским, А.Д.Харькивым, А.В.Крюковым, А.Ф.Черенковой и Ю.И.Овчинниковым.

Изучавшиеся шпинелидсодержащие ксенолиты из кимберлитов охватывали все известные для них минеральные составы, структурно-текстурные разновидности и были представлены дунитами ($Ol + Sp \pm \pm Gr \pm D$), верлитами ($Ol + Cpx + Sp \pm Gr$), гарцбургитами ($Ol + Opx + + Sp \pm Gr \pm D$), гранатизированными, равномернозернистыми и катклазированными лерцолитами ($Ol + Opx + Cpx + Sp \pm Gr \pm Ph$), магнезиально-железистыми и магнезиальными вебстеритами ($Sp \pm Opx \pm \pm Cpx \pm Gr \pm Ol$ ($< 5 - 20 \%$)), алькремитами ($Gr + Sp \pm Cpx$) и герцинитсодержащими гипербазитами (ферроалькремитами) ($Sp \pm Opx \pm \pm Cpx \pm Gr \pm Ph$). Помимо шпинелидов из глубинных ксенолитов исследовались также шпинелиды в сростках с другими минералами, включения в последних и реакционные шпинелиды из ксенолитов и основной массы кимберлитов.

Дуниты. По структурно-текстурным признакам изученные дуниты можно условно разделить на полнокристаллические, катаклазированные и "мегакристаллические". Такой набор неизменных (несерпентинизированных) дунитов отмечен в трубке "Удачная-восточная". Большинство ксенолитов имеет обычную для себя округлую форму, и лишь "мегакристаллические" дуниты, сложенные, как правило, одним крупным (до 6 см) раздробленным кристаллом оливина с включенными в него единичными зернами граната и (или) шпинелида, имеют часто угловатые очертания, близкие к элементам кристалломорфологической огранки монокристаллов оливина.

Полнокристаллические дуниты сложены в основном средне-, крупнозернистым оливином (~95–99 %) светло-зеленого цвета. Гранат и шпинелидсодержащие их разновидности встречаются сравнительно редко. Для граната характерны густо-пурпурные и пурпурные тона. Его зерна по периферии часто раздроблены, размер – 0,3–1,5 мм. Отметим, что в этой разновидности дунитов фиксируется наиболее высокое содержание граната (до 5 %) и шпинелида (до 3 %). Последние встречаются чаще всего в виде единичных угловатых зерен размером 1–1,5 мм, а также образуют взаимные сростки. Во многих случаях на зернах шпинелидов сохраняются реликты граней октаэдра.

Для катаклазированных дунитов характерны относительно крупные (до 2 мм) порфиривидные выделения раздробленного оливина на фоне тонкозернистой основной оливиновой массы. Изредка в ксенолитах можно встретить одновременно две цветовые разности оливина – светло-зеленую и светло-зеленовато-желтую. Судя по их взаимоотношениям в породе, последняя кристаллизовалась позже. Необходимо отметить, что постепенных цветовых переходов между этими разностями не наблюдается. Шпинелидсодержащие дуниты такого типа встречаются редко, а содержание шпинелидов в них не превышает 2 %. Детальное описание одного из образцов нашей коллекции (обр. ТВ-332/77) приведено в работе [31]. К нему необходимо добавить, что шпинелиды в основной массе тонкозернистого оливина представлены не только чечевицеобразными (используя терминологию авторов) самостоятельными зернами, но и прожилками разной толщины (0,1–0,5 мм). Причем и те и другие обладают одинаковой ориентировкой в ксенолите, которая совпадает с ориентировкой зерен оливина основной массы (фото 1). Другими словами, шпинелиды испытали катаклиз совместно с оливином, поэтому прожилковидные, так же как и чечевицеобразные выделения шпинелидов и некоторые включения в гранатах мы рассматриваем в качестве первичных. Что же касается генетических взаимоотношений оливина основной массы и его крупных вкрапленников, ошибочно относимых иногда к порфиристым или порфиривидным, то

они до конца не ясны, т.е. механизм и условия процессов катаклаза однозначно пока не интерпретируются. Очевидно лишь то, что при перекристаллизации окислительный потенциал новой системы, по сравнению с первичной минералообразующей средой, повышен. Это должно отразиться на особенностях состава, свойств и окраске минералов. Замечено, в частности, что крупные вкрапленники оливина обладают более интенсивными желтыми тонами, чем оливин в основной массе ксенолитов. Увеличение степени желтизны оливина происходит в результате повышения содержания в них оптических активных центров $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ [79], связанных с ионами Fe^{3+} . В этой связи отнесение вкрапленников оливина из катаклазированного шпинелид-гранатового дунита к минералам первой генерации нам представляется дискуссионным [31].

Наиболее интересна группа "мегакристаллических" дунитов. Помимо гранатов и шпинелидов в них часто встречаются единичные знаки алмаза [145]. Шпинелиды, как правило, представлены октаэдрами с округленными вершинами и ребрами, иногда образуют незакономерные сростки друг с другом или с оливином. Размер кристаллов и их сростков нередко достигает 3 мм. Интересно отметить при этом, что пурпурные гранаты в "мегакристаллических" дунитах также обладают отчетливым идиоморфизмом. Это свидетельствует о захвате граната и шпинелида, а также самого алмаза из первичного мантийного расплава при кристаллизации мегакристаллов оливина.

Во многих кимберлитовых телах большая часть ксенолитов дунитов сильно серпентинизирована. Наиболее устойчивы к вторичным процессам, помимо алмаза, гранаты и шпинелиды. В частности, в трубках "Айхал" и № 2 обнаружена целая серия серпентинизированных шпинелид-гранатовых утрабазитов, которые на основании состава и оптико-спектроскопических параметров сосуществующих гранатов и шпинелид-гранатовых утрабазитов, которые на основании состава и ностей минерального состава (повышенному содержанию граната) большинство из них являются полнокристаллическими разновидностями.

Гарцбургиты* - В отличие от шпинелидсодержащих дунитов, распространенность которых в кимберлитах относительно невелика, гарцбургиты с акцессорными шпинелидами встречаются гораздо чаще. По минералого-петрографическим признакам шпинелидсодержащие гарцбургиты каждого кимберлитового поля и даже тела характеризуются более индивидуальными особенностями, чем дуниты. Поэтому целесообразно рассматривать их по отдельным районам.

Изученные шпинелидсодержащие гарцбургиты из кимберлитовых трубок "Мир" и "Удачная" можно условно разделить на три группы.

*К гарцбургитам отнесены также породы, содержащие до 3 % клиношпроксена (по [261]).

К первой относятся полнокристаллические гарцбургиты, шпинелиды которых имеют признаки равновесности с другими минералами ксенолитов. Гарцбургиты этой группы, особенно гранатсодержащие, встречаются крайне редко. Содержание шпинелидов в них, как правило, невысокое (не более 1%). Чаще всего это единичные зерна с очертаниями, близкими к идиоморфным (размером до 2 мм). Они располагаются между зернами бесцветного оливина и светло-желтовато-зеленого ортопироксена. Границы между зернами четкие; иногда шпинелиды образуют друг с другом небольшие сростки. Более широко распространены гарцбургиты второй группы, шпинелиды в которых представлены крупными (до 5 мм) сростками; отдельные зерна из сростков обладают четкими элементами кристалломорфологической огранки. В основной, часто уже серпентинизированной, массе наряду со сростками можно встретить и мелкие (до 0,5 мм) одиночные идиоморфные зерна. Общее содержание шпинелидов нередко достигает 2–3%. Крупные сростки и выделения тяготеют преимущественно к зернам ортопироксенов и в меньшей степени — к клинопироксенам, полностью или частично замещая их, несколько реже располагаются между зернами ортопироксена в виде выделений неправильной формы. К третьей группе отнесены гарцбургиты, шпинелиды которых имеют четко выраженные признаки реакционного происхождения. Относительно часто такие гарцбургиты встречаются в трубке "Удачная". Шпинелиды в них образуют прорастания в светло-зеленом хромсодержащем ортопироксене, а при наличии клинопироксена реакционно замещают и последний. Замещение чаще всего происходит по спайности пироксенов. Форма выделений шпинелидов пластинчатая, изредка встречаются незакономерные сростки из небольших (до 1 мм) зерен угловатой формы. Характерным признаком реакционных шпинелидов является также необычный для этих минералов из кимберлитов густо-красный со слабым розоватым оттенком (если шпинелиды образуются за счет ортопироксена) или светло-буровато-красный (если замещают клинопироксены) цвет в пластинках и зернах толщиной менее 0,25 мм. Содержание шпинелидов в гарцбургитах этой группы варьирует от первых знаков до 3%. Какой-либо зависимости их количественного содержания от особенностей минерального состава гарцбургитов установить не удалось. Состав гарцбургитов трубок "Мир" и "Удачная" в общем можно выразить в виде (в индексах — содержание в %): $Ol_{70-90} + Orx_{5-30} + Sp_{zn-3} \pm Gr_{0-5} \pm Crx_{0-3}$.

Специфическими особенностями характеризуются шпинелидсодержащие гарцбургиты из кимберлитов юго-западной части Анабарского массива [168]. В большинстве из них присутствует первичная светло-коричневая слюда, образующая при наличии клинопироксена с ним сростки. Здесь распространены в основном гарцбургиты первых двух рассмотренных выше групп. Кроме них выделяется группа, в которой

шпинелиды встречаются преимущественно в виде идиоморфных включений (от кристаллов октаэдрической формы до сложнограненных) в хромсодержащих ортопироксенах или образуют сростки с последними (фото 2). Статистический анализ частоты встречаемости других форм шпинелидов позволил расположить их в таком порядке (по мере убывания): выделения на контакте между зернами ортопироксена, ортопироксена и оливина, клино- и ортопироксена, по трещинам клино- и ортопироксена, сростки со слюдой, отдельные кристаллы (до 1 мм) в основной массе, включения в клинопироксенах и оливинах. Общее содержание шпинелидов колеблется от единичных знаков до 2–3%. По минералого-петрографическим особенностям гарцбургитов о происхождении шпинелидов данной группы пород судить довольно трудно. Наличия идиоморфных включений этих минералов в ортопироксенах свидетельствует, с одной стороны, о его прото- или сингенетичном происхождении, с другой, — учитывая степень измененности некоторых ксенолитов, приуроченность шпинелидов к контактовым зонам пироксенов в целом и их пространственную связь с ортопироксенами, в частности, можно предположить, что шпинелиды данной группы гарцбургитов являются продуктами мантийного метасоматоза [46].

В изученных неизмененных полнокристаллических шпинелевых и гранат-шпинелевых гарцбургитах из кимберлитовых трубок Африки ("Весселтон", "Ягерсфонтейн", "Дьюйтспен", "Лихобонг", "Летсенг-ла-Терай") наблюдаются те же закономерности взаимоотношений шпинелидов с другими минералами ксенолитов, что и для рассмотренной выше группы гарцбургитов из кимберлитов юго-западной части Анабарского массива. Шпинелиды встречаются здесь в виде (по частоте встречаемости): 1) идиоморфных включений в хромсодержащем светло-желтовато-зеленом ортопироксене; 2) выделений между зернами ортопироксена либо ортопироксена и оливина; 3) идиоморфных включений в первичном флогопите и в сростках с ним; 4) прожилков неправильной формы между зернами ортопироксена; 5) идиоморфных включений в клинопироксене (при его наличии), гранате и оливине. В связи с дискуссионностью вопросов о происхождении флогопита в глубинных ксенолитах и кимберлитах отметим следующий факт. Светло-коричневый флогопит, содержащий октаэдрические включения шпинелидов, изредка и сам встречается в виде включений в ортопироксене, хотя чаще всего образует с ним крупные сростки. Эти данные бесспорно свидетельствуют о первичности флогопита. Обращает на себя внимание и следующая деталь: количество флогопита в гарцбургитах с появлением или с увеличением клинопироксена (с характерным густым изумрудно-зеленым цветом) также увеличивается. По присутствию флогопита можно с уверенностью судить, например, о наличии в гарцбургитах шпинелидов. Количественные вариации минерального состава изученных шпинелевых гарцбургитов из кимберлитов Южной

Африки можно представить в виде $Ol_{40-80} + Opx_{20-60} + Sp_{3н.-2} \pm Gr_{3н.-5} \pm Crx_{3н.-3} \pm Ph_{3н.-2}$.

Лерцолиты. Среди рассматриваемых образований ксенолиты шпинелидсодержащих их разновидностей в кимберлитах наиболее распространены. По характеру взаимоотношений шпинелидов с другими минералами ксенолиты лерцолитов в кимберлитах отдельных районов и даже кимберлитовых тел, так же как и гарцбургиты, обладают индивидуальными особенностями. По структурно-текстурным признакам изученные шпинелидсодержащие лерцолиты можно разделить на катаклазированные и полнокристаллические.

Типичные шпинелидсодержащие катаклазированные лерцолиты известны в трубке "Удачная". Шпинелиды в них представлены единичными зернами округлой или угловатой формы и располагаются в основной массе мелкозернистого оливина. Чаще всего шпинелиды встречаются в лерцолитах, слабо затронутых катаклазом. Эти разновидности, как правило, содержат пониженное количество клино- (<5%) и ортопироксена (<8%), а нередко — две генерации (?) разноокрашенного оливина.

Наиболее распространены полнокристаллические шпинелидсодержащие лерцолиты, среди которых можно выделить лерцолиты с первичными и реакционными шпинелидами, а также так называемые гранатизированные разновидности, встречающиеся практически во всех указанных выше кимберлитовых трубках Якутии и Южной Африки. В идеально свежих ксенолитах лерцолитов из кимберлитов Южной Африки первичные шпинелиды зафиксированы в виде (в порядке встречаемости): 1) выделений неправильной формы на контакте зерен ортопироксена; 2) идиоморфных включений в гранатах, ортопироксене и флогопите; 3) зерен неправильной формы на контакте граната и ортопироксена, граната и клинопироксена; 4) сростков с гранатом и выделений между клино- и ортопироксеном. Количество шпинелидов в ксенолитах лерцолитов варьирует от единичных знаков до 1—2%. Наиболее богаты шпинелидами флогопитсодержащие разновидности с изумрудно-зеленым хромдиопсидом. Важно отметить, что большинство шпинелидсодержащих лерцолитов характеризуется пониженным количеством клинопироксенов.

По минералого-петрографическим особенностям в целом и по характеру выделений шпинелидов, в частности, к шпинелидсодержащим лерцолитам из кимберлитов Южной Африки наиболее близки лерцолиты из кимберлитов юго-западной части Анабарского массива, в которых установлены все описанные выше формы выделений этих минералов. Однако преобладают здесь крупные (до 3—4 мм) прожилки шпинелидов между зернами ортопироксена и оливина. Каких-либо реликтов кристалломорфологической огранки в них не обнаружено. Содержание шпинелидов достаточно высокое: в безгранатовых разновидностях с небольшим количеством клинопироксена оно достигает 2%.

Ксенолиты полнокристаллических лерцолитов в кимберлитах Малоботубинского и Далдыно-Алакитского полей по характеру выделений шпинелидов во многом сходны с описанными выше гарцбургитами этих же районов. Здесь преобладают лерцолиты, шпинелиды в которых встречаются в виде реакционных образований по пироксенам. Распространены также лерцолиты со шпинелидами, представленными одновременно крупными агрегатными скоплениями на месте измененных пироксенов и одиночными сложноограненными идиоморфными зернами. Лерцолиты этих районов отличаются более стабильным содержанием в них шпинелидов (~ 1%).

Широко распространены гранатизированные разновидности (фото 3) шпинелидсодержащих лерцолитов, которые в различных количествах соотношениях с другими глубинными породами встречаются почти во всех кимберлитовых трубках северных районов Якутской алмазонасной провинции. Они неоднократно описаны в литературе [71, 79, 82, 138, 142]; большинство исследователей считает, что гранат в этих породах является продуктом реакции шпинель + пироксен в условиях шпинель-пироповой фации глубинности [35, 138, 212, 312]. Однако, проследив взаимоотношения этих минералов в гранатизированных лерцолитах из разных кимберлитовых тел, мы убедились, что процессы кристаллизации граната и шпинелидов в отдельных случаях более сложные. Помимо образцов, в которых гранат образует цепочковидные выделения на контакте шпинелида и пироксена (фото 3, б), встречаются разновидности или отдельные участки породы, где шпинелиды представляют собой продукты распада твердого раствора в гранатах (ориентированные игольчатые образования) и (или) в пироксенах (в виде пластинок по спайности и отдельных идиоморфных включений) (фото 4, 5). В последних шпинелиды наблюдаются и в тех случаях, когда гранат имеет четко выраженное реакционное происхождение. Нередко мелкие сложноограненные шпинелиды развиваются по крупным трещинам в зернах граната, что свидетельствует об их более поздней кристаллизации. Таким образом, в лерцолитах наблюдается как бы два процесса: гранатизация и шпинелидизация. Последняя связана, очевидно, с неустойчивостью хромсодержащих минеральных фаз вблизи линии равновесия шпинелевые — гранатовые лерцолиты.

Верлиты. Глубинные ксенолиты с парагенезисом $Ol + Crx + Sp \pm Gr$ встречаются сравнительно редко, а их шпинелидсодержащие разновидности — в единичных случаях. Нами изучено всего лишь четыре образца, в том числе и шпинелид-гранатовый верлит, содержащий зеленый гранат пироп-уваровит-гроссулярового состава [79]. В остальных образцах шпинелиды ассоциируют с густо-красно-пурпурным гранатом (до 10%), практически бесцветным оливином (~ 85%) и желтовато-зеленым клинопироксеном (~ 5%). С последним шпинелиды образуют

простые сростки, а также небольшие агрегаты на месте серпентинизированных зерен. Размер зерен шпинелидов 0,5—0,8 мм, их содержание ограничивается единичными знаками.

Магнезиально-железистые вебстериты. Наиболее часто эти породы встречаются среди глубинных ксенолитов трубок "Мир" и "Удачная". Они описаны в работах [79, 38 и др.], поэтому здесь отметим лишь наиболее характерные их особенности. Шпинелиды наблюдаются как в клинопироксенитах, так и в энстатититах, образуют незакономерные сростки с густо-красным (иногда с сероватым оттенком) гранатом и прожилки между зернами орто- или клинопироксена. Судя по форме выделений, шпинелиды в магнезиально-железистых вебстеритах более поздние, чем пироксены, образования. В изученных образцах их было не более 0,5 %.

Магнезиальные вебстериты. В этих породах шпинелиды встречаются в основном в сростках с ортопироксеном и в виде включений в нем, реже образуют прожилки между пироксенами. Наиболее высокое их содержание зафиксировано в одном из крупнозернистых шпинелевых ортопироксенитов ($Orx_{88-90} + Sp_{10-12}$) из кимберлитов юго-западной части Анабарского массива. Шпинелиды размером от 1 до 3 мм образуют сростки по (001) со светло-зеленовато-желтым ортопироксеном и сингенетичны с ним. Несколько иной характер выделений шпинелидов в клинопироксенитах, в которых они встречаются в виде небольших самостоятельных зерен, расположенных на контакте кристаллов клинопироксенов, реже с ними образуют сростки, а также пластинчатые выделения по спайности.

Разнообразные по минеральному составу и строению шпинелидосодержащие вебстериты обнаружены нами в трубке "Ноябрьская" (Куойкско-Бенчимское поле): гранатовые, гранатизированные, безгранатовые клинопироксениты, оливинсодержащие, графитсодержащие с корундом и дистеном.

Наиболее интересны с точки зрения их генезиса высокоглиноземистые графитсодержащие вебстериты с корундом и дистеном (обр. Н-8, Н-124). Это среднекристаллические породы с повышенным содержанием ортопироксена ($Orx_{60-80} + Crx_{15-30} + Sp_5 + G_{0,5} + (Crx + Sp + Cd + Dis)$). Их главной отличительной особенностью является наличие в них реакционного парагенезиса $Sp + Cd + Dis$. Корунд и дистен образуются в зоне контакта между крупными (до 5 мм) зернами густо-дымчатых шпинелидов и светло-зеленовато-желтых ортопироксенов. Если зерно шпинелида имеет контакты и с клинопироксеном, то в них наблюдаются вновь образованные достаточно крупные (до 2 мм) зерна более высокохромистого дымчато-красного шпинелида. Иногда шпинелид как бы окружен реакционной каемкой, минеральный состав которой в направлении от шпинелида к ортопироксену изменяется следующим образом: дымчато-красный шпинелид → ярко-красный

корунд → пурпурно-синий корунд → светло-синий (хромсодержащий) дистен. Графит образует изометричные выделения размером до 1,5 мм и пространственно тяготеет к дымчато-красным шпинелидам и клинопироксенам. Судя по отсутствию следов проникновения расплава в межзерновое пространство, реакция происходила без привноса вещества, т.е. относится к типу изохимических твердофазовых переходов, обусловленных изменением PT -параметров.

Определенное генетическое значение имеют также находки оливинсодержащих вебстеритов, среди которых выделяются вебстериты ($Ol_{<20} + Crx_{50-70} + Opx_{30-40} + Sp_{5-10}$), клинопироксениты с плагиоклазом ($Ol_{10} + Crx_{85} + Opx_5 + Sp_1 + Pl_{3н.}$) и плагиоклазовые вебстериты ($Ol_5 + Crx_{40-70} + Opx_{5-15} + Sp_{10} + Pl_{10-40} \pm G_{3н.}$).

Оливинсодержащие вебстериты по минеральному составу весьма близки к зеленым оливинсодержащим пироксенитам из щелочных базальтоидов и к пироксенитам из кимберлитов США (штаты Колорадо, Вайоминг) [264]. Большая часть их имеет крупнозернистое строение. Во всех образцах преобладает клинопироксен. С увеличением количества хромсодержащего клинопироксена в породе (а также в тех образцах, где он преобладает) наблюдается постепенное изменение окраски шпинелидов от вишнево-коричневой и дымчато-красной до красной. Наиболее чистые красные тона характерны для шпинелидов явно реакционного происхождения. В то же время в ортопироксенитах или в образцах с повышенным содержанием ромбического пироксена шпинелиды имеют, как правило, густо-красновато-дымчатую и дымчатую окраску. В ксенолитах с бесхромистым клинопироксеном шпинелиды зеленовато-бурые. Во всех случаях в оливиновых вебстеритах эти минералы образуют агрегатные скопления и сростки с пироксенами. Кристаллы не обнаружены. В изученном крупнокристаллическом оливинсодержащем клинопироксените (обр. Н-10) отмечены неоднородные по окраске буровато-зеленые шпинелиды (до 1 мм), которые совместно с мелким оливином и ортопироксеном располагаются на контактах (преимущественно по (001)) зерен клинопироксенов. Последние заметно амфиболизированы.

Ксенолиты оливинсодержащих шпинелид-плагиоклазовых вебстеритов (фото 6) в кимберлитах встречены впервые. Полной уверенности в их генетическом родстве с описанными мантийными вебстеритами, которые также относятся к высокоглиноземистым образованиям, у нас пока нет, так как не обнаружено переходных разностей. Породы состоят из зеленовато-серого клинопироксена, желтовато-серого ортопироксена, густо-желто-зеленого шпинелида, светло-светло-желтого оливина и бесцветного плагиоклаза. В единичных знаках встречен графит. Плагиоклаз образует тесные сростки с клинопироксеном, и его первичность сомнений не вызывает.

Алькремиты. Впервые эти породы обнаружены в трубке "Бельс-

бенк". Чуть позже они были найдены в кимберлитовых трубках "Удачная" [111], "Ягерсфонтейн" [218], "Робертс Виктор" [290] и "Мозес-Рок-Дайк" [297]. Сравнительно недавно герцинитсодержащие глубинные ксенолиты установлены и в кимберлитах юго-западной части Анабарского массива [32]. Первоначально к алькремитам были отнесены биминеральные (широп-шпинелевые) высокоглиноземистые гипербазиты [111]. Породы, обнаруженные в трубках Южной Африки, содержат аксессуарный корунд, амфибол и флогопит [218, 290], ферроалькремиты [32] из кимберлитов юго-западной части Анабарского массива — орто- и клинопироксен.

В нашем распоряжении имелись отдельные зерна шпинелидов и гранатов из алькремитов трубки "Удачная", предоставленные для исследования А.И.Пономаренко, которым были найдены и изучены эти породы [111]. Кроме того, детально изучены ксенолиты безоливиновых герцинитсодержащих пород (три образца), обнаруженные А.Ф.Черенковой в кимберлитах юго-западной части Анабарского массива. Среди ксенолитов трубки "Орапа" нами также был найден один образец герцинитсодержащего гипербазита, краткое описание которого приводится ниже. Детальная минералого-петрографическая характеристика остальных образцов дана в работах [111, 218, 290].

По внешнему облику ксенолит герцинитсодержащей породы из трубки "Орапа" (обр. Ог-9) близок к некоторым разновидностям мегакристаллов граната из кимберлитов. Порода состоит из светло-оранжево-желтого граната (~95%), светло-серого почти бесцветного клинопироксена (~4) и густо-зеленого шпинелида (~1) (фото 7,а). Последний встречается главным образом в виде идиоморфных включений в гранате. Размер его зерен не превышает 1 мм. В единичных случаях шпинелиды, как и клинопироксены, образуют сростки с трещиноватыми зернами граната.

Первый из образцов герцинитсодержащей породы (фото 7,б) из кимберлитов юго-западной части Анабарского массива состоит из серо-зеленого клинопироксена (30—35%), оранжево-желтого граната (60—65%) и густо-серовато-зеленого шпинелида (до 1%). Шпинелиды, так же как и в описанном выше образце, встречаются только в виде идиоморфных включений в гранатах, вокруг которых наблюдается неравномерная радиальная трещиноватость. Во втором образце породы с крупнокристаллическим строением (фото 7,в) содержатся розовый гранат (зн.), светло-серый с коричневатозеленым оттенком клинопироксен (~97%) и светло-коричневый флогопит (~2). В отличие от описанных выше образцов, густо-серовато-желтый шпинелид встречается здесь преимущественно в виде включений в клинопироксене. Вокруг включений с четкими идиоморфными очертаниями развивается тонкая реакционная кайма. Размер зерен шпинелидов не превышает 1 мм. В третьем образце породы, также имеющей крупнокристалли-

ческое строение (фото 7, з), помимо зеленовато-серого клинопироксена (~27 %) содержится до 70 % желтовато-серого ортопироксена. Шпинелиды образуют в основном идиоморфные включения в ортопироксене, реже на контакте клино- и ортопироксена. Содержание шпинелидов в этом образце достигает 2 %. Гранатов нет. В обр. ПС-15/7146 и ЕК-577 в единичных знаках встречен первичный плагиоклаз, образующий сростки с клинопироксенами.

Сростки шпинелидов с другими минералами

Sp + D. Сростки шпинелидов с алмазами описаны во многих работах [142, 235 и др.]. Как отмечалось, шпинелиды, по сравнению с другими минералами, наиболее часто встречаются в сростках с алмазом и имеют состав, аналогичный таковому для включений шпинелидов в алмазе. Чаще всего они образуют прорастания в поликристаллических агрегатах алмаза. Нами изучено всего лишь несколько образцов сростков шпинелидов с алмазом, представленных для исследований А.И. Боткуновым. Это были обломки зерен размером от 0,05 до 0,8 мм без следов кристалломорфологической огранки.

Sp + Gr ± Cpx. Шпинелид-гранатовые и шпинелид-гранат-клинопироксеновые сростки (в работе [160] они описаны как "желвачки" граната с включениями шпинелидов) впервые и наиболее детально изучены Н.В. Соболевым и др. [147]. Самая представительная серия типичных гранат-шпинелидовых и гранат-шпинелид-клинопироксеновых сростков, изученная нами, из трубки № 1. Цветовая гамма гранатов из сростков достаточно разнообразна: от густо-зеленой до светло-фиолетово-красной. Своеобразные гранат-шпинелид-клинопироксеновые сростки встречены среди мелких (< 1 см) трещиноватых обломков из глубинного материала в трубках "Орапа" и "Ягерсфонтейн". Обломки имеют овальную или чуть угловатую форму и представляют собой как бы единое крупное зерно густо-фиолетово-красного граната с участками разной степени раскристаллизованности (?) (перекристаллизации (?)), в котором в виде порфиризовых вкрапленников и сростков присутствуют зерна (до 1,5 мм) ярко-зеленого хромдиоксида (зн. -30 %), а также разных размеров и форм выделения шпинелидов (зн. -15 %). Мелкие идиоморфные кристаллы приурочены к тонкозернистым (слабо раскристаллизованным (?)) трещиноватым участкам граната, а шпинелиды неправильной формы образуют сростки с клинопироксеном.

Очень интересные с генетической точки зрения закономерности установлены в зеленых гранатах из трубки "Ньюленде". В отдельных трещиноватых зернах наблюдаются постепенные цветовые переходы от участков зеленого цвета к участкам с красно-зеленым "александри-

товым" эффектом и далее к густо-красным. В их расположении относительно внешних или внутренних частей зерен не выявлено каких-либо закономерностей, которые могли бы свидетельствовать о первичном магматическом происхождении зональности. В трещинах разноокрашенных, чаще густо-красных (более низкохромистых), участков и в сохранившихся келифитовых каемках зерен встречаются шпинелиды, а иногда и ярко-зеленый хромдиопсид. Нам представляется, что наблюдавшееся взаимоотношение этих минеральных фаз является следствием реакционного процесса перекристаллизации, ведущего к образованию гранат-шпинелид-клинопироксеновых сростков.

Включения шпинелидов в минералах

Прото-, син- и эпигенетические включения шпинелидов известны в алмазе, оливине, гранатах, пироксенах, флогопите и цирконе [142, 280, 68, 131, 112, 116 и др.]. За исключением шпинелидов в алмазе, сведений об их составе и свойствах мало. Напомним; что до сих пор главное внимание уделялось включением шпинелидов в минералах из основной массы кимберлитов. В настоящей работе, помимо них, рассматриваются включения в минералах из глубинных ксенолитов различного состава.

*Sp + (D)**. К включениям шпинелидов в алмазе был всегда повышенный интерес, однако и они не избежали участи гранатов и других минералов-включений в алмазе, изученность которых на сегодняшний день оказалась односторонней. К сожалению, и нами не восполнен существующий пробел из-за недостатка фактического материала. В нашем распоряжении имелись лишь любезно предоставленные для исследования Н.В.Соболевым и А.И.Боткуновым отдельные зерна шпинелидов (шесть образцов) из кристаллов алмаза трубок "Мир", "Удачная" и им. XXIII съезда КПСС, исследование которых позволило обнаружить в них ионы Cr^{2+} (см. гл. 4).

Sp + (Ol). Включения шпинелидов в оливине, как известно, чаще всего встречаются в зернах класса +5 мм из основной массы кимберлитов. Нами они наблюдались в оливине из трубок "Мир" и "Удачная". Первичные включения, преимущественно октаэдрической формы, имеют размеры от 0, *n* до 1 мм. В одном зерне оливина иногда встречается до четырех-пяти видимых под бинокляром включений. По морфологическим особенностям они идентичны шпинелидам, описанным в работе [58]. Гораздо реже в виде включений шпинелиды встречаются в оливине из глубинных ксенолитов, петрологическое значение таких находок трудно переоценить. Первичное включение октаэдриче-

*В скобках указан минерал-хозяин.

ской формы в оливине зафиксировано нами лишь в одном из образцов шпинелевого гарцбургита трубки "Летсенг-ла-Терай". В этом же образце включения шпинелидов отмечены и в ортопироксене. Несколько чаще в оливине из глубинных ксенолитов такие включения встречаются в трещиноватых или катаклазированных зернах, однако в этом случае на вопрос о времени и условиях кристаллизации шпинелида ответить однозначно невозможно.

Sp + (Gr). В хромсодержащих магнезиально-кальциевых гранатах из кимберлитов включения шпинелидов встречаются гораздо чаще, чем в других минералах. Среди них выделяются идиоморфные, призматические, игольчатые и округлые включения, а также включения неопределенной формы. Некоторые типы включений в гранатах показаны на фото 8. В гранатах из концентратов кимберлитовых пород встречаются в основном игольчатые включения, образующие так называемую сагенитоподобную решетку. Реже наблюдаются включения октаэдрической формы, однако в отдельных зернах может находиться до пяти-шести мелких (<0,5 мм) индивидов. Включения шпинелидов характерны и для гранатов из глубинных ксенолитов, и прежде всего для гранатизированных шпинелевых лерцолитов. По форме они аналогичны таким включениям в гранатах из основной массы кимберлитовых пород.

Sp + (Opx). Так как ортопироксены (как и клинопироксены) одни из наименее устойчивых к воздействию на них щелочно-ультраосновного расплава и различных вторичных процессов, то содержание их в кимберлитах, как правило, незначительное. Этим, вероятно, можно объяснить и редкую встречаемость ортопироксенов с включениями шпинелидов и соответственно их слабую изученность. Среди ортопироксенов из гравитационных концентратов кимберлитов трубок "Мир" и "Сытыканская" нам удалось обнаружить лишь образцы с игольчатыми включениями шпинелидов. В то же время в глубинных ксенолитах по частоте встречаемости включений шпинелидов ортопироксен занимает первое место. Как отмечалось выше, наибольшее число находок ортопироксенов с включениями шпинелидов приходится на гарцбургиты и лерцолиты из некоторых кимберлитовых тел Южной Африки. Включения шпинелидов, как правило, ориентированы вдоль оси *c* ортопироксена либо по одному из направлений его спайности.

Sp + (Cpx). Включения шпинелидов в клинопироксене встречаются крайне редко. В концентратах из кимберлитов наиболее распространены зерна клинопироксена с многочисленными игольчатыми включениями шпинелидов. Другие формы включений в этом минерале отмечаются еще реже. Несколько чаще клинопироксен с включениями шпинелидов встречается в глубинных ксенолитах. Помимо игольчатых включений, в клинопироксенах из ксенолитов можно наблюдать и идиоморфные включения размером до 1 мм. Нами они об-

наружены в отдельных ксенолитах перцолитов из кимберлитов Африки, причем в большинстве случаев — в тех же образцах, что и включения шпинелидов в ортопироксене.

Sp + (Ph). Включения шпинелидов во флогопите из основной массы кимберлитов были отмечены в одной из трубок Даддыно-Алакицкого кимберлитового поля [93]. Нами они обнаружены в слюистых гарцбургитах и перцолитах трубки "Весселтон". Среди кристаллов включений преобладают октаэдры, ребра которых осложнены другими формами; нередко в одном зерне можно наблюдать целую серию идиоморфных включений размером от 0,1 до 0,5 мм. Добавим также, что включения шпинелидов во флогопите часто встречаются в тех же образцах, что и его включения в ортопироксене.

Sp + (Zrk). Эта необычная минеральная ассоциация уже описана в литературе [14, 16, 112], однако генетическая принадлежность цирконов, место и *PT*-условия их кристаллизации остались невыясненными. Среди изученных глубинных ксенолитов нам также не удалось обнаружить цирконсодержащих пород со шпинелидами. Одним из достоверных источников циркона в кимберлитах является пока лишь рутил-циркон-флогопитовая порода, образец для исследования которой предоставлен нам А.Д.Харькивом. Дополнительно к имеющимся данным мы изучили также несколько образцов циркона из основной массы кимберлитовых пород трубки "Мир". В одном из кристаллов циркона встречено около 10 включений шпинелидов разных размеров (от 0,2 до 1 мм).

Реакционные шпинелиды

Продукты перекристаллизации в ксенолитах. Эта группа шпинелидов описана выше при характеристике шпинелидов из глубинных ксенолитов. Здесь еще раз подчеркнем, что вторичные шпинелиды в большинстве случаев пространственно тяготеют к орто- и клинопироксенам, с которыми образуют симплектитовые сростки (иногда деформированные) (см. фото 3, в). Характерной особенностью реакционных шпинелидов, образующихся за счет пироксенов, является их более светлая окраска по сравнению с первичными шпинелидами из этих же пород. Реакционные шпинелиды в ксенолитах встречаются и в келифитовых оболочках хромсодержащих гранатов, а также в трещинах в последних. Форма зерен угловатая, близкая к идиоморфной, однако ограненные кристаллы встречаются редко.

Продукты распада твердого раствора. К ним относятся ориентированные игольчатые включения в гранатах, клино- и ортопироксенах. Однако необходимо напомнить, что визуальная диагностика таких включений, особенно мелких, может быть ошибочной, аналогичными

формами обладают включения рутила и ильменита. Чаще всего продукты распада твердого раствора (шпинелиды) характерны для средне- и высокохромистых пурпурно-красных разновидностей граната ($\text{Cr}_2\text{O}_3 > 5\%$) из концентратов кимберлитов. В гранате из глубинных ксенолитов они отмечаются относительно редко. Гораздо чаще в ксенолитах можно встретить реакционные выделения шпинелидов в орто- и клинопироксенах. Иногда игольчатые включения в гранате и пироксенах сосуществуют с идиоморфными включениями шпинелидов.

Ламелли перекристаллизации в ильмените. Об ильмените, содержащем ламелли шпинелидов сложного состава, на сегодняшний день имеются достаточно обширные сведения [61, 124, 156, 190], и, как нам кажется, дополнительное изучение здесь не требуется.

Продукты келифитизации граната. Минералы группы шпинели — обязательная составляющая реакционных келифитовых образований вокруг граната (фото 9). При этом их количество соответствует тому, которое образовалось при формировании первичных оболочек, поскольку шпинелиды, в отличие от пироксенов и флогопита, не замещаются низкотемпературными вторичными продуктами и не образуются за счет других ингредиентов каймы. С учетом теоретического состава минералов келифитовых оболочек по оценкам разных авторов содержание шпинелидов в них составляет (в %): 18,9 [291], 26 [144], 3,5 [52], 17,7 [62]. Выполненные нами расчеты молекулярного состава реакционных оболочек (с использованием реальных формул минералов) показали, что рудная составляющая в последних варьирует от 1 до 12,7%.

Шпинелиды в виде мельчайших зерен размером от 0,01 до 0,5 мкм "запыляют" весь объем оболочек, однако основная их масса сосредоточена, как правило, в периферийных зонах келифитовой каймы. Морфология выделений шпинелидов в кайме достаточно разнообразна. Большинство зерен имеет неправильную или округло-изометричную форму. Иногда во внешних зонах оболочек встречаются гладко-гранные или осложненные большим количеством вклинений октаэдров шпинелидов. В каймах с радиально-лучистым строением (фото 10) шпинелиды образуют удлиненные кристаллы, расположенные перпендикулярно к поверхности замещаемого граната, характерны симплектитовые сростания с энстатитом и диопсидом. Цвет их в оболочках, в зависимости от состава замещаемого граната, изменяется от грязно-зеленого до буро-коричневого и черного. Зеленые шпинелиды развиты в каймах на низкохромистом розовом и оранжевом пиропе, бурые и черные — в оболочках на средне- и высокохромистых красно-фиолетовых и фиолетовых гранатах.

Наличие шпинелидов в келифитовых оболочках достаточно легко устанавливается рентгенометрически по следующим линиям на порошковыхogramмах: $4,70 \pm 0,1$; $3,67 \pm 0,1$; $2,92 \pm 0,1$; $2,73 \pm 0,1$; $2,49 \pm 0,1$;

2,07 ± 0,1; 1,68 ± 0,1; 1,46 ± 0,1; 1,27 ± 0,1 и т.д. Количество линий и их интенсивность на дебаграммах возрастают, по-видимому, пропорционально увеличению концентрации минерала в оболочках. Наблюдаемые различия в положении линий на порошкограммах обусловлены главным образом значительными вариациями химического состава реакционных шпинелидов.

Наиболее часто встречающейся шпинелидсодержащей парагенетической ассоциацией в келифитовых оболочках является ассоциация $Ph + Sp$. Несколько уступает ей по распространенности парагенезис $Ph + Crx + Orx + Sp$. Третья — шпинель-дупироксеновая — парагенетическая ($Sp + Crx + Orx \pm Amf$) ассоциация минералов часто встречается в келифитовых каймах вокруг гранатов из кимберлитов Якутии, в кимберлитах Южной Африки она распространена гораздо шире. Повсеместное развитие и хорошая сохранность шпинелидов в реакционных образованиях позволили достаточно детально исследовать их химический состав: в общей сложности нами изучено около 100 зерен шпинелидов.

Шпинелиды основной массы кимберлитовых пород

Как отмечалось выше, многими исследователями допускается возможность существования в основной массе кимберлитовых пород двух групп шпинелидов: а) являющихся продуктами дезинтеграции глубинных ксенолитов; б) кристаллизовавшихся на плутоническом или гипабиссальном этапе формирования кимберлитовых диатрем. Вместе с тем надежные критерии распознавания этих групп пока не разработаны.

В концентратах кимберлитов распространены шпинелиды самых разнообразных морфологических типов [10, 30, 68, 78, 121, 157], начиная от типичных октаэдров и кончая сложными агрегатными сростками, зернами округлой формы, обломками и т.д. Установлено, что по содержанию и морфологическим особенностям шпинелидов многие кимберлитовые трубки существенно различаются между собой, что имеет принципиальное значение для разработки минералогических критериев типизации отдельных штиховых ореолов и перспективных площадей.

Шпинелидсодержащие ассоциации из щелочных базальтоидов

Детальное описание минералого-петрографических особенностей изучавшихся нами шпинелидсодержащих глубинных ксенолитов из щелочных базальтоидов Монголии, Забайкалья, Минусинской впадины и Чешского массива приведено в работах [38, 54, 59, 119, 130, 134 и др.].

Предоставленный нам авторами указанных работ материал для исследования охватывал практически все разнообразие известных в щелочных базальтоидах ксенолитов шпинелидсодержащих пород: гарцбургиты, вертиты, лерцолиты, магнезиальные и магнезиально-железистые пироксениты. Судя по литературным данным, в щелочных базальтоидах редки только шпинелидсодержащие дуниты. Среди ксенолитов из щелочных базальтоидов Чешского массива иногда встречаются только разновидности шпинелидсодержащих лерцолитов с низким содержанием клино- (2–5 %) и ортопироксенов (3–5 %). Все перечисленные породы относятся к полнокристаллическим, и лишь в некоторых из них фиксируются признаки катаклаза. Характерная особенность шпинелидсодержащих пород из щелочных базальтоидов — наличие следов температурного воздействия на минералы ксенолитов, которое привело к их частичному плавлению и образованию микрозональности кристаллов. Для шпинелидов из изучавшихся ксенолитов характерно также наличие многочисленных включений оливина (от субмикроскопических до 1–2 мм), которые обнаруживаются при подготовке плоскопараллельных пластинок для исследования оптических спектров поглощения. В этих же пластинках отчетливо прослеживается зональность окраски в некоторых зернах шпинелидов — от буровато-красных тонов в центре зерна до буровато-зеленых на периферии. В протоловках сравнительно часто встречаются сложноограниченные шпинелиды, происхождение кристалломорфологической огранки которых, так же как и их зональности, можно интерпретировать по-разному.

Для выявления более полных трендов состава и свойств шпинелидов из щелочных базальтоидов дополнительно изучались образцы из основной массы щелочно-базальтовых трубок Минусинской впадины ("Бараджильская", "Тергешская", "Белевская") и щелочных базальтоидов вулканического ареала Шаварын—Царам (Монголия), гравитационные концентраты из которых были предоставлены нам А.В.Крюковым и Ю.И.Овчинниковым.

ГЛАВА 2 ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ШПИНЕЛИДОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ И ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДОВ

ШПИНЕЛИДЫ МАНТИЙНЫХ ПОРОД В КИМБЕРЛИТАХ

Несмотря на наличие шпинелидсодержащих ксенолитов во многих кимберлитовых телах, степень их изученности, в том числе и состава шпинелидов, невысока. На сегодняшний день имеются лишь разрозненные данные о составе первичных шпинелидов из глубинных ксенолитов некоторых трубок Якутской алмазонасной провинции. Несколько лучше изучены шпинелиды из ксенолитов в кимберлитах Южной Африки. Причины этого различны. С одной стороны, многими исследователями обращается внимание лишь на экзотические находки ксенолитов, оригинальные составы минералов и т.д., которыми еще долго будут изобиловать кимберлиты, с другой — в большинстве случаев шпинелиды в ксенолитах встречаются в виде единичных знаков, из-за чего при просмотре (без дробления) под биноклем они часто пропускаются. Необходимо также отметить, что значительная часть имеющихся данных о составе и некоторых свойствах шпинелидов из ксенолитов сегодня устарела. Это в основном шпинелиды без четкой парагенетической привязки, поэтому в настоящей работе они не использовались. В дальнейшем при характеристике особенностей состава шпинелидов соответствующих парагенезисов мы при необходимости будем ссылаться на все литературные данные, которые нам удалось собрать за период с 1960 г. по настоящее время.

Дуниты. Как отмечалось выше, это единственная группа ксенолитов, в которых мы ни разу не встретили реакционных шпинелидов. Причиной этому, очевидно, служит отсутствие в них пироксенов, к которым пространственно всегда тяготеют реакционные шпинелиды. В табл. 4 приведены электронно-зондовые анализы шпинелидов из "мегакристаллических", полнокристаллических и катаклазированных дунитов, а на рис. 2 показаны основные особенности их химического состава.

Шпинелиды из мегакристаллических дунитов наиболее высокохромистые ($Cr_2O_3 \geq 62\%$) и характеризуются достаточно стабильным соотношением $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ (55,0–60,3%). На диаграммах состава (рис. 2) они образуют достаточно обособленную группу шпинелидов, что, несомненно, свидетельствует о высокой стабильности условий их

Таблица 4. Электронно-зондовые анализы шпинелидов парагенезиса $Ol + Sp \pm Gr \pm D$ из глубинных ксенолитов в кимберлитах, %

Номер образца	Трубка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Σ	Mg	Cr
											Mg + Fe ²⁺	Cr + Al
<i>Алмазные шпинелид-гранатовые дуниты</i>												
Ув-468 [145]	"Удачная"	0,17	0,07	4,97	65,10	2,70	15,74	0,31	11,40	100,12	56,9	89,8
Ув-418 [145]	" "	0,15	0,02	5,25	64,60	2,50	15,03	0,26	11,70	99,18	58,7	89,2
Ув-727 [145]	" "	Не опр.	0,09	5,14	63,50	3,55	14,93	0,32	11,30	98,83	57,4	89,2
Ув-70/76 [145]	" "	" "	0,13	3,60	65,40	4,20	15,59	0,25	11,50	98,80	58,1	92,4
Ув-195/76 [145]	" "	" "	0,50	4,74	61,70	4,76	15,00	0,22	11,40	98,32	57,5	89,7
Ув-823 [145]	" "	" "	0,24	4,41	64,50	4,52	14,42	0,25	12,0	100,34	59,7	90,7
А-200 [145]	" "	0,13	0,18	5,72	64,30	1,93	15,81	0,33	11,10	99,5	55,6	88,3
<i>Потенциально алмазные шпинелид-гранатовые дуниты (мегакристаллические)</i>												
ТВД-46	"Удачная"	0,65	0,41	5,55	64,70	0,81	15,58	0,00	12,13	99,87	58,1	88,7
ТВД-54	" "	0,32	0,88	4,81	63,49	2,65	16,72	0,04	11,32	100,93	54,7	89,9
ТВД-20	" "	0,72	0,20	5,05	62,98	3,59	16,19	0,00	11,69	100,42	56,3	89,3
Уд-2532	" "	0,68	0,28	4,51	62,02	3,02	16,55	0,25	10,76	98,07	53,7	90,2
<i>Потенциально алмазные шпинелид-гранатовые дуниты (полнокристаллические)</i>												
ТВ-152/77	"Удачная"	0,78	0,76	4,85	65,62	0,00	16,36	0,00	11,36	99,93	54,9	90,1
90/69	"Айхал"	0,03	0,20	6,01	64,66	2,15	14,23	0,39	12,10	99,77	60,2	87,8
ЮК-126/77	№ 2	0,62	0,37	5,81	62,42	2,98	16,25	0,65	11,32	100,42	55,4	87,8
<i>Шпинелид-гранатовые дуниты (полнокристаллические)</i>												
ТВ-329/77	"Удачная"	0,35	0,40	9,98	57,31	1,36	16,17	0,00	11,29	96,86	55,5	79,4
ТВ-262/79	" "	1,50	0,00	7,97	60,53	0,00	17,66	0,00	10,45	98,11	51,2	83,6
А-31 [142]	"Айхал"	0,34	0,16	9,79	61,2	0,00	15,4	0,28	10,9	98,07	55,8	80,7
ЮК-71/77	№ 2	0,52	0,08	12,78	55,23	2,87	16,22	0,09	12,05	99,24	57,0	74,4
ЮК-84/77	№ 2	0,53	0,24	10,80	54,89	4,58	15,60	0,59	11,85	99,08	57,5	77,3
ЮК-90/77	№ 2	0,97	0,00	14,02	54,81	0,00	15,85	0,68	11,49	97,80	54,8	72,4
ЮК-4/77	№ 2	0,47	0,74	8,83	52,48	9,73	18,69	0,59	9,63	99,16	47,9	83,8
ЮЕ-9/77	№ 2	0,40	0,25	12,81	51,11	4,76	16,62	0,00	11,55	98,50	55,3	73,2
ЮК-109/77	№ 2	0,45	3,56	6,51	51,35	4,76	19,71	0,81	10,07	97,22	47,7	84,1
<i>Шпинелид-гранатовые дуниты (катаклазированные)</i>												
ЮК-239/77	№ 2	0,25	0,12	8,61	55,35	6,94	17,67	0,96	9,83	99,73	49,8	81,2
ЮК-259/77	№ 2	0,68	0,18	10,73	56,23	2,91	17,39	0,94	10,69	99,75	52,3	77,9
ЮК-105/77	№ 2	0,67	0,00	11,09	56,97	2,66	17,76	0,07	11,06	100,28	52,6	77,5
ЮК-364/77	№ 2	0,86	0,81	8,99	58,36	0,36	19,44	0,91	9,67	99,40	47,0	81,3
ЮК-264/77	№ 2	0,46	0,45	9,32	58,61	3,06	15,62	0,61	11,96	100,09	57,7	80,8
ЮК-388/77	№ 2	0,57	0,39	8,85	59,62	1,65	16,12	0,39	11,62	99,21	56,2	81,9
<i>Шпинелидсодержащие дуниты (полнокристаллические)</i>												
А-101 [142]	"Айхал"	0,16	1,30	4,70	60,3	5,3	17,7	0,29	10,5	100,25	51,2	89,6
А-70 [142]	" "	0,13	2,82	6,39	44,4	13,6	19,22	0,30	9,80	96,66	47,6	82,3
ТВД-4	"Удачная"	0,58	1,45	6,94	56,37	5,02	18,55	0,27	10,64	99,82	50,6	84,5
ТВ-332/77	" "	0,54	4,57	6,12	49,36	8,04	18,26	0,02	12,62	99,53	55,2	84,4
Ув-97/76	" "	0,69	5,39	7,31	45,07	9,21	19,03	0,53	12,55	99,78	54,0	80,5
Ув-126 [142]	" "	0,49	6,44	8,27	43,8	8,98	18,41	0,14	13,9	100,43	57,4	78,0
<i>Шпинелидсодержащие дуниты (полнокристаллические)</i>												
ТВ-58/77	"Удачная"	0,53	0,00	7,53	64,35	0,00	17,61	0,00	9,98	100,0	50,3	85,1
ТВ-55/77	" "	0,19	0,00	7,38	63,76	0,12	18,60	0,12	9,61	99,78	47,9	75,3
ТВ-С/49	" "	0,58	0,16	7,12	61,67	0,89	17,66	0,34	10,23	98,65	50,8	85,3
ТВ-С/32	" "	0,76	0,27	12,77	61,06	0,00	13,86	0,19	11,25	100,16	59,3	76,3
ТВ-278/79	" "	0,70	0,16	8,57	59,53	0,85	15,87	0,24	11,45	97,37	56,3	82,3
Ст-61/200	"Сытыканская"	0,69	0,29	9,60	57,56	3,54	16,67	0,74	11,40	100,49	54,9	80,1
10/4 [131]	№ 2	0,10	0,13	5,36	64,61	4,46	13,90	0,32	12,61	101,29	61,3	89,0
115/351 [131]	№ 2	0,04	0,17	4,72	63,99	5,29	16,23	0,28	11,13	101,85	55,0	90,1
110/633 [131]	№ 2	0,06	0,19	5,58	63,21	4,32	15,85	0,32	11,28	100,81	55,9	88,4
ЮК-69/77	№ 2	0,75	0,08	5,78	62,05	2,84	16,66	0,00	11,21	99,38	54,5	87,8
ЮК-337/77	№ 2	0,81	0,33	8,93	60,98	0,00	17,56	0,71	10,46	99,78	51,5	82,1
ЮК-291/77	№ 2	0,46	0,91	1,38	59,28	6,86	20,09	0,32	8,08	97,38	41,8	96,6
ЮК-249/77	№ 2	0,63	0,43	8,83	59,98	2,21	17,29	0,79	10,12	99,98	52,7	81,7
ЮК-55/77	№ 2	1,04	0,00	12,94	55,11	0,10	18,13	0,00	10,98	98,80	51,9	74,1
ЮК-401/77	№ 2	1,08	0,20	13,55	54,58	1,17	16,76	0,94	11,84	100,12	55,7	73,0
О-12 [131]	№ 2	0,06	2,58	2,46	54,30	11,83	20,29	0,44	9,41	101,37	45,3	93,7
ЮК-44/77	№ 2	0,41	0,00	13,10	53,79	2,95	17,18	0,61	10,75	98,79	52,7	73,4
ЮК-48/77	№ 2	1,03	0,23	13,59	52,74	1,98	17,62	0,00	11,59	98,78	54,0	72,2
О-14/86	"Обнаженная"	0,00	0,09	29,83	33,92	5,05	16,34	0,25	12,84	98,32	58,3	43,3

Примечание. Здесь и далее Fe₂O₃ рассчитывался после пересчета на атомные коэффициенты.

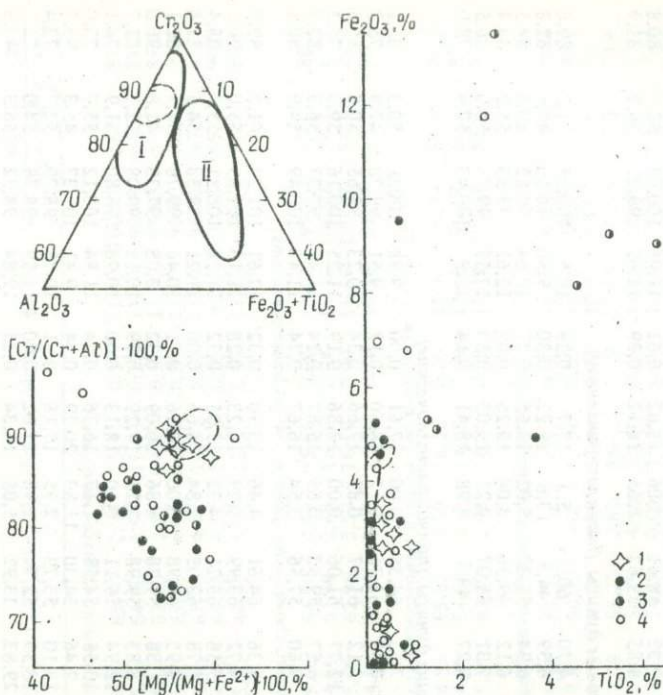


Рис. 2. Особенности состава шпинелидов из ксенолитов дунитов в кимберлитах: I — из полнокристаллических и мегакристаллических; II — из катаклазированных; 1 — из потенциально алмазоносных "мегакристаллического" строения; 2 — из полнокристаллических шпинелид-гранатовых; 3 — из катаклазированных шпинелид-гранатовых; 4 — из полнокристаллических шпинелидсодержащих; штриховой линией показано поле шпинелидов из алмазоносных дунитов

кристаллизации. В мегакристаллических дунитах, как известно, чаще всего встречается аксессуарный алмаз, поэтому они относятся к одним из наиболее глубинных образований в кимберлитах. Заметим, что существующие гранат и оливин также отличаются необычными составом и свойствами [79, 145], отражающими высокотемпературные условия их кристаллизации ($P > 40-50 \cdot 10^8$ Па).

В шпинелидах из полнокристаллических дунитов несколько понижено содержание Cr_2O_3 (52,11–61,2 %) и более широко колеблется магnezияльность (48,8–59,2 %). Самая низкая хромистость отмечена в первичных шпинелидах из серпентинизированных дунитов трубки № 2. У некоторых из них при этом повышено содержание Fe_2O_3 (до 10,48 %).

Основной отличительный признак шпинелидов из катаклазированных дунитов — повышенное содержание TiO_2 (1,3–6,44 %) и Fe_2O_3

(5,0–13,67 %). Шпинелиды этих образований первичны, без признаков перекристаллизации. Детальные электронно-зондовые исследования состава шпинелидов обр. ТВ-332/77, проведенные нами дополнительно, показали, что шпинелиды – включения в гранатах, отдельные зерна из мелкозернистого агрегата и прожилковидные их выделения имеют приблизительно одинаковый состав. Более магнезиальным оказался лишь шпинелид, включенный в гранат. Микропродукты изменения граната (реакционные шпинелиды вокруг него из этого образца, описанные в работе [31]) характерны для всех хромсодержащих минералов из ксенолитов. При увеличениях примерно в 100 000 раз в любом ксенолите можно было бы зафиксировать весь набор мантийных минералов, как первичных, так и реакционных. Какую информацию они несут и о каком этапе глубинного минералообразования, пока неясно. Эта информация относится к так называемой шумовой, и пока не будут решены ключевые вопросы мантийного минералообразования, ее интерпретация во всех случаях будет дискуссионной. Поэтому в настоящей работе минеральные фазы размером менее 0,1 мм, визуально не диагностировавшиеся, не рассматриваются.

Для шпинелидов из безгранатовых дунитов характерны такие же составы, как и для рассмотренных выше разновидностей. Безусловно, выделение шпинелидсодержащих дунитов в значительной степени условно, так как содержание граната в этих породах оценивается единичными знаками, в связи с чем в сохранившуюся после дезинтеграции часть ксенолита они могли просто не попасть. На приведенных диаграммах составов (см. рис. 2) фигуративные точки шпинелидов из безгранатовых дунитов расположены среди таковых из гранатсодержащих дунитов. В одном из ксенолитов трубки № 2 впервые обнаружен низкоглиноземистый шпинелид (1,38 % Al_2O_3) ряда $MgCr_2O_4 - FeCr_2O_4 - FeFe_2O_4$ (обр. Юк-291/77), хромистость ($Cr/(Cr + Al)$) которого достигает 97 %. Резкий перерыв в содержании Cr_2O_3 наблюдается между шпинелидами из дунитов и в кимберлитах Далдыно-Алакитского поля и трубки "Обнаженная". Шпинелиды из дунитов этой трубки, по данным работ [82, 155], характеризуются низким содержанием Cr_2O_3 (34,48–45,0 %) и соответственно повышенной глиноземистостью. Их принадлежность к дунитам вызывает у нас некоторые сомнения. Мы просмотрели около 1000 образцов шпинелидсодержащих ксенолитов трубки "Обнаженная", однако типичный дунит (без клинопироксена и ортопироксена) установлен только в одном случае.

Верлиты. Как уже отмечалось, ксенолиты шпинелидсодержащих верлитов чрезвычайно редки. Среди изученных образцов можно выделить шпинелид-гранатовые и шпинелидсодержащие верлиты. В первых шпинелиды нередко ассоциируют с зеленым гранатом пироп-троссуляр-уваровитового состава (табл. 5, обр. Зм-320, Д-332, С-1).

В шпинелидах из верлитов с зеленым гранатом отмечается повы-

Таблица 5. Электронно-зондовые анализы шпинелидов парагенезиса $Ol + Crx + Sp \pm Gr$ из глубинных ксенолитов в кимберлитах, %

Номер образца	Трубка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Σ	Mg	Cr
											Mg + Fe ³⁺	Cr + Al
<i>Шпинелид-гранатовые верлиты</i>												
Зм-320	"Зимняя"	0,69	0,17	12,81	51,81	5,43	17,27	0,00	11,58	99,76	54,4	73,1
Д-332 [146]	"Удачная"	0,18	1,00	7,45	52,40	10,30	17,20	0,16	11,0	99,69	53,4	82,5
С-1 [146]	" "	0,15	0,30	7,43	57,90	6,17	15,95	0,19	11,3	99,39	55,8	83,9
ТВ-267/79	" "	0,99	0,84	8,82	57,61	1,05	17,58	0,21	11,22	98,32	53,8	81,4
ТЗ-97/77	" "	0,00	0,11	35,18	33,81	0,62	13,19	0,12	15,67	98,70	67,9	39,2
<i>Шпинелидсодержащие верлиты</i>												
Ст-99/555	"Сытыканская"	0,77	0,78	15,58	47,82	5,50	17,08	0,71	12,41	100,45	56,4	67,3
Оп-22/75	То же	0,58	0,00	34,15	36,82	0,00	13,38	0,00	15,38	100,31	67,2	42,0
Лip-1 [202]	"Липеланенг"	Не опр.	1,67	26,9	28,2	10,8	25,3	0,28	8,17	101,32	36,5	41,3
Лip-3 [202]	То же	" "	0,87	27,4	30,9	9,49	21,82	0,23	9,93	100,64	44,8	43,1

шение содержания Fe₂O₃ (~6%), что отгибает их от большинства шпинелидов из дунитов. По концентрации остальных оксидов они идентичны. Судя по первым изученным образцам (табл. 5, обр. ТВ-267/79, ТЗ-97/77), шпинелиды из верлитов с густо-пурпурно-красным гранатовым характеризуются более низким суммарным содержанием Fe и широкими колебаниями Cr.

Из безгранатовых разновидностей наибольший интерес вызывают составы шпинелидов из верлитов трубки "Липеланенг" [202]. Наряду с высокой концентрацией Fe³⁺ и Fe²⁺ они характеризуются необычайно низкой магнетизальностью (36,5–44,7%), что резко отгибает их от первичных шпинелидов из всех изучавшихся ксенолитов. Таким образом, для шпинелидов из верлитов общей тенденцией изменения состава является повышенное содержание их Fe₂O₃, а также широкие колебания концентрации Cr и Al.

Гарибуртиты. Диапазон колебаний составов первичных шпинелидов из гарибуртитов оказался очень широким (рис. 3, табл. 6). Заметим, однако, что этот диапазон "расширяют" литературные данные. А по-

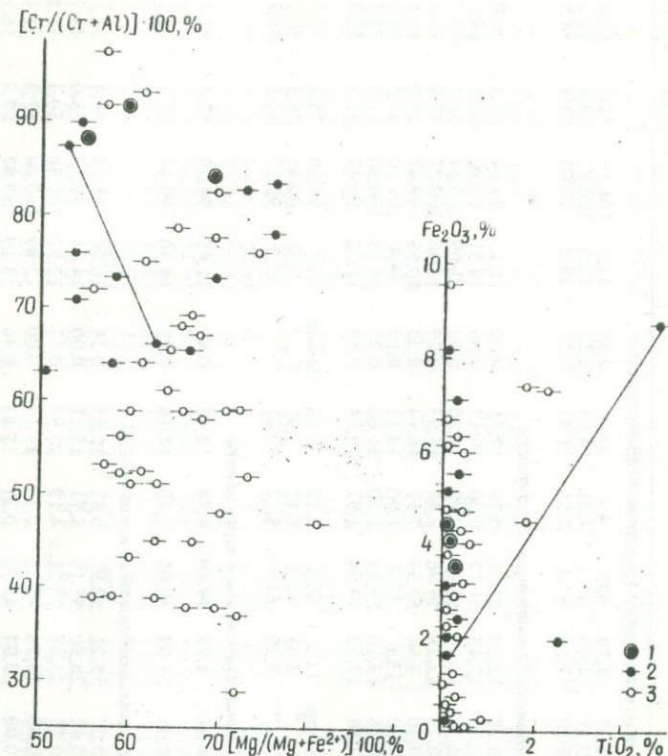


Рис. 3. Особенности состава шпинелидов из глубинных ксенолитов гарцбургитов в кимберлитах Якутии и Южной Африки: 1 — из алмазоносных; 2 — из шпинелид-гранатовых; 3 — из шпинелидсодержащих; прямой линией соединены фигуративные точки шпинелидов из гранатизированного гарцбургита трубки "Ягерсфонтейн"

скольку в гарцбургитах сравнительно часто встречаются реакционные шпинелиды, то не исключен вариант их неумышленного привлечения в качестве фактического материала.

Как и следовало ожидать, наиболее высокохромистыми (61,1–65,3 % Cr_2O_3) оказались шпинелиды из алмазоносных гарцбургитов, описанные в работе [145]. Причем, особенностями состава в целом они не отличаются от шпинелидов из алмазоносных дунитов. Так же как и по минералого-петрографическим признакам, шпинелиды из гарцбургитов разных кимберлитовых тел и районов заметно различаются между собой по составу. В качестве примера можно привести шпинелиды из трубки "Обнаженная", наиболее глиноземистые и резко отличающиеся от других шпинелидов. Их составы, по данным работы [155],

Таблица 6. Электронно-зондовые анализы шпинелидов парагенезиса $Ol + Orx + Sp \pm Gr \pm D$ из глубинных ксенолитов в кимберлитах, %

Номер образца	Трубка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Σ	Mg	Cr
											Mg+Fe ²⁺	Cr+Al
<i>Алмазные шпинелид-гранатовые гарцбургиты</i>												
Ув-406 [145]	"Удачная"	0,17	0,07	5,79	63,0	4,4	16,4	0,36	11,0	101,19	54,5	88,0
Ув-69/76 [145]	" "	He опр.	0,17	4,08	65,3	4,01	14,58	0,23	11,8	100,17	59,1	91,5
1117 [145]	"Шаффер"	0,32	0,30	7,50	61,1	3,51	11,47	0,27	14,2	98,67	58,8	84,5
<i>Шпинелид-гранатовые гарцбургиты</i>												
ТВ-306/77	"Удачная"	0,12	0,28	12,30	57,91	0,76	17,35	0,00	11,12	99,84	53,3	76,0
ТВ-293/77	" "	0,27	0,05	19,43	51,72	0,00	16,12	0,00	12,31	99,90	57,7	64,1
МС-1	"Мир"	0,40	0,24	15,16	55,10	0,00	17,28	0,63	11,09	100,34	53,4	70,9
ЮК-85/77	№ 2	0,60	0,29	13,28	54,96	2,44	16,03	0,29	12,38	100,27	57,9	73,5
24/2 [131]	№ 2	0,08	0,30	4,64	59,34	7,11	16,14	0,33	10,53	98,47	53,8	89,6
2873/3 [201]	"Нгопетс"	0,00	0,00	18,6	52,9	1,90	13,12	0,18	14,4	101,10	66,2	65,6
Ws-29	"Весселтон"	0,00	0,36	13,10	54,84	5,50	11,66	0,25	14,79	100,50	69,3	73,7
LLT-48	"Летсенг-ла-Терай"	0,99	2,56	17,12	44,04	1,91	19,94	0,59	11,32	98,47	50,3	53,3
PTH-301 [201]	№ 200	He опр.	He опр.	11,2	60,1	3,12	9,18	He опр.	16,0	99,60	75,6	78,3
PTH-302 [201]	№ 200	" "	" "	8,03	62,3	5,17	8,91	" "	16,0	100,41	76,2	83,9
PTH-303 [201]	№ 200	" "	" "	8,20	61,7	8,12	10,61	" "	15,7	99,20	72,5	83,5
<i>Гранатизированные гарцбургиты</i>												
Яг-25	"Ягерсфотейн"	0,09	4,84	4,78	49,60	8,74	18,48	0,49	11,48	98,50	52,5	87,4
	То же	0,09	0,06	17,93	52,05	1,63	14,16	0,22	13,30	99,44	62,6	66,1
<i>Шпинелидсодержащие гарцбургиты</i>												
ТВ-149/79	"Удачная"	0,40	0,07	35,21	32,97	0,82	12,63	0,58	16,06	98,74	69,4	38,6
	" "	0,41	0,42	28,90	35,16	4,71	15,11	0,00	14,42	99,13	63,0	44,9
ТВ-45/79	" "	0,35	0,26	25,68	40,21	4,19	15,93	0,17	13,57	100,36	60,3	51,2
ТВ-127/77	" "	0,66	0,00	25,26	43,13	0,77	17,13	0,00	12,89	100,04	57,3	53,4
ТВ-151/77	" "	0,43	0,09	23,94	45,72	0,31	15,83	0,46	13,19	99,97	59,8	56,2
ТВ-146/77	" "	0,31	0,00	22,49	48,88	0,00	15,25	0,00	13,06	99,99	60,4	59,3
ТВ-123/79	" "	0,46	0,10	20,99	50,65	0,00	13,67	0,00	13,69	99,56	64,0	61,8
<i>Харамайское поле</i>												
ПС-92/1660	Харамайское поле	0,04	2,26	3,41	57,39	7,25	15,73	0,36	11,70	98,14	57,0	91,9
ПС-90/13306	То же	0,02	1,87	3,02	59,32	7,40	14,08	0,38	12,59	98,68	61,4	92,9
ПС-92/37,0	" "	0,00	0,22	12,60	56,42	4,10	14,47	0,34	12,89	101,04	61,3	75,0
ПС-92/84,0	" "	0,14	0,05	8,29	61,29	4,68	11,53	0,23	14,35	100,56	68,9	83,2
ПС-41/9	" "	0,00	0,18	26,62	42,77	1,97	15,47	0,29	13,71	101,01	61,2	51,9
ПС-41/21	" "	0,00	0,00	30,61	34,45	6,03	16,13	0,34	13,52	101,00	59,9	43,0
ПС-11/1106	" "	0,00	0,05	42,30	26,28	3,04	12,20	0,16	17,57	101,60	71,9	79,4
ПС-15/7146	" "	0,00	0,11	32,68	31,66	6,65	17,03	0,30	13,38	101,41	58,3	39,4
ПС-18/75,8	" "	0,05	0,17	25,86	42,05	3,37	16,39	0,27	13,05	101,21	58,7	52,2
ПС-15/714a	" "	0,20	0,13	32,53	30,53	6,26	17,74	0,32	12,54	99,23	55,7	38,6
ПС-105/99,5a	" "	0,00	0,11	36,48	33,84	0,42	14,03	0,24	15,61	100,73	66,5	38,4
ПС-4/110	" "	0,03	0,13	35,09	33,02	3,15	15,54	0,23	14,71	101,70	62,8	38,7
Ws-12	"Весселтон"	0,03	1,88	1,20	64,39	4,31	15,78	0,32	11,50	99,41	56,5	97,3
	То же	0,15	0,02	12,4	48,8	9,72	16,23	0,20	11,30	98,82	55,4	72,5
Lig-2	"Лихобонг"	0,00	0,20	17,01	54,25	1,37	13,31	0,26	14,05	100,58	65,3	68,1
P-11	"Премьер"	0,68	0,00	18,87	50,95	0,00	14,67	0,73	12,82	98,77	60,9	64,4
GS-157/5	"Летсенг-ла-Терай"	0,65	0,84	15,31	52,70	0,00	12,81	0,60	13,84	96,75	65,8	68,8
<i>Нянца (Кения)</i>												
LLT-48	То же	0,01	0,24	22,56	48,99	1,49	11,03	0,23	16,22	100,77	72,4	59,3
LLT-132	" "	0,03	0,01	21,69	47,54	1,98	11,14	0,27	15,29	97,95	71,0	59,5
LLT-151	" "	0,40	0,39	23,16	47,58	0,07	12,94	0,00	15,46	100,0	68,0	58,0
LLT-155a	" "	0,00	0,00	26,95	42,99	2,37	10,82	0,02	16,57	99,72	73,2	51,7
LLT-44	" "	0,00	0,21	37,28	32,80	1,42	11,90	0,18	17,23	101,02	72,1	37,1
PTH-201 [201]	№ 200	0,13	0,01	29,4	41,5	0,45	12,27	0,07	16,0	99,83	69,9	48,6
1 [211]	"Монастери"	0,12	0,09	16,6	48,2	6,35	13,41	0,31	13,5	98,58	64,2	66,1
2 [190]	То же	0,21	0,03	10,5	58,3	3,59	11,4	0,26	14,3	98,59	69,1	78,8
3 [190]	" "	0,16	0,36	11,9	58,2	3,61	9,93	0,27	15,9	100,33	74,0	76,6
4 [190]	" "	0,07	0,03	30,4	40,1	1,49	7,92	0,19	18,6	98,80	80,7	46,9
Bt [211]	"Бюлфонтейн"	0,16	0,00	26,8	42,4	1,1	15,2	0,27	13,7	99,63	61,7	51,5
Ni [211]	"Ньюлендс"	0,09	0,00	31,7	38,4	0,8	13,4	0,22	15,3	99,91	66,9	44,8
NN [260]	Провинция	0,11	0,61	16,1	49,6	4,9	13,1	0,30	14,0	98,72	65,6	67,4
Jg [182]	Нянца (Кения)	He опр.	0,04	21,72	46,73	2,16	12,98	0,18	14,18	97,99	66,1	59,1
RV [182]	"Робертс Вик-гор"	" "	0,02	10,26	58,99	2,73	12,85	0,38	12,98	98,21	64,3	79,4

Примечание. В обр. ТВ-293/77, ГЗ-127/77, ТВ-149/79, ПС-90/13006, ПС-92/37,0, ПС-11/1106, Ws-12, Lig-2 содержится клиноприроксен (зн. - 3 %); в обр. ТВ-149/79, ПС-92/1660, ПС-90/13006, ПС-92/37,0, ПС-92/84,0a, ПС-105/99,5a, ПС-4/110, Ws-12, Lig-2 - флогопит (зн. - 5 %).

перекрываются с составами шпинелидов из лерцолитов и шпинелидов реакционного происхождения. Наиболее титанистыми оказались шпинелиды из гарцбургитов некоторых кимберлитовых тел Анабарского массива и трубок Южной Африки (см. табл. 6, рис. 3). Отметим, что в гарцбургитах из кимберлитов Анабарского массива встречаются также шпинелиды "алмазной" ассоциации (обр. ПС-92/84.0). Содержание Fe_2O_3 в шпинелидах из гарцбургитов достигает 7%, что заметно отличает их от шпинелидов из верлитов, а также от многих их образцов из дунитов. Наиболее высоким содержанием TiO_2 характеризуются шпинелиды из гарцбургитов, содержащих первичный флогопит. В одном из образцов трубки "Весселтон" (обр. Ws-12) зафиксированы включения шпинелидов в хромсодержащем буровато-зеленом флогопите, а также их сростки.

Лерцолиты. Первичные шпинелиды из лерцолитов (табл. 7) обладают наибольшими вариациями как по хромистости, так и по магнезиальности. Максимальное количество Cr_2O_3 (68,7%) зафиксировано в шпинелидах из лерцолита трубки "Де Бирс" [313]. Это одновременно и наиболее высокое содержание Cr_2O_3 , известное в шпинелидах из глубинных ксенолитов. Экзотические составы шпинелидов описаны Д.Карсвеллом для некоторых лерцолитов из трубок "Липеланенг" и "Нгопетс". Их отличает низкая магнезиальность (33,4%): отдельные образцы содержат очень мало Cr_2O_3 ($\leq 12\%$), что не характерно даже для шпинелидов из гранатизированных лерцолитов (рис. 4). Обращает также на себя внимание состав шпинелида из необычного рутилсодержащего лерцолита, встреченного в трубке "Бюлфонтейн" [313]. Наряду с высоким содержанием Cr в данном образце отмечается повышенное содержание TiO_2 (при низкой концентрации FeO) и Fe_2O_3 (см. табл. 7). Это обстоятельство еще раз подтверждает существование необычайно сложных составов первичных субстратов, степень дифференцированности которых определяет все то многообразие химического состава минеральных ассоциаций, которое известно в ксенолитах глубинных пород.

В изученных нами шпинелид-гранатовых лерцолитах концентрация Cr_2O_3 составляет более 42%. В кимберлитах Австралии [224] и Южной Африки (тело № 200) [221] обнаружены также более глиноземистые шпинелиды, отнесенные авторами к первичным (табл. 7, обр. А и РТН 410). Наиболее высокое содержание Cr_2O_3 (до 56,14%) установлено нами в одном из ксенолитов трубки "Удачная" (обр. ТВ-304/79). По данным А.Ф.Сафронова [131], концентрация Cr_2O_3 в шпинелидах из гранатсодержащего лерцолита достигает 60,3% (табл. 7, обр. 110/678). Титансодержащие шпинелиды (0,91–1,13% TiO при 4,51–11,24% Fe_2O_3) наиболее характерны для лерцолитов из кимберлитов Анабарского массива, что несколько сближает их с некоторыми лерцолитами из трубки "Удачная", а также с лерцолитами трубок Южной Африки (см. табл. 7).

Таблица 7. Электронно-зондовые анализы шпинелидов парагенезиса $Ol + Crx + Opx + Sp \pm Gr \pm Ph$ из глубинных ксенолитов, %

Номер образца	Трубка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Σ	Mg	Cr
											Mg + Fe ²⁺	Cr + Al
<i>Шпинелид-гранатовые перцолиты</i>												
ТВ-157/77	"Удачная"	0,54	0,26	24,47	42,23	2,32	17,31	0,29	12,57	99,99	56,4	53,7
ТВ-290/77	"	0,41	0,17	24,63	44,50	1,22	14,39	0,09	14,44	99,85	65,2	54,8
Ув-161 [142]	"	0,14	4,59	8,97	47,10	7,42	20,36	0,36	11,10	100,04	49,3	77,9
ТВ-6/77	"	0,32	0,20	18,27	49,30	2,84	15,38	0,23	12,86	99,40	59,9	64,4
ТВ-135/79	"	0,91	0,67	17,10	52,26	0,00	16,86	0,03	11,61	99,44	55,1	67,4
ТВ-5/79	"	0,59	0,02	16,45	53,56	0,00	18,16	0,56	10,52	99,86	51,2	68,6
ТВ-251/77	"	0,02	0,59	16,73	54,11	0,30	15,05	0,00	13,22	100,02	61,0	68,4
Уд-3 [142]	"	0,36	0,15	15,60	54,4	0,00	15,00	0,22	12,00	97,73	58,8	70,1
ТВ-304/79	"	0,00	0,01	14,75	56,14	0,80	15,38	0,00	12,29	99,37	58,8	71,1
56/963	"Мир"	1,37	0,08	22,53	44,51	0,00	16,82	0,00	12,52	97,83	57,0	57,0
56/906	"	0,65	0,33	20,57	46,74	2,34	15,33	0,13	13,65	99,74	61,4	60,4
56/755	"	0,29	0,37	20,46	49,67	0,00	17,50	0,14	11,77	90,90	54,5	62,3
52д/899а	"	0,78	0,11	17,29	51,07	0,18	16,99	0,26	11,90	99,58	55,5	66,5
55-2д/819	"	1,03	0,92	16,27	51,69	0,00	16,68	0,00	12,18	98,77	56,4	68,1
53-1193а	"	0,89	0,79	17,83	51,96	0,00	17,69	0,00	11,67	100,88	54,1	66,1
А-52а	"	0,52	0,54	15,66	44,51	0,00	17,80	0,00	11,10	100,54	52,7	70,0
Дл-15/79	Дальняя"	0,18	0,02	17,99	44,06	8,57	9,88	0,82	15,21	96,73	73,3	62,2
Авт-84/350	"Сытыканская"	0,86	0,13	19,98	42,19	5,18	15,16	0,02	13,16	96,68	60,7	58,6
Ст-110/283	"	0,09	0,15	17,14	53,32	0,00	16,76	0,00	11,18	98,64	54,3	67,6
Ст-103/298	"	0,73	0,16	10,49	55,72	5,71	15,36	0,39	12,04	100,60	57,1	78,1
ЮК-160	№ 2	0,72	0,01	26,51	43,27	0,00	15,59	0,34	13,46	99,90	60,6	52,3
ЮК-120	№ 2	0,78	0,00	20,71	49,50	0,00	16,61	0,88	12,04	100,52	56,4	61,6
ЮК-19	№ 2	0,58	0,00	13,32	51,84	4,01	16,64	0,14	11,39	97,92	55,0	72,3
ЮК-118	№ 2	0,55	0,27	16,81	52,08	0,14	17,60	0,77	11,19	99,41	53,1	67,6
7/1 [131]	№ 2	0,04	0,49	9,60	53,18	6,55	16,67	0,35	10,55	97,43	53,0	78,8
78/1 [131]	№ 2	0,04	0,42	9,53	56,54	6,00	15,75	0,29	11,75	100,32	57,1	79,9
110/678 [131]	№ 2	0,02	0,29	8,01	60,30	4,02	15,70	0,32	11,50	100,16	56,6	83,5
А-18 [142]	"Айхал"	0,07	0,96	21,1	46,0	3,6	12,10	0,15	15,60	99,58	69,6	59,4
С-18/9	Харамайское поле	0,00	1,13	14,88	45,66	11,31	16,34	0,45	12,51	102,23	57,7	67,2

Продолжение табл. 7

Номер образца	Трубка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Σ	Mg	Cr
											Mg + Fe ²⁺	Cr + Al
СС-17/15	Харамайское поле	0,06	0,95	13,55	52,27	4,07	16,60	0,37	11,76	99,62	55,8	72,1
	То же	0,00	0,91	13,96	53,11	4,52	15,42	0,28	12,85	101,05	59,8	71,8
F [314]	"Бюлфонтейн"	0,08	0,34	14,1	53,9	3,21	14,47	0,51	12,5	99,11	61,3	71,9
C [314]	"Монастери"	0,13	0,03	15,3	52,0	3,77	14,02	0,27	12,9	98,41	62,1	69,5
Mn [190]	То же	0,11	0,09	14,1	54,9	3,17	12,67	0,29	13,9	99,23	66,2	72,3
A [224]	(Австралия)	0,00	0,00	47,51	21,76	2,02	9,47	0,33	19,56	100,65	78,6	23,5
4 [267]	(Таба-Путсоа)	0,05	0,08	12,94	54,83	5,38	12,62	0,28	13,92	100,10	66,3	74,0
PTN 410 [201]	№ 200	0,22	0,59	48,60	18,7	2,43	9,52	0,24	20,20	100,5	79,1	20,5
PTN 304 [201]	№ 200	0,00	0,00	9,0	58,6	5,87	13,5	0,00	13,00	99,97	63,2	81,4
PTN 108 [201]	№ 200	0,05	0,73	5,35	59,90	6,50	15,48	0,55	11,1	99,66	56,1	88,0
ДВ-9	"Де Бирс"	0,00	0,66	13,04	49,33	7,87	14,30	0,33	12,68	98,21	61,3	71,1
Ws-16	"Весселтон"	0,00	0,60	13,62	51,19	7,69	12,13	0,29	14,53	100,05	68,1	71,6
<i>Гранатизированные перидолиты</i>												
Ол-9/75	"Обнаженная"	0,61	0,14	48,78	17,59	1,32	10,75	0,00	19,21	98,40	76,1	19,5
ТО-167	" "	0,40	0,06	46,37	18,28	5,06	11,48	0,09	18,56	100,30	74,2	20,9
Ол-40/74	" "	0,96	0,11	51,67	18,34	0,00	8,73	0,00	20,70	100,51	80,9	19,2
Ол-96/74	" "	0,43	0,00	49,53	18,55	0,60	10,97	0,00	19,07	99,15	75,6	20,1
Ол-296/74	" "	1,06	0,30	46,77	20,39	0,00	11,00	0,05	18,08	97,65	74,6	22,6
Ол-2/75	" "	0,76	0,06	48,02	20,95	0,00	9,52	0,33	19,92	99,56	78,9	22,6
Нью-1	" "	0,44	0,14	44,69	25,70	0,00	10,30	0,00	18,97	100,24	76,7	27,8
Ол-79/74	" "	Не опр.	0,15	43,39	26,05	1,31	10,08	0,00	18,89	99,87	77,0	28,7
Ол-9/74	" "	" "	0,23	38,60	29,42	0,28	9,68	0,06	17,90	96,17	76,7	33,8
Ол-235/74	" "	" "	0,45	36,36	32,34	0,99	19,25	0,00	17,90	98,29	75,7	37,4
Ол-278/74	" "	" "	0,07	37,18	32,51	0,63	11,57	0,13	16,98	99,07	72,3	37,0
Ол-57/74	" "	" "	0,52	33,24	35,33	1,67	12,24	0,47	16,32	99,79	70,4	41,6
Ол-278/74	" "	" "	0,49	29,63	36,38	3,38	11,40	0,95	15,77	98,00	71,1	45,2
Ол-302/74	" "	" "	0,56	22,97	42,87	3,05	14,21	0,39	13,59	97,64	63,0	55,6
Ол-820/74	" "	0,11	0,98	15,41	51,57	1,86	17,06	0,00	11,80	98,79	55,2	69,2
О-802 [142]	" "	0,36	1,16	10,7	52,2	5,3	18,0	0,32	10,8	98,84	51,7	76,6
A-156	"Мир"	0,42	0,00	12,41	55,99	1,58	17,00	0,00	11,18	98,58	54,0	75,2
Э-3	Харамайское поле	0,00	0,29	21,72	39,46	9,81	16,94	0,32	12,13	100,67	56,1	54,9
С-17/8	То же	0,01	0,34	17,47	46,75	7,34	15,83	0,36	12,43	100,53	58,3	64,2
ПС-11/14	" "	0,01	0,50	18,38	46,19	7,23	16,96	0,26	12,18	101,71	56,2	62,8
<i>Шпинелидсодержащие перидолиты</i>												
ТВ-292/77	"Удачная"	0,37	0,00	48,53	20,11	0,03	11,19	0,06	18,71	99,0	74,9	21,7
ТВ-58/79	" "	0,33	0,00	43,20	25,06	1,72	11,59	0,03	18,08	100,01	73,5	28,0
	" "	0,00	0,00	41,53	26,66	1,80	11,65	0,38	17,19	99,21	72,5	30,1
ТВ-301/77	" "	0,00	0,00	40,61	28,73	0,00	13,12	0,06	15,90	98,42	68,3	32,2
ТВ-209/77	" "	0,00	0,16	39,0	30,28	1,44	12,36	0,08	16,99	100,31	70,7	34,2
	" "	0,00	0,14	39,86	29,51	0,37	12,06	0,20	16,94	99,08	71,5	31,2
ТВ-210/77	" "	0,00	0,00	39,76	30,51	0,43	12,83	0,46	16,46	100,45	69,6	34,0
ТВ-216/77	" "	0,00	0,06	39,0	30,53	2,24	10,60	0,00	18,13	100,56	75,3	34,5
ТВ-136/77	" "	0,00	0,01	39,01	30,73	1,27	11,36	0,34	17,35	100,07	73,2	34,6
ТВ-259/77	" "	0,00	0,12	35,49	32,50	1,26	14,61	0,00	14,89	98,87	64,5	38,1
ТВ-103/77	" "	0,09	0,00	37,15	32,53	0,83	13,38	0,00	16,08	100,06	68,1	36,2
ТВ-106/77	" "	0,51	0,13	37,04	32,62	0,00	13,70	0,24	15,74	99,98	67,2	37,1
ТВ-120/77	" "	0,71	0,43	35,67	32,70	0,00	13,31	0,20	15,82	98,64	66,2	38,1
ТЗ-122/77	" "	0,10	0,07	34,49	33,32	2,71	11,72	0,07	16,74	99,22	71,8	39,3
ТВ-С/20	" "	Не опр.	0,29	33,30	36,59	0,00	14,80	0,02	14,80	99,80	64,1	42,4
ТВ-282/79	" "	0,53	0,00	27,60	38,36	2,96	14,55	0,19	14,27	98,46	63,6	48,3
	" "	1,04	0,00	25,91	42,64	0,00	16,74	0,35	13,14	99,82	58,3	52,4
ТВ-288/77	" "	Не опр.	0,00	32,49	38,74	0,00	13,32	0,09	15,33	99,97	67,2	44,4
ТВ-130/77	" "	0,59	0,07	25,57	40,59	3,09	17,59	0,22	12,52	100,24	55,9	51,6
	" "	0,61	0,00	27,33	39,22	1,44	17,78	0,39	12,19	98,96	55,0	49,1
ТВ-289/77	" "	0,22	0,11	27,61	40,73	0,22	15,76	0,34	13,14	98,13	59,7	49,7
ТВ-149/77	" "	0,00	0,03	27,13	40,86	3,05	14,95	0,13	13,90	100,09	62,4	50,2
	" "	0,14	0,00	25,47	41,65	3,99	15,63	0,25	15,24	100,37	60,2	52,3
ТВ-161/77	" "	0,44	0,21	24,63	43,40	1,61	16,77	0,12	12,98	100,16	58,0	54,2
	" "	0,36	0,14	25,86	41,03	2,44	17,43	0,64	12,20	100,1	55,5	51,5
ТВ-285/77	" "	Не опр.	0,15	25,05	44,98	0,00	15,96	0,00	12,78	98,92	58,7	54,6
ТВ-274/77	" "	" "	0,00	14,60	56,46	0,37	16,57	0,06	11,51	99,57	55,3	72,2
	" "	" "	0,00	14,34	56,22	1,15	15,91	0,00	11,94	99,56	57,2	72,5
Сг-84/230	"Сытыканская"	Не опр.	0,19	37,83	27,61	3,35	14,40	0,09	15,18	98,65	65,3	32,9
Сг-71	" "	" "	0,20	19,58	47,94	3,71	15,38	0,65	12,58	100,04	59,3	62,2
Сг-130/393	" "	" "	0,19	14,18	54,81	1,79	15,73	0,74	11,54	98,98	56,7	72,2
ЮК-387	№ 2	" "	0,11	45,39	24,11	0,00	11,41	0,47	16,88	98,37	72,5	26,3
ЮК-370	№ 2	" "	0,08	39,69	29,70	0,00	11,32	0,58	15,76	97,13	71,3	33,4
ЮК-125	№ 2	" "	0,22	39,66	31,02	0,00	13,95	0,50	14,81	100,16	65,4	34,4

56

57

Окончание табл. 7

Номер образца	Трубка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Σ	Mg		Cr
											Mg + Fe ²⁺	Cr + Al	
ЮК-399	№ 2	Не опр.	0,00	36,01	35,16	0,00	12,80	0,00	14,87	98,84	67,5	39,6	
ЮК-353	№ 2	" "	0,18	33,29	35,78	0,00	13,99	0,93	12,77	96,94	61,9	41,9	
ЮК-360	№ 2	" "	0,16	34,79	36,16	0,00	13,29	0,40	14,08	98,88	65,3	41,1	
ЮК-368	№ 2	" "	0,27	33,20	36,81	0,00	13,61	0,06	13,24	97,19	63,4	42,6	
		" "	0,19	32,45	37,19	0,00	13,76	0,53	13,69	97,81	63,9	43,4	
ЮК-46	№ 2	" "	0,00	25,08	44,84	0,00	16,08	0,11	12,35	98,46	57,8	54,5	
ЮК-145	№ 2	" "	0,32	22,04	46,26	0,29	17,20	0,89	11,22	98,22	53,8	58,5	
ЮК-112	№ 2	" "	0,00	21,68	46,69	0,32	17,90	0,00	10,99	97,58	52,3	59,1	
ЮК-385	№ 2	" "	0,88	10,07	47,35	10,45	19,12	0,52	9,04	97,43	45,7	75,9	
ЮК-375	№ 2	" "	0,38	22,76	47,76	0,00	15,39	0,09	12,42	99,80	59,0	58,5	
ЮК-361	№ 2	" "	0,35	20,69	48,22	0,00	16,94	0,75	10,76	97,71	53,1	61,0	
ЮК-212	№ 2	" "	0,13	17,25	50,65	1,37	16,66	0,18	11,28	97,52	54,7	66,3	
ЮК-214	№ 2	" "	0,00	16,56	50,68	3,42	15,49	0,40	11,93	98,48	57,9	67,2	
ЮК-133	№ 2	" "	0,24	16,52	51,98	3,32	16,94	0,81	11,43	101,24	54,6	67,9	
Ол-42/75	"Обнаженная"	" "	0,08	45,13	21,85	2,43	12,10	0,21	17,42	99,22	71,9	24,5	
Ол-83/74	" "	" "	0,00	45,28	22,85	1,22	10,77	0,18	18,12	98,42	75,0	25,3	
Ол-38/75	" "	" "	0,00	41,54	26,35	0,86	11,12	0,68	17,00	97,55	73,1	29,8	
Ол-6/75	" "	" "	0,00	40,17	29,39	0,25	13,44	0,61	15,85	99,71	67,8	32,9	
Ол-14/75	" "	" "	0,00	39,52	30,91	0,00	13,07	0,52	15,84	99,86	68,4	34,4	
Ол-252/74	" "	" "	0,21	33,50	33,56	2,43	12,53	0,00	15,94	98,17	69,4	40,2	
Ол-8/75	" "	" "	0,26	30,84	36,26	4,90	9,57	0,28	17,78	99,89	76,8	44,1	
Н-21	"Ноябрьская"	0,04	0,07	38,39	30,94	2,02	11,04	0,17	17,67	100,34	74,1	35,1	
Н-60	То же	0,00	0,02	41,93	28,03	1,64	11,47	0,18	17,91	101,02	73,6	31,0	
ПС-11/914а	Харамайское поле	0,08	0,01	26,49	43,52	1,91	14,89	0,28	17,78	99,89	76,8	44,1	
ПС-12/1167	То же	0,04	0,03	34,44	33,82	2,66	14,58	0,28	15,00	100,85	64,7	39,7	
173/235а	"Дютойтспен"	0,08	2,73	5,12	59,98	4,92	14,25	0,33	13,74	101,17	63,2	88,7	
<i>Шпинелид-рутиловые лерцолиты</i>													
Вт 1 [314]	"Бюлтфонтейн"	0,29	2,63	6,03	59,20	2,73	11,15	0,28	15,40	97,71	71,1	86,8	
<i>Шпинелидсодержащие лерцолиты</i>													
Дь [314]	"Де Бирс"	0,10	0,27	2,55	68,7	3,20	13,85	0,30	12,5	101,47	61,7	94,8	
РГН 203 [201]	№ 200	0,05	0,34	6,75	63,1	2,81	9,99	0,38	14,7	100,12	72,4	86,2	

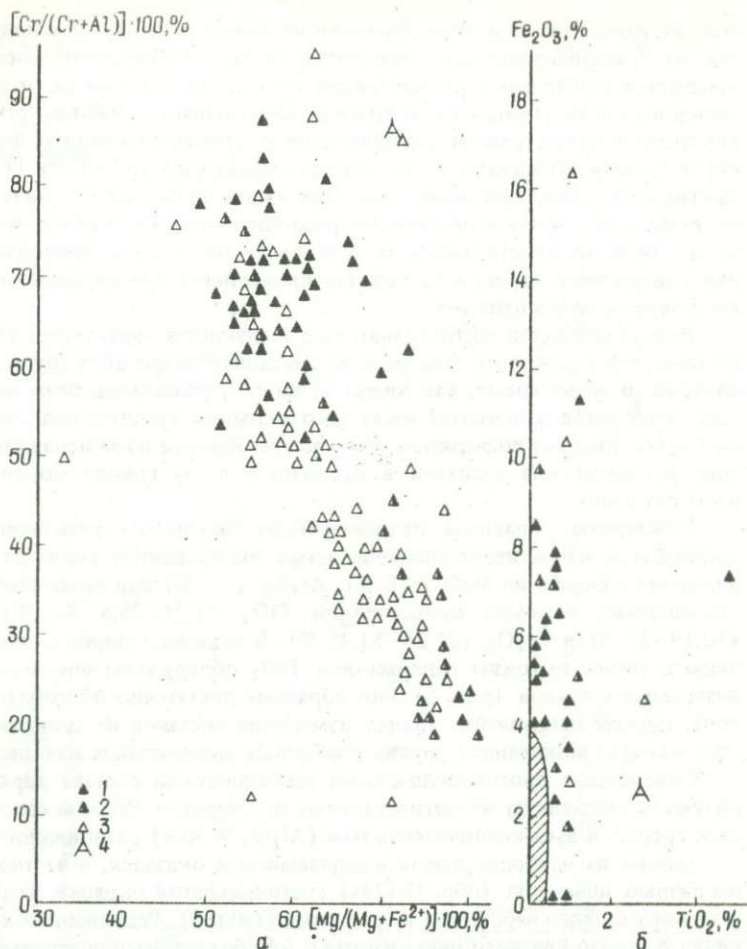


Рис. 4. Особенности состава шпинелидов из ксенолитов перцолитов в кимберлитах Якутии и Южной Африки:
 1 — из шпинелид-гранатовых; 2 — из гранатизированных; 3 — из шпинелидсодержащих 4 — из шпинелид-рутиловых. Заштрихованное поле — область преимущественного попадания фигуративных точек шпинелидов из безгранатовых, гранатизированных и некоторых шпинелид-гранатовых перцолитов

В гранатизированных перцолитах трубок "Обнаженная", "Мир" и юго-западной части Анабарского массива содержание Cr_2O_3 колеблется от 17,59 до 55,99 %. Интересно, что в трубке "Мир" зафиксирован гранатизированный перцолит, шпинелиды которого содержат макси-

мально известную для этих образований примесь Cr_2O_3 . В шпинелидах из гранатизированных лерцолитов трубок Анабарского массива отмечается повышенная концентрация Fe_2O_3 , что отличает их от шпинелидов из аналогичных пород трубки "Обнаженная". Добавим также, что среди высокохромистых шпинелидов из гранатизированных лерцолитов трубки "Обнаженная" встречены образцы с 1,16 % TiO_2 [142]. Другими словами, первичные титансодержащие шпинелиды характерны не только для катаклазированных разновидностей глубинных пород, но и для полнокристаллических. Следовательно, всякое предположение о вероятной перекристаллизации шпинелидов при глубинном катаклазе само собой отпадает.

Для шпинелидов из безгранатовых лерцолитов характерны те же составы, что и для этого минерала из описанных выше двух групп лерцолитов. В то же время, как видно из табл. 7, шпинелиды безгранатовых лерцолитов отличаются несколько меньшим средним содержанием Cr_2O_3 . Еще раз подчеркнем, что многие образцы из-за неравномерного распределения гранатов в ксенолитах в эту группу могли попасть случайно.

Вебстериты. Главным отличительным признаком реакционных шпинелидов из магнезиально-железистых пироксенитов является пониженное содержание MgO (<8 %), Al_2O_3 (<8 %) при переменной и относительно высокой концентрации TiO_2 (1,21–25,5 %), Fe_2O_3 (10,19–27 %) и Cr_2O_3 (22,26–51,45 %). В коренных породах шпинелиды с таким высоким содержанием TiO_2 обнаружены впервые. На диаграмме составов (рис. 5) они образуют достаточно обособленное поле, причем направление тренда изменения составов не совпадает с таковым для шпинелидов других глубинных минеральных ассоциаций.

Совершенно противоположными особенностями состава характеризуются шпинелиды из магнезиальных вебстеритов. Все они относятся к средне- и высокоглиноземистым ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 30\%$) разновидностям.

Одним из наиболее высокоглиноземистых оказался, в частности, первичный шпинелид (обр. Н-124а) густо-дымчатой окраски из шпинель-корундового вебстерита с графитом (табл. 8). Реакционный шпинелид дымчато-красного цвета из этого же образца, расположенный на контакте первичного шпинелида и клинопироксена, более хромистый.

Наибольший интерес вызывают магнезиальные высокоглиноземистые шпинелиды зеленого цвета из оливинсодержащего вебстерита (обр. Н-10), характеризующиеся неоднородным составом. Как отмечалось выше, в ассоциации с оливином и двумя пироксенами шпинелиды такого состава в ксенолитах из кимберлитов установлены впервые. Находки так называемых зеленых шпинелевых пироксенитов, содержащих густо-зеленые шпинелиды, ранее были встречены лишь в щелочных базальтоидах [38, 117]. Это обстоятельство имеет принципиальное значение для понимания закономерностей изменения вещественного

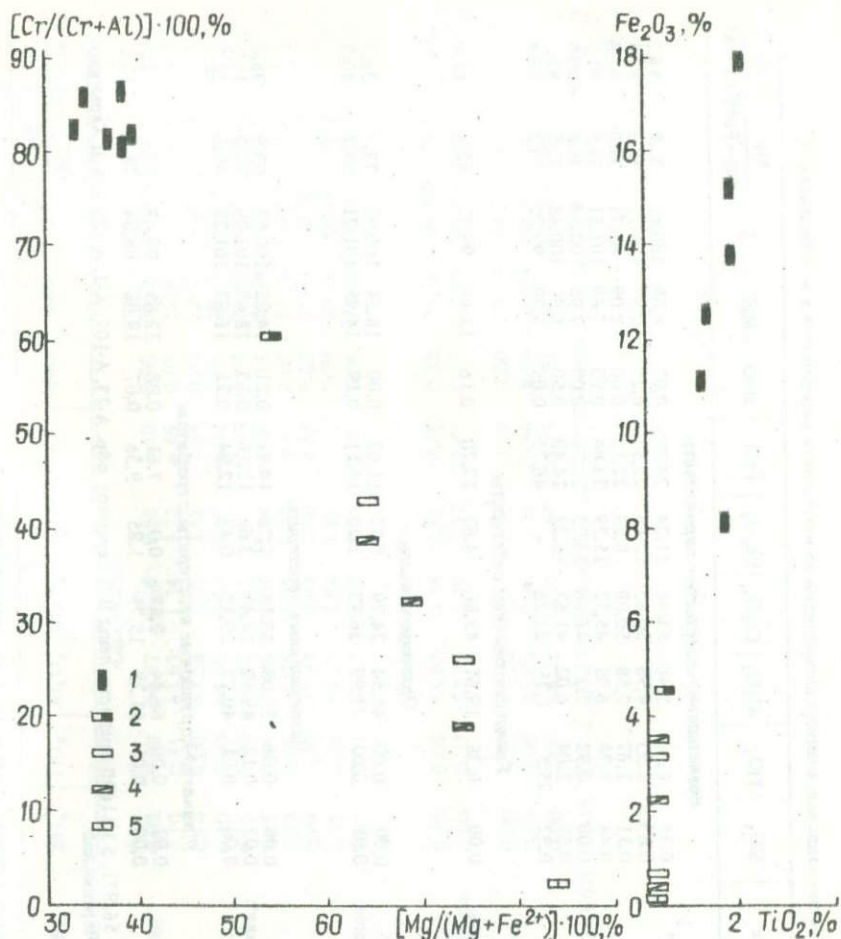


Рис. 5. Особенности состава шпинелидов из ксенолитов вебстеритов в кимберлитах: 1 — из магнезиально-железистых пироксенитов; 2 — из гранатизированных вебстеритов; 3 — из ортопироксенитов; 4 — из вебстеритов; 5 — из шпинелид-корундовых вебстеритов с графитом.

состава пород верхней мантии в направлении от центральной части Сибирской платформы к краевым и обрамляющим ее складчатым областям.

Алькремиты. Состав шпинелидов из алькремитов рассмотрен в работах [113, 218, 297, 32, 290], в табл. 9 приведены литературные и новые данные о нем. Как видно из таблицы и рис. 6, достаточно отчетливо намечаются два тренда кристаллизации шпинелидов: магнезиаль-

Таблица 8. Электронно-зондовые анализы шпинелидов из ксенолитов вебстеритов в кимберлитах, %

Номер образца	Трубка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Σ	Mg	Cr
											Mg+Fe ²⁺	Cr+Al
<i>Магнезиально-железистые пироксениты</i>												
56/812	"Мир"	0,38	1,21	5,46	51,46	11,24	23,79	0,07	6,88	100,66	33,8	86,3
		0,83	1,33	4,98	50,33	12,65	22,91	0,25	7,97	101,25	38,3	87,1
56/971	"	0,51	1,67	7,58	50,09	8,24	22,53	0,00	8,09	98,71	39,0	81,6
53/11696	"	0,44	1,78	6,95	45,52	15,29	23,84	0,00	7,69	101,51	36,5	81,5
A-23	"	0,00	1,92	7,37	46,66	13,73	22,71	0,00	7,95	100,34	38,4	80,9
A-107	"	0,63	2,04	6,02	41,67	18,22	24,49	0,50	6,91	100,48	33,5	82,3
A-2	"	0,32	25,5	1,05	22,26	—	46,75	0,05	3,79	99,72	20,2	93,4
<i>Гранатизированные вебстериты</i>												
LLT-1556	"Летсент-ла-Терай"	0,00	0,38	19,67	45,86	4,67	17,70	0,16	11,48	99,92	53,6	61,0
<i>Ортопироксениты</i>												
A-125 *	"Мир"	0,00	0,00	45,54	24,79	0,75	11,63	0,00	18,24	100,95	73,7	26,7
ПС-11/1216	Харамайское поле	0,05	0,02	31,99	36,43	3,20	14,51	0,19	14,95	101,31	64,7	43,3
<i>Магнезиальные вебстериты</i>												
ПС-57	То же	0,00	0,06	35,08	33,18	2,26	14,91	0,21	14,82	100,52	63,9	38,8
H-3	"Ноябрьская"	0,02	0,12	49,52	17,47	3,60	11,56	0,13	18,67	101,09	74,2	19,1
H-67	"	0,00	0,01	40,77	29,23	0,48	12,94	0,21	16,62	101,27	69,6	32,5
<i>Шпинелид-корундовые вебстериты с графитом</i>												
H-124a	"	0,02	0,00	66,44	2,57	0,03	7,61	0,08	22,65	99,43	84,1	2,5
H-8	"	0,00	0,05	51,28	15,75	1,85	9,36	0,07	19,68	98,04	78,9	17,1

Примечание. Обр. 56/812, 56/971, 53/11696 предоставлены В.П.Серенко; обр. А-23, А-107, А-2, А-125 — А.Д.Харькивом; обр. ПС-11/1216, ПС-57 — А.Ф.Черенковой.

Таблица 9. Электронно-зондовые анализы шпинелидов из ксенолитов алькремитов и ферроалькремитов в кимберлитах, %

Номер образца	Трубка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Σ	Mg	Cr
											Mg+Fe ²⁺	Cr+Al
<i>Алькремиты</i>												
У-294 [113]	"Удачная"	0,08	0,00	64,87	0,46	2,65	6,50	0,08	22,85	97,49	86,2	0,5
У-295 [113]	"	0,10	0,01	63,63	1,34	3,22	6,49	0,08	22,90	97,77	86,3	1,3
У-303 [113]	"	0,14	0,00	63,58	1,05	3,61	7,64	0,02	22,21	98,25	83,8	1,1
У-29 [113]	"	0,10	0,00	64,03	0,63	3,59	6,02	0,06	23,11	97,54	87,3	0,7
У-297 [113]	"	0,15	0,08	66,41	0,55	1,91	7,67	0,05	22,83	99,65	84,1	0,6
У-296 [113]	"	0,06	0,04	50,46	16,01	2,86	8,08	0,11	20,44	98,06	81,9	17,5
У-349 [113]	"	0,13	0,05	61,75	5,95	3,32	6,47	0,05	23,39	101,11	86,6	6,1
У-306 [113]	"	0,08	0,00	67,89	0,64	2,00	4,57	0,05	25,03	100,26	90,7	0,6
У-298 [113]	"	0,10	0,05	64,58	3,94	1,86	5,21	0,09	24,25	100,08	89,2	3,9
У-299 [113]	"	0,05	0,01	66,27	2,63	1,38	5,16	0,05	24,40	99,95	89,4	2,6
<i>Ферроалькремиты</i>												
От-9	"Орапа"	0,00	0,06	65,07	0,16	3,50	9,68	0,38	21,10	99,95	79,5	0,2
ПС-92/166,0	Харамайское поле	0,00	0,03	57,32	5,40	3,57	13,87	0,13	17,16	97,48	68,8	5,9
ПС-15/7146	То же	0,00	0,00	65,32	0,97	3,36	13,99	0,00	17,39	101,03	68,6	0,9
ЕК-577	" "	0,00	0,00	66,03	0,10	3,15	14,44	0,08	18,64	102,44	69,7	0,1
		0,00	0,90	66,25	0,10	2,64	14,71	0,08	18,45	102,23	69,1	0,1

Примечание. Обр. ПС-92/166,0, ПС-15/7146 и ЕК-577 предоставлены А.Ф.Черенковой; обр. От-9 – Г.И.Смирновым; остальные – А.И.Пономеренко.

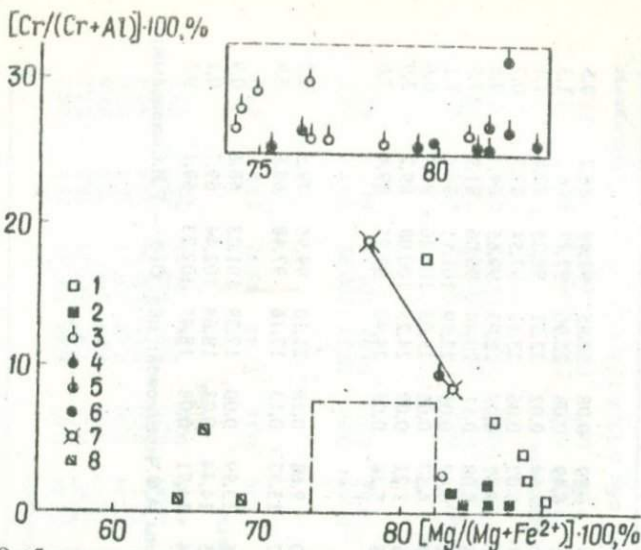


Рис. 6. Особенности состава шпинелидов из ксенолитов алькремитов в кимберлитах:

1 – бурые шпинелиды, трубка "Удачная" [113]; 2 – то же, зеленые; 3 – из трубки "Бельсенк" [218]; 4 – из трубки "Ягерсфонтейн" [218]; 5 – из трубки "Робертс Виктор" [290]; 6 – из трубки "Орапа"; 7 – из трубки "Мозес-Рок-Дайк" [297]; 8 – из ферроалькремитов. Линией соединены точки составов первичного и вторичного шпинелидов из алькремита (гранат + шпинелид-1 + шпинелид-2 + корнерупин + хлорит + корунд) трубки "Мозес-Рок-Дайк"

ный и магнизиально-железистый. В то же время по особенностям состава, в частности по содержанию оксидов Al, Cr, Fe и Mg, между шпинелидами этих генетических ветвей наблюдаются постепенные переходы.

Одно из крайних положений в магнизиальной ветви занимают шпинелиды из пироп-шпинелевого ксенолита трубки "Мозес-Рок-Дайк" (Канада), содержащие 20,45 % Cr_2O_3 [297]. В магнизиально-железистом ряду крайними являются высокожелезистые ($\Sigma \text{FeO} \approx 17\%$) шпинелиды из плагиоклазсодержащих ферроалькремитов. Шпинелиды обнаруженного нами ксенолита пироп-клинопироксен-шпинелевой породы в трубке "Орапа" оказались одними из наиболее низкохромистых (0,16 % Cr_2O_3). Они относятся к магнизиально-железистому ряду и идентичны с некоторыми шпинелидами из алькремитов трубки "Ягерсфонтейн", отличаясь от них лишь низким содержанием Cr_2O_3 .

Оливинсодержащие шпинелид-плагиоклазовые вебстериты с графитом. По химическому составу (табл. 10) густо-зеленые шпинелиды из этих пород близки к шпинелидам из ферроалькремитов и из оливинсодержащих вебстеритов, в которых также присутствует первичный плагиоклаз. Учитывая составы сосуществующих клино- и ортопирок-

Таблица 10. Электронно-зондовые анализы минералов из оливинсодержащего шпинелид-плаггиоклазового вебстерита трубки "Ноябрьская" (обр. Н-107), %

Оксид	<i>OI</i>	<i>Срх</i>	<i>Орх</i>	<i>Sp</i>	<i>Pl</i>
SiO ₂	40,31	52,16	54,17	—	49,28
TiO ₂	0,06	0,27	0,01	0,00	0,04
Al ₂ O ₃	0,00	6,92	5,12	62,83	33,34
Cr ₂ O ₃	0,00	0,35	0,20	3,53	0,07
Fe ₂ O ₃				0,17	
FeO	19,11*	4,14*	11,96*	17,50	0,00*
MnO	0,21	0,08	0,10	0,00	0,00
MgO	40,18	13,95	27,67	16,0	0,07
CaO	0,08	20,65	0,73	0,00	14,69
Na ₂ O	0,05	1,41	0,00	0,00	2,41
K ₂ O	0,00	0,06	0,03	0,00	0,10
OH ⁻	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.
Σ	100,0	99,99	99,99	100,03	100,0

*Все железо приведено в виде FeO.

сенов, можно предположить, что породы этого типа представляют собой одну из разновидностей ксенолитов глиноземистых гипербазитов в кимберлитах, однако их мантийное происхождение пока дискуссионно.

Для оценки общей направленности изменения состава шпинелидов из ксенолитов мантийных пород в кимберлитах по методу главных компонент факторного анализа, аналогично тому, как это сделано в работе Э.А.Багдасарова [6], и с использованием предложенных им коэффициентов, была построена сводная компонентная диаграмма (рис. 7). Полный состав минерала, выраженный в оксидах (Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, MgO, FeO), изображается на ней одной точкой. Координатные оси диаграммы характеризуют ведущие направления изменчивости содержаний оксидов в шпинелидах из разных типов магматических пород. Для ориентировки на диаграмму вынесены некоторые минералы шпинелидов.

В количественном отношении наиболее представительны шпинелиды из дунитов и лерцолитов. На диаграмме они занимают поля (1, 2) с субвертикальной ориентировкой, располагающиеся в направлении изменения составов от шпинели до магнохромита. Отдельные анализы шпинелидов из дунитов (поля 1а, 1б) показывают изменчивость в направлении пикрохромит — магнетит. Менее представительны выборки из других типов пород. Шпинелиды из гарибургитов образуют дискретную серию мелких полей (3), накладывающихся на поля 1 и 2. Несмотря на малое количество анализов, четкую локализацию имеют поля хромшпинелидов из магнезиально-железистых пироксенитов (поле 4, ориентированное аналогично полю 1а), шпинелидов-включений и сростков с алмазами (поле 5 с трендом хромшпинель — хромит),

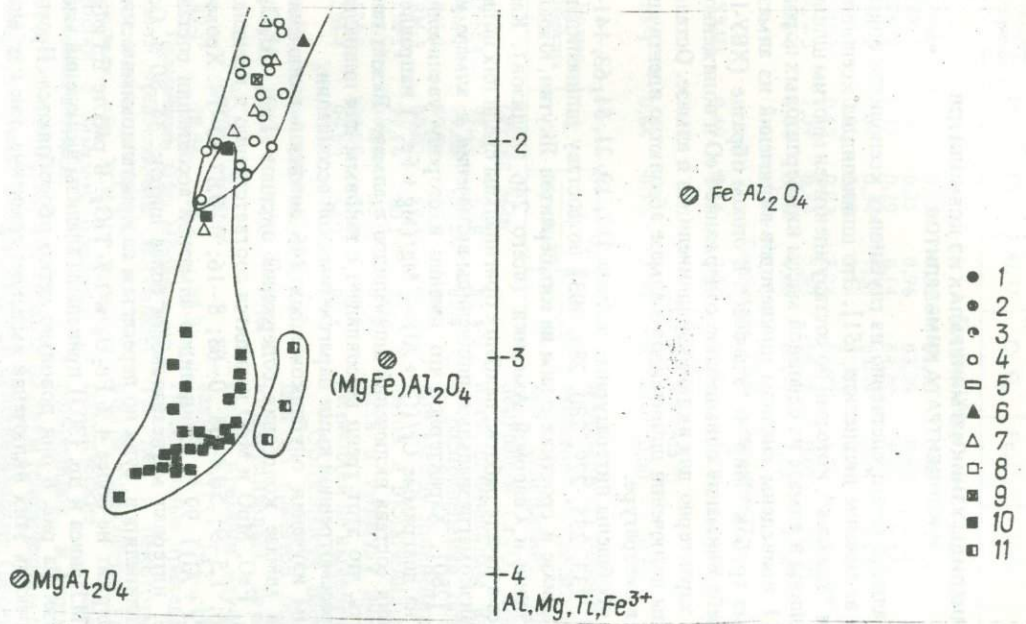
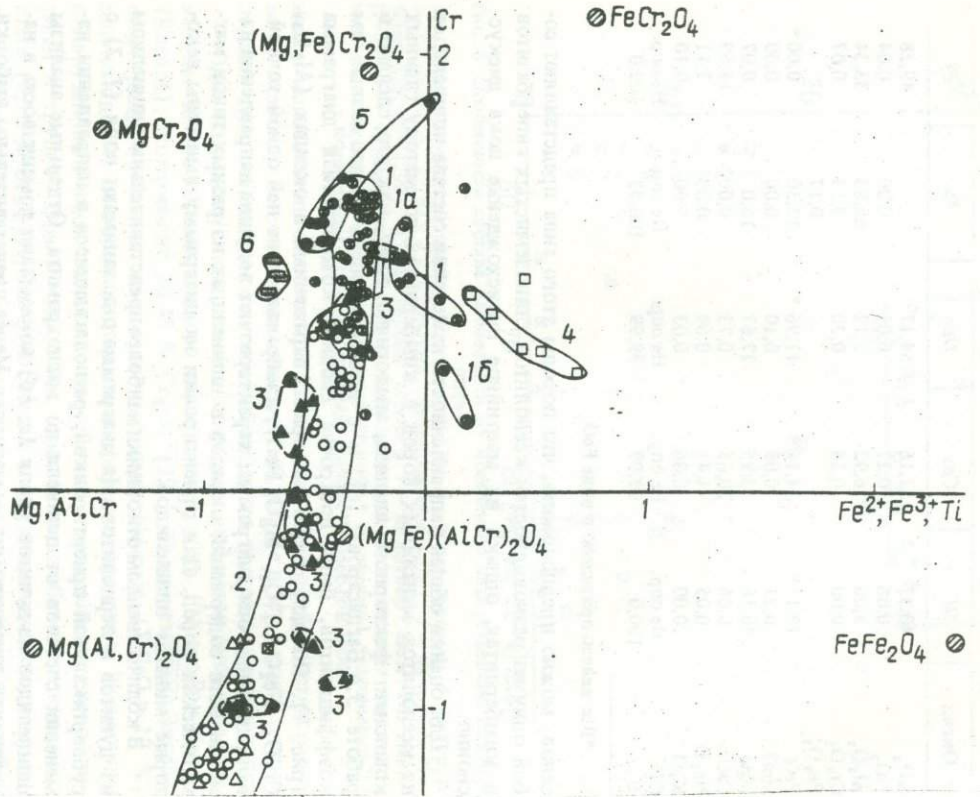


Рис. 7. Компонентная диаграмма составов шпинелидов из глубинных ксенолитов в кимберлитах: 1 - включения в алмазах и сростки с ними; 2 - из дунитов; 3 - из верлитов; 4 - из лепролитов; 5 - из месторождения Хром-Тау; 6 - из гарибургитов; 7 - реакционные шпинелиды; 8 - из магнезиально-железистых вебстеритов; 9 - из магнезиальных вебстеритов; 10 - из альккремитов; 11 - из ферроальккремитов. Обозначения полей см. в тексте

рудных хромитов месторождения Хром-Гау (поле б) и некоторых магнезиальных скарнов. Остальные анализы единичны и в основном располагаются в поле составов шпинелидов лерцолитового парагенезиса.

ШПИНЕЛИДЫ-УЗНИКИ В МИНЕРАЛАХ ИЗ КСЕНОЛИТОВ И КОНЦЕНТРАТА КИМБЕРЛИТОВ

Sp + (D). В алмазе непосредственно из глубинных ксенолитов описано лишь одно включение шпинелида [51]. Это шпинелид из ксенолита дунита трубки "Удачная", который по составу идентичен многим шпинелидам-включениям в алмазе из основной массы кимберлитовых пород.

В табл. 11 приведены анализы шпинелидов-включений из алмаза кимберлитовых трубок "Мир" и "Удачная". В одном образце (ХВУ-1) обращает на себя внимание повышенное содержание FeO и пониженное Al_2O_3 , что не характерно для включений шпинелидов в алмазе. Остальные же анализы включений шпинелидов в алмазе абсолютно идентичны приведенным в литературе.

На рис. 8 обобщены литературные данные [17, 19, 21, 51, 63, 141–143, 146, 171, 233, 235, 279, 280, 283, 303] по составу шпинелидов-включений в алмазе и сростках с ним из кимберлитов Якутии, Южной Африки, Бразилии и Северной Америки (всего 246 анализов). Как уже отмечалось в начале работы, наиболее оригинальны среди них цинк-содержащие низкомагнезиальные шпинелиды-включения в алмазе из Сьерра-Леоне [280]. Характерно, что именно в сторону увеличения железистости на диаграмме $Cr/(Cr + Al) - Mg/(Mg + Fe^{2+})$ направлен тренд изменения состава включений шпинелидов в алмазе. Важно также подчеркнуть, что этот тренд не совпадает с таковым для шпинелидов ни одной рассмотренной выше парагенетической ассоциации.

По данным изучения опубликованных 246 анализов включений шпинелидов в алмазе колебания содержания оксидов TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO, MnO и MgO находятся соответственно в пределах (в %): 0–1,96; 1,5–9; 56,4–68; 0–68; 8–16; 0–0,87; 0–14. Хромистость ($Cr/(Cr + Al)$) 99 % шпинелидов алмазной ассоциации составляет 85–90 %; интервал магнезиальности более широк: 34–80 %. Основная часть шпинелидов, судя по пересчетам на кристаллохимические формулы, содержит не более 4 % Fe_2O_3 и 1 % TiO_2 . В работе Е.Гюбелина [233] и М.Принса и др. [303] приведены анализы включений магнетита в алмазе. На рис. 8 они довольно четко обособляются. Протоили сингенетичность этих включений вызывает сомнение, так как аналогичные включения в алмазе других объектов пока не описаны.

Sp + (Gr). Мы располагаем лишь несколькими анализами сингенетических включений шпинелидов в гранатах из глубинных ксенолитов (табл. 12). Их основной отличительный признак по сравнению со шпи-

Таблица 11. Электронно-зондовые анализы изученных шпинелидов, включенных в алмазы и образующих с ними сростки, %

Номер образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
<i>Трубка "Мир"</i>								
MP-684	0,07	0,05	7,26	62,90	3,00	13,00	0,20	12,80
XBM-1	0,00	0,25	8,96	62,39	0,63	15,65	0,00	11,72
XBM-2	0,47	0,29	6,14	64,20	1,90	13,86	0,00	13,08
XBM-3	0,00	0,34	7,35	63,44	0,28	14,43	0,31	11,87
XCM-1	0,51	0,00	7,14	63,36	1,01	14,42	0,52	12,18
XCM-2	0,43	0,93	6,24	62,92	1,70	13,16	0,00	13,71
XCM-3	1,09	0,53	5,62	64,58	0,00	16,30	0,54	11,34
XCM-4	0,66	0,00	4,66	65,57	1,15	15,88	0,82	11,19

Трубка им. XXIII съезда КПСС

VXXIII	0,40	0,56	7,01	61,86	1,28	13,78	0,63	12,51
--------	------	------	------	-------	------	-------	------	-------

Трубка "Удачная"

XVУ-1	0,64	0,12	2,30	67,78	0,00	20,84	0,00	7,26
-------	------	------	------	-------	------	-------	------	------

Номер образца	Σ	Mg	Cr
		Mg + Fe ²⁺	Cr + Al
<i>Трубка "Мир"</i>			
MP-684	99,28	63,8	85,3
XBM-1	99,60	57,2	82,4
XBM-2	99,94	62,7	87,5
XBM-3	98,02	59,5	85,3
XCM-1	99,14	60,1	85,6
XCM-2	99,09	65,0	87,1
XCM-3	100,00	55,4	88,5
XCM-4	99,93	55,7	90,4

Трубка им. XXIII съезда КПСС

VX-XIII	98,03	61,8	85,6
---------	-------	------	------

Трубка "Удачная"

XVУ-1	98,94	38,2	95,2
-------	-------	------	------

Примечание. Обр. MP-684 и его анализ предоставлены Н.В.Соболевым; остальные образцы — А.И.Боткуновым; обр. XCM-1 — XCM-4 — сростки с алмазом, остальные — включения в алмазе.

особенностей первых мы провели по двум генетическим группам.

В первую группу вошли прото- и сингенетические (первичные включения), а во вторую — реакционные и вторичные включения шпинелидов. К первичным включениям мы относим идиоморфные, короткопризматические и округлые зерна шпинелидов, во вторую — игольчатые и длиннопризматические включения шпинелидов — продукты рас-

нелидами из основной массы ксенолитов. — несколько повышенное содержание MgO. По концентрации Cr₂O₃ они могут уступать шпинелидам из ксенолитов. В распределении остальных оксидов между шпинелидами из ксенолитов и включениями этого минерала в гранатах никаких закономерностей не выявлено.

Особенности состава шпинелидов из гранатов основной массы кимберлитовых пород к настоящему времени изучены более детально [15, 142, 146, 159—161]. Наши данные приведены в табл. 13. Так как в некоторых работах не всегда однозначно указывается на генетические взаимоотношения шпинелидов и гранатов, анализ

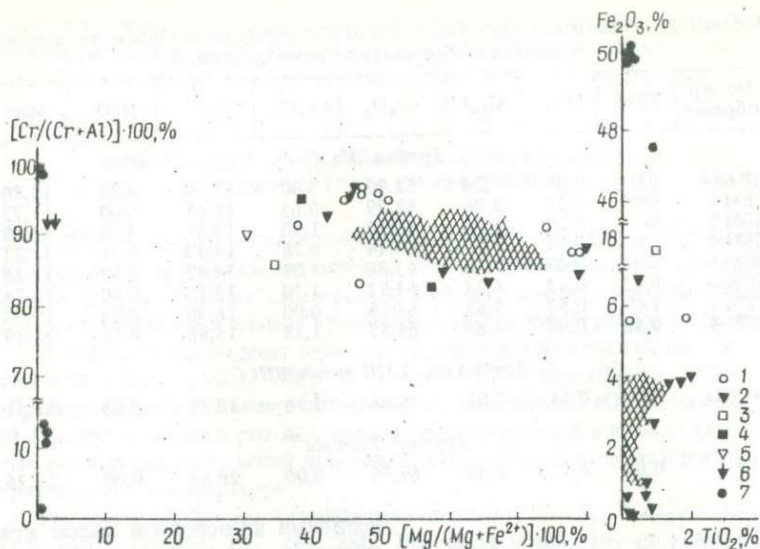


Рис. 8. Особенности состава включений шпинелидов в алмазе и сростков с ними из кимберлитов Якутии, Южной Африки и Бразилии:
 1 – сростки с алмазом; 2 – включения в алмазе [63, 279]; 3 – то же [233]; 4 – то же, наши данные; 5 – то же [283]; 6 – цинксодержащие шпинелиды в алмазе, Сьерра-Леона [280]; 7 – магнетит в алмазе [303]. Заштрихованное поле – область большинства включений и сростков шпинелидов алмазной ассоциации

пада твердого раствора в гранатах при неравновесных PT -условиях, а также мелкие выделения неопределенной и идиоморфной формы по трещинам в гранате. Шпинелиды второй группы в настоящей работе не рассматриваются.

Как показал сравнительный анализ состава первичных включений шпинелидов в гранатах из кимберлитов ([15, 142, 146, 159–161], а также же наши данные) и шпинелидов из глубинных ксенолитов, содержания в них оксидов достаточно близки. Шпинелиды из гранатов определенных парагенетических ассоциаций* по химическому составу соответствуют шпинелидам тех же минеральных парагенезисов в глубинных ксенолитах из кимберлитов, что косвенно указывает на объективное определение парагенетической принадлежности гранатов по их оптико-спектроскопическим и колориметрическим параметрам [79]. Исключение составляют первичные (?) шпинелиды из высококальциевых хромсодержащих гранатов кимберлитов, в большинстве которых наблюдается повышенное содержание Fe_2O_3 (5,0–25,9%) и TiO_2 (0,8–3,8%) [146, 159–160]. Лишь отдельные из них можно сопоставить по химическим особенностям со шпинелидами из верлитов (см. табл. 5).

*Парагенетическая принадлежность гранатов определялась по диаграмме $\lambda_k - p_c$ [79].

Таблица 12. Электронно-зондовые анализы гранатов и включенных в них шпинелидов из глубинных ксенолитов в кимберлитах, %

Номер образца	Порода	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ	Mg	Cr
													Mg+Fe ²⁺	Cr+Al
<i>Трубка "Удачная"</i>														
ТВ-332/77	Катаклазированный гранатовый дунит	Sp	0,59	4,61	6,43	47,65	9,82	15,98	0,22	14,01	0,05	99,36	60,98	83,3
ТВ-6/77	Гранатовый перидолит	Sp	0,24	0,33	17,25	51,61	1,14	17,98	0,13	11,29	0,13	100,1	52,8	66,7
ТВ-251/77	То же	Sp	0,07	0,59	15,66	54,23	2,20	14,66	0,25	13,35	0,02	101,03	61,9	69,9
		Gr	41,55	0,13	19,84	5,29	0,35	7,28	0,52	20,12	5,34	100,42	-	15,2
<i>Трубка "Весселтон"</i>														
Ws-16	То же	Sp	0,05	0,67	13,26	51,29	6,72	14,76	0,32	12,75	0,00	99,82	60,6	72,2
		Gr	41,73	0,00	22,18	5,03	0,00	7,61	0,49	21,01	5,33	101,44	-	8,4
Ws-24	То же, со слюдой	Sp	0,04	0,43	13,83	54,47	4,61	12,17	0,31	14,51	0,00	100,37	68,0	72,6
		Gr	41,99	0,07	22,01	3,84	0,00	6,42	0,37	21,80	4,76	101,26	-	10,5
<i>Трубка "Ягерсфонтейн"</i>														
Яг-4	То же	Sp	0,04	0,14	14,08	53,10	4,15	13,90	0,28	12,88	0,02	98,59	62,3	71,7
		Gr	42,0	0,05	22,15	2,88	0,003	7,28	0,40	21,64	4,80	101,20	-	8,02
<i>Трубка "Дюгойтсен"</i>														
173/235	" "	Sp	0,42	0,78	14,82	48,53	9,54	11,26	0,35	15,41	0,14	101,25	70,9	68,7
		Gr	41,64	0,09	21,37	3,59	0,51	7,18	0,45	21,39	5,07	101,29	-	10,1
<i>Трубка "Орапа"</i>														
Ог-9	Ферроалькремит	Sp	0,00	0,05	67,51	0,12	0,43	12,03	0,16	20,04	0,12	100,46	74,8	0,1
		Gr	39,86	0,35	23,02	0,02	0,00	12,95	1,73	13,40	7,79	99,12	-	0,05

Таблица 13. Электронно-зондовые анализы шпинелидов-включений разной формы в гранатах из концентратов кимберлитов, %

Номер образца	Трубка	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ	Mg	Cr
													Mg + Fe ²⁺	Cr + Al
<i>Включения округлой формы</i>														
МВШ-6	"Мир"	Sp	0,16	0,81	9,86	57,10	5,62	11,92	0,29	14,43	0,00	100,19	68,3	79,5
		Gr	41,61	0,14	20,56	5,17	0,18	6,07	0,38	23,41	3,51	101,03	—	14,4
ИНТ-ВШГ/2	№ 1	Sp	0,03	0,99	10,89	52,66	6,87	16,59	0,37	11,49	0,02	99,91	55,2	76,4
		Gr	41,84	0,10	21,19	3,82	0,26	7,79	0,60	19,84	5,85	101,29	—	10,8
Нов-1	Россыпь "Н"	Sp	0,10	0,16	30,13	37,01	6,41	9,28	0,21	18,18	0,03	101,51	77,3	45,2
		Gr	41,81	0,05	22,30	2,67	0,00	6,33	0,40	19,93	7,55	101,04	—	7,4
Рад-1	"Радуга"	Sp	0,01	0,94	11,33	51,32	7,91	16,50	0,31	11,60	0,02	99,94	55,6	75,2
		Gr	41,51	0,08	21,46	3,43	0,34	8,58	0,53	20,33	5,01	101,27	—	9,7
<i>Включения идиоморфное</i>														
Таж-1	"Таежная"	Sp	0,14	0,50	10,87	56,05	3,39	15,22	0,30	11,81	0,01	98,29	58,05	77,6
		Gr	42,12	0,06	21,72	3,58	0,21	7,11	0,46	22,15	3,97	101,38	—	10,0
<i>Включения призматической формы</i>														
МВШ-9	"Мир"	Sp	0,04	0,04	10,81	58,69	2,75	13,75	0,34	12,66	0,07	99,15	62,1	78,5
		Gr	41,85	0,02	21,61	3,82	0,00	7,21	0,47	21,50	4,60	101,08	—	10,6
МВШ-16	"	Sp	0,07	0,99	9,31	55,33	5,69	15,68	0,34	11,80	0,12	99,33	57,3	79,9
		Gr	41,47	0,17	20,12	5,0	0,44	7,48	0,58	19,34	6,76	101,36	—	14,3
МВШ-5	"	Sp	0,04	0,92	7,84	58,39	4,37	14,36	0,32	12,38	0,03	98,65	60,6	83,3
		Gr	41,34	0,17	20,33	4,94	0,63	6,51	0,46	22,06	4,88	101,32	—	14,0
Рад-2	"Радуга"	Sp	0,02	0,18	15,91	52,34	2,50	14,83	0,27	12,51	0,03	98,59	60,04	68,8
		Gr	42,11	0,02	22,0	3,18	0,00	7,78	0,53	20,29	5,63	101,54	—	8,8
Рад-3	"	Sp	0,00	0,10	15,55	52,63	3,99	14,22	0,26	13,08	0,01	99,84	62,1	69,4
		Gr	41,26	0,01	22,16	3,14	0,00	7,80	0,51	21,01	5,43	101,32	—	8,7
СП-1/76а	"Спутник"	Sp	0,03	0,33	9,97	56,60	3,73	16,95	0,38	10,54	0,07	98,55	52,6	79,2
		Gr	41,28	0,05	21,28	3,89	0,17	8,66	0,53	20,45	5,05	101,36	—	10,9
<i>Включения неправильной формы</i>														
Инт-1	№ 1	Sp	0,00	0,18	9,11	57,73	5,67	15,19	0,37	11,79	0,00	100,04	58,04	80,95
		Gr	41,13	0,02	19,97	5,71	0,00	7,55	0,48	20,32	5,29	100,47	—	16,1

Остальные же по концентрации FeO и Fe₂O₃ весьма близки к некоторым эпигенетическим включениям шпинелидов в гранатах.

Одним из наиболее принципиальных при изучении включений в минералах из основной массы кимберлитовых пород, на наш взгляд, является вопрос о генезисе зональных гранатов [47, 142]. Самое тщательное рассмотрение литературных данных [47, 142, 148] о составе включений шпинелидов в зональных гранатах и последующее сравнение их со шпинелидами изученных нами разных парагенетических ассоциаций убеждают нас в постгенетическом характере этих образований. Само наличие игольчатых включений шпинелидов в зональных гранатах, бесспорно, указывает на их реакционное происхождение. Как видно из приводимых выше данных о составе первичных шпинелидов из глубинных ксенолитов, среди последних у шпинелидов из "зональных" гранатов нет аналогов. В то же время среди реакционных шпинелидов, в частности среди шпинелидов из магнезиально-железистых пироксенитов, сравнительно часто встречаются разновидности, близкие по составу к шпинелидам-включениям в "зональных" гранатах.

Sp + (Ol). Несмотря на значительную распространенность оливина в глубинных ксенолитах, включения шпинелидов в нем встречаются реже, чем в гранатах. Нами впервые изучено несколько включений шпинелидов в оливинах из лерцолитов (табл. 14). Их состав также близок к составу шпинелидов из ксенолитов, к отличительным их особенностям предварительно можно отнести лишь повышенную магнезиальность.

В литературе очень мало сведений о составе включений шпинелидов в оливине из основной массы кимберлитов. В то же время исследование такой ассоциации должно было бы заинтересовать сторонников магматического происхождения минералов-вкрапленников в основной массе кимберлитовых пород. В этом плане интересные данные получены В.Мамагоном и С.Хэггерти, детально изучившими высокотитанистые включения шпинелидов в оливине из кимберлитового силла "Бенфонтейн" [276]. В частности, они установили в оливине целые серии шпинелидов с переменным содержанием TiO₂ (4,37–24,71%), Cr₂O₃ (0,03–49,00), Al₂O₃ (1,32–8,32), Fe₂O₃ (8,33–55,30), MgO (11,75–23,21), FeO (12,31–26,56) и MnO (0,22–2,75%). Дискретный характер составов шпинелидов, по их мнению, свидетельствует о многоэтапности становления интрузивного кимберлитового тела. Помимо этих данных, в литературе приведено еще несколько единичных анализов шпинелидов, которые пока не дают полного представления о генетических особенностях рассматриваемой шпинелидсодержащей ассоциации [266].

Sp + (Opx). Включения шпинелидов в ортопироксене изучены нами по тем же образцам глубинных ксенолитов, что и включения шпинелидов в оливине; они имеют достаточно близкие составы, а некоторые

Таблица 14. Электронно-зондовые анализы оливина и включенных в него шпинелидов из глубинных коэнолитов в кимберлитах, %

Номер образца	Трубка	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ	Mg	Cr
													Mg + Fe ²⁺	Cr + Al
<i>Шпинелидсодержащие гарцбургиты</i>														
ПС-11/1106	Харамайское поле	<i>Sp</i>	0,00	0,03	42,88	24,42	4,23	9,80	0,13	18,95	0,02	100,46	77,5	27,6
		<i>Ol</i>	40,75	0,00	0,00	0,02		7,73*	0,12	53,26	0,01	101,89	92,5	
LLT-48	"Летсенг-ла-Герай"	<i>Sp</i>	0,05	0,06	21,93	49,08	1,75	10,80	0,23	16,0	0,16	100,06	72,5	60,0
		<i>Ol</i>	40,99	0,38	0,00	0,03		6,57	0,12	50,84	0,03	98,96	93,2	
LLT-132	То же	<i>Sp</i>	0,06	0,01	23,06	46,39	2,20	11,58	0,26	15,34	0,16	99,06	70,2	57,4
		<i>Ol</i>	39,58	0,34	0,00	0,03		6,16	0,09	51,48	0,05	97,73	93,7	
LLT-151	" "	<i>Sp</i>	0,03	0,06	23,73	48,01	3,11	9,70	0,25	17,37	0,00	102,26	76,1	57,6
LLT-155a	" "	<i>Sp</i>	0,04	1,32	18,48	48,68	5,82	8,99	0,20	17,85	0,02	101,40	78,0	64,0
		<i>Ol</i>	40,71	0,00	0,00	0,00		6,25	0,11	54,23	0,00	101,30	93,9	
Ws-12	Весселтон"	<i>Sp</i>	0,08	2,71	0,49	0,05	63,63	26,40	0,15	4,11	0,01	97,63	21,7	6,5
		<i>Ol</i>	40,48	0,02	0,00	0,02		6,29	0,09	52,48	0,03	99,39	93,7	
Lig-2	"Лихобонг"	<i>Sp</i>	0,00	0,03	16,92	54,94	1,74	11,59	0,20	15,12	0,00	100,54	69,9	68,5
<i>Шпинелид-гранатовые лерцолиты</i>														
LLT-149	"Летсенг-ла-Герай"	<i>Sp</i>	0,00	0,31	31,73	38,10	1,79	7,61	0,11	19,08	0,06	98,79	81,7	44,6
Ws-24	"Весселтон"	<i>Sp</i>	0,05	0,47	13,45	55,49	4,47	10,59	0,23	15,56	0,00	100,31	72,4	73,5
		<i>Ol</i>	41,40	0,04	0,00	0,03		6,34	0,09	52,88	0,03	100,81	93,7	
S6/755	"Мир"	<i>Sp</i>	0,00	0,42	21,28	48,16	1,57	14,48	0,26	13,73	0,01	99,91	62,8	60,3

Примечание. Здесь и далее в анализах оливинов и пироксенов все железо в виде FeO.

увеличение хромистости в шпинелидах из ортопироксена по сравнению со шпинелидами из ксенолитов к закономерностям относить пока не следует.

Частичные анализы включений шпинелидов в мегакристаллах клино- и ортопироксена из трубок "Бюлтфонтейн" и "Де Бирс" приведены в работе [266]. Они также относятся к титансодержащим (2,5–5,85 % TiO_2) с переменными концентрациями Cr_2O_3 (44,8–54,0 %) и Al_2O_3 (5,5–10,2 %).

Sp + (Cpx). Как отмечалось выше, первичные шпинелиды в клинопироксене встречаются очень редко. Нам удалось обнаружить лишь несколько таких образцов в глубинных ксенолитах, однако их химический состав пока не изучен. Состав некоторых включений шпинелидов в клинопироксене основной массы кимберлитовых пород приведен в табл. 15 (обр. Т-ШК/1, И-ШК/1). Сведениями об особенностях состава включений шпинелидов в клинопироксене основной массы кимберлитовых пород мы не располагаем.

Sp + (Zrk). Данной группе включений шпинелидов в последнее время уделяется повышенное внимание. По существу, это пока единственный канал информации о цирконсодержащих ультраосновных породах верхней мантии. Детальному изучению цирконов с первичными включениями шпинелидов посвящены исследования А.И.Пономаренко [112], а также А.И.Боткунова с соавторами [14, 16]; полученные нами результаты электронно-зондовых исследований их состава приведены в табл. 16 (обр. МЦ-1 – МЦ-3).

Отличительной особенностью первичных шпинелидов, встречающихся в виде включений в цирконе совместно с оливином и (или) сульфидами, является повышенное количество TiO_2 (2,74–3,45 %) при переменном содержании Cr_2O_3 (46,10–64,05 %) и Fe_2O_3 (10,95–20,83 %) [14, 16, 112]. Концентрация Al_2O_3 незначительная (1,83–4,17 %). Диапазон магнезиальности шпинелидов этой ассоциации относительно узкий и определяется главным образом практически постоянным содержанием MgO (7,44–9,88 %) [16, 112].

Sp + Ph. Включениям в слюдах длительное время практически не уделялось внимание. И лишь после обнаружения флогопита в алмазе интерес к ним значительно возрос. Нами найдено несколько образцов включений шпинелидов непосредственно во флогопите из ксенолитов трубки "Весселтон", а также в основной массе трубки "Второгодница" (см. табл. 16, обр. ВТ-III/1). Из данных об их составе видно, что включения шпинелидов в флогопите характеризуются широкими колебаниями хромистости, относительно широким интервалом магнезиальности и повышенной концентрацией TiO_2 (до 5,2 % при 4,5–21 % Fe_2O_3), что сближает их с включениями шпинелидов в цирконе.

Включения шпинелидов во флогопите из трубки № 2 [93] образуют самостоятельный тренд состава, направление которого почти сов-

Таблица 15. Электронно-зондовые анализы пироксенов и включенных

Номер образца	Порода	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
GS-167/6	Шпинелид-гранатовый гарцбургит	<i>Sp</i>	0,45	0,79	12,20	53,97	3,45
ПС-11/1106		<i>Opх</i>	0,03	0,02	43,23	25,39	4,04
LLT-48	То же	<i>Sp</i>	0,01	0,04	20,57	50,87	3,10
		<i>Opх</i>	56,79	0,55	1,07	0,28	
LLT-132	" "	<i>Sp</i>	0,05	0,00	20,15	50,84	0,65
		<i>Opх</i>	55,90	0,51	1,10	0,40	
LLT-155a	" "	<i>Sp</i>	0,00	0,00	25,77	44,21	3,61
Lig-2	" "	<i>Sp</i>	0,00	0,26	16,64	53,84	2,19
		<i>Opх</i>	57,28	0,47	0,90	0,41	
LLT-149	" "	<i>Sp</i>	0,59	0,00	30,93	39,49	0,80
LLT-156	Шпинелид-гранатовый лерцолит	<i>Sp</i>	0,44	0,93	13,88	53,10	2,81
Ws-16	То же	<i>Sp</i>	0,10	0,79	12,55	52,08	6,99
		<i>Opх</i>	56,85	0,05	0,73	0,31	
Ws-24	" "	<i>Sp</i>	0,08	0,42	12,66	53,14	4,77
		<i>Opх</i>	56,92	0,02	0,84	0,43	
LLT-1556	Шпинелид-гранатовый вебстерит	<i>Sp</i>	0,59	0,65	16,25	46,94	5,71
		<i>Sp</i>	0,06	0,37	19,28	47,23	4,73
Т-ШК/1	Кимберлит	<i>Sp</i>	0,08	0,85	14,28	51,06	5,24
		<i>Spх</i>	3,99	0,19	2,77	2,13	
И-ШК/1	" "	<i>Sp</i>	0,00	0,69	8,72	58,76	3,83
		<i>Spх</i>	53,55	0,07	3,54	3,66	

Таблица 16. Электронно-зондовые анализы некоторых шпинелидов, включенных в них по

Номер образца	Порода	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
LLT-114	Шпинелид-гранатовый лерцолит	<i>Sp</i>	0,12	1,85	32,80	30,94	6,15	12,73
		<i>Ph</i>	38,42	4,53	16,23	1,48		4,38
Ws-24	То же	<i>Sp</i>	0,06	0,47	13,21	54,34	4,76	11,40
		<i>Ph</i>	41,59	0,32	14,49	1,01		2,20
Ws-16	" "	<i>Sp</i>	0,03	0,72	12,63	53,16	6,29	15,34
173/235a	Шпинелидсодержащий лерцолит	<i>Sp</i>	0,13	2,72	5,29	59,61	5,72	13,63
BT-Ш/1	Кимберлит	<i>Sp</i>	0,07	3,54	3,40	54,03	9,24	19,98
МЦ-1	" "	<i>Sp</i>	0,00	3,32	3,31	46,43	16,05	20,79
МЦ-2	" "	<i>Sp</i>	0,00	3,43	3,09	50,17	13,20	22,28
МЦ-3	" "	<i>Sp</i>	0,00	3,29	3,31	49,25	14,33	22,04

в них шпинелидов из глубинных ксенолитов в кимберлитах, %

FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ	Mg	Cr
							Mg + Fe ²⁺	Cr + Al
14,04	0,37	13,32	0,00	0,00	0,00	98,59	62,8	74,8
9,53	0,20	19,40	0,08	0,00	0,03	101,95	78,4	28,3
5,21	0,14	37,32	0,12	0,01	0,01	102,05	92,7	
8,36	0,21	17,64	0,11	0,04	0,04	100,99	79,0	62,4
4,27	0,12	37,52	0,32	0,02	0,20	101,14		
12,72	0,21	14,36	0,09	0,00	0,01	99,08	66,8	62,9
3,79	0,11	36,40	0,30	0,01	0,19	98,71	94,5	
8,63	0,26	17,83	0,00	0,00	0,00	100,31	78,6	53,5
11,71	0,26	14,96	0,07	0,03	0,03	99,99	69,5	68,5
4,05	0,13	36,16	0,35	0,10	0,12	99,97	94,1	
9,23	0,80	18,06	0,00	0,00	0,00	99,90	77,7	46,1
16,04	0,00	12,81	0,00	0,00	0,00	100,01	58,7	72,0
15,58	0,25	12,45	0,00	0,16	0,02	100,97	58,7	73,6
4,58	0,16	36,61	0,25	0,06	0,02	99,62	93,4	
12,65	0,25	13,49	0,02	0,10	0,02	97,60	65,5	73,8
3,83	0,11	36,52	0,27	0,16	0,01	99,11	94,5	
15,71	0,10	12,89	0,00	0,00	0,00	98,84	59,4	66,0
14,22	0,24	13,60	0,06	0,00	0,01	99,80	63,0	62,2
14,20	0,38	13,19	0,13	0,00	0,00	99,41	62,3	70,6
1,51	0,05	15,59	20,24	2,34	0,01	98,81		
16,91	0,35	11,01	0,00	0,12	0,20	100,39	53,7	81,9
1,90	0,09	14,02	16,86	3,90	0,00	97,59		40,9

во флогопит и циркон из глубинных ксенолитов и основной массы кимберлитов, %

MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ОН ⁻	Σ	Mg	Cr
							Mg + Fe ²⁺	Cr + Al
0,23	17,32	0,20	0,05	0,05	0,00	100,44	70,8	38,7
0,06	20,77	0,16	0,49	9,62	4,24	100,38	89,4	
0,27	14,76	0,01	0,00	0,00	0,00	99,28	69,8	73,4
0,04	26,41	0,00	0,98	8,06	4,30	99,0	95,5	
0,29	12,64	0,00	0,00	0,01	0,00	101,11	59,5	73,8
0,30	14,27	0,02	0,00	0,00	0,00	101,69	65,1	88,3
0,41	10,14	0,02	0,00	0,01	0,00	100,84	47,5	91,4
0,45	9,10	0,00	Не опр.	Не опр.	Не опр.	99,45	43,8	90,4
0,57	8,49	0,00	0,10	" "	" "	101,33	41,3	90,9
0,44	8,69	0,00	0,08	" "	" "	101,43	40,4	91,6

падает с таковым для многих титаносодержащих шпинелидов из кимберлитов.

Помимо перечисленных шпинелидсодержащих ассоциаций в литературе имеются сведения о сростках шпинелидов с апатитом, а также о сложных твердых растворах шпинели и железо-, медь-, цинксодержащих минеральных фаз во включениях в алмазе [19].

ВТОРИЧНЫЕ ШПИНЕЛИДЫ В ГЛУБИННЫХ КСЕНОЛИТАХ И В ОСНОВНОЙ МАССЕ КИМБЕРЛИТОВЫХ ПОРОД

Симплектитовые сростки с пироксенами в ксенолитах. Реакционные шпинелиды в некоторых типах глубинных ксенолитов, в частности в магнезиально-железистых пироксенитах, рассмотрены нами выше. Основным типохимическим признаком их является непостоянный состав зерен из разных участков ксенолита. Чаще всего шпинелиды образуют симплектитовые сростки с клинопироксеном, несколько реже наблюдается "шпинелидизация" хромсодержащих ортопироксенов. Для реакционных шпинелидов рассматриваемого типа характерны низкое содержание Fe_2O_3 и повышенная магнезиальность (табл. 17). Кроме того, от первичных шпинелидов тех же парагенетических ассоциаций они отличаются более низким содержанием Cr_2O_3 ($< 38\%$), а также повышенной глиноземистостью (рис. 9). Для реакционных шпинелидов одного из гарцбургитов трубки "Премьер" зафиксировано рекордно высокое содержание Al_2O_3 (53,25%). В целом же следует отметить, что в направлении от гарцбургитов к вебстеритам и эклогитам содержание MgO и Al_2O_3 постепенно повышается, а Cr_2O_3 и Fe_2O_3 — уменьшается. Максимальные концентрации Al_2O_3 и MgO зафиксированы в зеленых шпинелидах из алмазосного дистенового эклогита трубки "Сытыканская". Оригинальные анализы приведены для шпинелидов из вебстеритов трубки "Эллиот" в работе [175]. Их отличительная особенность — повышенное содержание Fe_2O_3 , что не характерно даже для зеленых герцинитсодержащих шпинелидов из алькритов и ферроалькритов.

Реакционные шпинелиды, развивающиеся вместе с другими микропродуктами изменения по трещинам в гранатах, имеют несколько иной состав. Чаще всего это титаносодержащие ($> 0,8\% TiO_2$) высокожелезистые ($\Sigma Fe = 19-30\%$) разновидности, отличающиеся от шпинелидов из сростков с клинопироксенами. Реакционные шпинелиды в ксенолитах наследуют главным образом особенности состава того минерала, по которому они развиваются.

Шпинелид-гранат-клинопироксеновые сростки. Среди этих ассоциаций на основании химических особенностей сосуществующих минералов мы условно выделили сростки магнезиально-железистого и магнезиального рядов.

Таблица 17. Электронно-зондовые анализы шпинелидов реакционного происхождения из глубинных ксенолитов в кимберлитах, %

Номер образца	Трубка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Σ	Mg	Cr
											Mg+Fe ²⁺	Cr+Al
<i>Шпинелид-гранатовые гарцбургиты</i>												
ТВ-203/77	"Удачная"	0,00	0,12	48,15	21,67	0,00	9,96	0,18	19,08	99,16	77,3	23,2
ТВ-77/77	" "	0,78	0,17	37,14	29,53	1,86	14,26	0,02	16,20	99,96	66,9	34,8
		0,37	0,18	29,53	27,83	1,83	13,72	0,42	16,21	100,09	67,8	32,1
ТВ-38/77	" "	0,27	0,00	42,61	28,23	0,00	11,10	0,03	17,61	99,85	73,9	30,8
ТВ-96/79	" "	0,62	0,06	40,49	29,23	0,00	12,08	0,06	17,35	99,89	72,0	32,6
ТВ-144/77	" "	0,09	0,02	29,75	30,08	0,29	13,09	0,17	16,46	99,95	69,1	33,7
ТВ-138/77	" "	0,07	0,00	38,62	39,88	1,20	12,12	0,00	17,05	99,94	71,5	34,9
ТВ-234/77	" "	0,24	0,18	37,78	33,07	0,00	12,05	0,00	16,70	100,02	71,2	37,0
ТВ-94/77	" "	0,39	0,33	36,79	33,26	0,00	12,43	0,09	15,60	98,89	69,1	37,8
ТВ-324/77	" "	0,28	0,10	31,88	37,50	1,07	12,23	0,13	15,95	99,14	69,1	44,1
ТВ-323/77	" "	0,00	0,11	31,72	37,84	1,68	12,71	0,06	15,84	99,96	68,7	44,5
А-321	"Мир"	0,24	0,12	43,52	24,54	1,51	11,21	0,40	17,66	99,20	73,1	27,4
РС-11/1106	Харамайское поле	0,00	0,05	43,09	25,74	1,76	12,88	0,19	17,41	100,42	71,8	28,6
Р-18	"Премьер"	0,00	0,00	53,25	15,61	0,00	8,65	0,00	20,18	97,69	80,6	16,3
<i>Шпинелидсодержащие лерцолиты</i>												
ТВ-257/79	"Удачная"	0,00	0,00	47,79	22,11	0,00	11,25	0,00	18,09	99,24	74,1	23,7
<i>Ильменит-шпинелевые вебстериты</i>												
1[175]	"Эллиот"	Не опр.	0,04	60,1	0,09	6,51	15,53	0,09	16,7	99,06	65,7	0,1
2[229]	" "	" "	0,03	61,8	0,13	5,82	12,52	0,08	18,9	99,28	72,9	0,1
<i>Оливиновый пироксенит</i>												
Н-106	"Ноябрьская"	0,03	0,08	56,29	8,21	4,03	15,70	0,17	16,62	101,12	65,3	8,9
<i>Шпинелид-корундовый вебстерит с графитом</i>												
Н-1246	"Ноябрьская"	0,00	0,03	61,29	7,10	0,00	8,39	0,10	20,4	97,33	81,2	7,2
<i>Алмазосный дистеновый эклогит</i>												
ТС-145 [67]	"Сытыканская"	0,00	0,00	64,3	0,14	0,00	13,9	0,82	22,7	101,86	84,6	0,1

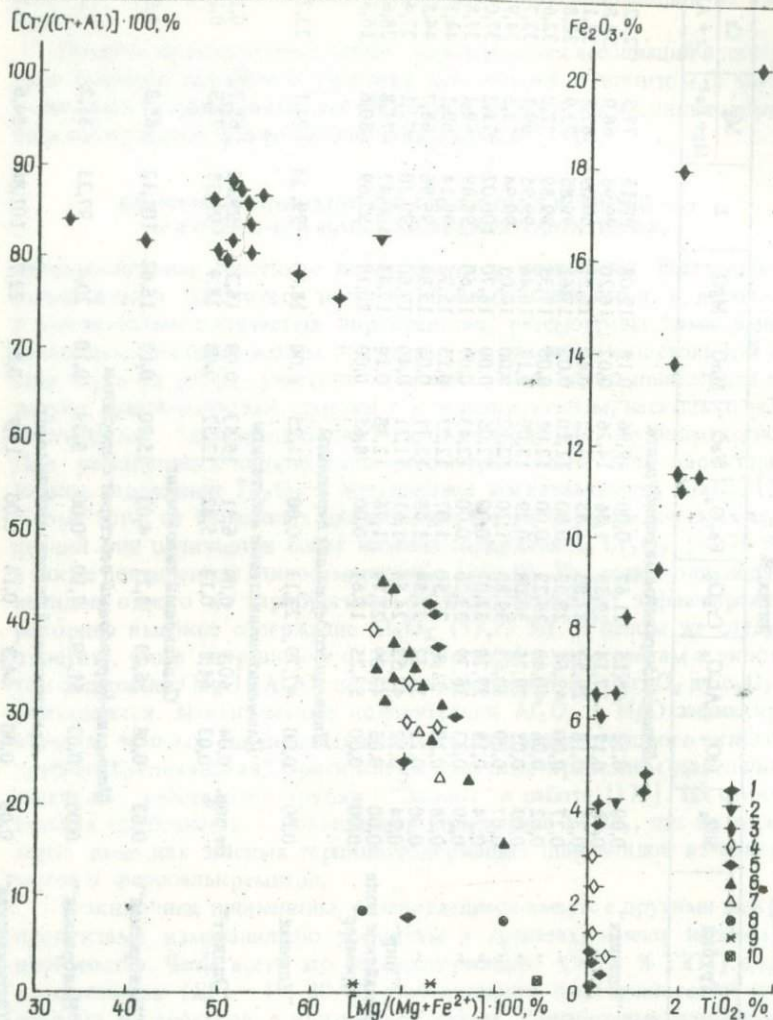


Рис. 9. Особенности состава шпинелидов из сростков:

- 1 - шпинелид-гранатовых, трубка "Орапа"; 2 - то же, трубка "Ягерсфонтейн";
 3 - шпинелид-гранат-клинопироксеновых, трубка "Мир" ([147], наши данные);
 4 - шпинелид-клинопироксеновых, трубка № 2 [131]; 5 - реакционные шпинелиды, образующие симплективные сростки с пироксенами из ксенолитов гранатовых перцолитов [202]; 6 - то же, шпинелид-гранатовых гарцбургитов, трубки "Удачная", "Премьер"; 7 - то же, перцолитов; 8 - то же, магнезиальных вебстеритов, трубка "Ноябрьская"; 9 - то же, вебстеритов, трубка "Эллиот" [175];
 10 - то же, алмазоносных дистеновых эклогитов [67]

Шпинелиды из сростков $Sp + Gr + Cpx$ магнезиально-железистого ряда (табл. 18) характеризуются широкими колебаниями содержания Cr_2O_3 (38,4–60,5 %), Fe_2O_3 (6,1–20,3 %) и FeO (16,7–25,3 %). В большинстве их повышено количество TiO_2 ; колебания концентраций Al_2O_3 и MgO незначительны. По особенностям химического состава часть изученных шпинелидов-сростков с гранатом и клинопироксеном идентична шпинелидам из магнезиально-железистых пироксенитов, где они имеют реакционное происхождение. Шпинелиды-сростки с гранатом из трубки "Орапа" близки к некоторым образцам из келифитовых оболочек вокруг гранатов (см. ниже). Из других шпинелидсодержащих ассоциаций наиболее близки к ним шпинелиды из верлитов, однако в последних нами не зафиксировано повышенного количества TiO_2 . Таким образом, полученные результаты указывают на реакционную природу этих образований в кимберлитах, а судя по экспериментальным данным [273] — и на их высокотемпературный характер.

Шпинелид-клинопироксеновые сростки магнезиального ряда, впервые описанные в работе [131], по целому ряду особенностей состава близки к шпинелидам из некоторых ксенолитов лерцолитов и магнезиальных вебстеритов в кимберлитах (см. рис. 4, 5, 9). Аналогичные образования установлены Д.Карсвеллом в ксенолитах лерцолитов. Учтявая, что в ксенолитах шпинелиды чаще всего образуют сростки с клинопироксеном или симплектитовые проростания в нем, можно предположить, что эта группа сростков представляет собой не что иное, как продукты дезинтеграции таких ксенолитов.

Лемелли перекристаллизации шпинелидов в ильменитах из основной массы кимберлитовых пород. Составы этих образований уникальны. Среди них установлены, в частности, все составы ряда $Fe Fe_2O_4 - Fe(FeTi)_2O_4$, а также высокомагнезиальные титансодержащие разновидности с повышенной примесью кандилитового минала (Mg_2TiO_4) [61, 124, 156, 190].

Продукты "келифитизации" гранатов. Напомним, что в келифитовых оболочках нами установлено три устойчиво повторяющиеся шпинелидсодержащие ассоциации. Поэтому рассмотрим особенности химического состава шпинелидов каждого реакционного парагенезиса в отдельности.

Шпинелид-двупироксеновый парагенезис наиболее редкий, причем установлен только в келифитовых оболочках вокруг гранатов из ксенолитов глубинных пород. Шпинелиды характеризуются переменными содержаниями Cr , Ti и других элементов. Концентрации основных оксидов в шпинели — Al_2O_3 и MgO — в большинстве кристаллов варьируют в достаточно узких пределах — 49,0–58,0 и 18,6–21,8 % соответственно. Содержание Cr_2O_3 в них составляет 7,5–19,6, а FeO — 7,6–10,4 %. Отмечается небольшая примесь Fe_2O_3 (0,1–3,5 %) и TiO_2 (0,1–0,8 %). Вариации соотношений $Cr/(Cr+Al)$ и $Mg/(Mg+Fe^{2+})$

Таблица 18. Электронно-зондовые анализы минералов из шпинелид-гранатовых и шпинелид-гранат-клинопироксеновых сростков в кимберлитах, %

Номер образца	Ми-нерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ	Mg	Cr
												Mg+Fe ²⁺	Cr+Al
<i>Шпинелид-гранатовые сростки</i>													
Op-56	Sp	0,02	0,12	43,60	21,37	4,02	12,82	0,23	16,72	0,25	99,15	69,9	24,7
	Gr	41,93	0,44	22,69	2,44	0,00	8,59	0,49	20,60	4,59	101,77	81,0	6,7
Op-50	Sp	0,05	1,13	11,43	55,82	4,82	14,25	0,32	13,50	0,05	101,38	62,8	76,6
	Gr	41,13	0,47	21,33	3,81	0,00	9,76	0,58	19,50	5,15	101,73	78,0	10,7
Op-57	Sp	0,03	1,32	10,12	54,34	4,75	15,58	0,28	12,05	0,13	98,61	58,0	78,3
	Gr	40,32	0,46	17,60	8,05	0,00	6,86	0,42	19,53	6,06	99,30	83,5	23,5
<i>Шпинелид-гранат-клинопироксеновые сростки</i>													
57д/855	Sp	0,51	2,02	7,16	44,01	16,39	22,71	0,34	8,43	He обн.	101,57	39,8	80,5
Яг-17	Sp	0,05	0,54	8,56	59,56	4,11	12,25	0,22	13,76	0,02	99,07	66,7	82,3
	Crх	53,38	0,09	2,42	3,65		1,87	0,07	16,22	18,17	98,81	-	-

Примечание. В сумму оксидов клинопироксена обр. Яг-17 входят Na₂O (2,90 %) и K₂O (0,04 %); все железо в виде FeO.

Также незначительны — 8–20 и 70–83 % соответственно. Лишь в одном образце (Км-95) нами встречен шпинелид с повышенным содержанием Cr₂O₃ (21,5–25,5 %), TiO₂ (1,5–1,7 %) и Fe₂O₃ (7,4–8,9 %). На диаграммах Al₂O₃ — Cr₂O₃ и Al—Cr—Fe³⁺ точки шпинелидов данного типа ложатся в достаточно компактные поля вблизи вершин Al [25]. В целом по особенностям состава шпинелиды рассмотренного парагенезиса близки к шпинелидам из ксенолитов шпинелидоносных перцолитов и некоторых алькремитов в кимберлитах.

В шпинелид-флогопитовых келифитовых облоючках шпинелиды характеризуются более разнообразным составом, отличия по химическим особенностям от шпинелидов предыдущего реакционного парагенезиса вполне очевидны (табл. 19, 20; рис. 10). В первую очередь обращают на себя внимание высокие содержания в минерале Cr₂O₃ и соответственно более низкие Al₂O₃. Характерной особенностью шпинелидов из ассоциации Sp+Ph является также повышенное содержание в них Fe₂O₃ (4,5–17,6 %) и TiO₂ (0,1–6,5 %). В некоторых образцах (М-2/84, Км-1) встречаются шпинелиды с аномально высокими концентрациями TiO₂ (6,5–13,1 %) и Fe₂O₃ (23,6–41,3 %), т.е.

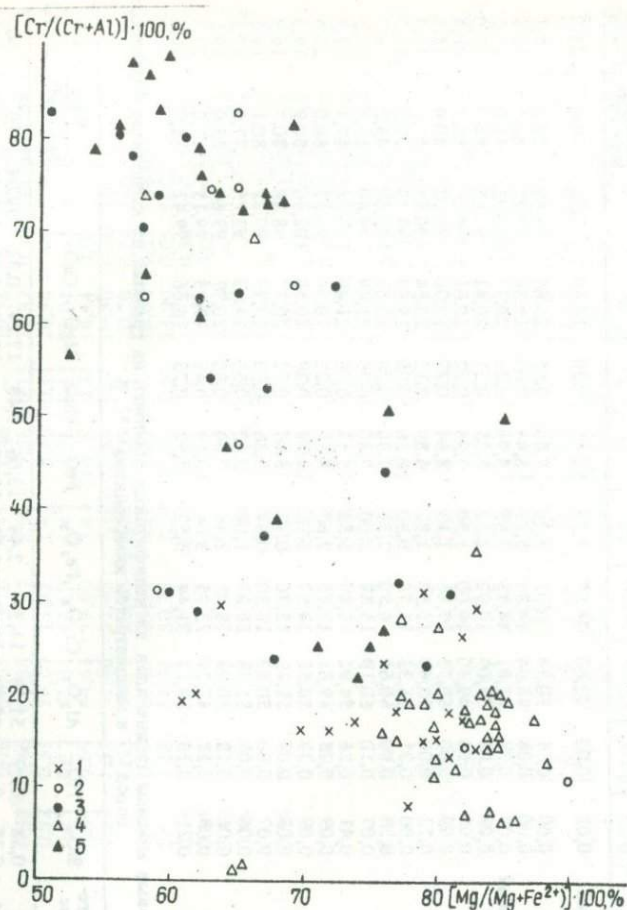


Рис. 10. Особенности состава шпинелидов из келифитовых оболочек на гранатах: 1 - парагенезис $Orx + Crx + Sp \pm Amf$; 2 - $Ph + Sp$, глубинные ксенолиты; 3 - $Ph + Sp$, кимберлиты; 4 - $Ph + Sp + Crx \pm Orx$, глубинные ксенолиты; 5 - $Ph + Sp + Crx \pm Orx$, кимберлиты

обогащенные ульвошпинелевым и магнетитовыми миналами. По особенностям состава шпинелиды из келифитовых оболочек парагенезиса $Sp + Ph$ также имеют аналоги среди шпинелидов из некоторых ксенолитов ультрабазитов в кимберлитах. На диаграммах $Cr_2O_3 - Al_2O_3$; $Cr_2O_3 - TiO_2$, $Cr - Al - Fe^{2+}$ [25], $Mg/(Mg + Fe^{2+}) - Cr/(Cr + Al)$ (см рис. 10) фигуративные точки шпинелидов данного типа образуют обширные поля, перекрывающие практически весь диапазон составов шпинелидов из кимберлитовых пород. Следует, однако, отметить, что

Таблица 19. Электронно-зондовые анализы шпинелидов из келифитовых (*Sp + Crx + Orx + Ph*) оболочек вокруг гранатов в глубинных ксенолитах трубки "Летсент-ла-Терай", %

Номер образца	Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Σ	Mg		Cr	
											Mg	Cr	Mg + Fe ³⁺	Cr + Al
LLT-132	Шпинелид-гранатовый гарцбургит	0,05	0,03	42,60	24,67	1,15	12,45	0,20	16,60	97,75		70,4		28,0
GS-167/4	То же	0,00	0,11	50,59	16,0	3,96	7,80	0,56	20,66	99,68		82,5		17,5
GS-167/6	" "	0,00	0,38	48,94	14,37	5,61	8,44	0,67	19,84	98,25		80,7		16,5
LLT-114	Шпинелид-гранатовый перцолит	0,07	0,39	52,81	14,13	3,65	8,74	0,21	20,92	100,92		81,0		15,2
LLT-146	То же	0,09	0,06	53,09	13,92	1,62	8,25	0,21	20,41	97,65		81,5		15,0
LLT-148	" "	0,05	0,04	49,70	19,00	1,90	7,98	0,22	20,61	99,5		82,1		20,4
LLT-148	" "	0,09	0,00	50,53	17,46	1,13	8,64	0,27	19,90	98,02		80,4		18,8
LLT-148	" "	0,12	0,00	53,49	15,58	1,81	8,89	0,12	20,84	100,85		80,6		16,3
LLT-149	" "	0,00	0,31	56,35	11,78	0,80	10,56	0,00	19,99	99,79		77,1		12,3
LLT-150	" "	0,38	0,00	60,61	6,50	2,31	7,88	0,06	22,32	100,06		83,5		6,7
LLT-125	" "	0,07	0,10	50,19	15,89	5,00	7,30	0,36	21,49	99,40		85,9		17,5
LLT-125	" "	0,41	0,26	54,91	11,87	5,82	5,52	0,06	21,49	100,34		87,4		12,7
LLT-125	" "	0,09	0,25	49,65	17,75	2,67	3,55	0,22	20,34	99,52		80,0		20,6
LLT-126	" "	0,09	0,33	50,51	19,57	1,95	9,34	0,29	20,58	102,66		80,9		19,3
LLT-126	" "	0,08	0,07	51,49	15,96	0,77	8,64	0,22	20,27	98,86		80,7		16,9
LLT-129	" "	0,07	0,00	50,69	18,30	0,67	8,86	0,23	19,97	99,11		80,1		19,5
LLT-129	" "	0,06	0,07	51,78	16,27	1,02	9,82	0,30	19,43	98,75		77,9		17,4
LLT-129	" "	0,06	0,18	50,08	18,05	2,44	7,64	0,20	20,99	99,64		83,0		19,5
LLT-144	" "	0,08	0,17	42,27	23,95	3,64	10,64	0,45	17,93	99,13		75,0		27,5
LLT-144	" "	0,21	0,26	36,17	31,44	3,53	8,92	0,23	18,66	99,42		78,9		26,8

Таблица 20. Электронно-зондовые анализы шпинелидов из келифитовых оболочек на гранатах из ксенолитов глубинных пород (*) и концентратов кимберлитов (**), %

Номер образца	Трубка	Парагенезис	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ	Mg		Cr	
													Mg	Cr	Mg + Fe ³⁺	Cr + Al
Уд-181/76*	"Удачная"	<i>Orx +</i>	0,38	0,09	51,58	14,36	2,44	13,06	0,48	17,24	0,31	99,94		70		16
		<i>+ Crx +</i>	0,38	0,35	48,94	14,97	5,51	11,86	—	18,49	0,02	100,53		74		17
		<i>+ Alm +</i>	0,05	0,84	49,21	14,09	5,38	12,53	0,29	17,62	0,26	100,28		72		16
		<i>+ Sp</i>	0,68	0,27	49,64	18,47	—	15,70	0,28	14,59	0,33	99,97		62		20
			—	2,02	49,71	17,32	—	15,83	0,91	13,92	0,36	100,08		61		19

84

85

Нв-250*	"Новинка"	<i>Orx +</i>	0,53	0,24	48,62	16,94	4,34	9,44	0,42	19,68	—	100,21		79		19
Нв-271*	" "	<i>+ Crx +</i>	—	—	57,79	12,41	0,76	9,47	0,26	20,81	0,13	101,65		80		13
Нв-271*	" "	<i>+ Alm +</i>	—	0,86	49,85	14,46	6,23	11,00	—	19,43	—	101,83		76		16
Нв-271*	" "	<i>+ Sp</i>	—	0,78	50,65	13,70	5,94	10,46	—	19,74	—	101,28		77		15
Нв-926*	" "		0,39	0,46	57,88	7,57	3,99	7,58	0,15	21,82	0,19	100,04		78		8
Нв-926*	" "		0,92	0,31	54,07	11,81	3,47	8,63	0,15	20,94	—	100,31		81		13
Нв-926*	" "		0,23	0,17	51,31	15,10	4,47	8,25	0,12	21,04	—	100,70		82		17
Нв-926*	" "		0,24	0,69	44,61	19,60	3,82	10,39	0,33	18,14	0,05	97,88		76		23
Км-95*	"Комсомольская"		0,17	1,52	41,66	21,48	7,28	7,84	0,54	19,80	0,30	100,60		82		26
Км-95*	" "		—	1,53	39,11	23,40	8,44	7,37	—	20,20	0,24	100,32		83		29
Км-95*	" "		0,02	1,69	37,45	25,52	6,18	8,91	—	18,64	0,21	98,63		79		31
Км-81*	" "	<i>Ph +</i>	1,01	3,14	11,31	50,78	7,20	13,56	0,66	13,00	0,05	100,72		63		75
Км-81*	" "	<i>+ Sp</i>	0,98	1,53	18,02	47,24	5,40	12,25	—	14,74	0,34	100,51		69		64
Нв-644*	"Новинка"		0,14	0,39	52,70	12,97	4,50	8,02	0,59	20,88	0,05	100,25		82		14
Нв-678*	" "		0,09	0,22	46,75	21,06	3,05	8,96	0,30	19,86	—	100,30		80		23
Нв-737*	" "		0,18	2,09	20,72	43,07	5,44	10,10	0,07	16,02	—	97,71		74		58
Ув-16/76*	"Удачная"		0,74	2,18	16,93	42,27	10,09	13,57	0,37	19,04	0,70	98,55		65		47
Ув-16/76*	" "		—	0,35	37,45	25,53	6,12	17,00	0,57	13,50	0,19	100,72		59		31
Ув-16/76*	" "		—	0,08	54,31	9,65	9,38	4,80	0,29	23,95	0,11	102,58		90		11
Ув-16/76*	" "		—	1,17	44,78	16,70	9,08	8,72	0,27	20,07	—	100,80		80		20
Ув-16/76*	" "		—	1,22	45,55	15,72	9,11	9,70	0,10	19,68	—	101,09		78		19
Ув-16/76*	" "		0,58	2,37	19,19	45,94	10,82	12,76	—	14,38	0,11	100,94		67		69
Ув-16/76*	" "		—	1,29	48,39	13,28	8,17	9,05	0,11	19,93	0,44	100,67		80		16
Зм-4**	"Зимняя"		—	0,87	38,66	26,76	5,77	9,99	—	18,61	0,12	100,79		77		32
Зм-5**	" "		0,87	0,48	44,26	19,88	5,69	8,98	0,59	18,98	0,27	99,12		79		23
Зм-6**	" "		0,73	1,00	29,98	35,29	6,08	9,80	0,29	17,72	0,09	100,38		76		44
Зм-7**	" "		1,04	0,37	38,91	26,51	5,28	8,31	—	19,54	0,22	100,19		81		31
Ах-1/84**	"Айхал"		—	0,39	34,88	29,88	5,69	13,69	0,38	15,56	0,08	100,56		67		37
Ах-1/84**	" "		1,48	0,45	42,22	19,74	6,03	13,53	0,12	15,95	0,93	100,56		68		24
Ах-118**	" "		0,43	1,84	9,89	52,47	8,27	11,81	—	11,56	0,54	100,82		57		78
Ах-118**	" "		—	0,87	8,79	51,46	11,27	13,92	0,73	12,12	0,82	100,11		61		80
Ах-118**	" "		0,98	1,97	11,99	50,49	7,49	15,11	0,16	12,42	0,09	100,71		59		74
Ин-62**	№ 1		—	—	25,63	34,24	10,09	13,57	0,37	13,94	0,70	99,55		65		47
Ин-62**	" "		0,33	0,10	31,46	29,89	7,87	12,85	0,70	15,08	0,23	98,52		68		39
Ин-84**	№ 1		0,63	1,85	8,42	52,62	9,34	16,13	0,38	11,39	—	100,77		56		81
Ин-84**	" "		0,51	2,35	8,99	49,69	11,34	16,84	—	11,10	0,19	101,12		54		79
Нл-19**	"Ньюлендс"		—	1,41	8,23	56,93	5,86	17,66	—	10,50	—	100,59		51		82
Нл-19**	" "		—	1,20	9,61	55,92	6,07	16,11	0,03	11,66	—	100,60		56		80
Нл-40**	То же		—	1,11	10,49	46,94	15,46	13,16	0,98	13,56	—	101,70		65		75

Окончание табл. 20

Номер образца	Трубка	Парагенезис	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ	Mg		Cr		
													Mg+Fe ²⁺	Cr+Al			
М-1/84**	"Мир"		-	0,51	22,05	36,44	13,84	13,37	-	15,17	-	101,38	67	53			
			-	0,77	21,40	37,37	12,37	14,78	0,22	13,95	-	101,22	63	54			
			-	1,72	16,23	41,07	13,96	14,81	0,07	13,53	-	101,39	62	63			
М-2/84**	"	"	-	2,24	15,67	39,21	16,43	13,83	-	14,26	-	101,64	65	63			
			-	2,07	12,13	42,60	16,00	15,80	0,51	12,28	-	101,39	58	70			
М-3/84**	"	"	-	6,46	7,79	20,90	41,32	10,76	1,18	15,73	-	104,14	72	64			
			-	0,31	36,69	22,67	10,41	15,97	0,49	14,49	-	101,03	62	29			
Км-1**	"Комсомо- льская"		0,06	0,16	35,11	23,76	11,04	16,50	0,52	14,00	-	101,09	60	31			
			0,03	1,33	44,21	16,75	10,87	6,29	-	21,76	0,28	101,56	86	20			
			0,07	13,11	16,98	19,25	24,32	10,30	0,50	15,71	0,09	100,29	73	43			
			0,28	0,07	6,93	25,17	19,33	21,16	1,52	0,44	16,73	0,02	100,38	74	34		
			-	3,28	33,16	19,48	16,15	8,59	0,12	18,96	0,07	100,10	80	28			
			-	11,68	18,95	19,66	23,64	9,57	0,72	16,44	-	100,67	75	41			
Эм-1**	"Зимняя"	Ph + + Срх + + Sp	0,41	10,15	14,99	19,96	28,31	9,84	0,19	16,20	0,17	100,23	75	47			
			0,56	3,26	5,26	59,72	5,15	15,46	-	11,61	-	101,03	57	88			
			0,41	3,13	4,98	58,63	6,45	14,42	-	12,09	0,04	100,17	60	89			
			0,61	3,19	5,56	57,61	6,14	14,95	-	11,74	0,02	99,83	58	87			
			0,68	3,79	7,44	55,51	6,57	14,92	0,28	12,07	-	101,27	59	83			
			0,41	2,04	11,44	53,85	4,77	14,08	0,07	12,78	0,07	99,52	62	76			
Нв-3**	"Новинка"		0,83	2,16	13,29	52,05	6,74	13,12	0,52	13,79	0,12	101,80	65	72			
			0,79	0,39	49,35	17,28	2,30	9,41	1,57	18,85	0,09	101,08	79	19			
			0,84	0,20	47,81	19,48	0,51	11,31	-	18,08	0,05	98,25	74	22			
Км-78*	"Комсо- льская"	Ph + + Срх + + Sp	0,97	0,07	57,56	6,58	4,02	8,32	-	21,25	0,10	98,87	82	7			
			0,29	0,90	20,83	42,78	7,39	10,15	0,27	16,04	0,26	98,92	74	58			
Ув-501/83*	"Удачная"		0,51	-	62,14	0,29	4,16	16,20	0,22	16,82	-	100,35	65	-			
Ув-503/83*	То же	Не уста- новлен	0,29	0,18	62,69	0,57	3,06	16,40	0,22	16,93	0,01	100,29	65	-	1		
			-	0,79	53,08	0,61	12,11	17,92	0,12	14,82	0,03	99,47	60	-	1		
			0,37	0,98	51,00	-	14,64	18,06	0,26	14,61	-	99,93	59	-	-		
			0,47	0,55	56,44	0,38	8,76	19,72	0,28	14,08	-	100,69	56	-	-		
			0,41	0,27	57,12	0,28	9,04	18,21	0,35	15,06	0,12	100,85	60	-	-		
-	0,99	51,16	-	15,22	17,73	0,66	14,71	-	100,47	60	-	-					
ТВ-С-40*	" "	"	0,60	0,06	59,41	6,71	3,04	7,62	-	22,08	-	99,53	84	7			
			0,43	0,19	60,03	5,91	3,43	7,02	-	22,55	-	99,57	85	6			
1-27**	№ 1	"	0,45	0,32	55,21	10,28	3,82	9,23	0,14	20,58	0,07	100,11	80	11			
			0,56	0,34	26,91	40,43	4,83	9,72	0,27	17,28	0,21	100,55	76	50			
			0,68	0,51	21,39	41,60	6,48	18,48	0,42	11,05	0,11	100,72	52	57			
			0,65	0,07	20,92	46,94	2,63	14,30	0,86	13,17	0,03	99,57	62	60			
			0,31	0,19	18,48	51,90	1,13	15,66	0,74	12,29	0,05	100,75	58	65			
Нл-30**	"Ньюлендс"	"	0,26	0,53	13,39	54,99	4,76	12,61	-	14,37	0,07	100,98	67	73			
			0,26	0,42	12,65	54,60	5,18	12,28	-	14,26	0,07	99,72	67	74			
			0,24	0,31	13,15	52,96	8,60	8,60	-	17,15	-	101,01	78	73			
			0,69	0,88	8,98	56,11	8,84	11,73	0,19	14,78	-	102,20	69	81			
			0,20	0,94	12,50	52,37	7,21	13,79	0,18	13,37	0,06	100,62	63	74			
			0,06	0,52	10,06	57,09	6,30	14,43	-	13,01	0,06	101,53	62	79			
Нв-5**	"Новинка"	"	1,24	0,36	41,71	22,57	5,09	10,33	1,08	17,92	0,13	100,44	76	27			
			-	0,05	48,53	23,57	-	10,52	-	17,80	-	100,48	75	25			
			-	1,66	19,89	28,53	25,74	6,23	1,04	19,34	0,18	102,62	85	49			

на всех указанных диаграммах поля шпинелидов парагенезисов $Срх + Sp + Ph$ и $Sp + Ph$ хорошо обособлены друг от друга и имеют лишь незначительные области перекрытия.

Наиболее широкий диапазон составов у шпинелидов из полиминеральных шпинелид-пироксен-флогопитовых кельфиновых оболочек (см. табл. 19, 20; рис. 10). Содержание Cr_2O_3 варьирует от 0,3 до 60%, Al_2O_3 — от 5,0 до 62,7, TiO_2 — от 0,1 до 3,8%. Соотношения $Cr/(Cr + Al)$ и $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ соответственно равны 6–90 и 52–85%. Необходимо отметить, что обнаруживаются некоторые различия между шпинелидами из кельфиновых оболочек в ксенонитах глубинных пород и основной массе кимберлитов. Первые в среднем менее хромистые и менее титанистые, но в то же время более магnezийные (см. рис. 10). В целом же шпинелиды из полиминеральных реакционных оторочек охватывают всю гамму составов, установленную нами для шпинелидов первых двух парагенезисов.

Обратимся к особенностям химического состава, общим для всей группы шпинелидов кельфиновых оболочек на гранатах из кимберлитовых пород. Корреляционным анализом установлено наличие значимых связей между следующими параметрами оксидов:

а) линейная отрицательная корреляция: $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ ($r = -0,94$); $Cr_2O_3 - MgO$ ($r = -0,87$); $Cr_2O_3 - Fe_2O_3$ ($r = -0,79$); $MgO - FeO$ ($r = -0,95$); $Al_2O_3 - FeO$ ($r = -0,83$); $Al_2O_3 - TiO_2$ ($r = -0,79$); $Fe_2O_3 - FeO$ ($r = -0,81$);

б) линейная положительная кор-

реляция: $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ ($r = +0,76$); $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($r = +0,94$); $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($r = +0,82$);

в) для некоторых пар оксидов ($\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$, $\text{TiO}_2 - \text{FeO}$) в одном типе шпинелидов наблюдается положительная корреляция, в другом — отрицательная. Так, например, в образцах из шпинелид-флогопитовых оболочек с увеличением в них содержания TiO_2 уменьшается концентрация Cr_2O_3 ($r = -0,58$), тогда как в разностях из шпинелид-двупироксеновых или полиминеральных оболочек зависимость совершенно противоположная ($r = +0,75$). Идентичная картина наблюдается и для пары $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$.

Выше указывалось на существование некоторых различий между химическими характеристиками шпинелидов из полиминеральных ($Sp + Opx + Crx + Ph$) реакционных оболочек, развитых в глубинных ксенолитах и кимберлитовом цементе. То же можно сказать и о шпинелидах из шпинелид-флогопитовых келифитовых оболочек. Кроме того, шпинелиды из оторочек вокруг гранатов в кимберлитовом цементе богаче Fe_2O_3 и TiO_2 , чем из каем в ксенолитах. Коэффициент окисленности ($K_0 = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$) первых составляет 0,04–0,79, тогда как у вторых он значительно ниже (0,07–0,51). Наиболее высокие значения K_0 характерны для шпинелидов из шпинелид-флогопитовых келифитовых оболочек.

Остановимся также на закономерном изменении состава шпинелидов в пределах одной келифитовой оболочки. Для шпинелидов, по сравнению с другими минералами этих реакционных образований, указанное явление выражено наиболее четко. Это в равной степени относится к шпинелидам как из оболочек в ксенолитах, так и из кимберлитового цемента. В качестве примера рассмотрим состав шпинелидов из келифитовых оболочек в глубинных ксенолитах (обр. Ув-16/76, Нв-926) и основной массе кимберлитов (обр. Зм-1, 1-27, Км-1 и др.). Устанавливаются три принципиально разных тренда изменения состава шпинелидов в келифитовых оболочках. В первом случае наблюдается, назовем ее условно, прямая зональность по хрому: по мере удаления зерен шпинелидов от граната к краю каймы в них уменьшается содержание Cr_2O_3 и соответственно увеличивается концентрация Al_2O_3 (обр. Зм-1, 1-27, М-2/84). Кроме того, в этом же направлении уменьшается количество TiO_2 и увеличивается магнезиальность шпинелидов. Во втором случае картина абсолютно противоположная (обратная зональность по хрому): увеличение содержания Cr_2O_3 и снижение Al_2O_3 в шпинелидах происходит в направлении от внутренних к внешним зонам келифитовой каймы. Параллельно с повышением хромистости в них наблюдаются заметное увеличение содержания TiO_2 , FeO и уменьшение концентрации MgO (обр. Нв-926, Ув-16/76, М-1/84). Для крупных выделений шпинелидов в келифитовых каймах также характерна обратная схема зональности по хрому (обр. Нл-30). Заметим,



Фото 1. Катаклазированный шпинелид-гранатовый дунит из трубки «Удачная» (обр. ТВ-332/77; шлиф, без анализатора, ув. 25)

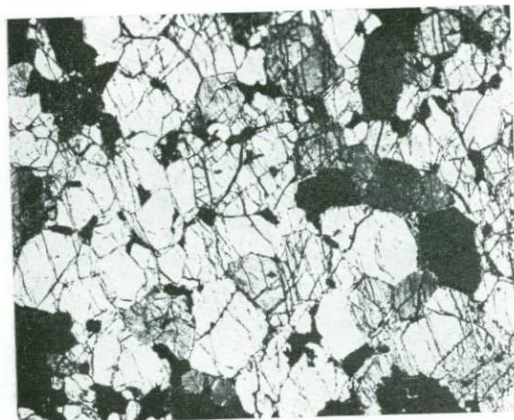


Фото 2. Полнокристаллический шпинелидсодержащий гарцбургит одной из кимберлитовых трубок юго-западной части Анабарского массива (обр. ПС-15/714в; шлиф, без анализатора, ув. 10)

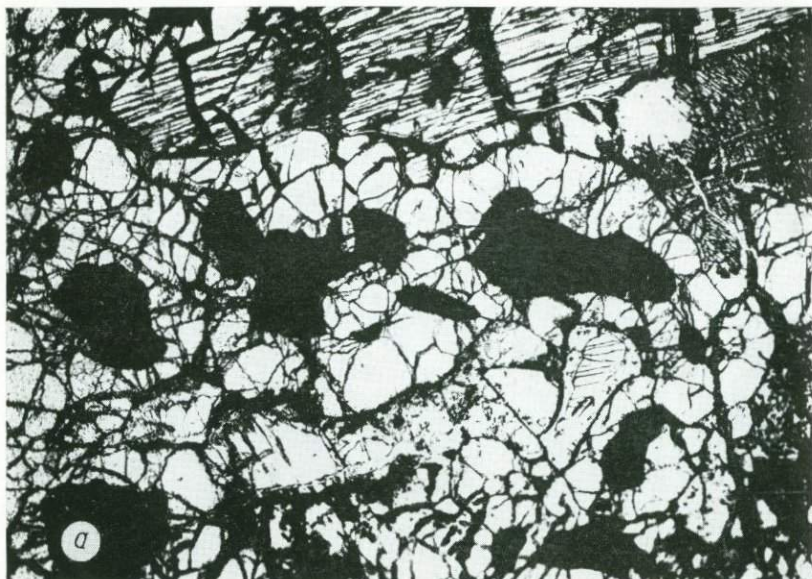


Фото 3. Шпинелиды (черное) в леуколитах из трубки «Обнаженная»:
а, б — гранатизированные леуколиты (обр. О-30 и О-8; шлифы, без анализатора, ув. 25); *в* — симплектитовые сростки шпинелида с ортопироксеном (обр. О-31; шлиф, без анализатора, ув. 50)

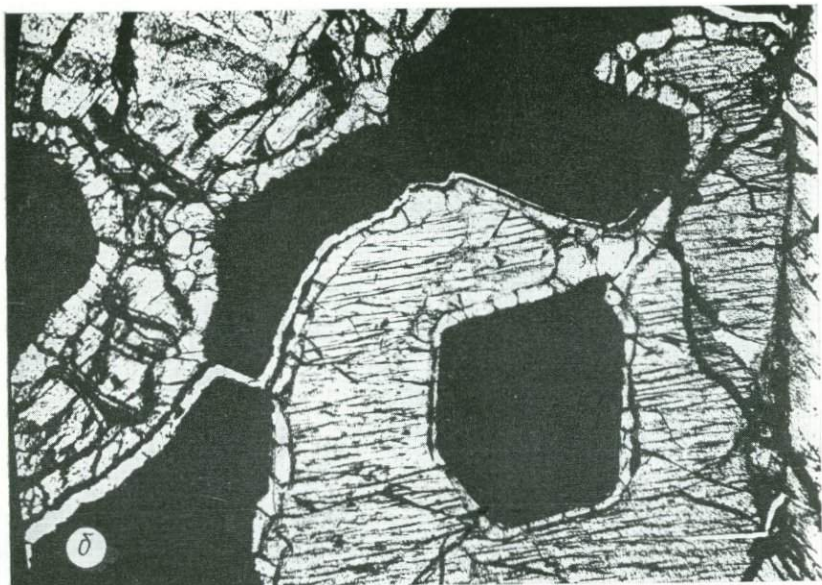


Фото 4. Пластинчатые выделения шпинелидов в клинопироксене из гранитизированного лерцолита трубки «Обнаженная» (обр. О-6; шлиф, без анализатора, ув. 50)

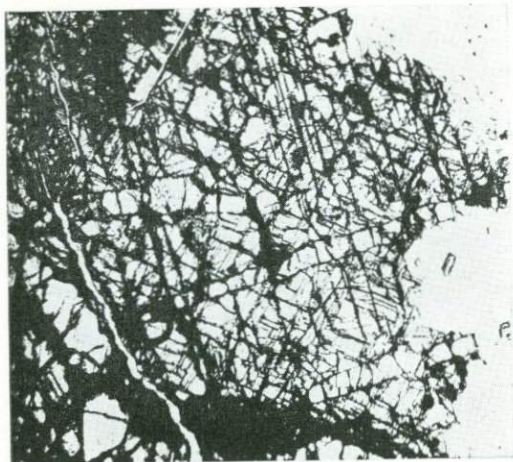


Фото 5. Прожилки граната и игольчатые выделения шпинелидов в ортопироксене из гранатизированного вебстерита трубки «Обнаженная» (обр. О-3; шлиф, без анализатора, ув. 25)

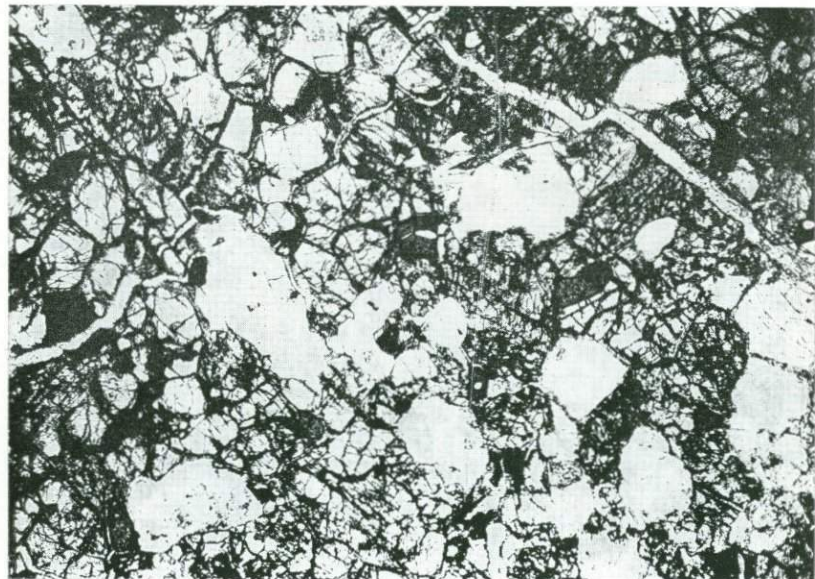


Фото 6. Оливинсодержащий шпинелид-плагиоклазовый вебстерит из трубки «Ноябрьская» (обр. Н-74; шлиф, без анализатора, ув. 25)

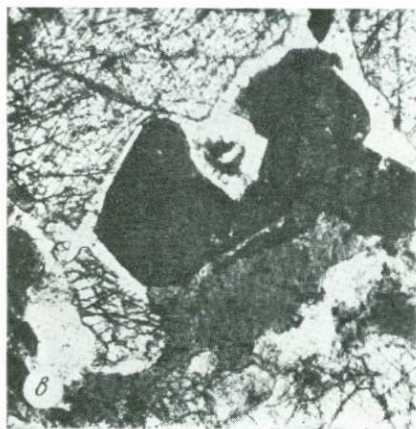
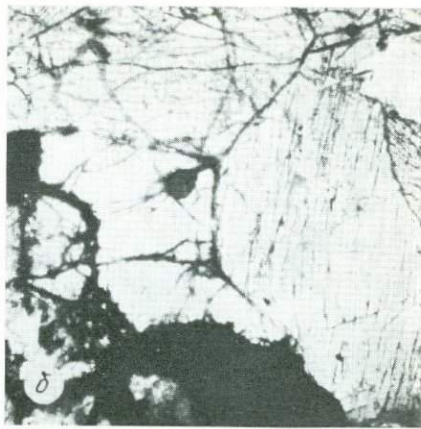
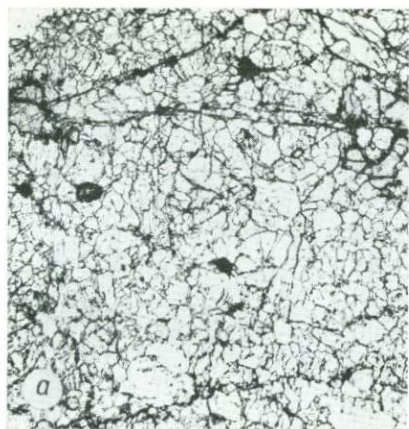
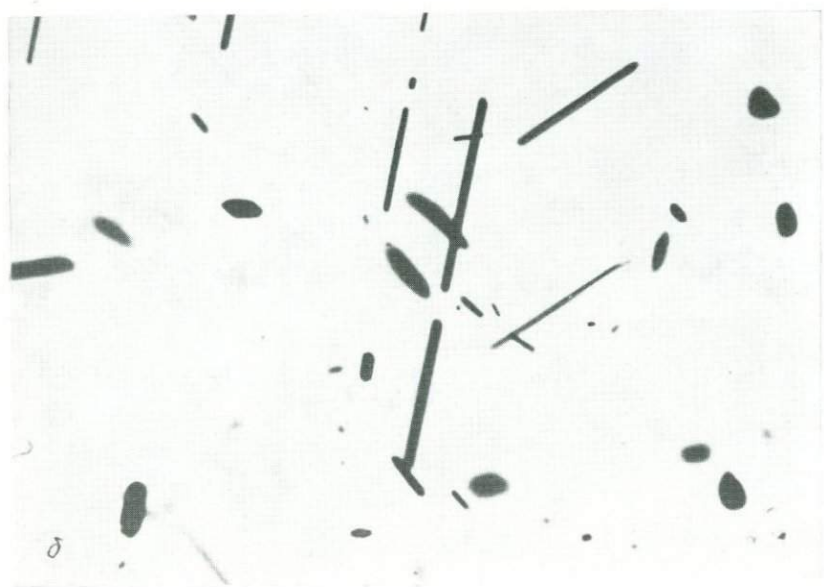
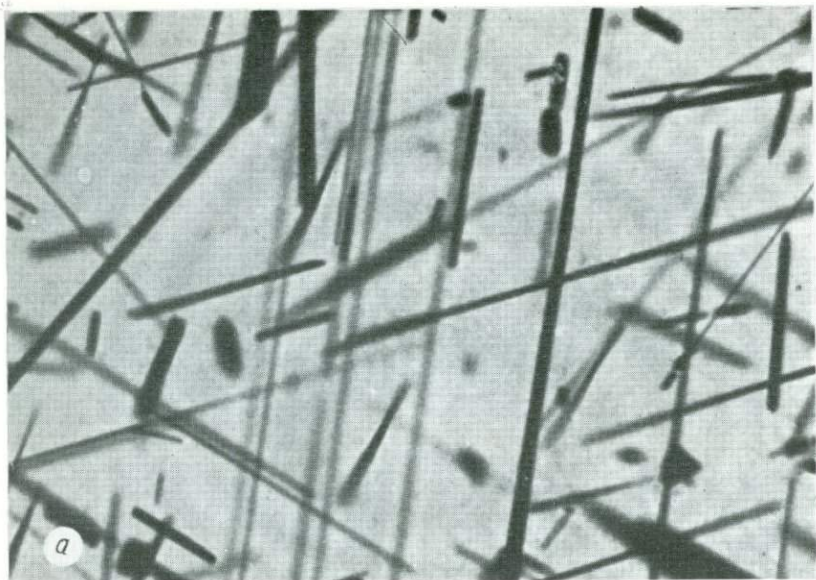


Фото 7. Ксенолиты герцинитсодержащих пород из трубки «Орапа» (а — обр. Ог-9) и некоторых трубок юго-западной части Анабарского массива (б — обр. ПС-15/7146; в — обр. ЕК-577; з — обр. ПС-92/166.0) (шлифы; без анализатора, ув. 25)



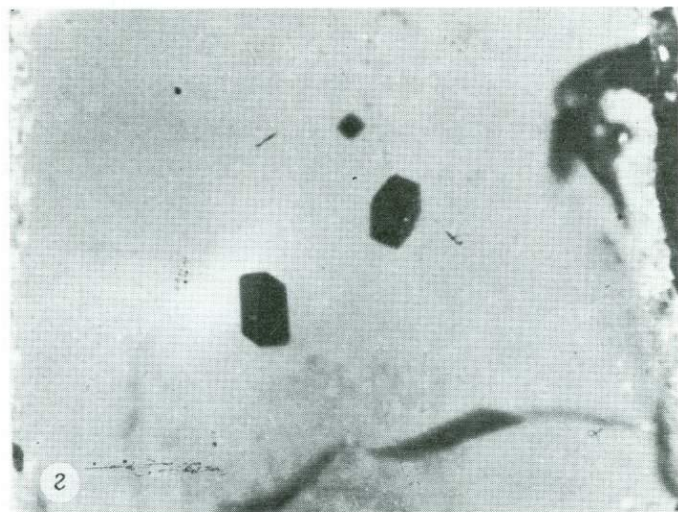
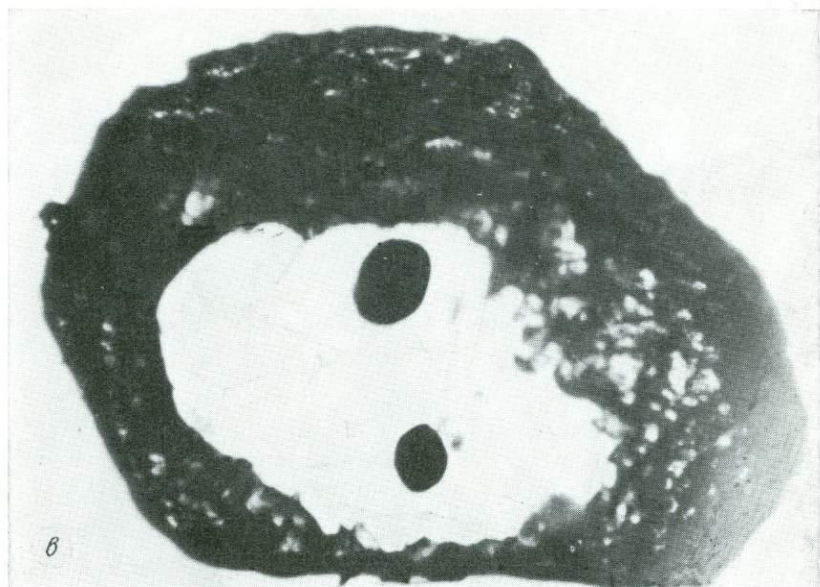


Фото 8. Шпинелиды — продукты распада твердого раствора в гранате (а, б) и сингенетичные шпинелиды (в, г) в гранате из концентратов кимберлитовых трубок «Мир», № 1 и «Удачная» (ув. 50)

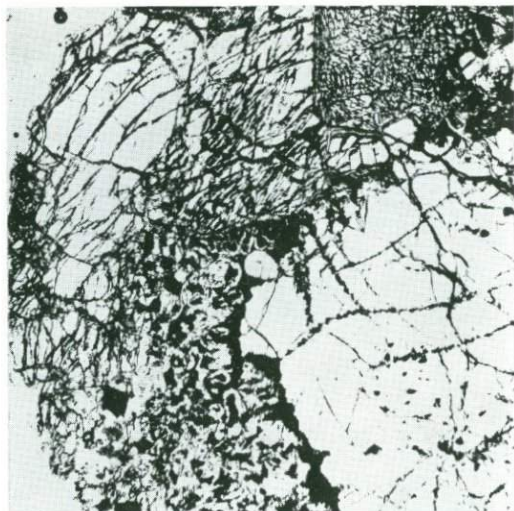


Фото 9. Келифитовая оболочка вокруг граната из лерцолита трубки «Летсеиг-ла-Терай» (шлиф; без анализатора, ув. 50)

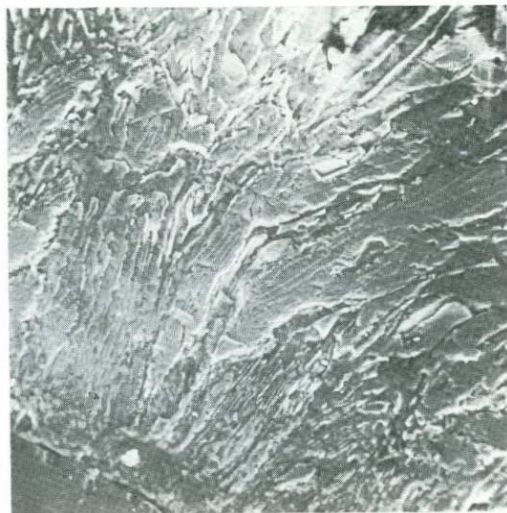


Фото 10. Шпинелиды в келифитовых каемках с радиально-лучистым строением из катаклизированных лерцолитов трубки «Удачная»

что в обоих случаях изменение состава шпинелидов является главным образом следствием изоморфизма $Mg \rightleftharpoons Fe^{2+}$ и $Cr^{3+} \rightleftharpoons Al$. Третий выявленный тренд изменения состава шпинелидов (обр. Км-1) обусловлен изоморфными замещениями гетеровалентного типа. В частности, в шпинелидах по мере их удаления от граната к краю каймы наблюдается закономерное увеличение концентраций TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO при соответствующем снижении содержаний Al_2O_3 и MgO . Доля Cr_2O_3 при этом практически не изменяется.

Для шпинелидов из келифитовых каем, так же как и для других минералов из этих образований, устанавливается зависимость содержания в них Cr_2O_3 , TiO_2 и FeO от содержания этих компонентов в замещаемом гранате, что хорошо иллюстрируется соответствующими диаграммами (рис. 11). Из них видно, что увеличение концентраций Cr , Ti и Fe^{2+} в шпинелидах связано с повышенными содержаниями соответствующих элементов в гранатах, по которым они развиваются. Наблюдаемый разброс точек обусловлен главным образом значительными вариациями содержания Cr , Ti и Fe^{2+} в шпинелидах из одной реакционной оболочки при постоянном составе замещаемого граната, на что уже указывалось выше. Если же для построения рассматриваемых диаграмм использовать средние содержания FeO и TiO_2 , как это показано для Cr_2O_3 (см. рис. 11), то картина существенно меняется — точки ложатся практически на одну линию, а коэффициент корреляции становится равным 0,90–0,96.

И заключая этот раздел, остановимся еще на одной уникальной серии шпинелидов из келифитовых каемок вокруг гранатов. Это шпинелиды твердого раствора $(Mg, Fe^{2+}) (Al, Cr, Fe^{3+}, Ti^{4+})_2O_4$, среди которых весьма условно можно выделить титаномагнетит и хромтитаномагнетит с повышенным содержанием магнезиоферритового минала. Шпинелиды этого состава в келифитовых оболочках встречаются сравнительно редко. Из 50 изученных образцов титаномагнетит отмечен только в пяти. В четырех случаях он установлен в келифитовых оболочках гранатов из кимберлитового цемента и в одном — в оболочке граната из глубинного ксенолита.

Форма выделений титаномагнетита в келифитовых каймах неправильная, реже изометричная. Размер зерен в большинстве случаев 0,05–0,2 мм. Основная масса рассматриваемого минерала концентрируется в периферийных частях келифитовых оболочек. На дебаеграмах этого титаномагнетита фиксируется следующий набор линий: 4,95; 2,92; 2,76; 2,507; 2,08; 1,70; 1,607; 1,09. Во всех изученных образцах рассматриваемые шпинелиды встречены только вместе с флогопитом, т.е. для них в келифитовых оболочках установлен пока один парагенезис ($Ph + Mgt$). Отметим также, что магнетитсодержащие реакционные оболочки обнаружены нами только на зернах бесхромового или относительно низкохромистого пирропа.

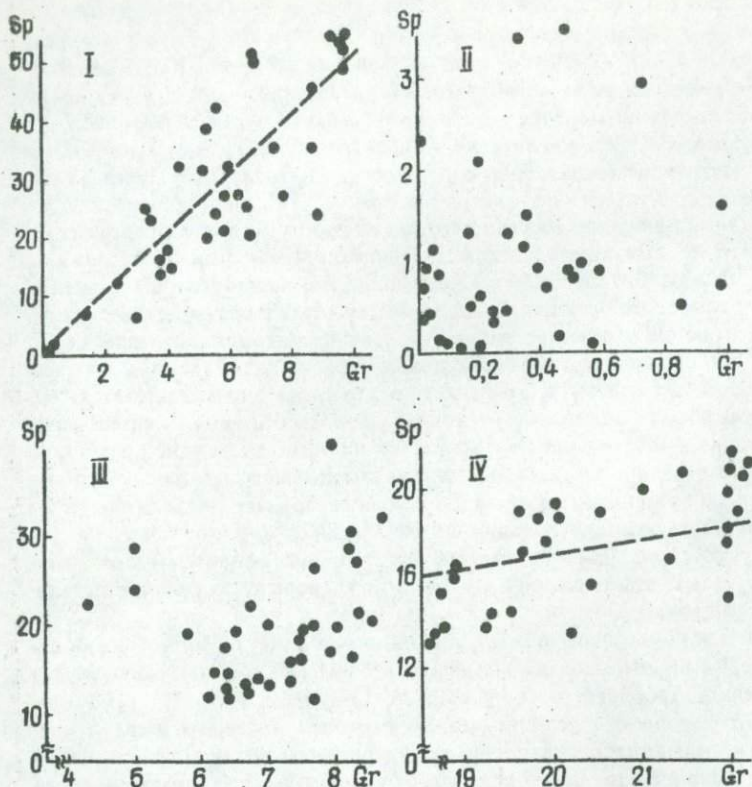


Рис. 11. Содержание (в %) и распределение Cr_2O_3 (I), TiO_2 (II), FeO (III) и MgO (IV) между гранатами и развивающимися по ним шпинелидами

Состав некоторых образцов титаномagnetита достаточно специфичен и имеет лишь редкие аналоги среди изученных к настоящему времени шпинелидов из кимберлитовых пород [8]. Содержания основных оксидов варьируют в широких пределах: 54,3–64,4 % Fe_2O_3 , 13,2–31,6 % FeO , 2,0–19,1 % TiO_2 . Кроме того, для минералов этого состава характерны относительно высокие концентрации MgO (1,5–11,8 %) и, что особенно интересно, MnO (до 3,1 %). Еще одной особенностью титаномagnetита из реакционных оболочек, как и других келифитовых ингредиентов, является непостоянство состава в пределах одного образца.

Хромтитаномagnetит с повышенным содержанием магнезиоферритового минерала установлен только в двух образцах келифитовых оболочек. Описываемые шпинелиды имеют чрезвычайно сложный со-

став (см. табл. 20). Их главная особенность — повышенное содержание MgO, значительная часть которого может входить в состав магнезиоферритового минала ($MgFe_2O_4$). Отметим, что в имеющихся публикациях о кимберлитах сведений о шпинелидах аналогичного состава нет.

ШПИНЕЛИДЫ ИЗ КОНЦЕНТРАТА КИМБЕРЛИТОВ

На рис. 12 приведены составы шпинелидов из основной массы кимберлитов различных алмазоносных провинций мира и лампроитов Австралии [10, 22, 30 и др.]. Большинство из них, так же как и шпинелиды из ксенолитов, относятся к твердым растворам $(Mg, Fe)(Al, Cr)_2O_4$, и лишь около 20 % содержат повышенное количество ульвошпинелевого и, особенно, магнетитового миналов. Наиболее титанистые шпинелиды установлены в основной массе трубок "Лихобонг", "Весселтон" [187, 188, 309] и "Эллиот" [175], а наиболее высокожелезистые — в кимберлитах Южной Австралии [314]. По содержанию основных оксидов шпинелиды из алмазоносных лампроитов Австралии не отличаются существенно от шпинелидов из кимберлитов.

ШПИНЕЛИДЫ ИЗ ГЛУБИННЫХ КСЕНОЛИТОВ В ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДАХ

Исследованию глубинных ксенолитов из щелочных базальтоидов посвящены многочисленные работы [26, 38, 54, 59, 119, 130, 134 и др.], в том числе и крупные монографии. Достаточно детально изучен химический состав шпинелидов, встречающихся практически в каждом ксенолите. По сравнению со шпинелидами из кимберлитов их состав более однообразен. Это в основном шпинелиды системы $(Mg, Fe^{2+})(Al, Cr)_2O_4$ с незначительной примесью магнезиоферритового минала. Данные о составе изучавшихся нами шпинелидов приведены в табл. 21, и на рис. 13.

Дуниты. Ксенолиты шпинелидсодержащих разновидностей этих пород (без граната) в щелочных базальтоидах Байкало-Монгольского региона распространены незначительно. Сведений о шпинелидах в дунитах пока нет и в литературе. Нами изучен единственный образец низкохромистого шпинелида из дунита трубки № 7 (Минусинская впадина) (обр. Ми-7/37, табл. 21). Гораздо чаще ксенолиты дунитов встречаются в молодых вулканических образованиях [265, 308]. В работе [265] описаны шпинелиды из дунитов, содержащие до 61 % Cr_2O_3 (при 3,91 % Al_2O_3), по составу они наиболее близки к шпинелидам из ксенолитов дунитов в кимберлитах. Остальные шпинелиды из дунитов, в частности из дунитов вулкана Коллау (Гавайские о-ва),

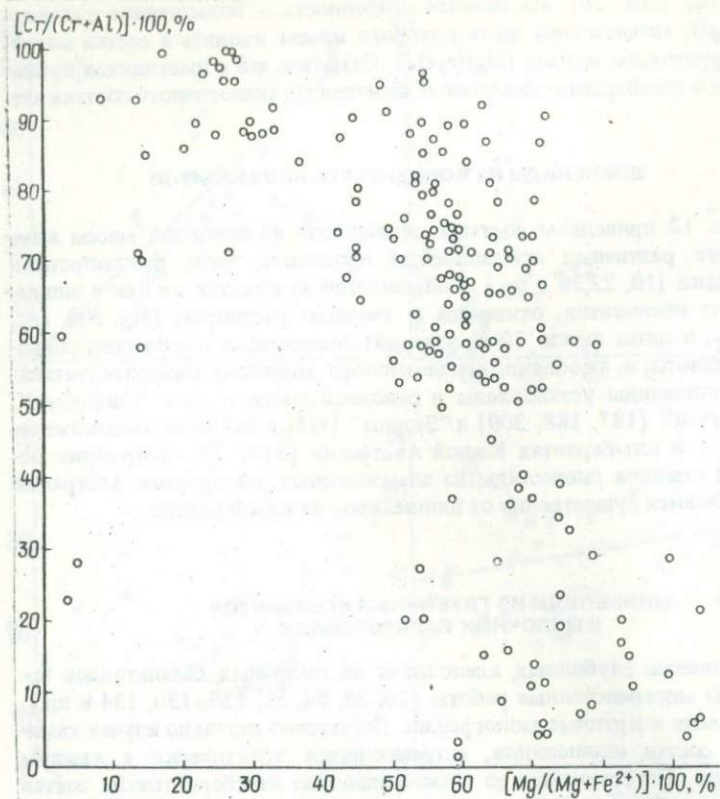
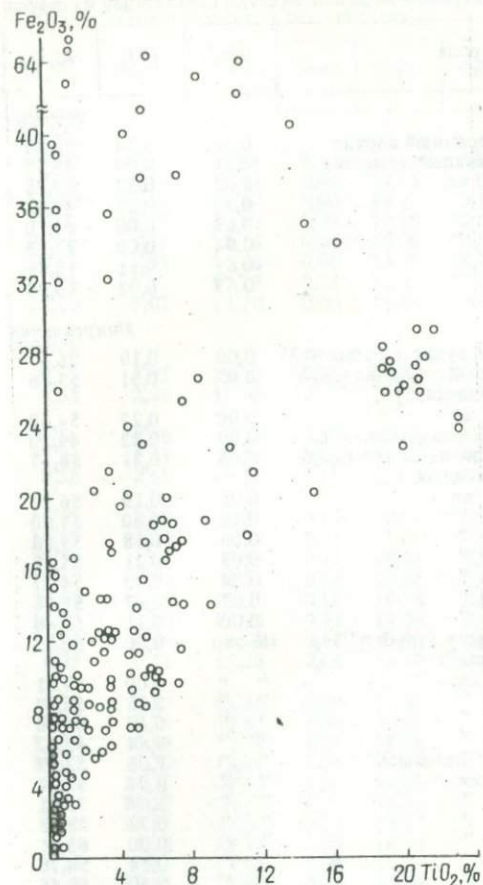


Рис. 12. Особенности состава шпинелидов из основной массы кимберлитов Якутии и алмазоносных лампроитов Южной Австралии (по Лерцолитов)

более низкохромистые, с повышенным содержанием Fe_2O_3 и TiO_2 . Среди особенностей состава шпинелидов из рассматриваемых пород обращает на себя внимание постоянно повышенное содержание Fe_2O_3 ($> 5\%$).

Верлиты. Ксенолиты этой группы пород в щелочных базальтоидах распространены несколько шире, однако гранатсодержащие верлиты нам неизвестны. Среди них выделяют магнезиальные и магнезиально-железистые разновидности [59]. Однако в последнее время возникли некоторые проблемы их систематики. На наш взгляд, это связано с неопределенностью их генетических взаимоотношений с оливинсодержащими пироксенитами и дунитами. Типичный верлит ($Ol_{70-80} +$



ни, Южной Африки, Северной Африки, Австралийским данным)

нее в работе [37] был описан шпинелид из лерцолита плато Дариганга (Монголия), содержащий $39,64\%$ Cr_2O_3 . Относительно высокохромистыми оказались также шпинелиды из ксенолитов лерцолитов в океанических базальтах. Оригинальные составы шпинелидов установлены в ксенолитах гранатовых лерцолитов вулкана Лашайн [304]. Наряду с повышенной хромистостью ($> 55\%$), в них повышено содержание TiO_2 . В целом же для шпинелидов из ксенолитов лерцолитов в щелочных базальтоидах Байкало-Монгольского региона и Чешского массива концентрация TiO_2 не превышает $0,5\%$. Кроме повышенной хромистости шпинелиды из лерцолитов Чешского массива отличаются относительно высоким содержанием Fe_2O_3 (см. табл. 21).

+ $Cr_{x_{20-30}} + Sp_{эн}$) обнаружен нами среди глубинных ксенолитов в щелочных базальтоидах Чешского массива (см. табл. 21, обр. Ч-59). Практически бесхромистые шпинелиды найдены в ксенолитах верлитов (?) из базальтоидов о-ва Тасмания [320].

Лерцолиты. Состав шпинелидов из ксенолитов лерцолитов в щелочных базальтоидах изучен наиболее детально. Прежде всего можно отметить, что по составу такие шпинелиды из разных регионов, так же как и из отдельно взятых образований, отличаются весьма существенно. В частности, наиболее высокохромистые среди изученных шпинелиды из ксенолитов лерцолитов в базальтоидах Чешского массива (до $52,10\%$ Cr_2O_3). Максимальное содержание Cr_2O_3 ($27,54\%$) в шпинелидах из лерцолитов Байкало-Монгольского региона зафиксировано в одном из образцов, отобранных на Джидинском плато. Ра-

Таблица 21. Электронно-зондовые анализы шпинелидов из глубин

Номер образца	Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
<i>Чешский</i>				
Ч-59	Шпинелидсодержащий верлит	0,38	0,14	38,88
Ч-61	Шпинелидсодержащий лерцолит	0,21	0,00	48,53
Ч-47	То же	0,02	0,32	47,78
Ч-54	" "	0,34	0,23	47,02
Ч-60	" "	0,69	0,00	37,10
Ч-94	" "	0,94	0,00	27,13
Ч-86	" "	0,63	0,11	12,81
Ч-62	" "	0,63	0,02	13,94
<i>Минусинская</i>				
Мн-7/37	Шпинелидсодержащий дунит (трубка № 7)	0,00	0,19	26,67
Мн-8/111	Шпинелид-гранатовый лерцолит (трубка "Тергешская")	0,05	0,31	55,86
Мн-11/52	То же	0,00	0,27	54,60
Мн-5/14	То же (трубка "Бараджульская")	0,00	0,23	49,20
Мн-8/49	Шпинелидсодержащий лерцолит (трубка "Тергешская")	0,06	0,21	58,17
Мн-8/54	То же	0,06	0,19	56,92
Мн-8/53	" "	0,10	0,20	57,60
Мн-8/43	" "	0,06	0,18	55,18
Мн-8/48	" "	0,03	0,21	55,11
Т-37	" "	0,04	0,12	54,27
Мн-8/105	" "	0,09	0,42	51,78
Мн-4/24	" "	0,00	0,11	56,48
Т-6а	Концентраты базальтов (трубка "Тергешская")	Не опр.	0,00	60,33
Т-66	То же	" "	0,00	59,01
Т-156	" "	" "	0,15	56,97
Т-15г	" "	" "	0,17	54,28
Т-15д	" "	" "	0,44	42,82
Бл-21г	То же (трубка "Белевская")	" "	1,06	52,09
Бл-3	То же	" "	0,97	54,14
Бл-23а	" "	" "	1,09	55,21
Бл-15	" "	" "	0,72	58,45
Бл-27	" "	" "	0,00	63,21
Бл-15	" "	" "	0,44	54,78
Бл-196	" "	" "	0,40	59,66
Бл-40а	" "	" "	0,07	57,49
Бл-6	" "	" "	1,18	54,02
Бл-406	" "	" "	0,24	55,67
Бл-33а	" "	" "	0,25	58,58
Бл-19а	" "	" "	0,58	54,66
Бл-13	" "	" "	0,00	53,54
Бл-33в	" "	" "	0,44	37,07
Бл-17	" "	" "	0,54	33,65
<i>Джидинское</i>				
Дж-7	Шпинелидсодержащий лерцолит	0,27	0,32	54,86
Дж-9	То же	0,18	0,20	56,10
Дж-2	" "	0,75	0,15	53,30
Дж-12	" "	0,64	0,16	55,37
Дж-3	" "	0,35	0,19	55,92

ных ксенолитов в щелочных базальтоидах, %

Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ	Mg		Cr
							Mg + Fe ²⁺	Cr + Al	
<i>массив</i>									
26,30	3,56	14,66	0,12	15,21	0,07	99,38	64,9	31,2	
18,34	3,80	9,99	0,00	19,65	0,00	100,53	77,8	20,2	
19,33	3,28	10,17	0,00	19,25	0,17	100,32	77,1	21,3	
20,00	3,18	10,32	0,00	19,19	0,01	100,29	76,8	22,2	
29,59	3,79	12,16	0,00	16,99	0,04	100,37	71,3	34,8	
38,56	4,95	14,06	0,00	14,75	0,09	100,48	65,2	48,6	
51,84	6,57	17,29	0,28	11,13	0,00	100,67	53,4	73,0	
52,10	5,02	17,70	0,00	11,09	0,00	100,50	52,7	71,4	
<i>впадина</i>									
39,62	5,72	13,93	0,26	14,72	0,00	101,11	63,3	49,9	
9,38	2,70	11,08	0,13	19,28	0,00	98,79	75,6	10,1	
12,8	4,28	8,34	0,09	21,6	0,00	102,99	63,3	13,6	
19,25	2,39	9,87	0,14	19,67	0,01	100,66	78,0	20,8	
8,58	2,65	8,50	0,11	21,32	0,01	99,61	81,7	9,0	
10,32	2,18	8,81	0,12	20,97	0,03	99,60	80,9	10,8	
10,61	2,33	8,75	0,11	21,40	0,00	101,10	81,3	11,0	
11,29	2,02	8,84	0,15	20,45	0,01	98,18	80,5	12,1	
11,45	2,01	8,32	0,11	20,81	0,00	98,05	81,7	12,2	
11,60	3,03	10,01	0,11	19,74	0,04	98,92	77,8	12,5	
13,19	3,20	10,99	0,13	18,96	0,01	98,77	75,4	14,6	
10,59	0,76	9,62	0,14	19,96	0,00	97,66	78,7	11,2	
0,35	6,71	17,28	0,04	15,92	Не опр.	100,63	62,1	0,4	
0,78	8,33	15,46	0,59	16,63	" "	100,70	66,7	0,9	
8,96	4,21	9,06	0,00	21,03	" "	100,38	80,5	9,5	
11,57	5,03	7,70	0,15	21,56	" "	100,46	83,3	12,5	
17,67	9,70	13,26	0,00	17,07	" "	100,96	69,6	21,7	
0,00	14,35	19,65	0,00	14,26	" "	101,41	56,4	0,0	
0,00	12,13	19,15	0,22	14,57	" "	101,18	57,5	0,0	
0,11	11,91	15,50	0,17	17,17	" "	101,16	66,4	0,1	
0,19	8,37	16,14	0,00	16,94	" "	100,81	65,2	0,2	
0,25	4,97	12,95	0,08	19,0	" "	100,49	72,3	0,3	
0,32	13,53	15,18	0,00	17,08	" "	101,37	66,7	0,4	
0,34	8,03	13,97	0,22	18,14	" "	100,76	69,8	0,4	
0,48	7,76	22,85	0,13	11,99	" "	100,77	48,3	0,6	
0,86	11,69	17,48	0,00	15,92	" "	101,15	64,4	1,0	
2,57	10,62	14,32	0,12	17,51	" "	101,05	68,5	3,0	
3,37	6,44	13,46	0,29	18,21	" "	100,60	70,7	3,7	
6,74	7,19	12,06	0,08	18,48	" "	100,62	71,8	7,6	
12,00	5,13	9,54	0,00	20,29	" "	100,50	79,1	13,1	
21,05	10,55	16,97	0,00	14,06	" "	101,04	59,6	28,4	
23,53	12,55	17,62	0,00	13,37	" "	101,26	57,5	31,9	
<i>плато</i>									
10,14	3,65	12,30	0,16	18,56	0,08	100,32	72,9	11,0	
11,56	2,30	8,58	0,00	21,07	0,20	100,19	81,4	12,1	
12,17	0,71	9,93	0,36	19,86	0,00	97,23	78,1	13,3	
12,25	1,71	9,01	0,32	20,47	0,21	100,15	80,2	12,9	
12,42	0,23	10,84	0,13	19,94	0,00	100,06	84,0	13,0	

Номер образца	Порода	Окончание		
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
Дж-3	Шпинелидсодержащий перцолит	0,00	0,26	55,06
Дж-11	То же	0,24	0,00	53,80
Дж-5	" "	0,39	0,49	45,63
Дж-10	" "	0,00	0,07	46,45
Дж-4	" "	0,67	0,09	45,28
Л-1000	" "	0,07	0,31	39,42
Дж-1	" "	0,86	0,25	37,73

Вулканические ареалы Шаварын-

ДГВ-24 [57]	Шпинелид-гранатовый перцолит	Не опр.	Не опр.	59,81
Шц-6	Гранатизированный перцолит	0,04	0,18	63,29
Шц-5	Шпинелидсодержащий перцолит	0,00	0,15	60,23
Шц-6	То же	0,01	0,15	59,91
Шц-7	" "	0,05	0,19	59,46
Шц-8	" "	0,07	0,17	59,55
4	" "	0,00	0,03	59,83
Мш-7	" "	0,03	0,16	58,73
17-75	" "	0,24	0,26	59,40
ДГВ-10 [57]	" "	Не опр.	0,07	57,69
1	" "	0,31	0,20	59,46
Мш-5	" "	0,00	0,20	59,90
18-75	" "	0,30	0,17	59,35
16-75	" "	0,51	0,06	59,91
Мш-10	" "	0,06	0,10	58,98
Мш-4	" "	0,05	0,26	56,58
687Д	" "	0,00	0,09	57,73
Шц-4	" "	0,02	0,12	57,45
Мш-9	" "	0,03	0,13	58,34
Шц-9	" "	0,03	0,21	56,83
Мш-8	" "	0,04	0,16	56,06
5	" "	0,23	0,05	57,04
76-1/11	" "	0,63	0,00	54,57
2	" "	0,00	0,13	50,21
Шц-1	Магнезиально-железистый вебстерит	Не опр.	0,18	55,93
48-72	То же	0,05	0,57	53,70

Южный

25097А	Мегакристалл шпинелида	Не опр.	0,14	62,69
25097В	То же	" "	0,26	60,03

Океанические базальты,

2197/8	Шпинелидсодержащий перцолит	0,22	0,04	48,09
2197/2	То же	0,30	0,00	47,19
2197/46	" "	0,16	0,08	47,93

Примечание. Образцы для исследований из базальтоидов Чешского массива Ю.И.Овчинниковым; из базальтоидов Монголии и Южного Йемена — Ю.С.Геншаф базальтов — В.А.Сиплечко.

табл. 21

Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ	Mg		Cr
							Mg + Fe ²⁺	Cr + Al	
12,52	2,37	9,08	0,34	20,57	0,00	100,20	79,2	13,2	
13,81	2,17	10,17	0,04	19,86	0,09	100,18	77,7	14,7	
20,56	4,05	6,86	0,41	21,45	0,00	99,84	84,8	23,2	
22,47	1,98	6,97	0,00	19,47	0,00	100,19	78,1	24,5	
22,64	1,64	9,62	0,00	19,91	0,00	99,85	78,7	25,1	
26,48	4,23	11,0	0,00	17,91	0,00	99,42	74,4	31,1	
27,54	2,11	10,60	0,16	18,12	0,00	97,37	75,3	32,9	

Царам и Дариганга, Монголия

3,40	—	12,53	Не опр.	23,03	Не опр.	98,78	87,0	3,8
3,62	1,25	9,45	0,08	21,13	0,01	99,05	80,0	3,7
7,31	2,34	8,43	0,09	21,72	0,02	100,29	82,1	7,5
7,47	1,69	8,55	0,11	21,38	0,00	99,27	81,7	7,7
7,52	1,40	9,02	0,11	20,93	0,01	98,68	80,5	7,8
7,76	1,95	8,58	0,11	21,38	0,02	99,59	81,6	8,0
7,84	1,98	9,13	0,22	21,02	0,09	100,15	80,4	8,1
8,20	1,56	8,66	0,12	21,02	0,01	98,49	81,2	8,6
8,20	1,64	9,26	0,00	21,08	0,00	100,11	80,2	8,4
8,29	—	12,43	0,16	21,41	Не опр.	100,05	78,0	8,7
8,37	1,07	10,18	0,00	20,41	0,07	100,18	78,1	9,1
8,54	1,69	9,09	0,10	21,41	0,00	100,93	80,8	8,7
8,55	0,97	10,11	0,26	20,25	0,09	100,05	78,9	8,8
8,76	0,00	10,65	0,09	19,90	0,07	99,5	76,9	8,9
10,02	0,55	8,95	0,15	21,11	0,01	99,93	80,8	10,2
10,05	2,58	8,98	0,16	21,15	0,01	99,22	81,8	10,6
10,09	0,81	9,65	0,14	20,30	0,00	98,81	78,9	10,5
10,40	1,32	8,47	0,13	21,10	0,00	99,01	81,6	10,8
10,54	0,82	9,52	0,13	20,78	0,00	100,29	79,6	10,8
10,60	1,13	9,54	0,12	20,36	0,00	99,82	79,2	11,1
10,61	1,17	9,75	0,14	19,89	0,01	97,83	78,4	11,3
10,79	1,99	8,88	0,19	21,00	0,00	100,17	80,8	11,3
13,05	1,57	10,30	0,25	19,73	0,03	100,13	77,6	13,8
18,32	1,75	9,86	0,30	19,56	0,00	100,13	78,0	19,6
0,44	13,05	13,25	0,35	18,07	Не опр.	101,42	70,8	0,5
4,48	6,52	17,90	0,15	14,31	0,03	97,51	58,7	3,5

Йемен

0,00	5,87	12,59	0,05	19,29	Не опр.	100,54	73,2	0,0
0,18	9,36	10,60	0,03	20,40	" "	100,90	77,5	0,2

Индийский океан

18,67	3,22	11,31	0,11	18,52	0,10	100,30	74,4	20,6
20,87	2,31	10,40	0,00	19,13	0,00	100,21	76,7	22,8
20,91	0,94	11,88	0,00	18,17	0,00	100,07	73,2	22,6

предоставлены А.Д.Харькивом; из трубок взрыва Минусинской впадины — том, В.В.Кележинская, Ю.И.Овчинниковым, Ф.В.Каминским; из океанических

$[Cr/(Cr+Al)] \cdot 100, \%$

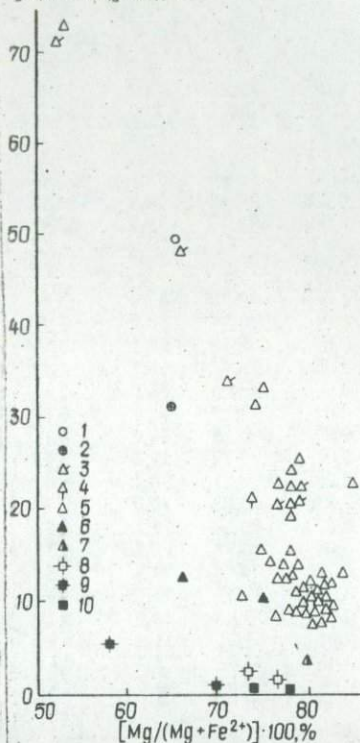


Рис. 13. Особенности состава изученных шпинелидов из глубинных ксенолитов в щелочных базальтоидах: 1 - дуниты (трубка № 7, Минусинская впадина); 2 - вертиты (Чешский массив); 3 - лерцолиты (то же); 4 - то же (Индийский океан); 5 - лерцолиты (Байкало-Монгольский регион); 6 - шпинелид-гранатовые лерцолиты (Минусинская впадина); 7 - гранатизированные лерцолиты (Монголия); 8 - магнезиальные вебстериты (то же); 9 - магнезиально-железистые вебстериты (то же); 10 - мегакристаллы шпинелида (Южный Йемен)

тов сравнительно хорошо отличаются магнезиальностью и содержанием Fe_2O_3 ([59, 185] и наши данные).

В целом же, несмотря на многочисленные данные о высокой часто-

При сопоставлении по химическому составу шпинелидов из ксенолитов лерцолитов в кимберлитах и щелочных базальтоидах (см. рис. 4 и 13) видно, что в большинстве своем последние отличаются либо пониженной хромистостью, либо повышенным содержанием Fe_2O_3 и TiO_2 . Интересно также отметить, что в отличие от кимберлитов шпинелиды гранатсодержащих и безгранатовых парагенезисов из щелочных базальтоидов между собой не различаются.

Вебстериты. Данные о составе шпинелидов из вебстеритов в щелочных базальтоидах пока немногочисленны и разрознены. Так же как и в кимберлитах, среди них выделяют магнезиально-железистые и магнезиальные разновидности, однако по ряду минералогических признаков они существенно различаются. В частности, в ксенолитах магнезиально-железистых пироксенитов из кимберлитов содержание оливина не превышает 5 %, а в ксенолитах этих пород из щелочных базальтоидов оно достигает 10 % и более. С нахождением описанных выше герцинитсодержащих оливиновых пироксенитов в кимберлитах менее четкими стали различия между вебстеритами магнезиального ряда.

Шпинелиды из вебстеритов в щелочных базальтоидах, так же как и в кимберлитах, наиболее низкохромистые ($< 5 \%$ Cr_2O_3). Шпинелиды из магнезиальных и магнезиально-железистых пироксени-

те встречаемости ксенолитов пироксенитов разного состава в щелочных базальтоидах, группа глубинных пород изучена пока недостаточно.

Мегакристаллы шпинелида. Впервые обнаружены в щелочных базальтоидах Нигерии [38]. В кимберлитах аналогичные образования пока не найдены. В последнее время они встречены также в базальтоидах Йемена. Составы двух образцов, переданных нам для исследований Ю.С.Геншафтом, приведены в табл. 21. По имеющимся данным, составы мегакристаллов шпинелидов представлены сериями (Mg, Fe) $(Al, Fe)_2O_4$ и (Mg, Fe) $Fe_2O_4 - Fe_2TiO_4$. Промежуточных разновидностей не установлено.

Из остальных находок шпинелидов в щелочных базальтоидах наибольший интерес вызывают высокохромистые шпинелиды из раннекембрийских базальтов Западного Саяна [115]. Содержание Cr_2O_3 в некоторых из них достигает 66,6 % (при 5,20 % Al_2O_3 и 19,33 % FeO), что сближает их со шпинелидами-включениями в алмазе. От последних они отличаются лишь повышенной концентрацией Fe_2O_3 (> 5 %). В целом же для базальтоидов из разных районов Земли характерны более низкохромистые шпинелиды [216, 217, 246 и др.]. Очень редко встречаются титановый хромит и хромсодержащий титаномагнетит [323].

ГЛАВА 3

ЯГР СПЕКТРОСКОПИЯ ШПИНЕЛИДОВ МАНТИЙНЫХ ПОРОД

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭФФЕКТЕ МЕССБАУЭРА НА ЯДРАХ ^{57}Fe В СТРУКТУРЕ ШПИНЕЛИ

Природные и синтетические соединения, имеющие структуру шпинели, привлекали внимание исследователей с первых дней открытия эффекта Мессбауэра на ядрах железа. Изучение с его помощью, например, магнетита существенно продвинуло теорию магнетизма. Гамма-резонанс позволил также перейти к непосредственному исследованию состояния химической связи и распределению ионов железа в структуре шпинели.

Первая работа по ЯГР в хромсодержащих синтетических шпинелидах относится к 1963 г. [286]. В мессбауэровском спектре FeCr_2O_4 был обнаружен синглет ионов Fe^{2+} в тетраэдрической координации, что вполне соответствовало данным рентгеноструктурного анализа о кубической симметрии тетраэдрических позиций и нормальном характере распределения катионов. Последующие исследования шпинелидов другого состава показали, однако, что кубическая симметрия тетраэдров не обязательна для структуры шпинели — в спектре синтетического герцинита, например, наблюдался квадрупольный дублет [293, 306, 331]. В попытках найти причины несоответствия рентгеноструктурных и мессбауэровских данных К.Оно и др. [293] синтезировали магниевую шпинель с 2 % Fe^{2+} . Спектр оказался таким же, как и у герцинита. В этой работе впервые была высказана идея о влиянии на симметрию тетраэдра небольших неконтролируемых примесей ионов $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ или Mg_{VI} и $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$, расположенных по отношению к нему в ближайших катионных сферах. Исследование температурной зависимости квадрупольного расщепления полностью исключило присутствие динамического эффекта Яна — Теллера как источника спонтанных искажений в тетраэдре. Было показано также, что энергетический спектр дефектов, влияющих на симметрию тетраэдра, имеет полуширину порядка 250 °С.

В спектре природной шпинели примерно такого же состава К.Оно и др. [294] наблюдали синглет ионов $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$, который с понижением температуры резко уширился и при -190 °С распался по крайней мере на два дублета с существенно разными расщеплениями. Интересно,

что после прокаливания (1 ч при $T = 830^\circ\text{C}$ в вакууме) спектр этой шпинели трансформировался в дублет, расщепление которого достигало максимального значения, примерно равного таковому в герцините при температуре прокаливания 880°C . В качестве объяснения авторы сослались на результаты работ [237, 294], в которых указано, что при этих же температурах прогрева было обнаружено уменьшение сигнала ЯМР от ядер Al и небольшое изменение параметров кристаллической решетки шпинели. Предполагалось, что эти изменения связаны с процессами разупорядочения катионов в кристалле. Следует, однако, подчеркнуть, что ни в ЯМР, ни в ЯГР спектрах прокаленных магнетитовых шпинелидов прямых доказательств перераспределения октаэдрических и тетраэдрических катионов найдено не было. Что касается месбауэровских данных, то последнее вполне естественно связать с общим малым содержанием железа. Поэтому доказательство присутствия ионов $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ или $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$, определяющих инверсность распределения, следует искать скорее в спектре герцинита.

К. Ягник и Х. Мазур [331] обнаружили в спектре синтетического герцинита, чистота которого контролировалась рентгеновскими измерениями, дублет с изомерным сдвигом $\delta = 1,52$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta = 2,76$ мм/с при $T = 27^\circ\text{C}$ и приписали его Fe^{2+} в октаэдрах. Степень инверсности, определенная по интенсивности дублета, совпала с рентгеновскими измерениями и составила $\sim 23\%$. Однако другими исследователями дублет с такими параметрами в спектре герцинита не наблюдался ни до, ни после опубликования работы [331].

Б. Диксон и Г. Смит [214] вновь вернулись к этому вопросу и, тщательно исследовав низкотемпературные спектры герцинита (до $-146,5^\circ\text{C}$), выделили дублет с $\Delta = 1,9$ мм/с, который и приписали ионам Fe^{2+} в октаэдрах с отрицательным тригональным искажением (октаэдр вытянут вдоль оси L_3). Соответствующая инверсность оказалась равной $\sim 15\%$. Линии $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ были обнаружены и в оптическом спектре поглощения герцинита. ЯГР спектр природной шпинели состава $\text{Mg}_{0,918}\text{Fe}_{0,072}\text{Al}_{2,007}\text{O}_4$, приведенный в этой же работе, также представлял собой синглет, но уже с более выраженным уширением на крыльях, чем в рассмотренной в работе [294]. С понижением температуры синглет расщепился на несколько дублетов, возникновение которых авторы [214] связали с вариациями числа ионов Fe^{2+} и Mg в ближайших четырех тетраэдрах ($d_{\text{T-T}} = 0,338$ нм). Заметное уширение линий поглощения было приписано влиянию инверсности и вариациям состава в ближайших 12 октаэдрических позициях. После прокаливания ЯГР спектр шпинели стал подобен спектру герцинита, но инверсные линии ионов железа так же, как и в работе [294], обнаружены не были. Среднее расщепление основного состояния ионов $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ 5E , определенное по температурной зависимости квадруполь-

ного расщепления, оказалось равным для исходного и прокаленного образцов шпинели соответственно 20–120 и 200 см⁻¹. В работе [214] специально подчеркивается, что линия при 2,56 мм/с, которую К.Ягник и Х.Мазур [331] приписали ионам Fe²⁺_{VI}, в спектре герцинита не наблюдалась, и приводятся вполне разумные доводы в пользу невозможности такой ее интерпретации. Действительно, локальная симметрия октаэдрических позиций в нормальных шпинелидах — 3*m*, и размещение в тетраэдрах больших катионов, таких, как Fe²⁺ или Mg, приводит к смещению атомов кислорода, образующих октаэдр (растяжению его вдоль оси [111]). За счет этого искажения в центре октаэдра создается отрицательное тригональное электрическое поле. В то же время шесть ближайших октаэдрических катионов, расположенных в следующей координационной сфере, создают изначально положительное тригональное поле. Б.Диксон и Г.Смит справедливо считают, что влияние кислородных атомов должно преобладать и суммарное тригональное поле в центре октаэдра должно быть отрицательным. А это означает, что при расщеплении уровня ⁵T_{2g} иона Fe²⁺_{VI} нижайшим окажется дублет, для которого максимальное значение валентного вклада в квадрупольное расщепление в два раза меньше, чем для синглета. Поэтому для дублета ионов Fe²⁺_{VI} в спектре герцинита следует ожидать расщепление порядка 2 мм/с.

Любопытно, что в работе [174] по экспериментальной зависимости квадрупольного расщепления в дублете ионов Fe³⁺_{VI} от содержания Al знак тригонального искажения в октаэдре также определен как отрицательный. Но совершенно неожиданно при этом со ссылкой на работу [256] делается вывод об орбитальной синглетности нижайшего уровня иона Fe²⁺ в таком поле. По-видимому, авторы работы [174] формально перенесли результаты расчетов для тетрагонального искажения [256] на случай тригонального поля. Действительно, при тетрагональном отрицательном искажении (октаэдр сжат параллельно оси L₄) нижайшим уровнем иона Fe²⁺ будет синглет. При отрицательном тригональном искажении (октаэдр вытянут) ситуация в корне меняется — состояние с волновой функцией d_{z²} становится энергетически невыгодным, и нижайшим оказывается дублет.

С выводами первых исследований [223, 208, 209] широкого набора хромсодержащих природных шпинелидов трудно согласиться, что и было отмечено в последующих работах [268, 295]. В первых работах авторы приняли полностью разупорядоченную схему распределения ионов Fe³⁺ и Fe²⁺ в шпинели, что привело к таким значениям изомерных сдвигов в спектрах, которые совершенно не вписываются в общую картину, характерную для ионных соединений. Вследствие принятой модели спектра они пришли также к выводу о наличии в изученных образцах шпинели явлений переноса заряда (Fe²⁺ → Fe³⁺)_{VI}.

В противовес этой модели в работе [295] был предложен более

правдоподобный и простой вариант интерпретации спектра, хорошо согласующийся с рентгеноструктурными и химическими данными, а также со значениями изомерных сдвигов, характерными для высокоспиновых состояний ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Спектры шпинелидов были описаны всего двумя симметричными дублетами: один от ионов Fe_{VI}^{3+} , другой, как правило, более интенсивный, от ионов Fe_{IV}^{2+} .

В отличие от предыдущей с помощью этой модели были получены хорошо согласующиеся с данными микронзондового и химического определений значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. Ширина линий и расщепление дублета Fe^{2+} существенно зависят от состава октаэдрических катионов, что позволило объяснить эти особенности взаимодействием тетраэдрических катионов со следующей катионной сферой. Основной вывод работы — в природных шпинелидах ряда $(Fe, Mg) (Cr, Al, Fe^{3+})_2 O_4$ распределение катионов соответствует нормальной схеме.

Такая же модель использована в работе [305] для интерпретации спектров синтетических образцов шпинели ряда $Fe (Fe_x^{3+} Cr_{2-x}) O_4$. Инверсность в распределении была обнаружена только для составов с $x > 2/3$. Влияние состава ближайшей катионной сферы на расщепление в спектре тетраэдрического Fe^{2+} наиболее четко было доказано на примере спектров синтетических шпинелидов ряда $Fe (Cr_{2-x} Al_x) O_4$ [180, 296]. Воспользовавшись данными для расщеплений в спектре шпинели состава $Fe (Cr_{1,9} Al_{0,1}) O_4$, М. Осборн и др. [296] с помощью модели парциальных квадрупольных расщеплений (ПКР) рассчитали значения расщеплений для других составов, удовлетворительно совпавшие с экспериментальными. В этой модели предполагалось, что каждая из троек октаэдрических катионов, связанная с одним из четырех тетраэдрических атомов О, в зависимости от состава дает свой постоянный вклад в расщепление. Учет этих вкладов производится с учетом геометрии тетраэдра по обычным формулам расчета составляющих тензора градиента электрического поля. Более подробно этот метод описан в основной части при расчете квадрупольных расщеплений в спектрах природных хромшпинелидов.

Модель ПКР в том виде, в котором она была использована в работе [296], предсказывает симметричный характер зависимости расщеплений относительно содержания Cr и Al. В природных минералах такая симметрия не наблюдается. Как правило, в шпинелидах с большим содержанием Al, чем Cr, расщепление больше, в высокоглиноземистых может наблюдаться как минимальное, так и максимальное расщепление [293, 294]. Отметим также, что расщепление в синтетическом хромите $Fe (Cr_{2-x} Al_x) O_4$, для которого были сделаны расчеты, меньше, чем в природном с таким же содержанием Al.

Во многих работах [173, 174, 268 и др.] влияние состава ближайшей катионной сферы на искажения в тетраэдре трактуется несколько иначе. В отличие от исследователей [180, 296], предполагающих, что

источником деформаций является разница в составах тройных группировок октаэдрических катионов, которые рассматриваются как единый заряженный лиганд авторы работ [173, 174, 268 и др.] считают, что каждый из 12 ближайших катионов действует независимо, и взаимное расположение разных катионов не учитывают. В приложении к составу $Fe(Cr_{2-x}Al_x)O_4$ это означает, что каждому из 13 возможных окружений тетраэдрического катиона, отличающихся числом атомов Al (от 0 до 12), соответствует дублет ионов Fe^{2+} с вполне определенным расщеплением. Например, для сферы с 12 атомами Cr можно уверенно считать, что расщепление равно нулю. Относительно сфер с другими составами мнения разделились. Если в работах [173, 174] принимается, что максимальные расщепления соответствуют сферам с составами, приближающимися к 6 Al и 6 Cr, то в работе [268] с учетом данных для герцинита они приписываются сфере с 12 Al. Следует отметить, что в этих работах данные версии учета влияния второй координационной сферы использовались только для качественного объяснения возможности разложения уширенных дублетов ионов Fe^{2+}_V . Никаких расчетов конкретных экспериментальных величин (например, расщеплений индивидуальных дублетов, интенсивностей или средних расщеплений) сделано не было. По-видимому, это и невозможно, так как в данных моделях не учитывается взаимное расположение разнотипных катионов, т.е. геометрический фактор, являющийся основным при расчете градиентов электрического поля. К тому же разрешение мессбауэровских спектров недостаточно высоко, чтобы определить исходные значения квадрупольных расщеплений для каждой из 13 конфигураций.

В заключение сформулируем основные результаты, полученные в рассмотренных выше работах.

1. Мессбауэровские спектры ионов железа в хромшпинелидах представляют собой сложную суперпозицию плотно перекрывающихся квадрупольных дублетов Fe^{3+} и Fe^{2+} .

2. Точечная симметрия тетраэдрического катиона Fe^{2+} ниже кубической. Наименьшие искажения тетраэдра наблюдаются в $FeCr_2O_4$ и природной шпинели $MgAl_2O_4$, т.е. в соединениях с однотипными катионами в октаэдрической и тетраэдрической позициях. Максимальные искажения соответствуют образцам с промежуточным составом.

3. Зависимость расщепления в дублете ионов Fe^{2+}_V от состава несимметрична относительно содержания разнотипных катионов в октаэдрических позициях. В более глиноземистых разновидностях наблюдаются, как правило, большие расщепления.

4. В синтетических герцините и шпинели $MgAl_2O_4$ фиксируются максимальные расщепления. Низкотемпературные мессбауэровские исследования и рентгеноструктурный анализ показывают наличие в герцините частичной обращенности (от 15 до 23 %).

5. Нагрев природной шпинели $MgAl_2O_4$ с небольшим содержанием Fe (от 2 до 7 %) до $T = 880^\circ C$ приводит к такому же расщеплению в дублете Fe_{IV}^{2+} , как и в герцините.

6. В природных хромшпинелидах наблюдается в основном нормальное распределение ионов Fe. В серии синтетических образцов $Fe^{2+}(Fe_x^{3+}Cr_{2-x})O_4$ инверсное распределение уверенно фиксируется мессбауэровским методом только при $x > 2/3$.

7. В рамках модели спектров, учитывающих нормальное распределение ионов Fe, мессбауэровские данные о содержании Fe^{2+} и Fe^{3+} с хорошей точностью совпадают с результатами химического и микрозондового анализов.

8. Модель ПКР хорошо описывает значения квадрупольных расщеплений в спектрах синтетических хромитов состава $Fe(Cr_{2-x}Al_x)O_4$ и предсказывает симметричный характер зависимости расщепления от состава.

9. Выделение в спектрах дублетов, соответствующих инверсным ионам (Fe_{VI}^{2+} или Fe_{IV}^{3+}), сопряжено с большими экспериментальными трудностями. В работах [173, 293] отмечается, что наличие инверсии должно увеличивать искажения в структуре.

ЯГР СПЕКТРЫ ШПИНЕЛИДОВ МАНТИЙНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ

В обзоре имеющихся данных о ЯГР спектроскопии парамагнитных железосодержащих шпинелидов было показано, что этот метод дает возможность получить основные кристаллохимические параметры, связанные с вхождением Fe в структуру шпинелидов: соотношение количеств Fe^{3+} и Fe^{2+} , характера распределения их между тетраэдрическими и октаэдрическими подрешетками, состояние химической связи, наличие областей ближнего упорядочения и т.д. Не лишне напомнить, что эти величины являются ключевыми при определении параметров порообразующей среды.

Целью нашего исследования, результаты которого представлены ниже, было получение конкретных значений перечисленных выше величин для шпинелидов из глубинных ксенолитов в кимберлитах, а также сравнение их с данными для шпинелидов из гипербазитов, метаморфических пород и синтетического герцинита. Экстремальные термодинамические условия образования этих пород могли в принципе отразиться на некоторых из исследуемых величинах, в частности на степени инверсии распределения основных катионов, как это было зафиксировано, например, мессбауэровским методом у пироксенов вулканического и неземного происхождения.

Как видно из обзора литературных данных, основной характерной особенностью мессбауэровских спектров Fe в шпинелидах является

ярко выраженное влияние качественного состава октаэдрических катионов на спектры Fe_{IV}^{2+} . Причем это влияние наиболее отчетливо проявляется в рамках двух изоморфных рядов: хромит — герцинит и хромит — шпинель. В обоих рядах основным конечным октаэдрическим катионом является Al. Исследованные нами шпинелиды, химический состав которых приведен в табл. 4–21, относятся к промежуточному (Mg, Fe) (Cr, Al, Fe^{3+})₂O₄. Примесь Fe^{3+} играет в них подчиненную роль и не превышает 10 % общего состава октаэдрических катионов, содержание Ti, кроме обр. ТВ-332/77, Ув-97/76, Ув-126 (см. табл. 4), вообще незначительное. Согласно данным [153], ионные радиусы основных октаэдрических катионов имеют следующие значения (в нм): Cr — 0,064; Fe^{3+} — 0,067; Al — 0,057. Различие ионных радиусов Cr и Fe^{3+} намного меньше, чем у этих элементов и Al^{3+} . Поэтому все полученные данные расположены в порядке возрастания содержания Al^{3+} , так как этот ион вносит наиболее существенные пространственные искажения в структуру шпинелидов (табл. 22).

Мессбауэровские спектры шпинелидов, снятые при комнатной температуре, показаны на рис. 14, 15. Основные особенности их хорошо согласуются с литературными данными [173, 295, 35, 36]. В спектрах образцов, близких к хромитам, четко выделяется дублет ионов Fe^{3+} . По мере увеличения содержания Al интенсивность и четкость дублета резко снижаются. В спектрах глиноземистых образцов об этом дублете часто можно судить только по асимметрии интенсивности основного дублета ионов Fe^{2+} . Последний ярко выражен, уширен, как правило, со сложной формой высокоскоростного пика. Анализ литературных и наших данных по всему набору образцов показал, что разделить спектр ионов Fe^{2+} на такое число дублетов, параметры которых хорошо воспроизводились бы при повторных съемках и зависели бы, по возможности плавно, от химического состава, оказалось невозможным. Поэтому при выборе модели спектров принята следующая схема.

На первом этапе общий спектр ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} задавался двумя симметричными дублетами. С помощью этой модели практически всегда определялись окончательные значения параметров спектра ионов Fe_{VI}^{3+} (δ — изомерный сдвиг, Δ — квадрупольное расщепление, Γ — ширина и ρ — интенсивность), а для спектра ионов Fe_{IV}^{2+} — только предварительные значения параметров. В этой модели χ^2 превышала допустимое значение в два-три раза. На втором этапе использовались фиксированные данные для дублета Fe^{3+} , так как ширина его обычно попадала в область от 0,3 до 0,4 мм/с, а в спектр ионов Fe^{2+} добавлялись последовательно новые симметричные дублеты (суммарно до четырех) с усредненным фиксированным значением изомерного сдвига до тех пор, пока не получалось приемлемое значение χ^2 . Если же χ^2 после очередного добавления не уменьшалось, снимались последовательно ограничения для изомерного сдвига дублетов Fe^{2+} , а затем

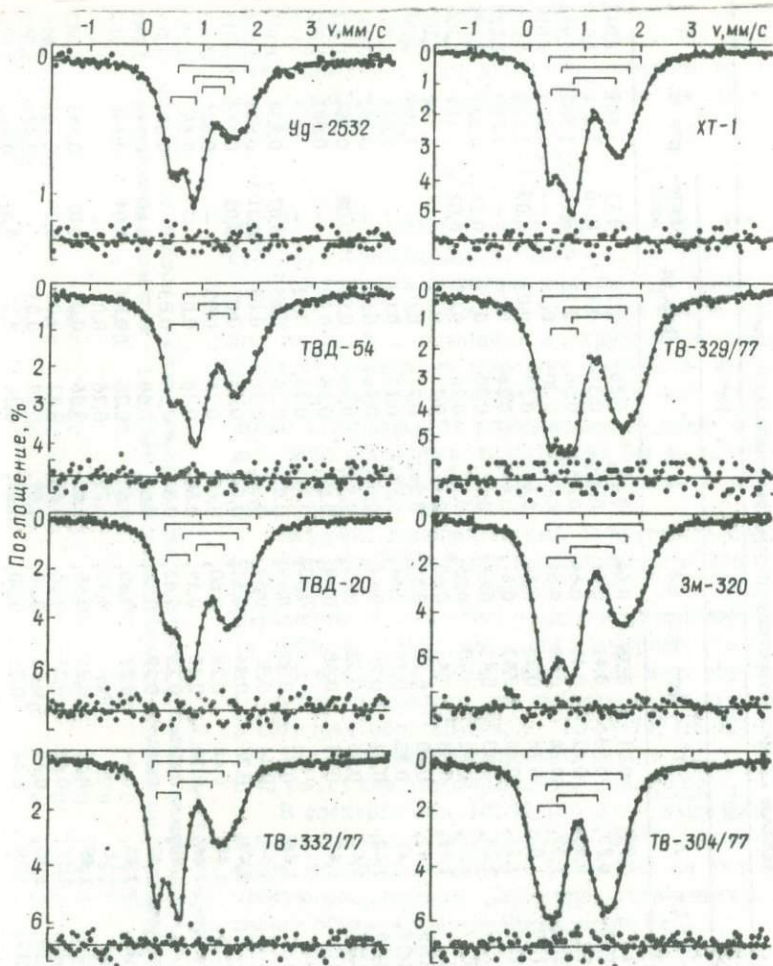


Рис. 14. Мессбауэровские спектры высокохромистых шпинелидов из кимберлитов и месторождения Хром-Тау (обр. ХТ-1)

при необходимости вводились новые дублеты для Fe^{3+} . На конечном этапе снимались все ограничения и для всех параметров вводились малые (до 0,04 мм/с) области, в пределах которых они могли изменяться. В результате были получены значения χ^2 , приведенные в табл. 22. На рис. 14–16 показаны результаты окончательной обработки. Поскольку с каждым отдельным дублетом ионов Fe^{2+} по указанным выше причинам вряд ли можно жестко связать вполне определенную

Таблица 22. Мессбауэровские параметры шпинелидов, мм/с

Номер образца	Al, фор. ед.	Fe ³⁺				Fe ²⁺				Микрозонд	С _г ³⁺ , фор. ед.	χ ²
		δ*	Δ	Γ	фор. ед.	δ	Δ	Γ	фор. ед.			
Уд-2532	0,181	1,17 ₂	0,91 ₇	0,51	0,36	0,64 ₁	0,47 ₂	0,36	0,19	0,11	1,649	1,045
ТВД-54	0,188	1,18 ₁	0,89 ₂	0,53	0,41	0,61 ₁	0,46 ₂	0,31	0,12	0,10	1,674	1,159
ТВД-20	0,197	1,17 ₁	0,86 ₂	0,42	0,41	0,64 ₁	0,43 ₂	0,36	0,13	0,11	1,668	0,954
ТВ-332/77	0,220	1,17 ₁	1,17 ₁	0,38	0,45	0,64 ₁	0,49 ₂	0,30	0,25	-	1,310	1,010
ХТ-1	0,349	1,17 ₁	1,02 ₂	0,36	0,28	0,64 ₁	0,46 ₂	0,27	0,09	0,09	1,535	1,010
ТВ-329/77	0,395	1,17 ₁	1,22 ₂	0,45	0,43	0,67 ₂	0,47 ₂	0,26	0,06	-	1,520	1,233
Зм-320	0,487	1,17 ₁	1,26 ₂	0,43	0,43	0,65 ₁	0,52 ₂	0,30	0,17	0,15	1,320	1,100
ТВ-304/77	0,556	1,17 ₁	1,22 ₂	0,42	0,40	0,65 ₁	0,53 ₂	0,26	0,03	0,02	1,419	1,200
С-17/8	0,647	1,17 ₁	1,45 ₂	0,38	0,43	0,60 ₂	0,64 ₂	0,27	0,16	0,17	1,162	1,203
ТВ-151/77	0,864	1,18 ₁	1,41 ₂	0,40	0,38	0,58 ₁	0,52 ₂	0,27	0,03	-	1,106	1,110
ТВ-157/77	0,890	1,18 ₁	1,41 ₂	0,42	0,28	0,64 ₁	0,58 ₂	0,27	0,03	-	1,016	1,383
ПС-11/914	0,928	1,18 ₁	1,42 ₂	0,42	0,29	0,64 ₁	0,60 ₂	0,26	0,03	-	0,882	0,997
ПС-18/75,8	0,930	1,17 ₁	1,41 ₂	0,43	0,32	0,62 ₁	0,58 ₂	0,26	0,05	0,08	0,984	1,318
ТВ-149/77	0,934	1,18 ₁	1,45 ₂	0,45	0,38	0,64 ₁	0,59 ₂	0,26	0,07	-	0,982	1,002
						0,43 ₂	0,41 ₂	0,26	0,02	-	-	-
ПС-11/1216	1,092	1,17 ₁	1,46 ₂	0,45	0,37	0,59 ₁	0,62 ₂	0,26	0,05	0,07	0,834	1,149
ТВ-С/20	1,167	1,17 ₁	1,54 ₂	0,44	0,30	0,59 ₁	0,68 ₂	0,31	0,05	0,01	0,838	1,020
ПС-57	1,192	1,17 ₁	1,49 ₂	0,35	0,34	0,62 ₂	0,69 ₂	0,28	0,07	0,05	0,756	1,013
ТВ-138/77	1,293	1,16 ₁	1,47 ₂	0,48	0,28	0,60 ₂	0,60 ₂	0,26	0,03	-	0,687	0,995
ТВ-136/77	1,293	1,17 ₁	1,46 ₂	0,39	0,28	0,59 ₁	0,60 ₂	0,38	0,01	-	0,683	0,994
ТВ-144/77	1,317	1,16 ₁	1,49 ₂	0,42	0,28	0,62 ₁	0,61 ₂	0,26	0,03	-	0,667	0,978
ТВ-301/77	1,362	1,18 ₁	1,47 ₂	0,48	0,29	0,60 ₁	0,65 ₂	0,30	0,03	0,00	0,646	1,185
ТВ-58/79	1,371	1,17 ₁	1,45 ₂	0,44	0,28	0,60 ₁	0,65 ₂	0,26	0,03	0,04	0,590	1,203
						0,41 ₂	0,39 ₂	0,26	0,02	-	-	-
Ол-38/75	1,375	1,16 ₁	1,49 ₂	0,50	0,25	0,55 ₁	0,60 ₂	0,36	0,04	0,02	0,585	1,082
А-125	1,454	1,17 ₁	1,54 ₂	0,48	0,25	0,60 ₂	0,63 ₂	0,32	0,03	0,02	0,531	1,059
ТВ-257/79	1,526	1,18 ₁	1,43 ₂	0,49	0,23	0,58 ₁	0,69 ₂	0,29	0,03	-	0,473	1,058
ТВ-203/77	1,533	1,17 ₁	1,39 ₂	0,44	0,21	0,60 ₁	0,65 ₂	0,26	0,02	0,01	0,463	1,010
ТВ-292/77	1,544	1,16 ₁	1,43 ₂	0,42	0,22	0,61 ₁	0,67 ₂	0,26	0,03	0,02	0,429	0,992
ПС-92/166	1,883	1,17 ₁	1,39 ₂	0,41	0,25	0,67 ₁	0,71 ₂	0,26	0,03	-	0,118	1,145
		1,35 ₂	0,75 ₂	0,26	0,02	0,40 ₁	0,48 ₂	0,28	0,04	-	-	-
5/1	2,000	1,19 ₁	1,55 ₂	0,38	0,81	-	-	-	-	-	-	1,200
		1,28 ₂	1,22 ₂	0,39	0,16	0,39 ₁	0,28 ₂	0,26	0,03	-	-	-

Примечание: δ – изомерный сдвиг относительно нитропрусида натрия; обр. ХТ-1 – из дунитов месторождения Хром-Тау (Казахстан); обр. 5/1 – синтетический герцинит; нижний индекс обозначает ошибку в последнем знаке, второй ряд цифр – параметры второго дублета ионов Fe³⁺ и Fe²⁺.

конфигурацию октаэдрических катионов вокруг тетраэдра, внимание сосредоточивалось на среднем-внешнем дублете и расщеплении. Эти значения вычислялись по формуле

$$A_{ор} = \frac{\sum A_i \rho_i}{\sum \rho_i}$$

где A_i – соответствующий параметр i-го дублета Fe²⁺; ρ_i – площадь под дублетом.

Усредненные значения δ_{ор} и Δ_{ор} приведены в табл. 22. Первоначально мы надеялись получить эти значения с помощью двухдублетной модели спектра. Однако на практике оказалось, что данные, полученные по первой модели, часто существенно отличались от усредненных. К тому же первый этап обработки не позволил бы выделить дополнительные линии, отнесенные нами к инверсным ионам Fe³⁺ и Fe²⁺.

Введение дополнительных дублетов, в особенности ионов Fe²⁺, было необходимым в основном для образцов с содержанием Al от 1 до 2 фор. ед. Параметры их оказались практически одинаковыми (в пределах ± 0,02 мм/с для изомерных сдвигов и ± 0,04 мм/с для расщеплений) для всех образцов. Наиболее достоверно эти дублеты были выделены в спектрах обр. ТВ-149/77, ТВ-58/79, ПС-92/166 и 5/1. По значению изомерного сдвига (от 0,39 до 0,43 мм/с) они отнесены нами к ионам Fe³⁺.

В спектрах обр. ПС-92/166 и 5/1 выделены дополнительные дублеты ионов Fe²⁺, изомерный сдвиг которых однозначно указывает на октаэдрическую координацию. Характерно, что в этих же образцах обнаружены и дублеты ионов Fe³⁺.

К сожалению, малое количество образца не всегда позволяло нам проверить правомерность выделения этих дублетов на спектрах, снятых при температуре жидкого азота. Но в низкотемпературных спектрах обр. ТВ-58/79 и 5/1 соответствующие дублеты также были выделены (табл. 23).

В работах [214, 294] рассмотрен вопрос о причинах сильного расщепления практически синглетного спектра ионов Fe²⁺ в шпинели при нагревании до T = 830 °С. Предполагалось, что это связано с воз-

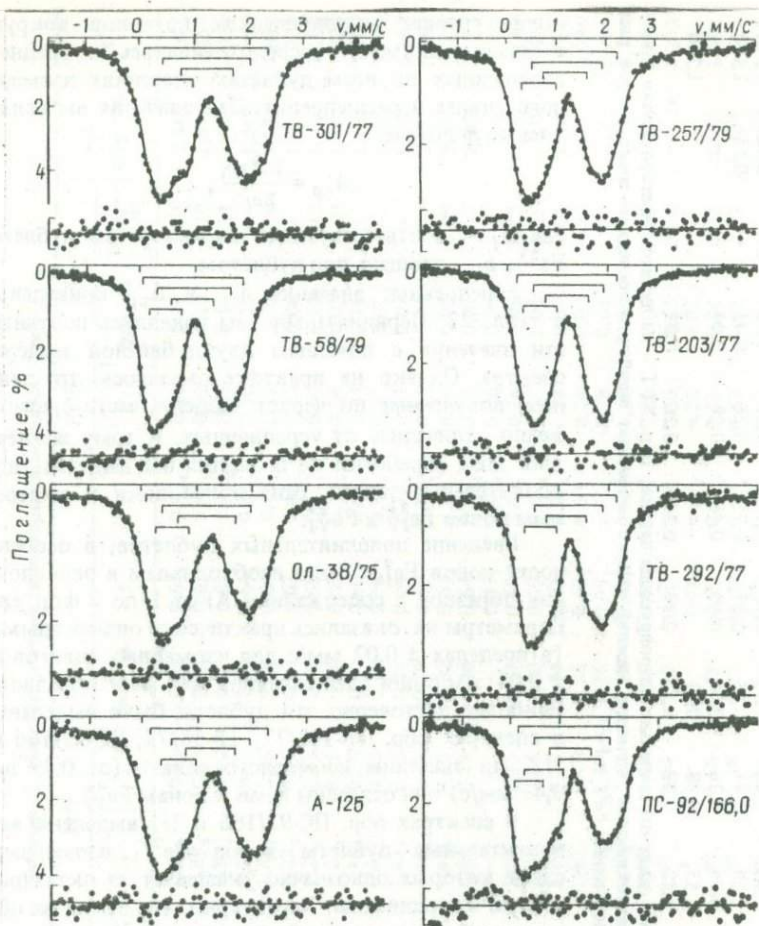


Рис. 15. Мессбауэровские спектры низхромоистых шпинелидов из глубинных ксенолитов в кимберлитах

никающим перераспределением катионов между октаэдрической и тетраэдрической подрешетками. Мы провели такие эксперименты на более железистых образцах, близких к хромиту (обр. ТВД-20). Были получены также спектры прокаленной шпинели с 4% Fe_{IV}^{2+} (см. рис. 16, обр. ШП-1/1). Прокаливание проводилось в токе гелия в течение 4 ч. После прокаливании монофазность шпинелидов контролировалась рентгеновским методом. В спектре обр. 3 вплоть до $T = 830^\circ C$ никаких изменений, кроме небольшого усиления дублета Fe^{3+} , не про-

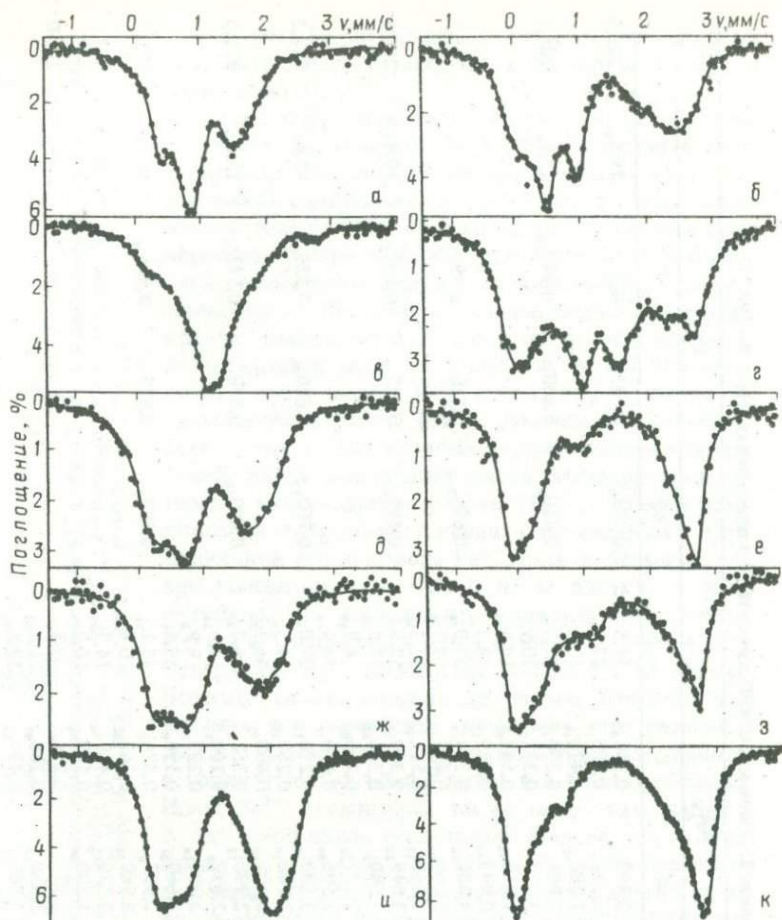


Рис. 16. Мессбауэровские спектры прокаленных шпинелидов:
а – обр. ТВД-20, $T_{\text{пр}} = 830^\circ\text{C}$, $T = 30^\circ\text{C}$; *б* – то же, $T = -190^\circ\text{C}$; *в* – обр. ШП-1/1, $T = 30^\circ\text{C}$; *г* – то же, $T = -190^\circ\text{C}$; *д* – обр. ШП-1/1, $T_{\text{пр}} = 630^\circ\text{C}$; $T = 30^\circ\text{C}$; *е* – то же, $T = -190^\circ\text{C}$; *ж* – обр. ШП-1/1, $T_{\text{пр}} = 830^\circ\text{C}$; $T = 30^\circ\text{C}$; *з* – то же, $T = -190^\circ\text{C}$; *и* – FeAl_2O_4 , $T = 30^\circ\text{C}$; *к* – то же, $T = -190^\circ\text{C}$; T – температура съемки; $T_{\text{пр}}$ – температура прокалывания

изошло. Средневзвешенное значение квадрупольного расщепления в спектре ионов $\text{Fe}_{1\text{V}}^{2+}$ осталось прежним.

В ЯГР спектре шпинели изменения наступили уже при $T = 630^\circ\text{C}$. При более низкой температуре прокалывания (550°C) изменений не было, максимальное расщепление, но несколько меньшее, чем в герците, достигнуто при $T = 830^\circ\text{C}$ (см. рис. 16).

Таблица 23. Параметры ЯГР спектров Fe в шпинелидах при $T = -190^\circ\text{C}$

Номер образца	Fe^{2+}IV				Fe^{2+}VI				χ^2
	δ	Δ	Γ	S	δ	Δ	Γ	S	
Эм-320	1,302 ₁	2,899 ₃	0,358 ₅	31,5	0,706 ₂	0,535 ₂	0,332 ₄	29,8 ₂	220,0
	1,305 ₆	2,317 ₇	0,500 ₁₂	27,5 ₄					
	1,285 ₁₀	1,480 ₄₆	0,473 ₁₈	11,2 ₅					
ПС-18/75,8	1,314 ₂	2,994 ₆	0,330 ₁₁	42,0 ₁₉	0,710 ₁	0,600 ₂₇	0,342 ₂₆	13,9 ₉	228,1
	1,309 ₈	2,520 ₁	0,371 ₃₉	20,9 ₃₁					
	1,325 ₁₁	1,860 ₈₈	0,561 ₉₉	19,8 ₄₀					
	1,330 ₁	0,890 ₈₇	0,329 ₁₇	3,3 ₁₇					
ТВ-С/20	1,305 ₂	3,000 ₂₀	0,328 ₁₀	37,0 ₁₄	0,675 ₈	0,610 ₁₈	0,499 ₁₁	17,1 ₆	245,6
	1,293 ₄	2,560 ₁₆	0,475 ₁₂	33,7 ₁₅					
	1,270 ₃₀	1,660 ₆₈	0,515 ₈₄	12,3 ₁₄					
ТВ-301/77	1,304 ₂	3,049 ₁₂	0,360 ₁₉	52,8 ₃₁	0,699 ₉	0,675 ₁₇	0,334 ₂₇	10,4 ₇	288,9
	1,299 ₅	2,580 ₁	0,336 ₆₄	17,7 ₈₂					
	1,300 ₁₁	2,137 ₄₆	0,260 ₈₂	4,7 ₁₃					
ТВ-58/79	1,287 ₁₄	1,506 ₄₄	0,600 ₁₀	14,4 ₁₂	0,700 ₁₇	0,680 ₇₄	0,323 ₆₂	7,8 ₇	221,3
	1,306 ₃	3,100 ₁₀	0,270 ₁₁	29,0 ₁₄					
	1,306 ₅	2,782 ₁₇	0,260 ₄₈	14,3 ₉					
	1,284 ₅	2,400 ₂₀	0,600 ₈₁	36,2 ₂₂					
А-125	1,306 ₁	2,990 ₁₅	0,352 ₅	46,2 ₉	0,680 ₁₀	0,670 ₁₀	0,573 ₁₀	12,5 ₁₀	271,0
	1,305 ₁	2,632 ₅	0,260 ₆	12,9 ₁₀					
	1,318 ₅	2,200 ₁₀	0,293 ₁₈	9,9 ₅					
	1,270 ₁₀	1,660 ₁₆	0,598 ₈	15,4 ₅					
ТВ-292/77	1,304 ₂	2,997 ₆	0,324 ₉	43,1 ₂₆	0,699 ₇	0,679 ₁₄	0,318 ₂₀	11,4 ₇	276,3
	1,310 ₄	2,560 ₁₄	0,363 ₅₅	20,6 ₄₆					
	1,290 ₁₀	2,120 ₂₁	0,469 ₈₁	14,9 ₃₀					
	1,290 ₁₈	1,300 ₃₀	0,560 ₆₂	10,0 ₁₇					
	1,310 ₁	2,927 ₇	0,274 ₆	35,8 ₃₉					
5/1	1,307 ₂	2,620 ₁₉	0,288 ₈₂	21,3 ₈₄	-	-	-	-	265,0
	1,297 ₄	2,187 ₈₈	0,437 ₈₂	18,6 ₇₅					
	1,330 ₁₅	2,937 ₂₆	0,260 ₇₁	5,7 ₁₃					
	1,315 ₉	2,550 ₇₇	0,371 ₇₄	16,3 ₄₂					
ТВД-20	1,270 ₁₀	2,000 ₁₀	0,600 ₂₀	34,1 ₂₂	0,728 ₄	0,480 ₈	0,304 ₁₃	27,9 ₁₀	268,5
	1,301 ₂₀	1,100 ₈₄	0,600 ₂₀	15,9 ₁₄					
	1,315 ₉	2,550 ₇₇	0,371 ₇₄	16,3 ₄₂					
	1,270 ₁₀	2,000 ₁₀	0,600 ₂₀	34,1 ₂₂					

Примечание: S — площадь соответствующего дублета в спектре (в %); в обр. ТВ-58/79 зафиксированы Fe^{2+}VI ($\delta = 1,350_{10}$; $\Delta = 1,462_{10}$; $\Gamma = 0,600_{17}$; $S = 8,1_{18}$) и Fe^{2+}IV ($\delta = 0,460_{86}$; $\Delta = 0,440_{18}$; $\Gamma = 0,600_{80}$; $S = 4,6_{17}$); в обр. 5/1 — Fe^{2+}VI ($\delta = 1,377_{9}$; $\Delta = 1,510_{25}$; $\Gamma = 0,600_{34}$; $S = 20,2_{16}$) и Fe^{2+}IV ($\delta = 0,498_{16}$; $\Delta = 0,333_{21}$; $\Gamma = 0,240_{10}$; $S = 4,0_{2}$).

На рис. 17–20 приведены зависимости основных массбауэровских параметров дублетов ионов Fe от содержания Al.

Ионы Fe^{2+}IV . Как видно из рис. 17, расщепление в спектре минимально для конечных составов октаэдрических катионов, постепенно увеличивается с повышением содержания Al до 1,0, затем снова уменьшается. При Al ~ 2,0 в зависимости от происхождения образцов (природный или синтетический) наблюдаются разные расщепления — от минимального до максимального. Попробуем количественно рассчитать кривую изменения Δ в зависимости от содержания Al по крайней мере для области Al < 1,0. Используем для этого модель ПКР в том виде, в каком она применялась в работе [296]. Заметим, что синтетические хромиты, для которых модель оказалась приемлемой, имели однородный состав тетраэдрических катионов. Как следует из работы [165], частичное замещение Fe²⁺ Mg также приводит к искажениям в тетраэдрической позиции иона Fe²⁺, хотя и меньшим, чем при замещении Cr → Al в более близких к нему октаэдрах. В исследуемых образцах соотношение Mg и Fe²⁺ изменяется очень слабо (см. табл. 4–21). Содержание Fe²⁺ колеблется от 0,45 до 0,3 фор. ед. Поэтому можно ожидать (с учетом более слабого влияния тетраэдрических катионов), что различия в составах ближайших четырех тетраэдров даст примерно один и тот же общий вклад в Δ во всех образцах. Ионы Fe³⁺ в октаэдрах также могут дать вклад в Δ . Но такой вклад существенно меньше, чем от замещения Cr → Al [165, 173]. Поэтому мы и объединили в расчетах Cr и Fe³⁺. С учетом того, что других катионов в октаэдрах практически нет, расчет вероятностей появления разных сочетаний катионов Al и (Cr + Fe³⁺) в ближайших 12 октаэдрических позиций можно сделать по Al. В работе [181] предполагается, что каждая тройка октаэдрических катионов, связанная с тетраэдрическим кислородом, в зависимости от количества ионов Al и Cr дает постоянный вклад в градиент. Таких троек — четыре, обозначим их так же, как и в работах [180, 296]. Тройке катионов A соответствует 3 Cr, B — 2 Cr + 1 Al, C — 1 Cr + 2 Al, D — 3 Al. Вокруг тетраэдрического катиона возможны всего 35 разных сочетаний троек типа A₁, A₂B, A₁B₂, A₂BC и т.д. Все они приведены в табл. 24.

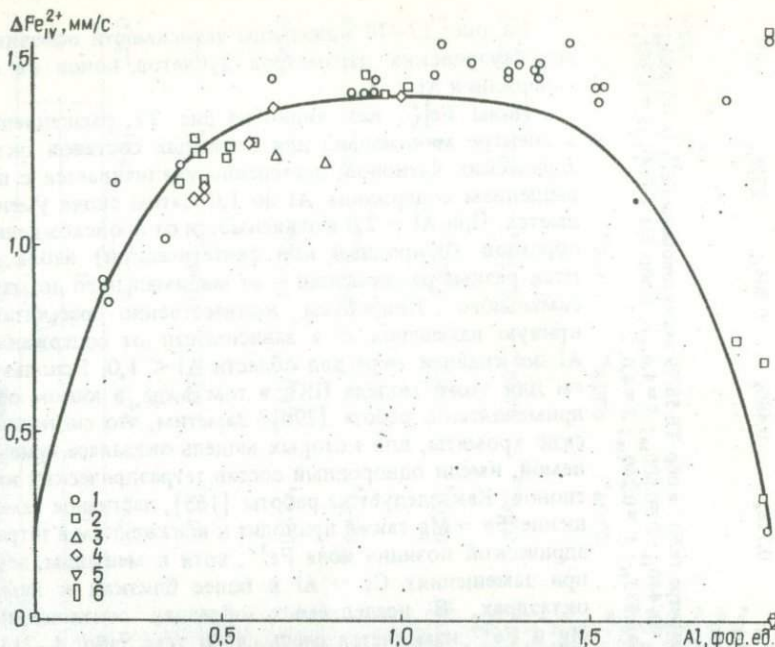


Рис. 17. Квадрупольные расщепления в спектре ионов Fe^{2+} в шпинелидах: 1 — наши данные; 2 — по [295]; 3 — по [268]; 4 — по [36]; 5 — по [294]; 6 — по [214]

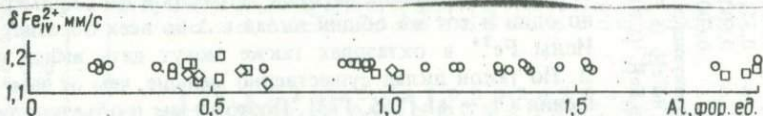


Рис. 18. Изомерные сдвиги в спектре ионов Fe^{2+} .
Условные обозначения см. на рис. 17

При расшифровке спектра $Fe(Cr_{1-x}Al_{0.1})_2O_4$ установлено [180], что расщепление, соответствующее конфигурации троек катионов A_3B , равно примерно 0,8 мм/с. Если заряды в формулах для расчета компонентов ГЭП (градиент электрического поля) сопоставить с вкладом троек катионов в расщепление и учесть, что вклад от тройки A равен нулю, то можно определить, что постоянный вклад от тройки B равен 0,4 мм/с, т.е. каждый атом Al в тройке дает вклад, равный 0,4 мм/с. Следовательно, вклад тройки C — 0,8 мм/с, тройки D — 1,2 мм/с.

Расчет для любой из 35 конфигураций производится в два этапа.

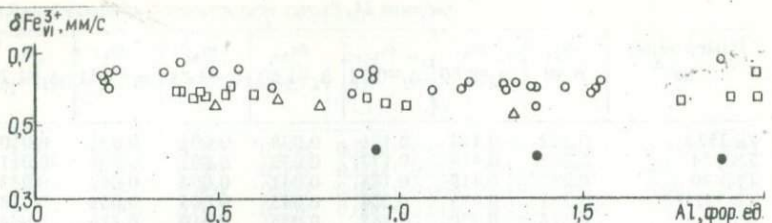


Рис. 19. Изомерные сдвиги в спектре ионов Fe^{3+} .
Условные обозначения см. на рис. 17; черный кружок — для $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$

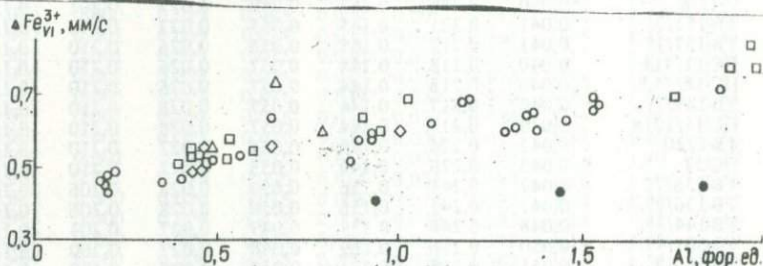


Рис. 20. Квадрупольные расщепления в спектре ионов Fe^{3+} .
Условные обозначения см. на рис. 17; черный кружок — для $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$

На первом этапе определяются компоненты тензора расщеплений по формуле

$$\Delta_{ij} = \sum_{k=1}^4 [A]_k (3X_i^k X_j^k - \delta_{ij}),$$

где $[A]_k$ — вклад k -й тройки; X_i^k — направляющие косинусы радиуса-вектора k -го кислорода тетраэдра по отношению к i -й оси координат. На втором этапе матрицу тензора расщеплений диагонализуют и окончательные значения расщеплений для каждой конфигурации рассчитывают по формуле

$$\Delta_l = \Delta_{zz} \sqrt{1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta_{xx} - \Delta_{yy}}{\Delta_{zz}} \right)^2}.$$

Расчеты показали, что некоторым из конфигураций соответствуют практически одинаковые расщепления. Для таких конфигураций в табл. 24 даны соответствующие суммарные вероятности их наличия в шпинелидах, вычисленные в рамках равновероятного распределения катионов в октаэдрической подрешетке.

По данным табл. 24 определены средневзвешенные квадрупольные расщепления Δ_T . Из таблицы видно, что они плохо согласуются с экспериментальными, что вполне естественно, так как мы не учли вклад следующей катионной сферы (тетраэдрической). Этот вклад, как от-

Таблица 24. Расчет вероятностей конфигураций m_i

Номер образца	m_1 : $\Delta_i=0$	m_2 : $\Delta_i=0,80$	m_3 : $\Delta_i=0,92$	m_4 : $\Delta_i=1,60$	m_5 : $\Delta_i=1,84$	m_6 : $\Delta_i=1,41$	m_7 : $\Delta_i=1,29$
УД-2532	0,322	0,417	0,171	0,038	0,001	0,035	0,010
ТВД-54	0,308	0,418	0,177	0,039	0,001	0,038	0,011
ТВД-20	0,291	0,419	0,185	0,041	0,002	0,042	0,013
ТВ-332/77	0,251	0,419	0,204	0,045	0,003	0,052	0,018
ХТ-1	0,116	0,370	0,245	0,055	0,010	0,116	0,064
ТВ-329/77	0,092	0,347	0,241	0,055	0,014	0,137	0,085
Зм-320	0,066	0,305	0,215	0,052	0,020	0,170	0,123
ТВ-304/77	0,056	0,280	0,192	0,049	0,024	0,187	0,146
С-17/8	0,050	0,254	0,167	0,049	0,027	0,201	0,163
ТВ-151/77	0,041	0,221	0,145	0,055	0,027	0,210	0,163
ТВ-157/77	0,041	0,219	0,145	0,056	0,026	0,210	0,161
ПС-11/914	0,040	0,218	0,144	0,057	0,026	0,210	0,159
ПС-18/75,8	0,040	0,218	0,144	0,057	0,026	0,210	0,159
ТВ-149/77	0,040	0,217	0,144	0,057	0,026	0,210	0,159
ПС-11/1216	0,040	0,219	0,144	0,057	0,026	0,210	0,160
ТВ-С/20	0,042	0,224	0,145	0,054	0,027	0,210	0,165
ПС-57	0,043	0,226	0,146	0,053	0,027	0,210	0,166
ТВ-138/77	0,047	0,241	0,156	0,050	0,028	0,206	0,168
ТВ-136/77	0,047	0,241	0,156	0,050	0,028	0,206	0,168
ТВ-144/77	0,048	0,246	0,159	0,049	0,027	0,204	0,167
ТВ-301/77	0,050	0,256	0,169	0,048	0,027	0,200	0,162
ТВ-58/79	0,051	0,258	0,171	0,048	0,026	0,199	0,161
ОП-38/75	0,051	0,259	0,172	0,048	0,026	0,198	0,160
А-125	0,057	0,283	0,195	0,050	0,023	0,185	0,143
ТВ-257/79	0,068	0,311	0,219	0,052	0,019	0,166	0,118
ТВ-203/77	0,070	0,314	0,222	0,052	0,019	0,163	0,115
ТВ-292/77	0,072	0,319	0,225	0,053	0,018	0,160	0,111
ПС-92/166	0,485	0,374	0,101	0,022	0,000	0,012	0,002

Примечание: $m_1 = A_4 + B_4 + C_4 + D_4$; $m_2 = AB_3 + BA_3 + BC_3 + CB_3 + CD_3 + B_2D_2$; $m_3 = ABC_2 + A_2BC + BCD_2 + B_2CD$; $m_4 = AB_2C + BC_2D$; $m_5 = DA_3 + AD_3$;

мечалось выше, в исследованной группе шпинелидов должен быть практически постоянным, т.е. ко всем значениям Δ'_T необходимо добавить величину Δ_g , которую можно получить из условия минимума среднеквадратичного отклонения расчетного и экспериментального значений. При определении Δ_g необходимо учитывать, что общая зависимость распределения в спектре Fe_{IV}^{2+} , рассчитанная в данной модели ПКР, симметрична относительно содержания Al и (Cr + Fe^{3+}). Вместе с тем экспериментальные точки такой зависимости не подчиняются. Расщепления в спектрах шпинелидов с Al > 1 зависят также от термической предыстории, поэтому Δ_g имеет смысл определять только для области Al < 1. Из расчетов мы также исключили обр. ТВ-332/77 с повышенным содержанием Ti. В результате была получена кривая, удовлетворительно согласующаяся с экспериментальными точками в области с Al < 1 и с данными для шпинелидов с Al \approx 2 из работы [295]. Большая же часть точек в области с Al > 1 лежит выше расчетной кривой. Из этого можно сделать вывод, что в структурах шпинелидов

и расщеплений в дублете Fe_{IV}^{3+} методом ПКР [296]

m_8 : $\Delta_i=2,40$	m_9 : $\Delta_i=2,76$	m_{10} : $\Delta_i=2,22$	m_{11} : $\Delta_i=2,77$	m_{12} : $\Delta_i=2,11$	m_{13} : $\Delta_i=2,55$	Al, ат. ед.	Δ'_T	Δ''_T	Δ_3
0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,181	0,62	0,86	0,91
0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,188	0,63	0,87	0,89
0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,197	0,65	0,89	0,85
0,001	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,220	0,70	0,94	1,17
0,003	0,000	0,007	0,001	0,004	0,000	0,349	0,91	1,15	1,02
0,004	0,000	0,009	0,002	0,006	0,000	0,395	0,96	1,20	1,22
0,004	0,000	0,014	0,004	0,013	0,001	0,487	1,04	1,28	1,26
0,004	0,000	0,016	0,006	0,018	0,002	0,556	1,08	1,32	1,22
0,004	0,000	0,019	0,009	0,024	0,005	0,647	1,12	1,36	1,45
0,002	0,001	0,019	0,014	0,030	0,017	0,864	1,15	1,39	1,41
0,002	0,001	0,019	0,015	0,030	0,019	0,890	1,15	1,39	1,41
0,002	0,001	0,018	0,016	0,029	0,022	0,928	1,16	1,40	1,42
0,002	0,001	0,018	0,016	0,029	0,022	0,930	1,16	1,40	1,41
0,002	0,001	0,018	0,016	0,029	0,022	0,934	1,16	1,40	1,45
0,002	0,001	0,015	0,019	0,020	0,030	1,092	1,16	1,40	1,46
0,002	0,001	0,014	0,019	0,015	0,031	1,107	1,16	1,40	1,54
0,002	0,001	0,013	0,020	0,014	0,031	1,192	1,16	1,40	1,49
0,003	0,000	0,010	0,019	0,008	0,028	1,293	1,14	1,38	1,47
0,003	0,000	0,010	0,019	0,008	0,028	1,293	1,14	1,38	1,46
0,003	0,000	0,010	0,019	0,007	0,026	1,317	1,14	1,38	1,49
0,004	0,000	0,008	0,019	0,005	0,024	1,362	1,13	1,37	1,47
0,004	0,000	0,008	0,018	0,004	0,023	1,371	1,12	1,36	1,45
0,004	0,000	0,006	0,016	0,002	0,017	1,454	1,09	1,33	1,54
0,004	0,000	0,004	0,013	0,001	0,012	1,526	1,04	1,28	1,43
0,004	0,000	0,003	0,013	0,001	0,011	1,533	1,03	1,27	1,39
0,004	0,000	0,003	0,012	0,000	0,010	1,544	1,02	1,26	1,43
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,883	0,45	0,69	1,39

DC_3 ; $m_5 = A_2B_2 + B_2C_2 + C_2D_2$; $m_4 = AC_3 + CA_3 + BD_3 + DB_3$; $m_8 = A_2C_2 + m_9 = A_2D_2$; $m_{10} = A_2BD + ABD_2$; $m_{11} = A_2CD + ACD_2$; $m_{12} = AB_2D$; $m_{13} = AC_2D$.

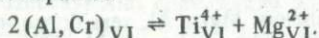
с повышенным содержанием Al имеются другие факторы, искажающие тетраэдрические позиции. К ним в первую очередь относится частичная инверсия в распределении основных катионов. Так, в спектрах некоторых образцов из этой области выделены дублеты ионов Fe_{IV}^{3+} и Fe_{VI}^{2+} (обр. ПС-92/166, ТВ-58/79, ТВ-149/77, 5/1). Не исключено также, что обращенность в шпинелидах с Al > 1 обеспечивается в основном беспорядком в распределении Mg и Al, тем более что содержание ионов Fe^{3+} в них незначительно (см. табл. 22). Естественно, что выделить аномальные дублеты ионов Fe в спектрах этих образцов не удастся. Е.Брун и С.Хафнер [191] предположили, что при нагревании возможно перераспределение катионов в пустые октаэдрические и тетраэдрические позиции структуры. Это должно было бы привести к изменению общей симметрии кристалла и соответствующей дифракционной картины. В дифрактограммах прокаленных образцов такие изменения нами не обнаружены. Обращает на себя внимание достаточно резкая температурная граница области, в пределах которой происходят измене-

ния в мессбауэровском спектре. Расщепление увеличивается не постепенно, а практически скачком. Это свидетельствует в пользу "барьерного" механизма, характерного для перераспределения катионов в кристаллах.

Как отмечалось в экспериментальной части, изменения в спектре Fe_{IV}^{2+} наблюдаются только для образцов с высоким содержанием Al. Причем, как обнаружено [214], последующая выдержка прокаленных образцов при меньших температурах не снимает даже части этих изменений. "Закаленная" структура с повышенным содержанием Al в пределах лабораторного времени не релаксирует. В спектрах же природных образцов шпинели из метаморфических пород (см. рис. 16, обр. ШП-1/1, а также [294]) наблюдается синглет ионов Fe_{IV}^{2+} . Из этого можно сделать вывод, что с увеличением концентрации Al в структурах шпинелидов возникает энергетический барьер для диффузии катионов, который необходимо преодолеть при их перераспределении. Причем энергетически более выгодно состояние с частичной инверсностью распределения.

Если принять такую точку зрения, то температура, при которой происходят изменения в спектре, является верхней границей области температур, при которых возможен синтез в природе шпинелидов с высоким содержанием Al и нормальным распределением катионов. В то же время для таких же шпинелидов с большим расщеплением в спектре Fe_{IV}^{2+} эта температура служит нижней границей.

В обр. ТВ-332/77 из катаклазированного шпинелид-гранатового дунита с 4,6 % TiO_2 (в остальных изучавшихся образцах содержание TiO_2 на уровне десятых процента) (см. табл. 4—24) Fe_{IV}^{2+} заметно выше теоретического. Кроме того что Ti имеет повышенный заряд, его присутствие в октаэдрической подрешетке неизбежно должно привести к появлению там крупных двухвалентных катионов, т.е. к частичной инверсии. Поскольку мы не смогли обнаружить в спектре этого образца каких-либо признаков дублета Fe_{VI}^{2+} , инверсность, по-видимому, осуществляется за счет Mg, т.е. схема гетеровалентного изоморфизма для шпинелидов, из мантийных пород, содержащих Ti^{4+} , будет выглядеть следующим образом:



В отличие от значений квадрупольного расщепления средневзвешенное значение изомерного сдвига (δ) тетраэдрических ионов Fe^{2+} остается практически постоянным во всей области составов изученных шпинелидов. Это постоянство вполне закономерно и согласуется с предположением о том, что основные изменения в тетраэдрах возникают вследствие взаимодействий со второй координационной сферой. Замещение части $Fe^{2+} \rightarrow Mg$ также мало влияет на изомерный сдвиг. По-видимому, изоморфные замещения в обеих подрешетках шпинели-

дов слабо влияют на средние межатомные расстояния в Fe^{2+} -тетраэдрах. Это подтверждает возможность использования в шпинелидах правила Вегарда при вычислении средних межатомных расстояний по крайней мере для тетраэдров.

В двух высокоглиноземистых образцах (обр. ПС-92/166 и 5/1) обнаружены дублеты ионов Fe_{VI}^{2+} . Последний образец представляет собой синтетический герцинит, в спектре которого и в других работах выделялся такой дублет. В низкотемпературных спектрах ($T = -190^\circ C$) он также фиксируется. Расщепление выделенного дублета несколько ниже, чем сообщалось в работе [214] для герцинита, даже с учетом разных температур измерения. Тем не менее оба значения, полученные нами, согласуются с дублетной структурой нижайшего энергетического состояния иона Fe^{2+} в октаэдрах шпинели и отрицательным знаком тригонального искажения.

Отметим, что в германиевой шпинели $GeFe_2O_4$, в которой ионы Fe^{2+} полностью занимают октаэдрические позиции, установлен обратный знак расщепления состояния $^5T_{2g}$, т.е. в этой шпинели нижайшим уровнем иона Fe_{VI}^{2+} является синглет [250].

Так же, как и в работе [214], мы не обнаружили в спектре синтетического герцинита дублет с параметрами, сообщенными в работе [331]. В спектре шпинели с 4 % Fe^{2+} наблюдался похожий малоинтенсивный дублет. Образец представлял собой оптически прозрачный слабоокрашенный кристалл. Визуально никаких примесей других минералов в нем не было. На рентгенограммах видны слабые пики кварца. Тем не менее мы считаем, что обнаруженный спектр вряд ли имеет отношение к Fe в шпинели.

Ионы Fe^{3+} . Дублеты ионов Fe_{VI}^{3+} особенно четко выделяются в спектрах высокохромистых шпинелидов. Как правило, они имеют сравнительно узкие линии, так что параметры ионов Fe_{VI}^{3+} надежно определяются уже на первом этапе обработки спектров. Изомерный сдвиг практически постоянен во всей серии образцов (см. рис. 19) и по значению вполне соответствует ионному состоянию химической связи. Наши данные несколько выше, чем сообщенные, например, в работе [36]. Возможно, это связано с разной техникой калибровки спектров.

Квадрупольное расщепление в дублете ионов Fe_{VI}^{3+} увеличивается с повышением концентрации Al (см. рис. 20). Вполне правдоподобное объяснение этому было дано в работе [173]. Действительно, если предположить отрицательный знак тригонального искажения, то замещение Al большим ионом (например, Cr) должно уменьшать вытянутость октаэдра, т.е. уменьшать градиент электрического поля. Постоянство изомерного сдвига и хорошо установленная закономерность изменения Δ с составом позволили выделить в некоторых спектрах дополнительные дублеты ионов Fe_{IV}^{3+} . Параметры их оказались практически

одинаковыми, в особенности изомерный сдвиг, что повышает надежность полученных данных. Расщепления, в соответствии со структурными данными, оказались меньше, чем в дублетах Fe_{VI}^{3+} . Изомерные сдвиги дублетов тетраэдрических ионов Fe^{3+} в изученных парамагнитных шпинелидах хорошо согласуются с аналогичными данными для инверсной шпинели $NiFe_2O_4$ [39]. В то же время в инверсной шпинели $\gamma-Fe_2O_3$ изомерные сдвиги тетраэдрических и октаэдрических ионов Fe^{3+} совпадают. Эти данные показывают, что вариации химической связи ионов Fe^{3+} в неэквивалентных позициях структуры шпинелидов в зависимости от состава существенны и проблема выделения дублетов инверсных ионов Fe^{3+} так же, как и Fe^{2+} , в ЯГР спектрах неоднозначна.

Количественные соотношения Fe^{3+} и Fe^{2+} , определенные по мессбауэровским спектрам, в целом совпадают с микрозондовыми в пределах погрешности метода ($\sim 10\%$). В некоторых случаях метод ЯГР оказался чувствительнее микрозонда. Например, в обр. ТВ-С/20, ТВ-301/77, ТВ-203/77, по его данным, содержание Fe^{3+} близко к нулю, в ЯГР спектрах эти ионы фиксируются уверенно, что, возможно, связано с зональностью состава шпинелидов. Количество Fe^{3+} существенно уменьшается с увеличением содержания Al.

Таким образом, мессбауэровские спектры показали, что в целом группа изученных шпинелидов характеризуется нормальным распределением ионов Fe, что согласуется с данными [154]. Частичная инверсия в распределении этих катионов наблюдается в образцах, обогащенных Al. В этих же шпинелидах фиксируются два энергетических состояния, в которых они могут находиться в зависимости от температуры образования. "Закаленность" с частичной инверсией более предпочтительна для структур, близких к герцититу, и возникает в шпинели, если она образуется в высокотемпературных условиях. Температурная граница раздела метастабильных состояний, определенная по спектрам природной шпинели, находится в области $550-630^\circ C$.

Плодотворное развитие оптической спектроскопии минералов достаточно убедительно, особенно в последнее десятилетие, демонстрирует эффективность этого метода для познания тонкостей состава и структуры — тех новых "качеств" минерала, которые стали неотъемлемой частью современных представлений о природе и свойствах минерального вещества. Оптические спектры поглощения содержат важную, а нередко уникальную кристаллохимическую информацию, являющуюся во многих случаях единственной надежной основой для генетических или корреляционных построений. Это, прежде всего, относится к тем минералам, в которых в качестве видообразующих или примесных элементов содержатся ионы Fe и Cr — ведущие хромофоры минерального мира. Они служат своеобразными "зондами", спектроскопические параметры которых чутко реагируют практически на все особенности строения кристаллических решеток: состав видообразующих атомов, геометрию структурных позиций, характер межионных взаимодействий и т.д. В этой связи вполне естественным представляется использование метода оптической спектроскопии при исследовании минералов группы шпинели (шпинелидов), многие представители которой содержат названные элементы.

Более или менее представительный материал об оптических спектрах поглощения имеется для низкохромистых и низкожелезистых шпинелидов, являющихся, с одной стороны, традиционным и популярным ювелирным сырьем, а с другой — представляющих собой сквозные аксессуарные (реже породообразующие) минералы самых разнообразных метаморфических пород и по этой причине привлекающих внимание минералогов и петрологов [6, 18, 69, 72, 97–99, 101–104, 109, 116, 258].

В отличие от благородных разностей природных шпинелидов высокохромистые и высокожелезистые представители этой группы довольно редко служили объектами для оптико-спектроскопического изучения. Традиционное отнесение хромитов (хромшпинелидов) к числу рудных (непрозрачных) минералов побуждало исследователей к использованию соответствующих, рудно-микроскопических или электрофизических методик их изучения. Значительное внимание, в част-

ности, уделялось причинам изменчивости коэффициентов отражения (R) хромитов.

Эпизодический интерес к оптическому поглощению природных хромшпинелидов [196, 197, 232, 272, 318] возникал в связи с исследованием образцов, отражающих уникальные процессы минералообразования, протекавшие в условиях высоких температур и давлений (верхняя мантия Земли) или в резко восстановительной среде (метеориты, породы Луны и т.д.). При этом обсуждение результатов сводилось в основном к вопросу о принципиальной возможности стабилизации Cr^{2+} в структурах природных минералов.

Синтетические высокожелезистые и высокохромистые шпинелиды в этом плане изучены более детально, поскольку соединения типа шпинели — одни из основных "модельных" объектов физики твердого тела, обладающих к тому же рядом ценных технических свойств. Синтез и оптико-спектроскопическое изучение некоторых редко встречающихся в природе в "чистом" виде шпинелидов, например герцинита [311] или магнохромита [203], позволили уточнить спектроскопические параметры ионов Cr и Fe в этих соединениях, что практически невозможно было выполнить для природных образцов, представляющих собой изоморфные смеси с общей формулой $(\text{Mg, Fe}) (\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$.

Таким образом, оптические спектры и природа отдельных полос поглощения в них для минералов группы шпинели в целом изучены достаточно хорошо, что создает необходимую теоретическую основу для массового оптико-спектроскопического изучения мантийных шпинелидов.

ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ШПИНЕЛИДОВ

Хром. Входит в структуру шпинели в трехвалентном состоянии, занимая октаэдрические позиции. Согласно теории кристаллического поля, пять d -орбиталей иона переходного металла расщепляются кристаллическим полем лигандов на два энергетических уровня. В случае октаэдра ими являются трехкратно вырожденный t_{2g} -уровень и двукратно вырожденный e_g -уровень, разделенные энергетическим зазором Δ_0 . Каждый электрон, находящийся на более низкоэнергетическом t_{2g} -уровне, стабилизирует катион на величину $\frac{2}{5} \Delta_0$, тогда как каждый электрон на e_g -уровне дестабилизирует его на величину $\frac{3}{5} \Delta_0$. В случае иона Cr^{3+} , имеющего электронную конфигурацию $3d^3$, все три d -электрона занимают стабилизирующий t_{2g} -уровень, обуславливая, таким образом, большую энергию стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) ионов Cr^{3+} (около $25 \cdot 10^8$ Дж/кг в кислородных соединениях). В тетраэдрической координации относительное расположение t_{2g} - и

e_g -уровней обратное по сравнению с октаэдрической координацией, поэтому третий d -электрон иона Cr^{3+} должен занимать дестабилизирующую e -орбиталь, понижая ЭСКП. Кроме того, в октаэдрическом поле расщепление Δ_t между более стабильным t_{2g} -уровнем и менее стабильным e_g -уровнем меньше, чем в октаэдрическом. В силу этих причин ЭСКП иона Cr^{3+} в тетраэдрической координации должна составлять менее 30% ЭСКП в октаэдрическом кристаллическом поле. Поэтому ионы Cr^{3+} во всех известных случаях входят в кристаллическую структуру только в более энергетически выгодные октаэдрические позиции. По этим же причинам они предпочтительнее входят в меньшие ($\Delta_0 \approx 1/R^5$) Al-октаэдры кислородных кристаллических соединений и значительно реже в крупные Mg-октаэдры.

Поскольку увеличение давления сопровождается уменьшением размеров координационных полиэдров и, следовательно, повышением ЭСКП, то преимущественное вхождение ионов Cr^{3+} в октаэдрические позиции кристаллической структуры должно наблюдаться и в условиях мантии [196].

В соответствии со схемой расщепления энергетических уровней иона Cr^{3+} в октаэдрическом кристаллическом поле [330] в оптических спектрах высокоспиновых комплексов Cr^{3+}O_6 фиксируются, как правило, две интенсивные широкие полосы поглощения, связанные с электронными переходами ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ (U -полоса) и ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ (Y -полоса). Третий кватер-кватерный переход ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ (V -полоса) в оптических спектрах природных содержащих Cr^{3+} минералов обычно не наблюдается из-за маскирующего влияния интенсивных полос переноса заряда типа $L \rightarrow \text{Me}$, расположенных в ближней УФ области. В спектральных диапазонах 14000–15000 и 21000–22000 cm^{-1} отмечаются слабые узкие полосы запрещенных кватер-дублетных переходов $\rightarrow {}^2E({}^2G)$ и $\rightarrow {}^2T({}^2G)$, так называемые R - и B -линии соответственно. Нередко полосы переходов $\rightarrow {}^4T_2$ и $\rightarrow {}^4T_1$ имеют тонкую структуру, что связано с искажением координационных полиэдров ионов Cr^{3+} и, как следствие, с дополнительным расщеплением 4T -уровней в низкосимметричных кристаллических полях [133].

В оптических спектрах природной магнезиально-алюминиевой шпинели с невысоким содержанием изоморфной примеси Cr полосы переходов $\rightarrow {}^4T_2$ и $\rightarrow {}^4T_1$ характеризуются энергией 18700 и 25600 cm^{-1} соответственно (рис. 21). С увеличением концентрации Cr геометрия октаэдрических позиций существенно меняется: координационные октаэдры подвергаются сильному тригональному искажению [213], а длина связей $\text{Me}-\text{O}_6$ увеличивается. В результате энергия кватер-кватерных переходов уменьшается, достигая значений 17150 cm^{-1} для U -полосы и 23400 cm^{-1} для Y -полосы.

Как показано ниже, четкая корреляция $E_U - \text{Cr}_2\text{O}_3$ подтверждает

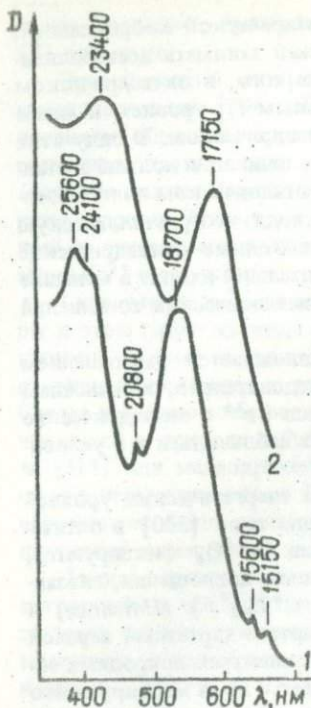


Рис. 21. Оптические спектры поглощения хромсодержащей магнезиальной алюмошпинели (1) [21] и магнетита (2) [203].

232]. Такие исследования для природной шпинели были проведены Г.Мао и Д.Беллом [272], изучавшими оптические спектры хромитов из некоторых земных пород, в том числе из глубинных ксенолитов гарцбургитов в кимберлитовой трубке "Лихобонг" (Лесото), а также из лунных пород. Полоса поглощения $\sim 7500 \text{ см}^{-1}$, приписанная переходу ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ в тетраэдрически координированных ионах Cr^{2+} , наблюдалась в спектре образца мантийной шпинели только после обработки его при $T = 1400^\circ \text{C}$ в атмосфере H_2 и CO_2 . Авторы объяснили этот эффект частичной диффузией ионов Fe из тетраэдрических позиций и вхождением в вакантные позиции ионов Cr^{2+} .

Попытки синтезировать магнезиально-хромовую шпинель, содержащую Cr^{2+} , привели к получению (при $T = 1800\text{--}2000^\circ \text{C}$ в восстановительной атмосфере) нового соединения со структурой шпинели и общей формулой $(\text{Mg}_{8-x}\text{Cr}_x^{2+})\text{Cr}_{16}\text{O}_{32}$, где $x = 0,36\text{--}2,88$ [232, 318].

ся данными оптико-спектроскопического исследования мантийных шпинелидов с общей идеализированной формулой $(\text{Mg, Fe})(\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$.

Соответственно меняется и окраска хромсодержащих (безжелезистых) шпинелидов: от розовой и красной у низкохромистых образцов [12, 13, 18, 133, 330] до зеленой — у высокохромистых, включая магнетиты [203].

Особый интерес вызывает Cr^{2+} , который, по общему убеждению всех занимавшихся этой проблемой специалистов, теоретически должен входить в хромсодержащие минералы, образовавшиеся при высоких давлениях и низком парциальном давлении кислорода (восстановительная среда), что, вероятно, и происходит в условиях мантии Земли.

Единственным методом, позволяющим обнаружить незначительное количество ионов Cr^{2+} в минералах, является оптическая спектроскопия. Ион Cr^{2+} , имеющий электронную конфигурацию $3d^4$, может фиксироваться в оптических спектрах кристаллов по полосе поглощения, обусловленной разрешенным по спину электронным переходом ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ в октаэдрической и ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в тетраэдрической координации [196,

В оптических спектрах этих образцов помимо характерных U и Y -полос ионов Cr^{3+} наблюдалась широкая и очень интенсивная (превышающая полосы Cr^{3+}) полоса поглощения с максимумом в районе $6700\text{--}7750\text{ см}^{-1}$, обусловленная электронным переходом ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в тетраэдрически координированных ионах Cr^{2+} . В целом же экспериментальных данных о вхождении Cr^{2+} в природные минералы в литературе нет.

Железо. Является видообразующим элементом некоторых минералов группы шпинели — герцинита (FeAl_2O_4), магнезиоферрита (MgFe_2O_4) и хромита (FeCr_2O_4), но чаще отмечается в природных образцах в виде примеси герцинитового минерала, т.е. в виде ионов Fe^{2+} , занимающих тетраэдрические позиции шпинелевой структуры. В частично обращенных шпинелидах, в том числе хромитах, небольшая часть ионов Fe^{2+} может занимать октаэдрические позиции.

Fe^{3+} , как правило, второстепенная примесь, исключение составляет довольно редкая в природе хлоршпинель (до 7,2 % Fe_2O_3) — разновидность промежуточного состава между собственно шпинелью и магнезиоферритом. Ионы Fe^{3+} обычно располагаются в октаэдрических позициях, однако небольшое их количество может локализоваться в тетраэдрах при частичной инверсии в распределении двух- и трехвалентных катионов.

Типичный спектр оптического поглощения ионов Fe^{2+} в структуре природной шпинели (0,05 ф. ед. Fe^{2+}) приведен на рис. 22. Общая конфигурация спектра определяется наличием узких полос спинзапрещенных квинтет-триплетных переходов в ионах Fe^{2+}_V , интерпретация которых приведена в табл. 25 (см. также [228]). В ближней ИК области в спектрах всех шпинелидов, содержащих Fe^{2+} , наблюдается интенсивная полоса поглощения $\sim 5000\text{ см}^{-1}$, обусловленная разрешенным переходом ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ в тетраэдрически координированных ионах Fe^{2+} . Добавим, что такие шпинелиды имеют сиреневую или голубую окраску, проявляющуюся в относительно крупных (более 1 мм) зернах; в тонких препаратах они бесцветны.

На рис. 22 (линия 3) приведен оптический спектр поглощения природного герцинита, имеющего состав $(\text{Fe}_{0,936}\text{Mg}_{0,035}\text{Mn}_{0,034})_{1,005}(\text{Al}_{1,91}\text{Fe}_{0,08}\text{Cr}_{0,02})_{2,001}\text{O}_4$. Конфигурация спектра этого образца определяется наличием интенсивных полос поглощения — в фиолетово-синей (полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) и красной ($\sim 14300\text{ см}^{-1}$) областях спектра (полоса переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$). Достаточно отчетливо проявляются узкие полосы запрещенных переходов $\sim 23500, 21500, 21050, 19600, 17950$ и 16950 см^{-1} ионов Fe^{2+}_V и широкая полоса $\sim 10500\text{ см}^{-1}$, которую большинство исследователей [214, 272, 311] связывают с переходом ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в октаэдрически координированных ионах Fe^{2+} . Практически аналогичный спектр получен Г.Слеком [311] для синтетического герцинита, имеющего в тонких шлифах, так же как и природный образец, густо-желтовато-зеленую окрас-

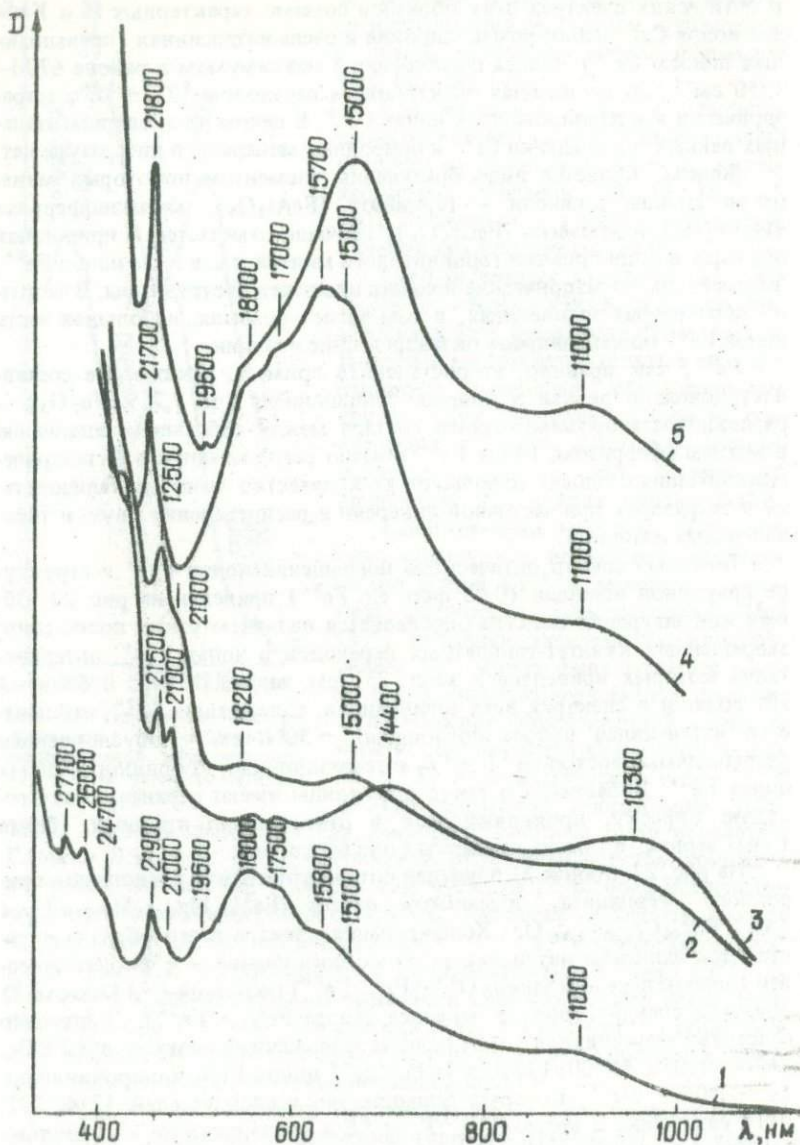


Рис. 22. Оптические спектры железосодержащих шпинелидов: 1 — маложелезистая шпинель, содержащая Fe^{2+} ; 2 — шпинелиды, содержащие Fe^{3+} (хлоршпинель) и обменно-связанные пары $Fe^{2+}-Fe^{3+}$; 3 — герцинит; 4 — магнетизальная алюмошпинель; 5 — ганит

Таблица 25. Интерпретация полос поглощения в оптических спектрах железосодержащих магнетитово-алюминиевых шпинелидов

Энергия полосы поглощения, см^{-1}	Оптически активный центр	Электронный переход
3500; 5050	Fe^{IV}	${}^5E \rightarrow {}^5T_2$
10700	Fe^{VI}	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
11000	Fe^{VI}	${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$
15000	Fe^{VI}	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
15100–15800	$\text{Fe}^{\text{IV}} - \text{Fe}^{\text{VI}}$	${}^6A_{1g} + {}^5E \rightarrow {}^4T_{2g} + {}^5E$
17500	Fe^{IV}	?
18000–18100	Fe^{IV}	${}^5E \rightarrow {}^3T_1 ({}^3H)$
19600	Fe^{IV}	${}^5E \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F)$
21000	Fe^{IV}	${}^5E \rightarrow {}^3T_1 ({}^3P)$
21900–22000	Fe^{IV}	${}^5E \rightarrow {}^3E ({}^3G)$
21500	Fe^{VI}	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$

ку. Автор отмечает, что широкая полоса поглощения $\sim 13300 \text{ см}^{-1}$ (1,65 эВ), возможно, является результатом обменного взаимодействия $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, а полоса 10100 см^{-1} коррелирует с содержанием Fe^{3+} в изученных им природных и синтетических образцах.

Несколько иными спектрами характеризуются шпинелиды, в структуре которых значительная часть ионов Fe находится в трехвалентной форме. На рис. 22 (линия 2) приведен оптический спектр образца железистой шпинели из магнетитово-железистого пироксенита (щелочные базальтоиды), содержащей, по данным микронзондового анализа, 0,136 фор. ед. Fe^{3+} в октаэдрической координации. В спектре четко проявляются узкая полоса поглощения $\sim 21500 \text{ см}^{-1}$, связанная с переходом ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$, и широкие полосы переходов $\rightarrow {}^4T_{2g}$ ($\sim 15000 \text{ см}^{-1}$) и $\rightarrow {}^4T_{1g}$ ($\sim 10700 \text{ см}^{-1}$) в ионах Fe^{3+} . Таким образом, полоса поглощения в области $10000 - 11000 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемая в оптических спектрах многих железосодержащих шпинелидов, является скорее всего суперпозицией полос поглощения октаэдрически координированных ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Своеобразной конфигурацией спектров поглощения отличаются шпинелиды, содержащие одновременно разновалентные ионы железа (см. рис. 22); такие спектры характерны для их густо-зеленых и густо-сине-зеленых магнетитовых из метаморфических пород [152] и цинковых (ганит) разновидностей [105, 152, 225]. Кроме полос поглощения ионов Fe^{VI} и Fe^{IV} в этих спектрах проявляется широкая интенсивная полоса поглощения с максимумом $\sim 15000 - 15500 \text{ см}^{-1}$, обычно усложненная полосами запрещенных переходов ионов Fe^{IV} . По форме и спектральному положению она соответствует переходу

${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ в ионах Fe_{VI}^{3+} , однако высокая относительная интенсивность не позволяет приписать ее этому переходу, полоса которого в спектрах других содержащих Fe^{3+} минералов, в том числе и шпинели (см. рис. 22), обычно не превышает по интенсивности полосу перехода $\rightarrow {}^4T_1$. Тем не менее связь полосы $15000-15500\text{ см}^{-1}$ с примесью ионов Fe в шпинели сомнений не вызывает, а ее появление в спектрах образцов, содержащих одновременно ионы Fe_{IV}^{2+} и Fe_{VI}^{3+} , наводит на мысль о возможности образования обменно-связанных пар $Fe_{IV}^{2+} - Fe_{VI}^{3+}$ [105, 152]. С учетом формы и спектрального положения полосы поглощения $15000-15500\text{ см}^{-1}$, а также ее температурной зависимости (при температуре жидкого азота происходит значительное ослабление ее интенсивности, или так называемое вымерзание) эта полоса была отнесена к электронному переходу ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ в ионах Fe_{VI}^{3+} , усиленному обменным взаимодействием с ионами Fe_{IV}^{2+} [152]. Электронный переход в обменно-связанных парах $Fe_{IV}^{2+} - Fe_{VI}^{3+}$ может быть записан в следующем виде: ${}^6A_{1g} + {}^5E \rightarrow {}^4T_{2g} + {}^5E$.

Кобальт и никель. Содержатся в природной шпинели в незначительном количестве (десятые доли процента); в некоторых цинковых разновидностях (ганите) примесь Co может достигать 1-1,5 %. Эти элементы входят в структуру шпинели в двухвалентном состоянии, занимая тетраэдрические позиции. Оптические спектры ионов Co^{2+} и Ni^{2+} в соединениях со структурой шпинели изучены достаточно детально [13, 133], в работе [105] приведен оптический спектр поглощения природной кобальтсодержащей шпинели.

Для оптических спектров ионов Co^{2+} и Ni^{2+} в тетраэдрической координации характерно наличие в видимой области (диапазон $15000-17000\text{ см}^{-1}$) интенсивной полосы поглощения электронных переходов ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P)$ в ионах Co_{IV}^{2+} (максимумы $\sim 16100, 17000$ и 17200 см^{-1}) и ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3T_1 ({}^3P)$ в ионах Ni_{IV}^{2+} ($\sim 16000-16500\text{ см}^{-1}$). В ближней ИК области наблюдаются слабые полосы поглощения $\sim 6500-7000\text{ см}^{-1}$ (переход ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$ в ионах Co_{IV}^{2+}), 5000 и $9000-10000\text{ см}^{-1}$ (переходы ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ и 3A_2 в ионах Ni_{IV}^{2+}). Следует подчеркнуть, что эти полосы фиксируются при достаточно высокой концентрации Co и Ni в шпинели и поэтому обычно не наблюдаются в спектрах природных образцов.

Как уже отмечалось, природные шпинелиды имеют сложный состав и содержат различные качественные и количественные сочетания ионов переходных металлов, вследствие чего в их оптических спектрах проявляются полосы поглощения различных оптически активных центров. Мантийные шпинелиды в этом отношении не являются исключением, характеризуются сложными "комбинированными" спектрами оптического поглощения, рассмотрению которых посвящен следующий раздел.

Глубинные ксенолиты в кимберлитах

Как отмечалось в гл. 2 исследованные нами шпинелиды из глубинных ксенолитов в кимберлитах в большинстве своем по составу отвечают хромпикотитам (общая формула — $(\text{Mg}, \text{Fe}) (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$) с переменным содержанием Mg, Fe, Al и Cr — от магнезиальных ($\text{Mg} > \text{Fe}^{2+}$) и железистых ($\text{Fe}^{2+} > \text{Mg}$) хромпикотитов ($\text{Al} > \text{Cr}$) до магнезиальных и железистых алюмохромитов ($\text{Cr} > \text{Al}$), согласно классификации Н.В.Павлова [97]. Незначительная группа бесхромистых или низкохромистых шпинелидов из алькремитов по содержанию основных компонентов соответствует плеонасту ($\text{Mg} > \text{Fe}^{2+}$) или хромистому плеонасту (до 0,34 фор. ед. Cr^{3+}). В некоторых образцах плеонаста и особенно железистых алюмохромитах отмечается присутствие ферришпинелевого минерала, скорее всего магнезиоферрита — MgFe_2O_4 (до 0,357 фор. ед. Fe^{3+} , входящего в октаэдрические позиции шпинелевой структуры; см. гл. 3).

Количественное соотношение и спектроскопические свойства основных оптически активных (хромофорных) ионов — Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} — определяют все разнообразие конфигураций (типов) оптических спектров поглощения изученных образцов шпинелидов из мантийных пород, представленных глубинными ксенолитами в кимберлитовых трубках. Здесь следует отметить, что ввиду несовершенства методики приготовления прозрачных плоскопараллельных препаратов (минимальная толщина поглощающего слоя в наших измерениях составляла 0,001 мм) некоторые высокожелезистые ($\Sigma\text{Fe} > 0,6$ фор. ед.) шпинелиды из глубинных ксенолитов остались неохарактеризованными в оптико-спектроскопическом отношении. Тем не менее спектры оптического поглощения, полученные для более 500 образцов шпинелидов, с достаточной полнотой характеризуют основные их разновидности (см. гл. 2).

Среди шпинелидов из "кимберлитовых" трубок, имеющих в тонких шлифах (сколах) бурую, коричневую или красно-коричневую окраску разной интенсивности, четко обособляется немногочисленная группа образцов плеонаста зеленого, зеленовато-желтого или зеленовато-бурого цвета. Такие шпинелиды характерны для алькремитов, особенно для обогащенных Fe — ферроалькремитов, в которых наряду с гранатом и шпинелью встречаются клино- и ортопироксены, плагиоклаз и флогопит. Наиболее четко зеленые тона фиксируются в бесхромистом плеонасте с достаточно высокой концентрацией железа (ΣFe до 0,3—0,35 фор. ед.).

Для оптических спектров плеонаста из плагиоклазосодержащих ферроалькремитов, приведенных на рис. 23, особенно характерна обуслов-

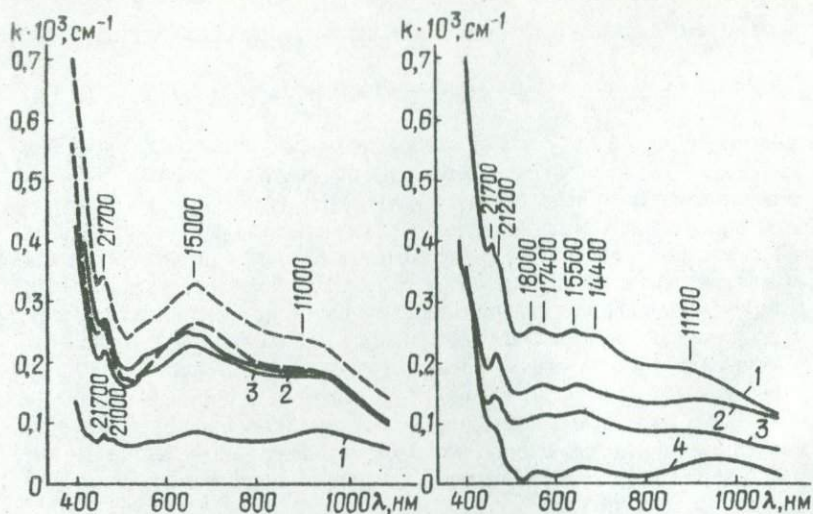


Рис. 23. Оптические спектры зеленой шпинели из ксенолитов алькремитов в кимберлитах (сплошная линия) и метаморфических кальцифиров (штриховая линия): 1 – обр. Or-9; 2 – обр. ПС-15/7146; 3 – обр. ЕК-577

Рис. 24. Оптические спектры низкохромистого плеонаста: 1 – из ферроалькремитов, обр. ПС-92/166,0; 2 – из алькремитов, обр. У-303; 3 – то же, обр. У-294; 4 – из оливинсодержащих шпинелид-плагноклазовых вебстеритов, обр. Н-74

ливающая зеленую окраску широкая полоса поглощения с максимумом $\sim 15000 \text{ см}^{-1}$, приписываемая, как отмечалось выше, обменно-связанным парам $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$. В коротковолновой области спектров отчетливо проявляется узкая полоса $\sim 21700 \text{ см}^{-1}$, относимая к переходу ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, 4E_g в ионах $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$. Длинноволновое поглощение в рассматриваемых спектрах обусловлено широкой, иногда слабо выраженной полосой с максимумом $\sim 11000 \text{ см}^{-1}$, представляющей собой суперпозицию двух полос поглощения, связанных с переходами ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ в ионах $\text{Fe}^{2+}_{\text{VI}}$ и ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в ионах $\text{Fe}^{2+}_{\text{IV}}$.

Присутствие разновалентных ионов Fe в октаэдрических позициях шпинели этого типа уверенно доказывается методом ЯГР спектроскопии (см. табл. 22). Это позволяет предположить возможность образования пар $\text{Fe}^{2+}_{\text{IV}}-\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$, вносящих определенный, а может быть и решающий, вклад в формирование полосы поглощения $\sim 15000 \text{ см}^{-1}$. По крайней мере варианты обменного взаимодействия в частично обращенных шпинелидах более разнообразны, поскольку теоретически возможно одновременное существование пар $\text{Fe}^{2+}_{\text{IV}}-\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$, $\text{Fe}^{2+}_{\text{IV}}-\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$ и $\text{Fe}^{2+}_{\text{VI}}-\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$. В частности, сопоставление результатов мессбауэровского и оптико-спектроскопического изучения шпинелидов из глубинных

ксенолитов показало, что обмен октаэдр — октаэдр — основная причина возникновения полосы поглощения $\sim 15000 \text{ см}^{-1}$, которая в оптических спектрах контролируется наличием ионов $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$. Отсутствие последних, как показано ниже, способствует индивидуализации спектроскопических свойств октаэдрических комплексов Fe^{3+} , проявляющихся, в частности, в возникновении полосы переноса заряда $\text{O}^2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, обуславливающей желтые и красные тона железосодержащих шпинелидов.

Следует добавить, что оптические спектры шпинели из плагиоклаз-содержащих ферроалькремитов практически идентичны спектрам зелено-зеленых железистых ($\Sigma\text{Fe} = 0,3\text{--}0,4$ фор. ед.) шпинелидов из некоторых метаморфических пород, например кальцифиров (см. рис. 23). Характерно, что для зеленых шпинелидов из алькремитов и метаморфогенных пород интенсивность полосы $\sim 15000 \text{ см}^{-1}$ в целом зависит от общей железистости образцов, контролирующей концентрацию обменно-связанных пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$.

Изоморфная примесь Cr ($> 0,01$ фор. ед.) в шпинели из алькремитов вызывает появление в видимой области спектра дополнительной полосы поглощения $\sim 18000 \text{ см}^{-1}$, связанной с электронным переходом ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ в ионах $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$ (U-полоса). Такие спектры (рис. 24) характерны для хромплеонаста (0,01—0,03 фор. ед. Cr^{3+} ; $\Sigma\text{Fe} \sim 0,2$ фор. ед.) из магнезиально-кальциевых алькремитов трубки "Удачная". В спектрах таких шпинелидов U-полоса Cr^{3+} по интенсивности сопоставима с полосой обменно-связанных пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, а коротковолновая полоса состоит из двух компонент — 21700 и 21200 см^{-1} , последняя предположительно может быть отнесена к переходу ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, 4E в ионах $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$, фиксируемых методом ЯГР спектроскопии.

С увеличением примеси Cr в шпинели полоса поглощения $\sim 18200 \text{ см}^{-1}$ становится доминирующей в видимой области оптических спектров (рис. 25), обуславливая принципиально иную их конфигурацию, в целом характерную для спектров многих содержащих Cr^{3+} минералов [105]. Достаточно четко проявляется узкая R-линия ($\sim 15500 \text{ см}^{-1}$), сохраняются полосы поглощения ионов $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$ (~ 21700 и $\sim 11000 \text{ см}^{-1}$), а полоса обменно-связанных пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ фиксируется лишь в виде слабого перегиба $\sim 15000 \text{ см}^{-1}$. С ростом интенсивности U-полосы ионов Cr^{3+} отчетливо усиливается коротковолновое поглощение ($\lambda < 500 \text{ нм}$), связанное, с одной стороны, с повышением общей железистости образцов (в том числе содержания ионов Fe^{3+}), а с другой — с проявлением в этой области (24000—25000 см^{-1}) Y-полосы поглощения Cr^{3+} .

Описанные выше спектры отличают хромплеонаст ($\Sigma\text{Fe} = 0,13\text{--}0,24$ фор. ед.; 0,05—0,25 фор. ед. Cr^{3+}) из магнезиальных алькремитов трубки "Удачная". Таким образом, по характеру оптических спектров образцы шпинели из алькремитов этой кимберлитовой трубки

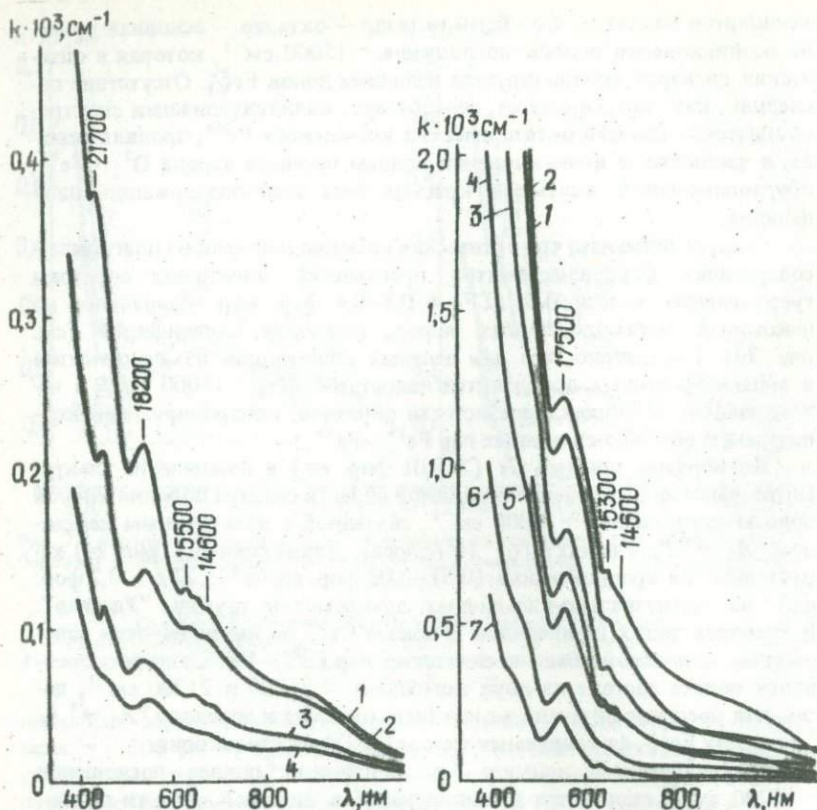


Рис. 25. Оптические спектры хромпиеонаста из алькремитов трубки "Удачная": 1 - обр. У-296; 2 - обр. У-349; 3 - обр. У-298; 4 - обр. У-299

Рис. 26. Оптические спектры хромпикотитов из мантийных включений в кимберлитах:

1 - обр. 53-1193а; 2 - обр. 52д/899а; 3 - обр. 55-2д/819; 4 - обр. А-125; 5 - ТВ-С/20; 6 - обр. А-321; 7 - обр. ТВ-203/77

четко разделяются на две группы, что согласуется с выделенными А.И.Пономаренко и Н.В.Лесковой двумя группами этих пород, отличающимися кальциево-магниевым соотношением [113].

Следующий тип спектра (рис. 26) характеризует магнезиальные ($\Sigma Fe = 0,2-0,5$ фор. ед.) хромпикотиты ($0,7-1,0$ фор. ед. Cr) и алюмохромиты ($1,0-1,5$ фор. ед. Cr). От спектров хромпиеонаста из алькремитов эти спектры отличаются существенно более высоким коэффициентом поглощения k во всем видимом диапазоне и практически полным отсутствием полосы $\sim 21700 \text{ см}^{-1}$ (Fe_{VI}^{3+}). Общая конфигура-

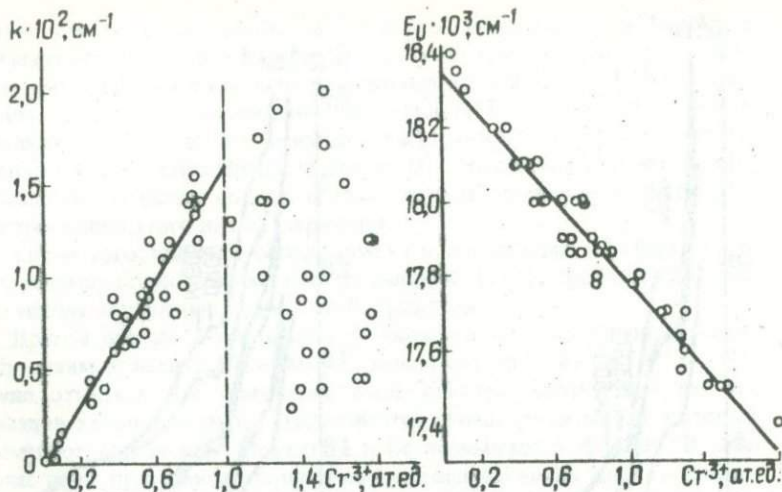


Рис. 27. Концентрационная зависимость интенсивности U -полосы ионов Cr^{3+}

Рис. 28. Концентрационная зависимость энергии U -полосы ионов Cr^{3+}

ция спектров определяется интенсивной полосой переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и наложенной на ее длинноволновый край четко выраженной U -полосой ионов Cr^{3+} . Интенсивность полос связана сложной зависимостью с концентрацией ионов Fe и Cr, содержание которых возрастает параллельно (увеличение доли хромитового минала — FeCr_2O_4): с одной стороны, интенсивность U -полосы ионов Cr^{3+} достаточно четко зависит от их концентрации (рис. 27), с другой — она определяется интенсивностью полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+} , оказывающей маскирующее влияние на спектр ионов Cr^{3+} . Более надежная корреляция наблюдается между концентрацией ионов Cr^{3+} и энергией U -полосы, что отмечалось некоторыми исследователями [12, 13, 133, 203] для магнезиальных хромсодержащих шпинелидов. Такая зависимость, построенная по результатам оптико-спектроскопического исследования магнезиальных хромшпинелидов, приведена на рис. 28. Высокий коэффициент линейной регрессии (0,98) дает основание использовать эту зависимость для приближенной оценки содержания Cr в шпинелидах по оптическим спектрам поглощения. При этом уравнение регрессии имеет вид

$$E_U \cdot 10^3 = 18,34 - 0,56x,$$

где x — содержание Cr^{3+} , в фор. ед.; E_U — энергия U -полосы, в см^{-1} .

Оптические спектры поглощения железистых алюмохромитов ($\Sigma\text{Fe} > 0,5$ фор. ед., $\text{Cr} > 1,4$ фор. ед.) характеризуются интенсивным коротковолновым поглощением, обусловленным полосой переноса

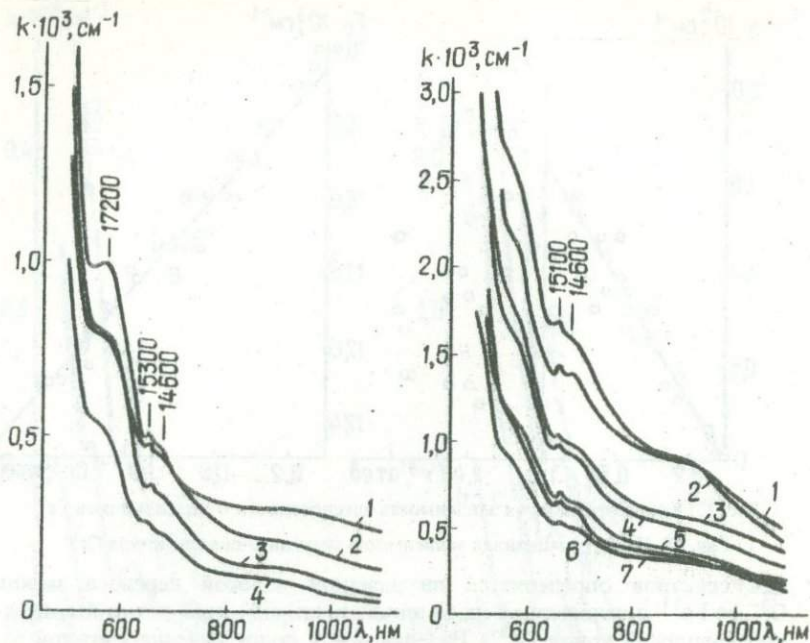


Рис. 29. Оптические спектры магниальных алюмохромитов из мантийных парагенезисов в кимберлитах:

1 — обр. ЮК-71/77; 2 — обр. ТВ-329/77; 3 — обр. ТВ-С/49; 4 — обр. ЮК-90/77

Рис. 30. Оптические спектры железистых алюмохромитов из мантийных парагенезисов в кимберлитах:

1 — обр. Зм-320; 2 — обр. Ст-99/555; 3 — обр. Уд-2532; 4 — обр. ТВД-54; 5 — обр. Ст-103/298; 6 — обр. ТВД-20; 7 — обр. ЮК-264/77

заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, Fe^{2+} и определяющим общую конфигурацию спектров. U -полоса ионов Cr^{3+} даже при очень высокой (до 1,7 фор. ед.) концентрации Cr проявляется в виде уступа на длинноволновом крыле полосы переноса заряда или практически полностью маскируется последней (рис. 29, 30). Достаточно четко выражены R -линии ионов Cr^{3+} , а также полоса перехода ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ в ионах Fe^{3+} ($\sim 10700 \text{ см}^{-1}$). В спектрах некоторых образцов, особенно с повышенным содержанием Fe^{3+} , наблюдается слабая полоса обменно-связанных пар $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ ($\sim 15000 \text{ см}^{-1}$).

Как следует из результатов мессбауэровского исследования, для шпинелидов, в оптических спектрах которых полоса переноса заряда $L \rightarrow M$ достигает наибольшей интенсивности (k при $\lambda = 500 \text{ нм}$ более $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$), характерно наличие ионов Fe^{3+} , которые в основном и определяют мощное коротковолновое поглощение в этих образцах.

Однако такие же количества Fe^{3+} в хлоршпинели подобного эффекта не вызывают, что свидетельствует о дополнительных факторах, усиливающих интенсивность полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. Одним из них может быть нахождение части ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях, что вследствие меньшего расстояния $O - Fe^{3+}$ и соответственно большей ковалентности связей $O - Me$ должно вызывать длинноволновое смещение полосы переноса заряда. Однако результаты ЯГР спектроскопии этого не подтверждают.

Кроме того, высокое содержание Cr в шпинелидах, как было доказано рентгеноструктурными исследованиями [213], препятствует даже частичному обращению шпинелевой структуры.

Другой причиной усиления коротковолнового поглощения может быть взаимодействие $Me - Me$, в данном случае — $Fe^{2+}, Fe^{3+} - Cr^{3+}$. Важно отметить, что описанные выше спектры характерны для тех образцов хромшпинелидов (железистых алюмохромитов), в которых суммарное содержание атомов Fe и Cr превышает 2 фор. ед. В этом случае даже при самом упорядоченном распределении двух- и трехвалентных катионов в нормальной шпинели (Fe^{2+} занимают только тетраэдрические позиции) "контакт" и соответственно взаимодействие ионов Fe и Cr становятся неизбежными, в результате чего может существенно измениться зонный спектр кристалла из-за гибридизации d -орбиталей ионов Fe^{2+} и Cr^{3+} . Понятно, что это самым существенным образом сказывается на характере оптического поглощения, уже в значительной степени определяемого межзонными электронными переходами.

Не исключено, что обменное взаимодействие типа $Me - Me$ для гетероядерных ионов может возникать в октаэдрическом слое в случае одновременного наличия в нем ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} . При высоких концентрациях Cr, связанного общими лигандами с ионами Fe^{3+} , энергетический спектр d -орбиталей последних может значительно изменяться. Кроме того, вхождение большого количества Cr^{3+} в октаэдрические позиции должно заметно уменьшать размеры октаэдрических комплексов $Fe^{3+}O_6$ и соответственно расстояния $Fe^{3+} - O^{2-}$, что способствует длинноволновому смещению полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$.

Во всяком случае, исчезновение полос Cr^{3+} в оптических спектрах высокохромистых образцов вряд ли можно объяснить только маскирующим влиянием полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}, Fe^{2+}$. Эффект ослабления интенсивности полос $d - d$ -переходов в координационных комплексах переходных металлов часто связывается с возникновением обменного взаимодействия типа $Me - Me$, существенно влияющего на энергетический спектр d -уровней каждого из партнеров.

Выше отмечалось, что приводимые в ряде работ [139, 142, 196, 197, 241, 272] соображения о возможной стабилизации ионов Cr^{2+} в мантийных минералах (например, оливинах и хромшпинелидах) до сих пор носят умозрительный характер и не подтверждены прямыми аналитическими определениями.

Располагая литературными данными по оптическому поглощению ионов Cr^{2+} в шпинелидах, мы выполнили специальное оптико-спектроскопическое исследование хромшпинелидов из глубинных ксенолитов алмазосодержащих гарцбургит-дунитов [145] и дунитов трубки "Удачная", относящихся к алмаз-пироповой фации. Параллельно было изучено включение хромшпинелида в алмазе из трубки "Мир". Все исследованные образцы представлены высокохромистыми разновидностями — железистыми алюмохромитами (1,65–1,72 фор. ед. Cr^{3+}), отвечающими по составу шпинелидам из алмазосодержащих ксенолитов [140, 145]. Измерения осуществлялись в диапазоне 1000–2000 нм (10000–5000 cm^{-1}), где в спектрах синтезированных или специально обработанных шпинелидов наблюдались полосы поглощения ионов Cr^{2+} .

В спектрах практически всех образцов зафиксирована слабая, но достаточно четко выраженная полоса $\sim 7800\text{--}8000 \text{ cm}^{-1}$, не наблюдавшаяся ранее в оптических спектрах хромитов (рис. 31). Отметим, что сравнительные исследования спектров высокохромистых (1,2–1,6 фор. ед. Cr^{3+}) шпинелидов из дунитов, гарцбургитов и перцолитов графит-пироповой фации (трубки "Удачная", № 2, "Мир", "Сытыканская" и др.), дунитов месторождения Хром-Тау, метеорита Марьялахти [64] показали отсутствие этой полосы в указанном диапазоне.

В ближней ИК области спектра могут проявляться полосы ионов Co^{2+} (6000–7000 cm^{-1}) и Ni^{2+} (9000–10000 cm^{-1}), находящихся в тетраэдрических позициях, но только при достаточно высоких концентрациях этих элементов, не характерных для изученных образцов. Теоретически полоса $\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$ может представлять собой низкочастотную компоненту ян-теллеровского дублета ионов $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$, однако ее отсутствие в спектрах некоторых высокожелезистых образцов, обладающих максимальной интенсивностью полос поглощения $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ (11000 cm^{-1}), исключает такое предположение (см. рис. 31, 1).

Таким образом, с учетом приведенных данных о спектроскопических характеристиках ионов Cr^{2+} в структуре шпинели можно с достаточной уверенностью отнести полосу 7800–8000 cm^{-1} к электронному переходу ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в ионах $\text{Cr}_{\text{IV}}^{2+}$. Очевидно, что количество ионов Cr^{2+} в изученных образцах весьма незначительно, поскольку в спектрах синтетической шпинели, содержащей Cr^{2+} , полоса поглощения ионов Cr^{2+} значительно интенсивнее U -полосы ионов Cr^{3+} даже при отношении $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+} = 10/1$.

Необходимо подчеркнуть, что ионы Cr^{2+} обнаружены только в тех образцах, где суммарное содержание ионов Cr и Fe превышает 2 фор. ед., т.е. где мы предполагаем обменное взаимодействие $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+} - \text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$. Вполне вероятно, что именно такое взаимодействие способствует частичному перераспределению ионов Cr и Fe по структурным позициям с изменением валентности, т.е. в соответствии со следующей схемой: $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+} + \text{Cr}_{\text{VI}}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_{\text{VI}}^{3+} + \text{Cr}_{\text{IV}}^{2+}$. Интересно, что интенсивность полосы Cr^{2+} коррелирует с содержанием ионов $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$, что косвенно подтверждает реальность такой схемы. Добавим, что переходу $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, помимо кристаллохимических особенностей мантийных хромшпинелидов, способствуют высокие давления, характерные для условий формирования пород алмаз-пироповой фации глубинности.

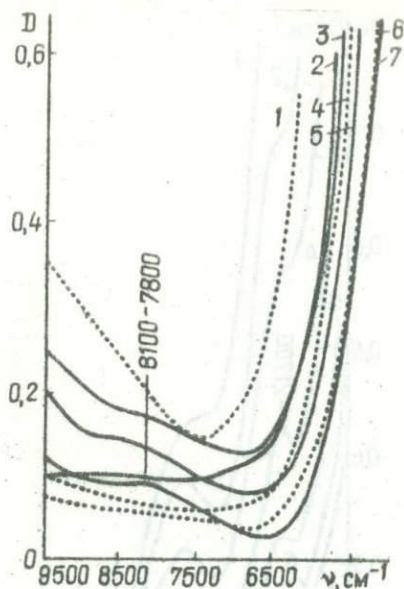


Рис. 31. Полосы поглощения ионов Cr^{2+} в оптических спектрах хромшпинелидов из мантийных ксенолитов в кимберлитах:

1 — герцинит из сиенита, Кольский п-ов; 2 — обр. ТВ-С/32; 3 — обр. МР-684; 4 — шпинелид из метеорита Марьялахти; 5 — обр. Ув-406; 6 — обр. ХТ-1 из дунитов месторождения Хром-Тау; 7 — обр. ТВД-20

ШПИНЕЛИДЫ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДОВ

Изученные нами шпинелиды из щелочных базальтоидов представлены образцами из ксенолитов ультраосновного состава (перцолиты, вебстериты, верлиты, дуниты), а также из основной массы (цемента) щелочно-базальтоидных трубок. По составу шпинелиды из глубинных ксенолитов в основном отвечают магнезиальным хромпикотитам ($\text{Al} \geq \text{Cr}$) с меньшим, чем в шпинелидах из аналогичных ксенолитов в кимберлитах, количеством Cr , но с повышенным содержанием магнезиоферритового минала. Наиболее высокая концентрация Fe^{3+} отмечена в шпинелидах из основной массы, которые, в соответствии с существующими классификациями, можно отнести к промежуточным членам изоморфных рядов шлеонаст (цейлонит) — феррипикотит (или феррихромпикотит). Именно повышенное (по сравнению со шпинелидами из "кимберлитов") содержание ионов Fe^{3+} обуслови-

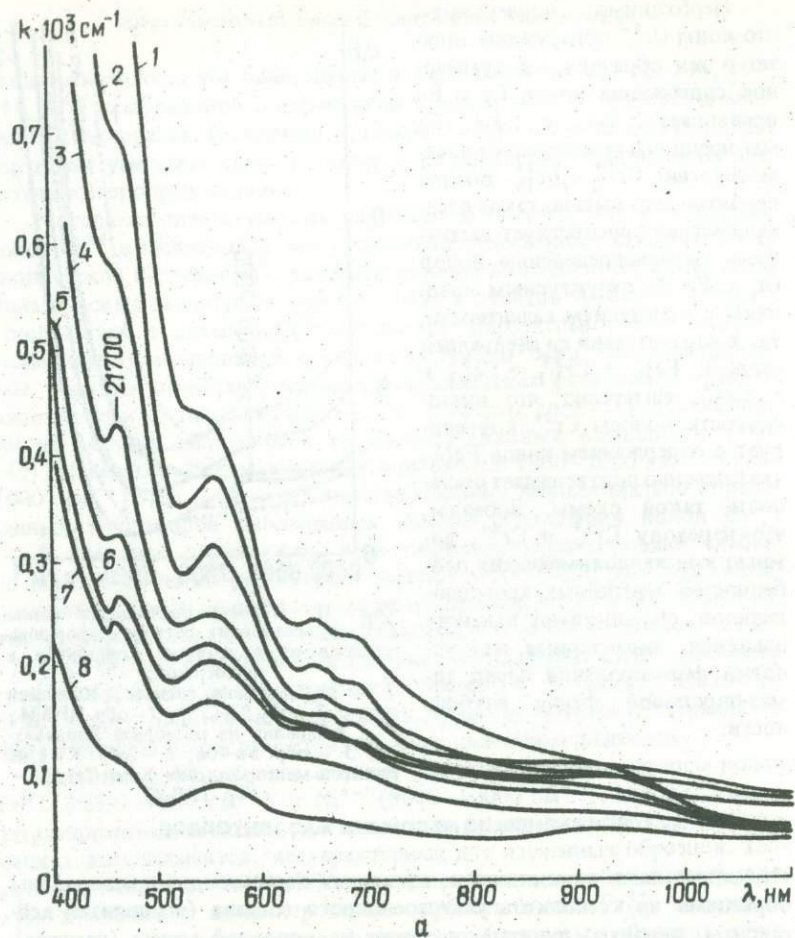
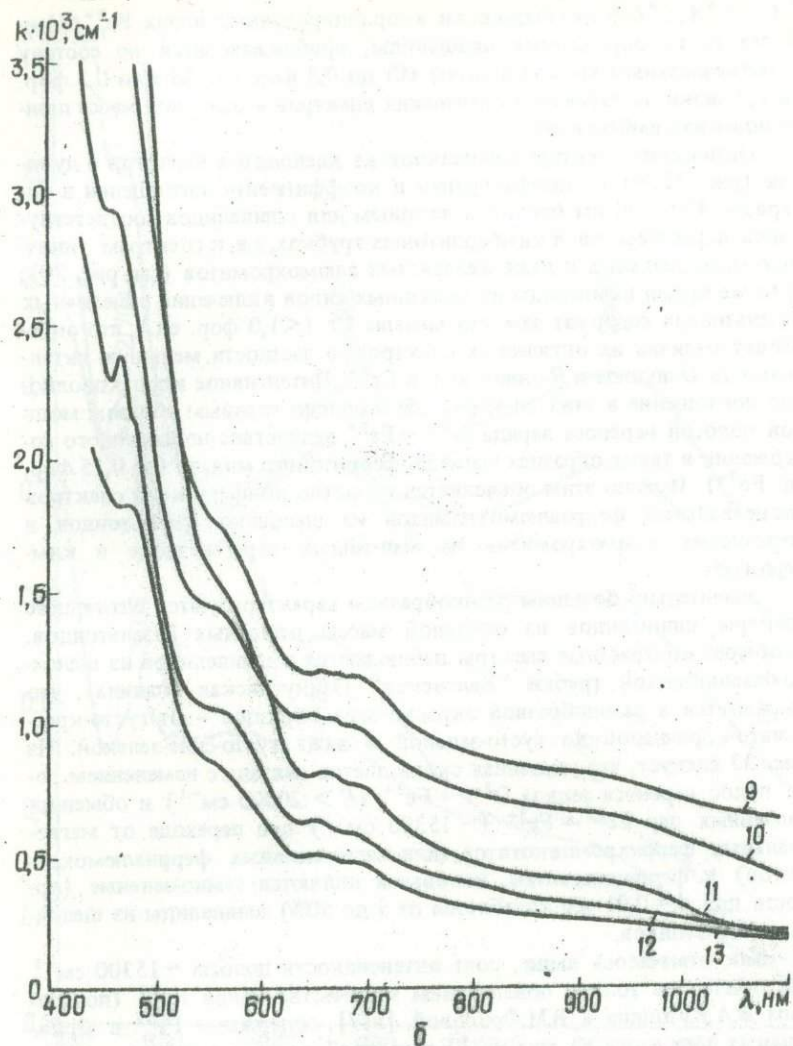


Рис. 32. Оптические спектры поглощения хромсодержащих
 а — магниезные хромпикотиты; б — магниезные феррихромпикотиты; 1 —
 6 — обр. МШ-6; 7 — обр. 76-1/11; 8 — обр. 6378/2; 9 — обр. Мн-7/37;

ваит некоторую специфику оптических спектров шпинелидов из щелочных базальтоидов.

На рис. 32, а приведены типичные спектры шпинелидов из глубинных ксенолитов лерцолитов, которые по конфигурации ближе все-



жащих шпинелидов из щелочных базальтоидов:
 обр. 76-1/13; 2 — обр. 76-1/14; 3 — обр. 76-5/13; 4 — обр. Мн-8/43; 5 — обр. МШ-9;
 10 — обр. Ч-59; 11 — обр. Ро; 12 — обр. 29-72; 13 — обр. Ч-94

го к спектрам хромшлеонаста из алькремитов-трубки "Удачная" и отличаются от них большими коэффициентами поглощения во всем видимом диапазоне спектра. Как видно из рисунка, для них характерно наличие полосы поглощения $\sim 21700 \text{ см}^{-1}$, обусловленной переходом

${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, 4E в октаэдрически координированных ионах Fe^{3+} . Наиболее густо окрашенные шпинелиды, приближающиеся по составу к магнезиальным хромпикотитам (Cr до 0,3 фор. ед., ΣFe до 0,2 фор. ед.), близки по характеру оптических спектров к основной массе шпинелидов из кимберлитов.

Оптические спектры шпинелидов из ксенолитов верлитов и дунитов (рис. 32, б) по конфигурации и коэффициенту поглощения в интервале 400–600 нм близки к таковым для шпинелидов соответствующих парагенезисов в кимберлитовых трубках, т.е. к спектрам типичных магнезиальных и даже железистых алюмохромитов (см. рис. 30). В то же время шпинелиды из указанных типов включений в щелочных базальтоидах содержат заметно меньше Cr (<1,0 фор. ед.), что определяет отличие их оптических спектров, в частности меньшую интенсивность *U*-полосы и *R*-линий ионов Cr^{3+} . Интенсивное коротковолновое поглощение в этих спектрах обусловлено главным образом мощной полосой переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ вследствие повышенного содержания в таких образцах магнезиоферритового минала (до 0,15 фор. ед. Fe^{3+}). Именно этим объясняется сходство конфигураций спектров магнезиальных ферроалюмохромитов из щелочных базальтоидов и железистых алюмохромитов из мантийных парагенезисов в кимберлитах.

Значительно большим разнообразием характеризуются оптические спектры шпинелидов из основной массы щелочных базальтоидов. Особенно контрастные спектры наблюдаются у шпинелидов из щелочно-базальтоидной трубки "Белевская" (Минусинская впадина), что выражается в разнообразной окраске этих образцов – от густо-красновато-коричневой до густо-зеленой и даже густо-сине-зеленой. Из рис. 33 следует, что указанная смена цветов связана с изменением роли полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ ($E > 20000 \text{ см}^{-1}$) и обменно-связанных пар $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ ($\sim 15300 \text{ см}^{-1}$) при переходе от магнезиальных феррихромпикотитов (или магнезиальных ферриалюмохромитов) к феррипикотитам, каковыми являются темно-зеленые (яркость при $d = 0,01$ мм колеблется от 5 до 50%) шпинелиды из щелочных базальтоидов.

Как отмечалось выше, рост интенсивности полосы $\sim 15300 \text{ см}^{-1}$ обусловлен не только повышением количества ионов Fe_{VI}^{3+} (по данным В.А.Кутолина и В.М.Фроловой [117], содержание Fe^{3+} в черно-зеленых шпинелях из трубки "Белевская" достигает 0,25 фор. ед.), но и, судя по интенсивной полосе $\sim 10900 \text{ см}^{-1}$, увеличением концентрации ионов Fe^{2+} в октаэдрических позициях, что способствует образованию обменно-связанных пар $Fe_{VI}^{2+} - Fe_{VI}^{3+}$. Важно отметить, что в шпинелидах из щелочных базальтоидов, точнее в черно-зеленых разновидностях из пироксенитовых включений (черные клинопироксениты), трубки взрыва "Белевская" фиксируется наибольшая кон-

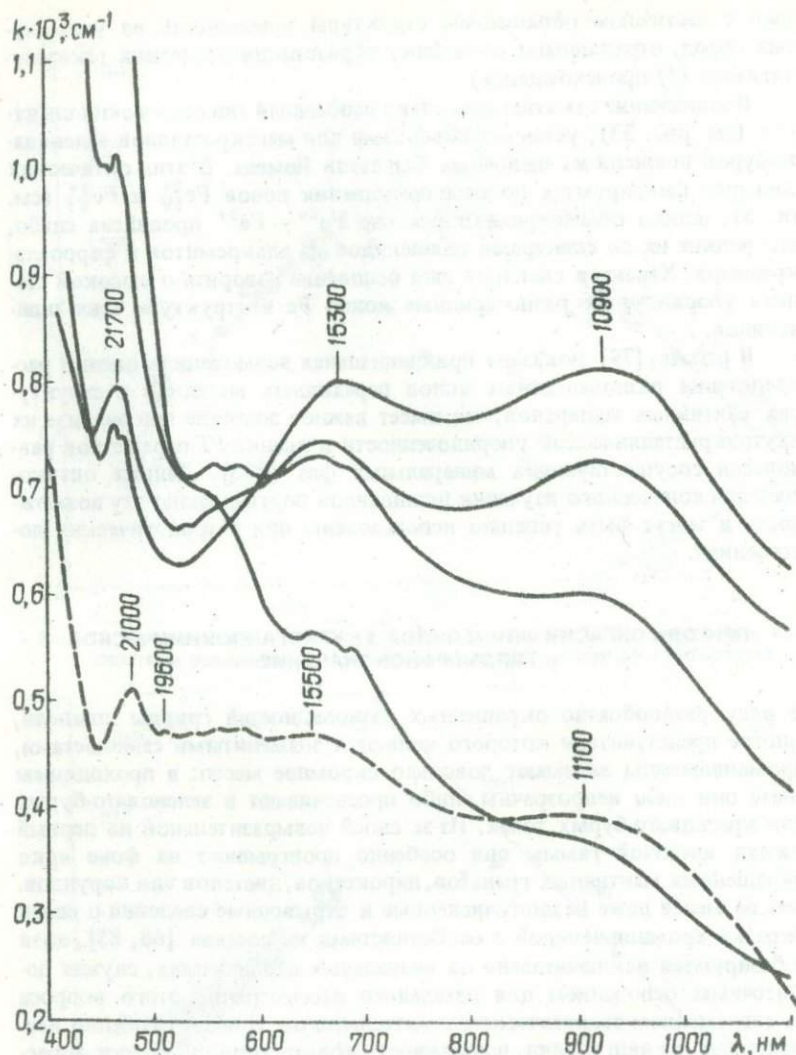


Рис. 33. Характер изменения оптических спектров шпинелидов при изоморфизме $\text{Si}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$; штриховой линией показан спектр мегакристалла шпинелида из щелочных базальтоидов Йемена (обр. 25097А)

центрация пар $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+} - \text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$, по крайней мере значительно более высокая, чем, например, в железистых темно-зеленых шпинелидах из кимберлитов и метаморфических пород. Представляется вполне вероятным, что повышение роли октаэдрически координированных ионов Fe^{2+} свя-

зано с частичным обращением структуры шпинелидов из упомянутых пород, отражающим специфику образования последних (аккумулятивное (?) происхождение).

В заключение отметим несколько необычный тип оптических спектров (см. рис. 33), установленный нами для мегакристаллов зеленовато-бурой шпинели из щелочных базальтов Йемена. В этих оптических спектрах фиксируются полосы поглощения ионов Fe_{IV}^{2+} и Fe_{VI}^{3+} (см. гл. 5), полоса обменно-связанных пар $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ проявлена слабо, что роднит их со спектрами шпинелидов из алькремитов и ферроалькремитов. Характер спектров дает основание говорить о высокой степени упорядочения разнозарядных ионов Fe в структуре этих шпинелидов.

В работе [79] показана принципиальная возможность оценки распределения разновалентных ионов переходных металлов в структурах мантийных минералов, что имеет важное значение при анализе их внутрикристаллической упорядоченности и оценке *PT*-параметров равновесия сосуществующих минеральных фаз [206]. Данные оптико-спектроскопического изучения шпинелидов подтверждают эту возможность и могут быть успешно использованы при петрологических построениях.

ПРИРОДА ОКРАСКИ ШПИНЕЛИДОВ, ЕЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ И ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

В ряду разнообразно окрашенных разновидностей группы шпинели, многие представители которого являются знаменитыми самоцветами, хромшпинелиды занимают довольно скромное место: в проходящем свете они либо непрозрачны, либо просвечивают в зеленовато-бурых или красновато-бурых тонах. Из-за своей невыразительной на первый взгляд цветовой гаммы они особенно проигрывают на фоне ярко окрашенных мантийных гранатов, широксенов, дистенов или корундов. Тем не менее даже немногочисленные и отрывочные сведения о связи окраски хромшпинелидов с особенностями их состава [68, 85], хотя и базируются исключительно на визуальных наблюдениях, служат достаточным основанием для детального рассмотрения этого вопроса на современном теоретическом и методическом уровне. Особенно перспективна, на наш взгляд, возможность количественной оценки окраски хромшпинелидов с помощью современных колориметрических методов, позволяющих количественно выразить достаточно тонкие нюансы в окраске природных образцов, а в совокупности с данными об оптических спектрах — оценить причины таких отличий, кроющиеся в особенностях состава и соответственно генетической природы изучаемых объектов.

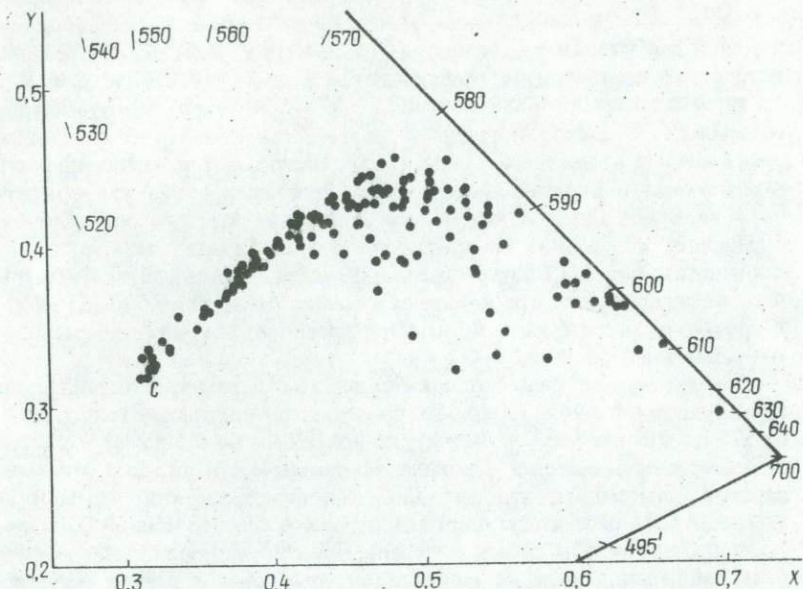


Рис. 34. Фрагмент цветового треугольника в системе XYZ с цветовыми координатами шпинелидов из ксенолитов мантийных пород в кимберлитах

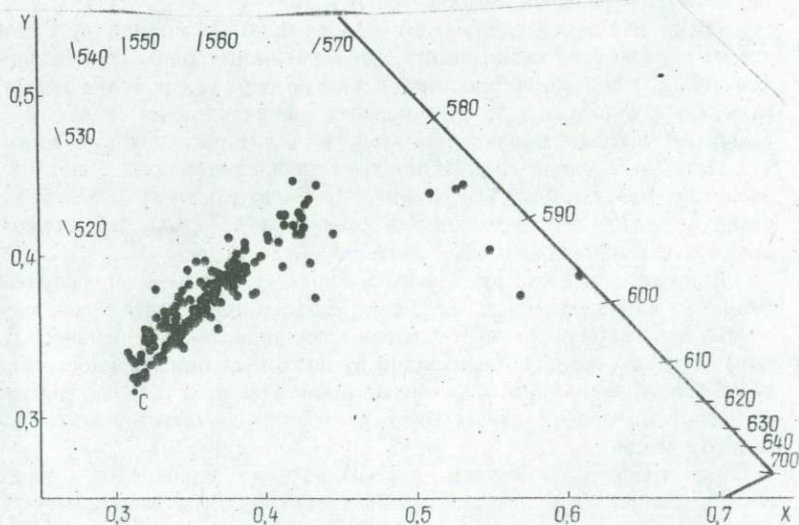


Рис. 35. Фрагмент цветового треугольника XYZ с цветовыми координатами шпинелидов из глубоких ксенолитов в щелочных базальтоидах

На рис. 34 и 35 приведены фрагменты цветового треугольника в системе XYZ с нанесенными на них координатами точек цветности изученных образцов шпинелидов. Большинство точек цветности шпинелидов из кимберлитов располагаются в довольно узком цветовом секторе, ограниченном значениями $\lambda_k = 578-590$ нм, что в принятой для системы XYZ цветовой градации соответствует желтым, желтовато-оранжевым и оранжевым тонам [105]. Однако значительная примесь ахроматической составляющей, обуславливающая низкую яркость окраски шпинелидов и кажущееся вследствие этого ее однообразие, определяет визуальное восприятие указанных тонов как бурых или коричневато-бурых. Соответственно образцы, точки цветности которых попадают в поле красновато-оранжевых тонов ($\lambda_k = 590-615$ нм), в проходящем свете характеризуются красновато-бурой или красновато-оранжевой окраской.

На самом же деле колориметрические параметры шпинелидов варьируют в достаточно широких пределах: по цветовому тону (λ_k) — от 575 до 615 нм ($\Delta\lambda_k \approx 40$ нм), по яркости — от 0,1 до 90 %, что дает возможность выявить основные закономерности окраски этих минералов. Напомним, что значения колориметрических параметров (табл. 26, 27) рассчитаны для поглощающего слоя толщиной 0,01 мм, т.е. для очень тонких срезов минерала. Понятно, что при обычных условиях наблюдения окраски шпинелидов (в штуфах и даже в стандартных петрографических шлифах) такие закономерности практически полностью маскируются ахроматической компонентой окраски — примесью нейтральных серых и черных тонов.

Точки цветности шпинелидов из щелочных базальтоидов, в отличие от образцов из кимберлитов, занимают на цветовом треугольнике (см. рис. 35) более широкий сектор по значениям λ_k (от 540 до 597 нм), который формируется за счет зеленых шпинелидов из основной базальтовой массы, широко развитых в некоторых трубках взрыва ("Белевская", например). Окраска же шпинелидов из ксенолитов в щелочных базальтоидах характеризуется более узким диапазоном значений λ_k (575–580 нм); лишь в единичных образцах фиксируются оранжевые тона окраски ($\lambda_k = 585-595$ нм).

При сопоставлении рис. 34 и 35 видно, что цветовые поля шпинелидов из кимберлитов и щелочных базальтоидов перекрываются в очень малой степени (за счет единичных красновато-коричневых образцов). В целом же для шпинелидов из щелочных базальтоидов характерна существенная примесь зеленых тонов в окраске и, как следствие, смещение их фигуративных точек в сторону соответствующего цветового сектора.

Как и следовало ожидать, яркость окраски шпинелидов в общем случае зависит от железистости образцов (рис. 36): наиболее густая (темная) окраска характерна для железистых алюмохромитов ($\Sigma Fe =$

Таблица 26. Оптико-спектроскопические и колориметрические параметры шпинелидов глубинных минеральных ассоциаций в кимберлитах

Номер образца	$I_{\lambda=500 \text{ нм}}$ отн. ед.	I_U отн. ед.	$E, \text{ см}^{-1}$	x	y	$\lambda_k, \text{ нм}$	P_c отн. ед.	$Y, \%$
<i>Дуниты</i>								
MP-684	2,00	1,00	17200	0,551	0,401	591,8	0,874	6
A-200	2,70	0,17	17200	0,592	0,390	595,6	0,953	5
Ув-418	3,00	0,17	17200	0,587	0,368	599,5	0,879	3
Ув-727	2,63	0,13	17200	0,541	0,359	599,5	0,735	5
ТВД-46	1,20	0,12	16900	0,580	0,330	610,0	0,759	15
ТВД-54	2,50	0,12	16900	0,640	0,335	599,2	0,937	3
ТВД-20	2,55	0,07	16900	0,600	0,364	600,5	0,905	7
УД-2532	2,50	0,08	17100	0,628	0,352	604,0	0,948	2
ТВ-332/77	7,20	0,08	17400	0,695	0,295	630,0	0,978	0,002
ТВ-329/77	1,48	0,17	17240	0,468	0,372	591,8	0,573	11
ТВ-152/77	1,80	0,14	17400	0,527	0,420	588,0	0,862	10
ЮК-90/77	0,87	0,07	17400	0,455	0,426	581,5	0,684	29
ЮК-71/77	1,07	0,04	17400	0,490	0,444	582,4	0,825	20
ЮК-364/77	2,00	0,06	17200	0,531	0,385	593,5	0,777	8
ЮК-264/77	1,56	0,05	17200	0,485	0,390	589,5	0,669	15
ТВ-55/77	1,64	0,26	17400	0,538	0,414	589,3	0,873	13
ТВ-58/77	1,30	0,24	17400	0,526	0,429	586,6	0,881	16
ТВ-С/32	0,83	0,20	17400	0,454	0,415	582,8	0,654	25
ТВ-С/49	1,45	0,15	17240	0,540	0,420	588,4	0,891	15
ЮК-55/77	1,48	0,10	17300	0,525	0,437	585,6	0,902	16
О-14/86	1,69	0,06	17500	0,530	0,440	585,0	0,922	7
<i>Верлиты</i>								
Эм-320	4,60	0,06	17400	0,546	0,331	608,4	0,673	1
ТВ-267/79	3,40	0,18	17400	0,519	0,321	613,1	0,572	1
Ст-99/555	4,40	0,10	17400	0,622	0,365	601,2	0,968	0,4
<i>Гарцбургиты</i>								
Ув-406	2,93	0,08	17200	0,551	0,347	603,1	0,727	4
ТВ-306/77	1,02	0,26	17500	0,502	0,448	582,8	0,867	19
Ws-29	3,30	0,10	17200	0,607	0,382	597,5	0,974	0,8
С-167/6	4,40	0,35	17400	0,659	0,339	608,4	0,997	0,2
ТВ-146/77	0,65	0,10	17500	0,486	0,430	584,0	0,780	29
ТВ-151/77	0,84	0,24	17600	0,484	0,436	582,9	0,789	27
ТВ-45/79	1,60	0,07	17500	0,490	0,414	586,5	0,744	21
ПС-92/1660	3,50	0,08	17200	0,622	0,369	600,5	0,976	0,8
ПС-90/13006	3,70	0,04	17200	0,592	0,376	598,0	0,917	0,8
ПС-41/9	1,26	0,18	17700	0,501	0,432	584,5	0,824	16
ПС-15/714в	1,50	0,05	17860	0,513	0,456	582,8	0,917	9
ПС-18/75,8	1,27	0,12	17700	0,505	0,445	583,4	0,870	16
ПС-15/714а	1,40	0,04	17860	0,484	0,436	582,8	0,788	12
ПС-105/995	0,50	0,16	17900	0,432	0,416	580,4	0,595	35
ПС-4/110	0,60	0,08	17900	0,434	0,430	579,0	0,638	30
Ws-12	8,00	0,20	17100	0,703	0,296	627,0	0,999	0,001
Lig-2	1,00	0,16	17500	0,491	0,444	582,4	0,830	23
GS-157/5	1,05	0,15	17600	0,478	0,436	582,3	0,774	12
LLT-48	0,62	0,13	17600	0,447	0,433	579,8	0,681	34
LLT-132	0,62	0,13	17600	0,447	0,430	580,2	0,671	34
LLT-151	0,54	0,14	17700	0,438	0,432	579,0	0,654	35

Продолжение табл. 26

Номер образца	$I_{\lambda=500 \text{ нм}}$ отн. ед.	I_U отн. ед.	$E, \text{ см}^{-1}$	x	y	$\lambda_k, \text{ нм}$	P_C отн. ед.	$Y, \%$
<i>Лерцолиты</i>								
ТВ-6/77	1,25	0,14	17700	0,514	0,446	584,0	0,895	15
ТВ-251/77	1,38	0,24	17500	0,526	0,438	585,5	0,905	12
ТВ-290/77	0,80	0,22	17600	0,485	0,442	582,2	0,805	28
ТВ-157/77	1,10	0,04	17600	0,462	0,406	584,9	0,648	20
ТВ-304/77	0,92	0,22	17460	0,481	0,442	581,8	0,797	23
ТВ-135/79	0,90	0,02	17500	0,474	0,437	581,8	0,762	19
53-1193а	1,67	0,19	17600	0,517	0,422	587,0	0,837	7
56/755	1,25	0,17	17600	0,501	0,431	584,7	0,820	13
52д/899а	1,53	0,21	17500	0,508	0,417	587,1	0,802	10
55-2д/819	1,13	0,15	17600	0,503	0,442	583,5	0,856	18
Авт-84/350	1,00	0,16	17700	0,515	0,435	585,0	0,871	22
Ст-103/298	2,60	0,06	17200	0,600	0,376	598,0	0,944	7
ЮК-160/77	0,73	0,13	17780	0,456	0,425	581,7	0,682	30
ЮК-120/77	1,05	0,14	17700	0,424	0,396	587,8	0,588	19
ЮК-19/77	1,60	0,30	17400	0,562	0,421	590,0	0,957	4
ЮК-118/77	0,93	0,14	17700	0,446	0,396	585,1	0,579	24
С-С-17/15	3,90	0,25	17400	0,632	0,362	602,2	0,985	0,4
Яг-4	1,65	0,09	17700	0,516	0,406	589,0	0,793	11
Яг-17	4,90	0,15	17400	0,632	0,365	601,5	0,993	0,6
Ню-1	0,21	0,08	18000	0,362	0,365	578,5	0,269	54
ТО-167	0,39	0,06	18100	0,384	0,390	578,0	0,397	39
Ол-296/74	0,21	0,07	18100	0,356	0,360	578,4	0,242	58
Ол-79/74	0,56	0,09	17950	0,427	0,420	579,3	0,591	34
Ол-9/74	0,30	0,09	18000	0,376	0,377	578,8	0,340	52
Ол-278/74	0,25	0,08	18000	0,374	0,381	577,6	0,346	39
Ол-302/74	0,60	0,11	17900	0,422	0,408	580,3	0,515	33
Ол-9/75	0,22	0,09	18100	0,371	0,374	578,4	0,320	52
Ол-96/74	0,15	0,08	18100	0,354	0,360	577,7	0,235	64
Ол-2/75	0,16	0,08	18100	0,352	0,357	578,2	0,222	64
ПС-11/14	1,30	0,04	17400	0,533	0,384	593,7	0,779	3
С-17/8	1,40	0,05	17400	0,531	0,399	591,5	0,710	5
ТВ-С/20	0,50	0,12	17860	0,425	0,422	578,7	0,593	42
ТВ-106/77	0,39	0,11	17900	0,401	0,402	578,4	0,476	49
ТВ-120/77	0,40	0,12	17860	0,414	0,416	578,2	0,548	48
ТВ-136/77	0,30	0,13	17900	0,393	0,395	578,4	0,433	54
ТВ-149/77	0,80	0,08	17400	0,479	0,458	580,0	0,834	29
ТВ-210/77	0,44	0,14	17900	0,422	0,421	578,5	0,583	39
ТВ-274/77	1,22	0,11	17700	0,472	0,395	587,6	0,648	20
ТВ-289/77	0,79	0,14	17800	0,460	0,429	581,6	0,707	30
ТЗ-122/77	0,39	0,11	17900	0,408	0,409	578,4	0,513	45
ТВ-58/79	0,28	0,11	17900	0,383	0,388	578,0	0,389	57
ТВ-209/77	0,36	0,14	17800	0,415	0,420	577,7	0,559	48
ТВ-285/77	0,66	0,18	17700	0,450	0,428	580,8	0,674	36
ТВ-282/79	0,80	0,10	17500	0,458	0,436	580,5	0,718	22
ТВ-103/77	0,48	0,14	17860	0,427	0,420	579,2	0,594	39
ТС-71	1,23	0,14	17700	0,467	0,391	587,8	0,622	16
Ст-84/230	0,84	0,06	18000	0,457	0,446	579,3	0,744	21
ЮК-125/27	0,34	0,12	17900	0,394	0,399	578,0	0,448	47
ЮК-387/77	0,26	0,09	18100	0,372	0,376	578,1	0,329	57
ЮК-353/77	0,36	0,13	17800	0,388	0,388	578,7	0,402	31
ЮК-360/77	0,36	0,14	17800	0,397	0,396	578,7	0,447	52
ЮК-368/77	0,37	0,14	17860	0,402	0,401	578,7	0,472	49
ЮК-375/77	0,82	0,17	17700	0,466	0,428	582,2	0,719	28

Продолжение табл. 26

Номер образца	$I_{\lambda=500 \text{ нм}}$ отн. ед.	I_U отн. ед.	$E, \text{ см}^{-1}$	x	y	$\lambda_k, \text{ нм}$	P_c отн. ед.	$Y, \%$
ЮК-214/77	1,64	0,12	17400	0,541	0,426	587,8	0,914	11
52д/885	0,62	0,13	17860	0,439	0,428	579,6	0,645	32
ПС-11/914а	0,56	0,12	17860	0,431	0,425	579,1	0,617	36
ПС-12/1167	0,53	0,11	17860	0,425	0,420	580,4	0,595	39
Ол-38/75	0,20	0,12	17900	0,371	0,373	578,4	0,316	62
Ол-14/75	0,22	0,11	17800	0,367	0,371	578,1	0,301	51
Ол-252/74	0,84	0,09	17900	0,438	0,409	580,7	0,617	26
Ол-6/75	0,34	0,11	17900	0,401	0,404	578,1	0,479	48
Ол-8/75	0,32	0,15	17860	0,392	0,389	579,2	0,415	47
173/235а	3,80	0,10	17400	0,613	0,365	601,1	0,940	0,2
Н-14	3,30	0,10	17400	0,650	0,335	610,0	0,957	0,002
Н-131	2,12	0,02	17400	0,610	0,345	606,2	0,880	2
Н-65	3,90	0,05	17400	0,621	0,374	599,5	0,988	1
Н-123	1,65	0,20	17500	0,550	0,421	589,0	0,925	9
Н-59	1,28	0,13	17700	0,519	0,436	585,3	0,881	16
Н-102	1,24	0,14	17700	0,495	0,408	587,3	0,742	17
Н-96	1,14	0,16	17800	0,504	0,438	584,1	0,847	17
Н-126	1,13	0,13	17700	0,484	0,412	585,9	0,724	20
Н-116	0,96	0,17	17700	0,488	0,433	583,5	0,791	22
Н-66	0,94	0,12	17700	0,478	0,437	582,1	0,775	25
Н-120б	0,58	0,17	17800	0,437	0,422	580,1	0,627	34
Н-28	0,54	0,07	17800	0,431	0,430	578,5	0,630	35
Н-51	0,50	0,09	17800	0,425	0,424	578,5	0,598	39
Н-29	0,46	0,12	17800	0,410	0,406	579,1	0,512	42
Н-57	0,45	0,11	17800	0,413	0,419	577,6	0,553	43
Н-62	0,41	0,12	17800	0,418	0,416	578,6	0,557	42
Н-38	0,40	0,11	17800	0,409	0,413	578,0	0,525	45
Н-117	0,35	0,08	18200	0,359	0,403	577,4	0,460	50
Н-133	0,31	0,12	17860	0,385	0,388	578,1	0,394	50
Н-16	0,35	0,13	17800	0,392	0,391	578,8	0,422	51
Н-60	0,31	0,08	18000	0,382	0,387	577,8	0,382	50
Н-41	0,30	0,14	17800	0,389	0,389	578,8	0,407	51
Н-137	0,33	0,13	17800	0,398	0,398	578,5	0,456	51
Н-127	0,36	0,125	17800	0,390	0,390	578,6	0,413	52
Н-33	0,44	0,07	18000	0,412	0,411	578,6	0,527	42
<i>Вебстериты</i>								
А-125	0,43	0,09	18000	0,416	0,401	580,7	0,514	34
ПС-11/1216	0,72	0,18	17860	0,471	0,434	582,0	0,747	26
ПС-57	0,70	0,12	18000	0,455	0,436	580,2	0,712	32
Н-124а	0,07	0,03	18100	0,314	0,320	576,4	0,021	90
Н-71	0,60	0,15	17900	0,454	0,434	580,0	0,698	28
Н-144	0,32	0,07	18100	0,368	0,370	577,5	0,275	38
Н-92	0,980	0,14	17700	0,480	0,455	580,7	0,826	20
Н-54	0,60	0,10	17800	0,447	0,433	580,0	0,681	23
Н-154	0,27	0,05	18000	0,365	0,374	576,8	0,304	34
Н-101	0,50	0,11	17900	0,419	0,420	578,3	0,570	32
Н-53	0,37	0,07	18000	0,391	0,402	576,7	0,447	41
Н-31	0,25	0,040	18100	0,364	0,379	575,4	0,312	49
Н-32	0,24	0,05	18100	0,360	0,373	575,8	0,288	51
Н-120а	0,23	0,05	17900	0,355	0,370	575,3	0,266	52
Н-93	0,24	0,05	18000	0,270	0,383	576,0	0,340	54
Н-99	0,25	0,08	18000	0,375	0,385	576,8	0,358	63
Н-44	0,24	0,08	17800	0,368	0,377	577,0	0,320	59
Н-8а	0,20	0,06	18000	0,358	0,368	576,7	0,269	62

Окончание табл. 26

Номер образца	$I_{\lambda=500 \text{ нм}}$ отн. ед.	I_U отн. ед.	$E, \text{ см}^{-1}$	x	y	$\lambda_k, \text{ нм}$	P_C отн. ед.	$Y, \%$
H-10a	0,15	0,020	18000	0,342	0,360	573,2	0,204	57
H-106	0,245	0,020	18000	0,365	0,395	572,8	0,361	33
<i>Алькремиты</i>								
У-296	0,20	0,040	18200	0,352	0,362	576,5	0,235	64
У-349	0,12	0,016	18300	0,328	0,339	574,7	0,109	74
У-298	0,07	0,012	18350	0,319	0,327	575,5	0,053	85
У-299	0,05	0,003	18400	0,316	0,323	576,0	0,033	90
У-306	—	—	—	0,312	0,319	572,3	0,012	91
У-294	—	—	—	0,314	0,326	566,2	0,038	78
У-29	—	—	—	0,314	0,326	566,2	0,035	81
У-297	—	—	—	0,315	0,326	567,6	0,039	80
У-303	—	—	—	0,317	0,331	567,8	0,058	70
От-9	—	—	—	0,309	0,319	538,6	0,006	85
ПС-92/166,0	—	0,01	—	0,335	0,358	570,5	0,179	56
ПС-15/7146	—	—	—	0,314	0,338	559,9	0,068	61
ЕК-577	—	—	—	0,310	0,331	549,8	0,038	66
<i>Оливинсодержащие шпинелид-плагиоклазовые вебстериты</i>								
H-74	0,01	—	—	0,324	0,342	569,2	0,107	60
H-107	0,07	—	—	0,326	0,343	570,7	0,116	65
<i>Реакционные шпинелиды из глубинных ксенолитов</i>								
ТВ-323/77	0,88	0,34	17800	0,500	0,424	585,6	0,799	22
ТВ-38/77	0,19	0,11	18000	0,356	0,369	578,5	0,292	63
ТВ-77/77	0,62	0,10	17860	0,470	0,454	579,6	0,799	19
ТВ-138/77	0,32	0,14	17860	0,405	0,411	577,6	0,508	54
ТВ-144/77	0,25	0,10	17900	0,378	0,385	577,5	0,366	62
ТВ-234/77	0,36	0,20	17860	0,414	0,407	579,5	0,522	49
ТВ-203/77	0,10	0,09	18100	0,347	0,350	579,0	0,190	73
ТВ-324/77	0,45	0,17	17860	0,425	0,419	579,2	0,586	42
ТВ-96/79	0,22	0,12	18000	0,382	0,387	577,7	0,384	61
ТЗ-94/77	0,22	0,13	17900	0,386	0,394	577,3	0,413	62
ТВ-149/79	0,44	0,11	17700	0,410	0,417	577,5	0,539	48
H-86	0,14	0,05	18100	0,343	0,348	577,7	0,174	70
ПС-11/1106	0,70	0,10	18200	0,455	0,442	579,6	0,727	26
H-1246	0,07	0,03	18100	0,328	0,335	577,0	0,099	78
A-321	0,27	0,10	18000	0,380	0,385	577,8	0,371	55
H-19	0,30	0,14	17900	0,398	0,399	578,5	0,456	50
LLT-134	0,44	0,07	18000	0,413	0,421	577,3	0,558	42
LLT-114	0,39	0,06	18200	0,392	0,398	577,6	0,440	39
LLT-147	0,50	0,08	18100	0,412	0,417	577,6	0,545	35
LLT-148	0,27	0,05	18200	0,377	0,390	576,2	0,378	31
LLT-149	0,58	0,20	17860	0,449	0,426	580,9	0,670	28
LLT-150	0,30	0,05	18200	0,374	0,386	576,4	0,358	45

Примечание: обр. МР-684 — включение шпинелида в алмазе (трубка "Мир"); обр. МР-684. А-200, Ув-418, Ув-727, Ув-406 представлены Н.В.Соболевым; обр. У-296, У-349, У-299, У-298, У-306, У-294, У-29, У-297, У-303 — А.И.Пономаренко.

Таблица 27. Оптико-спектроскопические и колориметрические параметры шинелидов из глубинных ксенолитов в щелочных базальтоидах

Номер образца	$I_{\lambda=500 \text{ нм}}$ отн. ед.	I_U отн. ед.	E_{U_1} см ⁻¹	x	y	λ_k , нм	P_c отн. ед.	Y, %
<i>Дуниты</i>								
Мн-7/37	2,10	0,04	17860	0,548	0,404	591,3	0,872	2
Ро	2,60	0,04	17860	0,568	0,377	596,7	0,857	4
<i>Верлиты</i>								
Ч-59	1,60	0,05	18000	0,530	0,446	585,0	0,938	4
<i>Лерцолиты</i>								
157-75	0,22	0,04	18200	0,349	0,358	576,6	0,215	57
ДГВ-24	0,07	0,01	18000	0,319	0,327	574,8	0,055	75
Мн-8/111	0,23	0,03	18100	0,357	0,371	575,5	0,274	48
Мн-5/14	0,46	0,07	18000	0,420	0,426	577,5	0,591	31
ШЦ-6	0,10	0,02	18100	0,323	0,332	574,8	0,075	69
Ч-47	0,38	0,04	18100	0,401	0,411	577,0	0,500	42
Ч-54	0,42	0,04	18100	0,411	0,420	577,2	0,548	36
Ч-94	1,24	0,04	17860	0,507	0,440	584,0	0,861	15
Мн-8/43	0,19	0,03	18100	0,354	0,366	576,0	0,252	58
Мн-8/48	0,28	0,04	18200	0,370	0,383	576,2	0,340	48
Мн-8/49	0,17	0,03	18100	0,346	0,359	575,1	0,209	58
Мн-8/53	0,20	0,03	18200	0,353	0,367	575,1	0,252	57
Мн-8/54	0,18	0,03	18100	0,349	0,361	575,5	0,226	57
Мн-8/105	0,45	0,04	18100	0,391	0,397	577,7	0,433	32
Т-37	0,31	0,02	18100	0,377	0,396	575,2	0,395	47
Мн-4/24	0,32	0,02	18200	0,384	0,404	575,2	0,434	28
ШЦ-4	0,22	0,06	18200	0,352	0,358	577,6	0,224	57
ШЦ-5	0,14	0,03	18100	0,334	0,345	575,3	0,142	65
ШЦ-7	0,15	0,03	18200	0,334	0,343	576,1	0,136	66
ШЦ-8	0,15	0,03	18200	0,334	0,343	575,8	0,137	67
ШЦ-9	0,17	0,03	18300	0,340	0,348	577,0	0,167	62
Мш-4	0,22	0,03	18200	0,353	0,365	575,8	0,246	55
Мш-5	0,17	0,03	18200	0,340	0,350	575,8	0,170	61
Мш-6	0,16	0,03	18200	0,331	0,337	577,4	0,112	64
Мш-7	0,20	0,03	18200	0,340	0,350	576,0	0,172	60
Мш-8	0,17	0,04	18100	0,345	0,358	575,0	0,205	65
Мш-9	0,18	0,04	18200	0,345	0,356	575,7	0,200	65
Мш-10	0,17	0,04	18200	0,342	0,352	576,1	0,183	64
9-71	0,09	0,03	18100	0,328	0,336	575,8	0,101	71
162-75	0,15	0,04	18200	0,338	0,347	576,4	0,159	64
16-75	0,12	0,03	18200	0,333	0,344	575,3	0,136	69
17-75	0,12	0,03	18300	0,330	0,338	576,1	0,114	69
18-75	0,13	0,03	18200	0,334	0,343	575,8	0,137	66
ДГВ-10	0,15	0,03	18000	0,337	0,349	575,1	0,161	64
1	0,14	0,03	18200	0,334	0,344	575,9	0,139	66
2	0,20	0,05	18200	0,353	0,361	577,0	0,238	61
4	0,14	0,04	18300	0,333	0,342	576,2	0,131	66
5	0,13	0,04	18200	0,337	0,346	576,3	0,155	69
50-72	0,16	0,04	18200	0,344	0,354	576,1	0,191	64
50 ¹ -72	0,14	0,03	18200	0,334	0,343	575,7	0,137	69
50 ² -72	0,34	0,03	18500	0,383	0,387	578,1	0,386	54
50 ⁴ -72	0,19	0,04	18100	0,351	0,363	576,0	0,236	58
50 ⁶ -72	0,44	0,06	18200	0,416	0,420	577,9	0,561	43
50 ⁸ -72	0,15	0,04	18200	0,342	0,353	575,6	0,185	68

Окончание табл. 27

Номер образца	$I_{\lambda=500 \text{ нм}}$ отн. ед.	I_U отн. ед.	E_U см ²	x	y	λ_k , нм	P_c отн. ед.	γ , %
18-72	0,14	0,04	18200	0,340	0,348	576,5	0,167	70
76-72	0,35	0,02	18200	0,379	0,402	574,6	0,476	41
76-73	0,36	0,03	18200	0,384	0,409	574,5	0,448	42
70-212	0,23	0,03	18350	0,352	0,359	577,3	0,225	62
76-1/11	0,13	0,03	18200	0,331	0,358	576,3	0,116	57
76-1/13	0,56	0,05	18200	0,421	0,414	579,3	0,560	40
76-1/14	0,36	0,07	18100	0,396	0,400	577,9	0,457	45
76-5/3	0,27	0,06	18100	0,377	0,386	577,8	0,367	52
76-5/6	0,16	0,04	18100	0,347	0,358	576,0	0,213	64
П-1000	0,40	0,02	18000	0,401	0,412	576,8	0,501	45
Дж-к/1	0,55	0,05	18000	0,418	0,413	579,1	0,551	36
Дж-к/2	0,12	0,02	18100	0,334	0,342	576,3	0,134	71
Дж-к/3	0,18	0,04	18100	0,345	0,355	576,4	0,198	61
Дж-к/4	0,30	0,07	18100	0,376	0,381	577,7	0,351	53
Дж-к/5	0,29	0,07	18100	0,369	0,371	578,5	0,306	56
Дж-к/7	0,55	0,02	18200	0,408	0,427	575,8	0,561	20
Дж-к/8	0,16	0,04	18100	0,345	0,355	576,3	0,198	63
Дж-к/9	0,17	0,04	18100	0,347	0,357	576,5	0,210	60
Дж-к/10	0,32	0,07	18100	0,385	0,390	577,8	0,397	48
Дж-к/12	0,17	0,04	18100	0,351	0,361	576,6	0,230	57
6378/1	0,17	0,07	18000	0,359	0,365	577,4	0,263	62
6378/2	0,04	0,02	18000	0,319	0,327	574,8	0,054	83
2197/2	0,40	0,06	18000	0,385	0,394	577,0	0,410	36
2197/42	0,27	0,03	18000	0,363	0,382	574,4	0,319	56
2197-7	0,54	0,09	18000	0,410	0,394	581,2	0,479	34
2197-82	0,24	0,04	18000	0,361	0,373	576,2	0,290	58

Вебстериты

19-72	0,15	0,03	18100	0,338	0,351	574,8	0,169	70
50 ¹¹ /72	0,18	0,02	18350	0,346	0,359	575,3	0,211	67
687Д	0,17	0,02	18300	0,346	0,361	574,8	0,217	66
ШП-1	—	—	—	0,351	0,392	569,4	0,315	6
48-72	0,86	0,01	18200	0,416	0,448	574,7	0,638	5
29-72	1,38	0,03	17700	0,525	0,442	585,1	0,915	10

Мегакристаллы шпинелида

L-25097/A	—	—	—	0,314	0,323	570,8	0,030	38
L-25097/B	—	—	—	0,313	0,320	573,0	0,020	34

= 0,5–0,65 фор. ед.) и некоторых магнетитовых алюмохромитов с содержанием Fe ~ 0,5 фор. ед., в оптических спектрах поглощения которых наиболее интенсивна полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, Fe^{2+} (рис. 37), обеспечивающая большую "глубину" области пропускания. Наблюдается четкая зависимость яркости окраски от коэффициента поглощения при $\lambda = 500$ нм, характеризующего интенсивность длинноволнового края полосы переноса заряда $L \rightarrow M$. Ранее нами отмечалось, что определяющую роль в формировании этой полосы играют ионы Fe^{3+} , присутствующие в изученных шпинелях в виде магнетитоферритового или феррихромитового минала и занимающие октаэдрические позиции в структуре шпинели. В пользу этого вывода сви-

детельствуют и результаты оптико-спектроскопического и колориметрического исследований герцинита: при содержании 0,936 фор. ед. Fe^{2+} его окраска характеризуется относительно высокими значениями яркости ($Y \approx 35\%$) и зеленовато-желтым тоном ($\lambda_k = 569$ нм).

Вполне очевидно, что определенный вклад в интенсивность окраски вносят ионы Cr^{3+} , U -полоса поглощения которых влияет на конфигурацию области пропускания. При одинаковом содержании Fe хромсодержащие шпинелиды отличаются от бесхромистых разновидностей пониженным значением яркости окраски.

Повышение содержания основных хромоформных ионов в шпинелидах, прежде всего Fe^{3+} и Cr^{3+} , параллельно с уменьшением яркости окраски приводит к изменению ее тональности от бурой (иногда зеленовато-бурой) до красно-коричневой. Возрастание интенсивности полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+} вызывает длинноволновое смещение ее края и соответственно перемещение центра тяжести окна пропускания в область красных тонов. Аналогичный по характеру, но менее выраженный эффект вызывает U -полоса ионов Cr^{3+} (рис. 38). В том случае, если содержание октаэдрически координированных ионов Fe^{3+} в шпинелидах превышает 0,12 фор. ед., цветовая тональность образцов практически полностью определяется их концентрацией. На рис. 38 показано, что при одинаковом содержании Cr образцы, обогащенные Fe^{3+} , характеризуются более высокими значениями длины волны основного цветового тона. К сожалению, из-за известных ограничений микронзондового метода относительно разновалентных ионов Fe исследовать такую зависимость более детально не представляется возможным.

В целом можно заключить, что цветовые характеристики шпинелидов закономерно изменяются в зависимости от содержания Fe и Cr. Как следует из сводной диаграммы цветности шпинелидов из кимберлитов, построенной в координатах λ_k (длина волны основного цветового тона) — Y (яркость окраски) (рис. 39), изменение окраски от

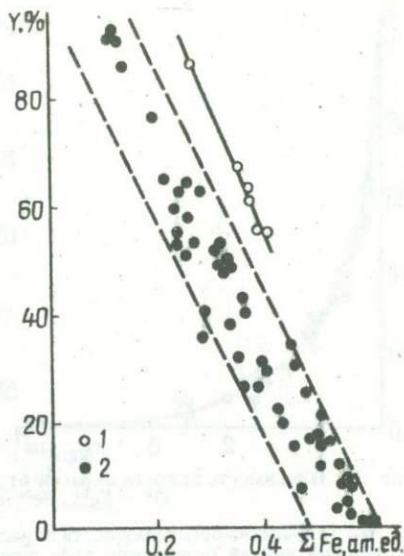


Рис. 36. Зависимость яркости окраски шпинелидов от их железистости: 1 — $(\text{Mg, Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$; 2 — $(\text{Mg, Fe})(\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$

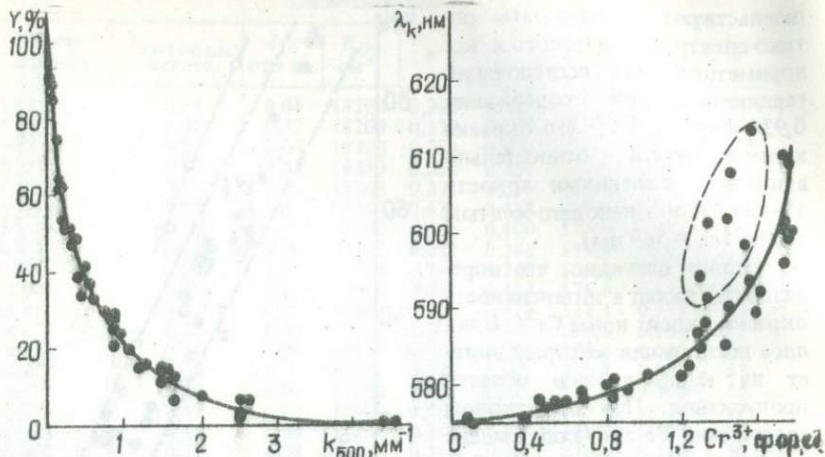


Рис. 37. Зависимость яркости окраски от интенсивности полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, Fe^{2+} при $\lambda = 500$ нм

Рис. 38. Зависимость тональности окраски шпинелидов от содержания Cr^{3+} . Штриховой линией околонуено поле шпинелидов с повышенным содержанием Fe_2O_3

ражает характер и степень изоморфизма основных видообразующих элементов, а именно: $Mg \rightleftharpoons Fe^{2+}$ и $Al \rightleftharpoons Cr^{3+}$.

Низкохромистые образцы шлеонаста обладают наибольшей среди изученных разновидностей из кимберлитов яркостью окраски и минимальной длиной волны основного типа ($\lambda_k = 574-575$ нм), что в традиционных обозначениях соответствует светло-бурому цвету, иногда со слабым зеленоватым оттенком.

Следующая цветовая группа (цветовое поле) представлена магниальными хромпикотитами (Fe — от 0,2 до 0,4 фор. ед., Cr — от 0,3 до 1,0 фор. ед.), окраска которых по мере увеличения содержания Fe и Cr изменяется от светло-коричневой (бурой) до густо-желто-коричневой, иногда с отчетливо выраженными оранжевыми оттенками ($\lambda_k = 582-589$ нм, $Y = 30-8\%$).

Магниальные алюмохромиты (Fe — от 0,4 до 0,5 фор. ед., $Cr > 1,0$ фор. ед.) приобретают оранжево-красные оттенки, однако низкая яркость их окраски позволяет в целом характеризовать ее как красно-коричневую, редко густо-оранжевую. У железистых ($Fe > 0,5$ фор. ед.) алюмохромитов, как отмечалось, наиболее низкая яркость ($Y = 15-0,5\%$), что при повышении значения λ_k до 600-615 нм отвечает коричнево-красной или даже коричнево-вишневой окраске. Основными факторами, определяющими такую окраску, являются высокая концентрация Cr и повышенное содержание Fe^{3+} (феррихромитового минала).

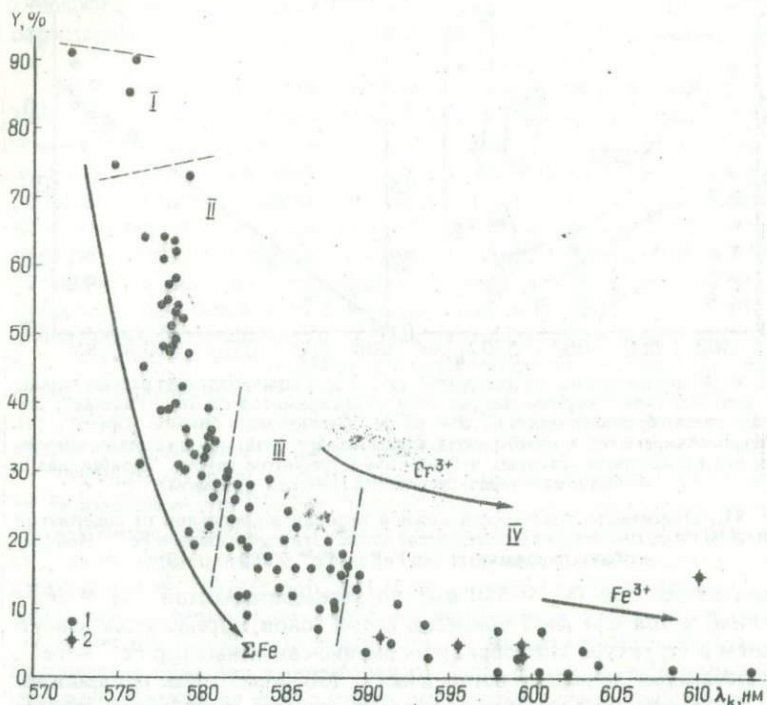


Рис. 39. Колориметрическая диаграмма $\lambda_k - Y$ для шпинелидов из мантийных ксенолитов в кимберлитах:

I – хромистые плеонасты (Fe – от 0,13 до 0,25 фор. ед.; Cr – от 0,02 до 0,12 фор. ед.); *II* – магнизиальные хромпикотиты (Fe – от 0,2 до 0,4 фор. ед.; Cr – от 0,3 до 1,0 фор. ед.); *III* – магнизиальные алюмохромиты (Fe – от 0,4 до 0,5 фор. ед.; Cr > 1,0 фор. ед.); *IV* – железистые алюмохромиты (Fe – от 0,5 до 0,65 фор. ед.; Cr – от 1,2 до 1,7 фор. ед.); 1 – фигуративные точки шпинелидов неалмазных ассоциаций; 2 – то же, алмазных

Интересно отметить, что в цветовое поле железистых алюмохромитов попадают образцы наиболее высокохромистых (до 1,7 фор. ед. Cr) магнизиальных (Fe < 0,5 фор. ед.) алюмохромитов из заведомо алмазоносных ассоциаций, в том числе включения шпинелидов в алмазе.

Таким образом, окраска шпинелидов достаточно надежно отражает особенности состава последних, и цветовая диаграмма в координатах $\lambda_k - Y$ может быть использована для примерной оценки химического состава хромисто-железистых представителей этой группы минералов.

Особую цветовую группу представляют "зеленые" бесхромистые или низкохромистые разновидности – плеонаст из алькремитов и ферроалькремитов (рис. 40). Как отмечалось выше, их окраска, варьиру-

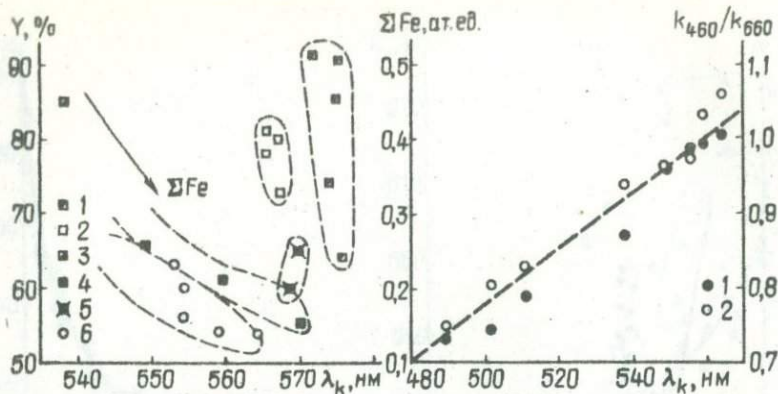


Рис. 40. Колориметрическая диаграмма $\lambda_k - Y$ для шпинелидов из разных пород: 1 – светло-дымчато-коричневые разности из алькремитов трубки "Удачная"; 2 – то же, светло-буровато-зеленые; 3 – из ферроалькремита трубки "Орапа"; 4 – из ферроалькремитов в кимберлитах Харамайского поля; 5 – из оливинсодержащих шпинелид-плагиоклазовых вебстеритов с графитом трубки "Ноябрьская"; 6 – из метаморфических пород Побужья (Украина)

Рис. 41. Зависимость тональности зеленой окраски шпинелидов от содержания железа (1) и соотношения интенсивностей полос поглощения ионов Fe^{3+} (460 нм) и обменно-связанных пар $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ (660 нм) (2)

ющая от зеленой ($\lambda_k = 540$ нм) до зеленовато-желтой ($\lambda_k = 564-570$ нм) с той или иной примесью серых тонов, определяется присутствием в структуре этих образцов обменно-связанных пар $Fe^{2+} - Fe^{3+}$, ответственных за полосу поглощения $\sim 15000 \text{ см}^{-1}$. Как показали наши исследования, тональность окраски зеленых шпинелидов зависит от общего содержания железа, контролирующего концентрацию пар $Fe^{2+} - Fe^{3+}$.

На рис. 41, на который наряду со шпинелидами из алькремитов нанесены фигуративные точки некоторых зеленых и сине-зеленых их разновидностей из метаморфических пород, показана прямая зависимость тональности окраски от суммарного содержания Fe. С другой стороны, значения λ_k контролируются соотношением интенсивности полос 460 нм ($\sim 21500 \text{ см}^{-1}$) и 660 нм ($\sim 15000 \text{ см}^{-1}$), т.е. относительной концентрацией "свободных" ионов Fe^{3+} и обменно-связанных пар $Fe^{2+} - Fe^{3+}$. Следовательно, возрастание роли желтых тонов в окраске бесхромистого плеонаста связано с повышением содержания ионов Fe^{3+} , не участвующих в обменном взаимодействии с ионами Fe^{2+} .

Примесь ионов Cr^{3+} в таких шпинелидах обуславливает появление, а затем и преобладание красных тонов в окраске: U-полоса ионов Cr^{3+} перекрывает окно пропускания в сине-зеленой области. Такая окраска характерна для хромсодержащего плеонаста из магнизиально-кальциевых алькремитов трубки "Удачная". Как отмечалось выше,

U-полоса поглощения ионов Cr^{3+} в оптических спектрах этих образцов сопоставима по интенсивности с полосой обменно-связанных пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$.

На колориметрической диаграмме (см. рис. 40) в координатах $\lambda_k - Y$ для зеленых шпинелидов из ксенолитов точки цветности изученных образцов группируются в отдельные поля в соответствии с особенностями химического состава. В нижнем левом углу диаграммы располагаются точки цветности бесхромистого плеонаста из метаморфических пород (кальцифиоров Украинского щита), а в верхнем правом углу — точки шпинелидов из магнезиальных алькремитов трубки "Удачная", в которых содержание Cr достигает 0,25 фор. ед. Поля цветности шпинелидов из ферроалькремитов (до 0,12 фор. ед. Cr^{3+}) и магнезиально-кальциевых алькремитов трубки "Удачная" (до 0,05 фор. ед. Cr^{3+}) занимают промежуточное положение в соответствии с содержанием Cr и Fe. Отметим еще раз, что шпинелиды из двух групп алькремитов трубки "Удачная" достаточно четко отличаются и колориметрическими параметрами.

Особняком расположена точка цветности зеленого шпинелида из ферроалькремита трубки "Орапа" (Ботсвана), отражая тем самым определенные отличия этих пород от якутских алькремитов. Изученный нами образец такой шпинели характеризуется минимальным содержанием Cr³⁺ (0,003 фор. ед.) и пониженным Fe (0,27 фор. ед.) по сравнению со шпинелидами из ферроалькремитов Анабарского щита.

Выше отмечалось, что шпинелиды из щелочных базальтоидов отличаются от образцов из кимберлитов более разнообразной окраской, главным образом за счет зеленых железистых разновидностей из основной базальтовой массы трубок взрыва. Точки цветности этих шпинелидов на диаграмме $\lambda_k - Y$ (рис. 42) образуют обособленное цветовое поле, лишь незначительно перекрывающееся с цветовым полем шпинелидов из кимберлитов. Среди последних более или менее полным цветовым аналогом шпинелидов из щелочных базальтоидов является хромистый плеонаст из алькремитов трубки "Удачная" (см. рис. 40), точки цветности которого попадают в цветовое поле шпинелидов из щелочно-базальтоидной трубки "Тергешская".

Совпадают по колориметрическим параметрам магнезиальные алюмохромиты из кимберлитов и некоторые образцы хромпикотитов из базальтоидов трубок "Бараджульская" и "Белевская", что объясняется повышенным содержанием магнезиоферритового минерала в шпинелидах из базальтов.

Совершенно особую цветовую группу образуют темно-зеленые (точнее, темно-буровато-зеленые) шпинелиды феррипикотитового состава из базальтоидной массы трубок "Белевская" и "Тергешская" (частично). Эти образцы практически не имеют цветовых аналогов среди всех изученных нами железистых шпинелидов, и только наиболее

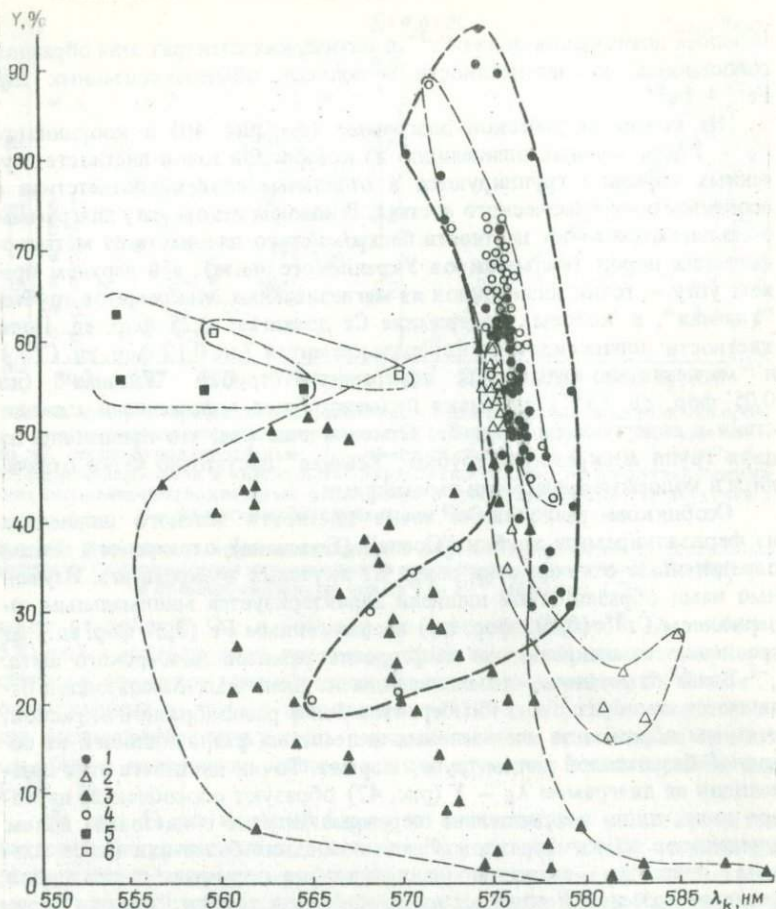


Рис. 42. Колориметрическая диаграмма $\lambda_k - Y$ шпинелидов из основной массы щелочных базальтоидов:

1 – трубка "Тергешская"; 2 – трубка "Бараджульская"; 3 – трубка "Белевская"; 4 – вулканический ареал Шаварын-Царам; 5 – метаморфические породы; 6 – ксенолиты ферроалькремитов в кимберлитах

светлые их разновидности ($Y \sim 50\%$) приближаются по колориметрическим характеристикам к зеленым шпинелидам из ферроалькремитов и метаморфических пород (см. рис. 40). Основной причиной столь необычной окраски шпинелидов, помимо высокого содержания герцинитового и магнезиоферритового миалов, является вхождение некоторого количества Fe^{2+} в октаэдрические позиции шпинелевой структуры.

Переходя к рассмотрению типоморфного значения окраски шпинелидов, подчеркнем, что окраска хромисто-железистых разновидностей

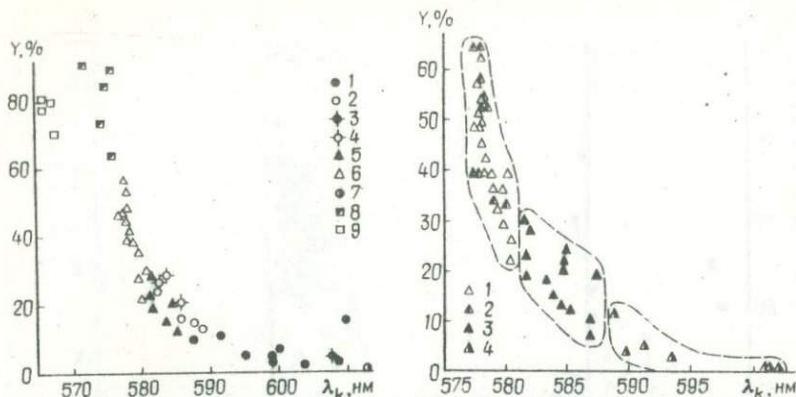


Рис. 43. Колориметрическая диаграмма шпинелидов из глубинных ксенолитов трубки "Удачная":

1 – шпинелид-гранатовые дуниты; 2 – шпинелидсодержащие дуниты; 3 – алмазоносные, шпинелид-гранатовые гарцбургиты; 4 – шпинелидсодержащие гарцбургиты; 5 – шпинелид-гранатовые лерцолиты; 6 – шпинелидсодержащие лерцолиты; 7 – слюдистые лерцолиты; 8 – алькремиты со шпинелидами состава $(Mg, Fe)(Al, Cr, Fe^{3+})_2O_4$; 9 – то же, со шпинелидами состава $(Mg, Fe)(Al, Fe^{3+})_2O_4$

Рис. 44. Колориметрическая диаграмма шпинелидов из ксенолитов лерцолитов в кимберлитах:

1 – шпинелидсодержащих; 2 – гранатизированных шпинелевых; 3 – шпинелид-гранатовых; 4 – слюдистых шпинелид-гранатовых

(хромшпинелидов), в отличие от многих других минералов, особенно силикатов, отражает прежде всего содержание и количественное соотношение основных видообразующих хромофоров – Fe и Cr и не содержит информации о тонкостях состава и строения, которая, возможно, маскируется мощным красящим действием указанных элементов. Поэтому наблюдаемые различия в окраске шпинелидов из разных типов мантийных шпинельсодержащих пород практически полностью повторяют закономерности, выявленные на основании исследования химического состава (см. гл. 2). Иное дело, что с использованием колориметрических методов цветовые отличия выражаются "мерой и числом" и могут быть использованы для корреляционных построений.

Рассмотрим некоторые примеры вариабельности окраски шпинелидов в различных мантийных ассоциациях.

На рис. 43 приведена колориметрическая диаграмма $\lambda_k - Y$ для шпинелидов нескольких типов парагенезисов, установленных в ксенолитах кимберлитовой трубки "Удачная". Отметим основные закономерности, иллюстрируемые этой диаграммой: 1) хромшпинелиды из дунитов и гарцбургитов в целом имеют более темную, красно-коричневую окраску, чем шпинелиды из лерцолитов, отличающиеся желто-

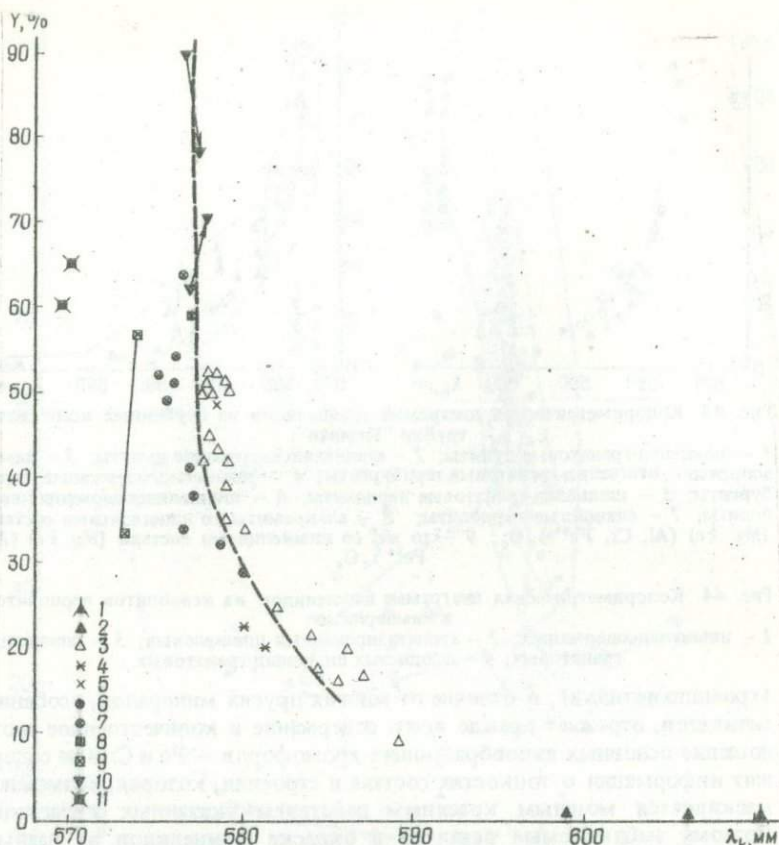


Рис. 45. Колориметрическая диаграмма $\lambda_k - Y$ шпинелидов из глубинных ксенолитов трубки "Ноябрьская":

1 - слюдястые шпинелид-гранатовые лерцолиты; 2 - шпинелид-гранатовые лерцолиты; 3 - лерцолиты; 4 - магниальные вебстериты, шпинелид первичный; 5 - то же, шпинелид реакционный; 6 - гранатизированные вебстериты; 7 - оливинсодержащие пироксениты; 8 - клинопироксениты; 9 - оливинсодержащие шпинелевые пироксениты с плагиоклазом (соединены точки цветности разноокрашенных шпинелидов из одного и того же образца); 10 - шпинелид-корундовые вебстериты с графитом и плагиоклазом (стрелками показано направление изменения окраски шпинелидов от первичных зерен до реакционных за счет клинопироксена); 11 - оливинсодержащие шпинелид-плагиоклазовые вебстериты с графитом. Штриховой линией показана условная граница между шпинелидами из лерцолитов и вебстеритов для данной трубки

бурыми и оранжево-бурыми тонами; 2) шпинелиды из гранатсодержащих пород также характеризуются "понижением" (по А.Е.Ферсману) окраски по сравнению со шпинелидами из безгранатовых ксенолитов.

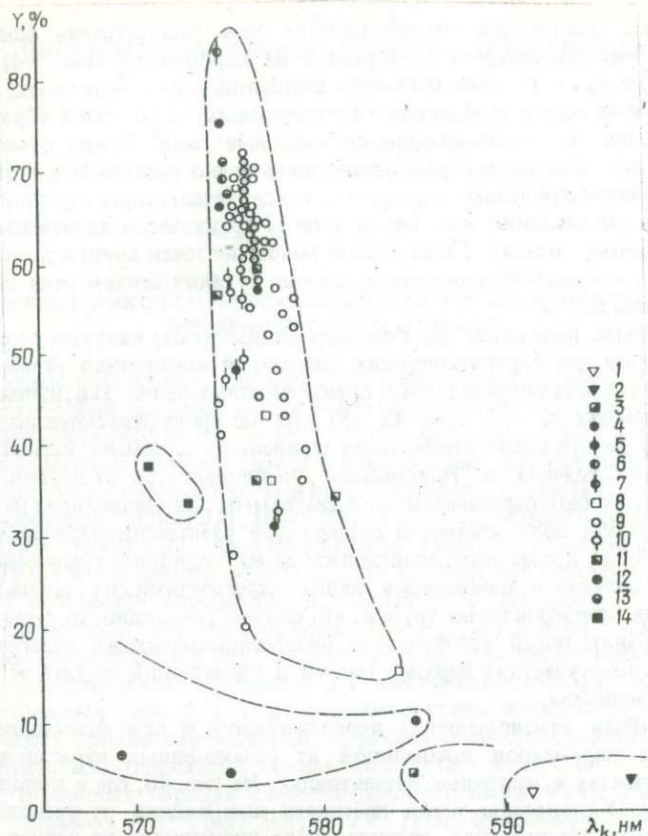


Рис. 46. Колориметрическая диаграмма $\lambda_k - \gamma$ шпинелидов из глубинных ксенолитов в щелочных базальтоидах:

1 – дуниты, трубка № 7, Минусинская впадина; 2 – дуниты, Авачинский вулкан; 3 – верлиты, Чешский массив; 4 – шпинелид-гранатовые перцолиты, вулканические ареалы плато Дариганга, Монголия; 5 – то же, трубки "Тергешская" и "Бараджувльская"; 6 – гранатизированные перцолиты, вулканический ареал Шаварын-Царам, Монголия; 7 – то же, Йемен; 8 – перцолиты, ЧССР; 9 – то же, Забайкалье и Монголия; 10 – то же, трубка "Тергешская"; 11 – то же, из океанических базальтов; 12 – магнизиально-железистые оливин-шпинелевые вебстериты, Монголия; 13 – магнизиальные вебстериты, Монголия; 14 – мегакристаллы шпинели, Йемен. Штриховыми линиями показаны поля цветности шпинелидов из соответствующих пород

Эта закономерность четко прослеживается для дунитов, гарибургитов, перцолитов и отражает фациальные различия (глубинность) шпинельсодержащих пород.

Особенно четко зависимость окраски шпинелидов от состава ми-

неральных ассоциаций прослеживается при рассмотрении колориметрических характеристик образцов из лерцолитов (рис. 44). На диаграмме $\lambda_k - Y$ точки цветности шпинелидов из шпинелевых, шпинелид-гранатовых и слюдястых (флогопитовых) лерцолитов образуют практически не перекрывающиеся цветовые поля. Важно отметить, что по цветовым параметрам шпинелидов четко различаются гранатовые и гранатизированные лерцолиты, что свидетельствует о разной глубинности образования этих пород, иногда практически идентичных по минеральному составу. Батохромное смещение точек цветности шпинелидов из слюдястых лерцолитов связано с обогащением этих образцов ионами Fe^{3+} .

Наиболее надежным генетическим индикатором является окраска шпинелидов для парагенетических ассоциаций конкретных кимберлитовых тел или тел определенных кимберлитовых полей. Так, например, на диаграммах $\lambda_k - Y$ (рис. 43, 45) хорошо прослеживаются индивидуальные генетические особенности шпинелидсодержащих ксенолитов из трубок "Удачная" и "Ноябрьская", удаленных одна от другой. При построении одной парагенетической диаграммы для шпинелидов из мантийных пород поля цветности шпинелидов разных парагенезисов перекрываются, кроме того, происходит "сдвиг" условных границ между полями цветности шпинелидов одних парагенетических ассоциаций из разных кимберлитовых трубок, что связано, очевидно, со смещением PT -границ полей устойчивости шпинелидсодержащих парагенезисов в разных участках верхней мантии и спецификой состава ее первичного вещества.

Подобная закономерность прослеживается и при сопоставлении цветовых параметров шпинелидов из одноименных парагенезисов в кимберлитах и щелочных базальтоидах. На рис. 46, где в координатах $\lambda_k - Y$ показаны точки цветности шпинелидов из ксенолитов в щелочных базальтоидах, цветовое поле шпинелидов из лерцолитов заметно смещено в левую часть диаграммы по сравнению с полем аналогичных шпинелидов из кимберлитов. Причиной такого "сдвига" цветовых параметров, как и для гранатов из щелочных базальтоидов, является обогащение мантийного вещества в очагах щелочно-базальтоидного вулканизма окисленным Fe , оказывающим решающее влияние на специфику окраски образующихся в этих условиях минералов.

ГЛАВА 5 СПЕКТРЫ ЗЕРКАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ ШПИНЕЛИДОВ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ЗЕРКАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ШПИНЕЛИ

Природные шпинелиды, как известно, имеют сложный состав и представляют собой промежуточные члены изоморфных рядов со структурой шпинели в системе $Fe^{2+} - Mg^{2+} - Mn^{2+} - Cr^{3+} - Al^{3+} - Fe^{3+} - Ti^{4+} - O$. Хромшпинелиды, встречающиеся в изверженных породах, обычно интерпретируются на основе восьми крайних членов — хромита ($FeCr_2O_4$), пикрохромита ($MgCr_2O_4$), герцинита ($FeAl_2O_4$), шпинели ($MgAl_2O_4$), магнетита ($FeFe_2O_4$), магнезиоферрита ($MgFe_2O_4$), ульвошпинели (Fe_2TiO_4) и кандилита (Mg_2TiO_4), из которых два первых — основные и собственно определяют принадлежность минералов к группе хромшпинелидов. Шпинелиды, близкие по составу к крайним членам, значительно отличаются друг от друга оптическими свойствами, в частности коэффициентом отражения и конфигурацией спектральной кривой отражения (рис. 47). Промежуточные члены имеют свои (промежуточные) кривые отражения, коэффициенты которых зависят от индивидуальных особенностей химического состава минералов.

В глубинных породах наиболее распространены члены ряда хромит — шпинель (Fe^{2+}, Mg) (Cr, Al, Fe^{3+}) $_2O_4$, содержащие небольшое количество Fe^{3+} . Реже встречаются высокожелезистые и титанистые разновидности, образующие твердые растворы серий хромит — магнетит и хромит — ульвошпинель, а также разновидности других составов. Изучение оптических свойств маложелезистых хромшпинелидов [1, 110, 200] и более разнообразных по составу видов [48, 73, 118, 124–126, 215] позволило установить некоторые закономерности.

Члены ряда хромит — шпинель имеют близкие по конфигурации кривые зеркального отражения с плавным наклоном в сторону длинноволнового края. Положение их соответствует области между спектрами типичного хромита и шпинели (см. рис. 47) с постепенным уменьшением угла наклона по мере приближения к составу шпинели. Коэффициент отражения прямо коррелирует с содержанием Cr^{3+} и обратно — с количеством Al^{3+} и Mg^{2+} . При равной хромистости более железистые разновидности отражают сильнее, чем магнезиальные.

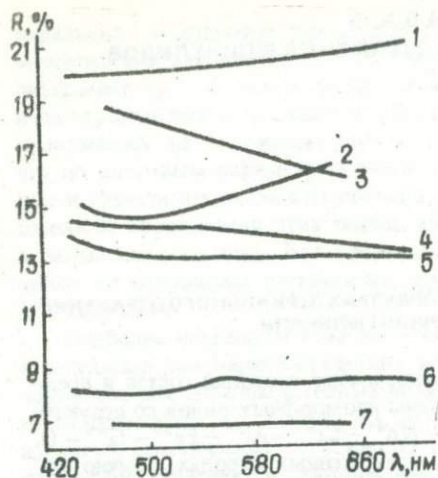


Рис. 47. Спектры зеркального отражения шпинелидов разного состава: 1 — магнетит [126]; 2 — ульвошпинель [199]; 3 — магнезиоферрит; 4 — хромит [125]; 5 — кандилит [176]; 6 — герцинит [27]; 7 — шпинель [9]

морфные замещения осуществляются в основном между Cr^{3+} и Fe^{3+} , Fe^{2+} и Mg^{2+} проявляют равные по величине, но противоположные по знаку связи с трехвалентными катионами, причем Mg^{2+} прямо связан с Al^{3+} , а Fe^{2+} — с Fe^{3+} и Cr^{3+} . Коэффициент отражения имеет практически линейную отрицательную связь с Al^{3+} и положительную (хотя и менее четкую) с Fe^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{2+} (в порядке убывания).

К рассматриваемой серии твердых растворов тесно примыкают безалюминиевые разновидности с относительно высоким содержанием Mg^{2+} — магнезиоферрихромиты ($\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}$) ($\text{Cr}, \text{Fe}^{3+}$) $_2\text{O}_4$. Минералы такого состава встречаются редко. Для единственной находки в кимберлитах установлена выпуклая форма кривой спектрального отражения с максимумом в области 540–560 нм [126]. По коэффициенту отражения этот минерал приближается к магнезиоферриту.

Конфигурация кривой отражения титанового хромита промежуточная между изображенными на рис. 47 кривыми хромита и ульвошпинели [124]. Отражение титансодержащих хромитов, как и содержащих Fe^{3+} , более высокое, чем у чистого хромита. Высотитановые разновидности шпинелидов, как правило, низкохромистые или бесхромистые. Титаномагнетиты существенно отличаются от хромовых шпинелидов и от остальных минералов группы шпинели по форме кривой спектрального отражения; последняя, подобно кривой магне-

Спектры зеркального отражения членов ряда хромит — магнетит по конфигурации несколько разнообразнее [125]. В зависимости от содержания хромитового минала они наклонены в сторону длинноволнового края (разновидности, богатые хромом) либо коротковолнового (разновидности, богатые железом). Наклон пологий, положение соответствует области между кривыми хромита и магнетита (см. рис. 47), а коэффициент отражения выше, чем у чистого хромита. Анализ коэффициентов корреляции между компонентами твердых растворов, а также между составом и коэффициентом отражения показал [118], что в данном ряду изо-

тата, наклонена в сторону коротковолнового края, однако угол наклона ее значительно больше. Коэффициент отражения образцов титаномагнетита разного состава имеет промежуточные значения по сравнению с таковым для ульвошинели и магнетита, причем с увеличением содержания TiO_2 коэффициент отражения уменьшается, а угол наклона кривой увеличивается, особенно в голубой части спектра [244, 245].

Таким образом, параметры спектров зеркального отражения шинелидов разного состава являются достаточно надежными диагностическими признаками, что создает благоприятные предпосылки для косвенной оценки их химического состава.

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ЗЕРКАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ ШИНЕЛИДОВ ИЗ МАНТИЙНЫХ ПОРОД И ИХ СВЯЗЬ С ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

Для оценки информативности оптических спектров зеркального отражения нами проведено исследование химически охарактеризованных зерен шинелидов, отобранных из ксенолитов глубинных пород в кимберлитах, щелочных базальтоидах, и шинелидов из метаморфических и других типов пород. Составы их отражены на компонентной диаграмме (см. рис. 7). Для всех представленных на диаграмме шинелидов измерялся коэффициент отражения при $\lambda = 590$ нм, а для 73 зерен, достаточно полно характеризующих разнообразие составов шинелидов из разных типов пород, коэффициенты отражения получены при пяти длинах волн (λ равна 486; 546; 590; 646; 700 нм), из которых затем вычислялся параметр F^* (рис. 48, табл. 28). Контроль точности замеров осуществляли съемкой одного эталона по другому. Фотометрируемый участок выбирали по возможности ближе к центру зерна по повторяющемуся максимальному значению показаний вольтметра. Воспроизводимость результатов составила не менее 1 %.

Сопоставление результатов измерения P_{590} с химическим составом шинелидов показало, что наиболее четко прослеживается связь коэффициента отражения с содержанием Al. Она носит линейный отрицательный характер, хотя и несколько нарушается у низкоглиноземных разновидностей, имеющих $R_{590} > 13,0$ %. С остальными компонентами эта связь менее четкая и зависит от их соотношения друг с другом. Используя график связи отражения с содержанием Cr (рис. 49), все изученные шинелиды условно можно разделить на три группы: с $R_{590} < 8,5$ %; $R_{590} = 8,5-13$ %; $R_{590} > 13$ %. В каждой из этих групп проявляются свои закономерности.

Первая группа объединяет низкохромистые (до 15–20 % Cr_2O_3) шинелиды ряда шинель – хромшкотит из ксенолитов лерцолитов

* F – крутизна спектра (по [27]), принятая в настоящей работе как разность $R_{486} - R_{700}$.

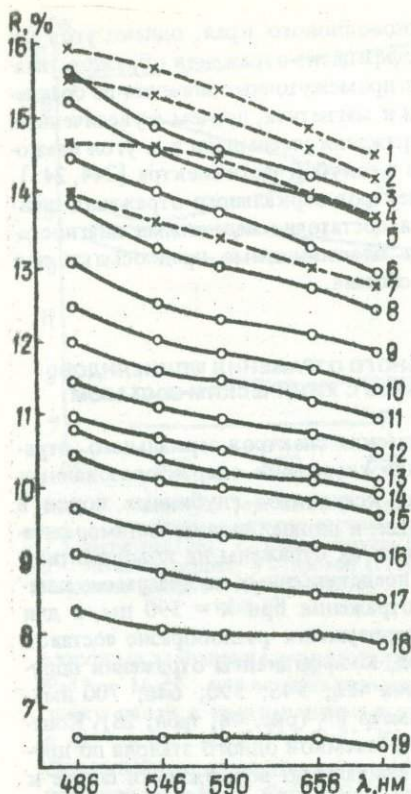


Рис. 48. Спектры зеркального отражения шпинелидов разного состава из глубинных ксенолитов в кимберлитах:

1 - обр. ЮК-291/77; 2 - обр. 53/11696; 3 - ТВ-152/77; 4 - обр. А-107; 5 - обр. ТВД-54; 6 - ЮК-249/77; 7 - обр. Ув-97/76; 8 - обр. ТВД-46; 9 - обр. МС-1; 10 - обр. 56/906; 11 - обр. Дл-15/79; 12 - обр. ТВ-289/77; 13 - обр. ПС-15/714в; 14 - обр. ЮК-368/77; 15 - обр. Ол-252/74; 16 - обр. Ол-14/75; 17 - обр. ТО-167; 18 - обр. Р-18; 19 - шпинель $MgAl_2O_4$.

в базальтах и практически бесхромистые шпинелиды ряда шпинель - плеонаст из скарнов (см. рис. 43). Увеличение коэффициента отражения в последнем прямо связано со степенью замещения $Mg \rightleftharpoons Fe^{2+}$.

Во вторую группу попадают шпинелиды ряда шпинель - хромшкотит - магнохромит из лерцолитов и некоторых других ксенолитов (см. рис. 7, поля 2, 3). Содержание Cr_2O_3 в них достигает 50-55 %, причем повышение количества Cr_2O_3 в этих шпинелидах приблизительно до 40 % сопровождается и увеличением суммарного железа ($FeO + Fe_2O_3$), обозначенного для краткости ΣFe (рис. 50), однако дальнейшее повышение содержания Cr_2O_3 происходит при относительно постоянной концентрации ΣFe (в основном 15-18 %). При нелинейном соотношении $\Sigma Fe - Cr_2O_3$ график зависимости R_{590} от содержания Cr_2O_3 имеет линейный характер. Это свидетельствует о том, что именно Cr_2O_3 оказывает решающее влияние на коэффициент отражения, а содержание ΣFe играет меньшую роль, хотя оно также положительно связано с отражением; R_{590} повышается с увеличением концентрации ΣFe у шпинелидов, содержащих равное количество Cr_2O_3 (рис. 51).

В третью группу входят высокохромистые (более 50-55 % Cr_2O_3) шпинелиды из дунитов, гарцбургитов и верлитов, рудные хромиты и хромиты алмазной ассоциации, составы которых занимают промежуточное положение между хромшкотитом и магнохромитом (см. рис. 7, поля 1, 3, 5, 6). К этой группе относятся также сравнительно бедные на Cr_2O_3 разновидности с повышенным содержанием TiO_2

Таблица 28. Оптико-спектроскопические параметры шпинелидов мантийных парагенезисов из кимберлитов (I) и щелочных базальтоидов (II)

Номер образца	$R_{990}, \%$ ($\pm 0,05 \%$)	$F, \%$ ($\pm 0,05 \%$)	Номер образца	$R_{990}, \%$ ($\pm 0,05 \%$)	$F, \%$ ($\pm 0,05 \%$)	Номер образца	$R_{990}, \%$ ($\pm 0,05 \%$)	$F, \%$ ($\pm 0,05 \%$)
<i>Дуниты (I)</i>								
ТВД-46	13,03	1,43	ЮК-4/77	14,92	1,46	ТВ-55/77	14,11	1,46
ТВД-54	13,26	1,48	ЮК-9/77	13,3	Не опр.	ТВ-С/49	13,5	Не опр.
ТВД-20	13,70	Не опр.	ЮК-209/77	13,71	1,30	ТВ-С/32	12,15	1,27
Ув-2532	13,37	1,29	ЮК-259/77	13,4	Не опр.	Ст-61/200	13,19	1,48
ТВ-152/77	14,59	1,70	ЮК-105/77	13,3	" "	ЮК-69/77	13,69	1,43
ЮК-126/77	13,9	Не опр.	ЮК-264/77	13,4	" "	ЮК-337/77	13,30	1,34
ТВ-329/77	12,6	" "	ЮК-388/77	13,7	" "	ЮК-291/77	15,42	1,46
ТВ-262/79	13,8	" "	ТВД-4	13,5	" "	ЮК-249/77	13,77	1,56
ЮК-71/77	12,8	" "	ТВ-332/77	14,52	1,27	ЮК-55/77	12,9	Не опр.
ЮК-84/77	13,1	" "	УВ-97/76	13,39	1,26	ЮК-401/77	12,6	" "
ЮК-90/77	13,0	" "	ТВ-58/77	14,05	1,45	ЮК-48/77	12,9	" "
<i>Верлиты (I)</i>								
161 Зм-320	12,9	" "	Ст-99/555	12,5	Не опр.	Оп-22/75	9,9	" "
<i>Гарцбургиты (I)</i>								
ТВ-306/77	13,15	1,31	ТВ-123/79	11,3	" "	ПС-18/75,8	11,3	" "
ТВ-293/77	12,0	Не опр.	ПС-92/1660	14,59	1,64	ПС-15/714а	10,80	0,94
МС-1	12,29	1,21	ПС-90/13006	14,63	1,46	ПС-105/99,5а	9,9	Не опр.
ТВ-149/79	10,9	Не опр.	ПС-92/37,0	13,09	1,57	ПС-4/110	10,3	" "
ГЗ-127/77	11,5	" "	ПС-41/9	11,3	Не опр.	Р-11	12,5	" "
ТВ-151/77	10,9	" "	ПС-11/1106	9,4	" "	С-157/5	11,70	1,20
ТВ-146/77	11,3	" "	ПС-15/714в	10,52	0,87			
<i>Лерцолиты (I)</i>								
ТВ-157/77	11,3	" "	Оп-278/74	9,6	Не опр.	ТВ-274/77	12,5	Не опр.
ТВ-290/77	10,9	" "	Оп-57/74	10,2	" "	Ст-84/230	9,6	" "
ТВ-66/77	11,9	" "	Оп-302/74	11,4	" "	ТС-71	11,7	" "
ТВ-135/79	12,4	" "	Оп-820/74	12,3	" "	ЮК-387/77	8,9	" "
ТВ-251/79	12,4	" "	А-156	13,08	1,54	ЮК-370/77	9,4	" "

Продолжение табл. 28

Номер образца	$R_{\text{ср}}, \%$ ($\pm 0,05 \%$)	$F, \%$ ($\pm 0,05 \%$)	Номер образца	$R_{\text{ср}}, \%$ ($\pm 0,05 \%$)	$F, \%$ ($\pm 0,05 \%$)	Номер образца	$R_{\text{ср}}, \%$ ($\pm 0,05 \%$)	$F, \%$ ($\pm 0,05 \%$)
ТВ-304/79	12,6	Не опр.	ТВ-58/79	9,1	Не опр.	ЮК-125/77	9,7	Не опр.
56/963	11,35	1,10	ТВ-58/79	9,3	" "	ЮК-399/77	9,7	" "
56/906	11,86	1,15	ТВ-301/77	9,16	0,69	ЮК-353/77	10,1	" "
53-1193а	11,7	Не опр.	ТВ-209/77	9,77	0,74	ЮК-360/77	10,1	" "
А-52	12,33	1,31	ТВ-210/77	9,6	Не опр.	ЮК-368/77	10,0	" "
ДЛ-15/79	11,49	1,05	ТВ-216/77	9,8	" "	ЮК-368/77	10,20	0,90
Ст-103/298	13,0	Не опр.	ТВ-136/77	9,8	" "	ЮК-46/77	11,0	Не опр.
ЮК-160/77	10,9	" "	ТВ-259/77	10,1	" "	ЮК-145/77	11,8	" "
ЮК-120/77	11,6	" "	ТВ-103/77	9,8	" "	ЮК-112/77	11,9	" "
ЮК-19/77	13,2	" "	ТВ-106/77	9,8	" "	ЮК-375/77	11,2	" "
ЮК-118/77	11,9	" "	ТВ-120/77	10,0	" "	ЮК-361/77	11,8	" "
С-18/9	13,23	1,23	ТВ-122/77	10,0	" "	ЮК-212/77	12,2	" "
С-С-17/15	13,12	1,42	ТВ-282/77	10,7	" "	ЮК-214/77	12,6	" "
Ол-9/75	8,5	Не опр.	ТВ-282/77	11,1	" "	ЮК-133/77	12,4	" "
ТQ-167	8,67	0,63	ТВ-130/77	11,6	" "	Ол-42/75	8,8	" "
Ол-40/74	8,4	Не опр.	ТВ-130/77	11,1	" "	Ол-38/75	9,15	0,64
Ол-96/74	8,5	" "	ТВ-289/77	10,95	0,98	Ол-6/75	9,4	Не опр.
Ол-296/74	8,67	0,67	ТВ-289/77	11,1	Не опр.	Ол-14/75	9,33	0,69
Ол-2/75	8,5	Не опр.	ТВ-149/77	11,3	" "	Ол-252/74	10,0	0,86
Ню-1	8,76	0,63	ТВ-161/77	11,4	" "	Ол-8/75	9,8	Не опр.
Ол-79/74	8,7	Не опр.	ТВ-161/77	11,4	" "	ПС-11/914а	11,0	" "
Ол-9/74	9,2	" "	ТВ-285/77	11,2	" "	ПС-12/1167	10,1	" "
Ол-235/74	9,7	" "	ТВ-274/77	12,6	" "			
<i>Вебстериты (I)</i>								
56/812	15,32	1,40	А-23	14,59	1,41	А-125	8,75	0,61
56/971	14,34	1,34	А-107	14,45	1,05	ПС-11/1216	10,1	Не опр.
53/11696	15,03	1,35				Н-74	7,88	" "
<i>Алькремиты, ферроалькремиты (I)</i>								
У-296	8,13	Не опр.	У-298	7,44	Не опр.	Оч-9	7,30	" "
У-349	7,60	" "	У-299	7,36	" "	ПС-92/166,0	7,93	" "
У-306	7,10	" "						
<i>Включения в алмазе и сростки с ним (I)</i>								
ХВМ-1	13,83	1,39	ХВУ-1	14,56	1,68	ХСМ-2	13,26	1,34
ХВМ-2	13,58	1,38	ХВХХШ-1	13,53	1,40	ХСМ-2	13,80	1,53
ХВМ-3	13,24	1,53	ХСМ-1	13,42	1,51	ХСМ-4	14,30	1,61
<i>Реакционные шпинелиды (I)</i>								
ТВ-203/77	8,5	Не опр.	ТВ-144/77	9,5	Не опр.	ТВ-324/77	10,2	Не опр.
ТВ-77/77	9,6	" "	ТВ-138/77	9,8	" "	ТВ-323/77	10,3	" "
ТВ-38/77	8,8	" "	ТВ-234/77	9,6	" "	P-18	7,97	0,50
ТВ-96/79	9,3	" "	ТВ-97/77	9,7	" "	ТВ-257/79	8,7	Не опр.
<i>Верлиты (II)</i>								
Ч-59	9,7	Не опр.	-	-	-	-	-	-
<i>Лерцолиты (II)</i>								
Дж-К/1	9,29	0,66	Дж-К/12	7,9	Не опр.	2	8,7	Не опр.
Л-1000	9,06	0,69	Ч-47	8,8	" "	4	7,8	" "
Дж-К/3	7,97	0,42	Ч-54	8,7	" "	5	7,9	" "
Дж-К/2	7,98	0,47	Ч-60	9,7	" "	16-75	7,9	" "
Дж-К/7	8,2	Не опр.	Ч-61	8,5	" "	17-75	7,7	" "
Дж-К/8	7,92	" "	Ч-62	13,2	" "	18-75	7,9	" "
Дж-К/9	8,0	" "	Ч-86	13,0	" "	76-1/11	8,0	" "
Дж-К/10	8,8	" "	Ч-94	11,0	" "	2197/2	8,5	" "
Дж-К/11	8,12	" "	1	7,7	" "	2197/8	8,5	" "
						2197/46	8,7	" "
<i>Вебстериты (II)</i>								
ШЦ-1	8,10	" "	-	-	-	-	-	-
<i>Мегакристаллы шпинелида (II)</i>								
25097А	7,55	" "	25097В	7,57	Не опр.	-	-	-

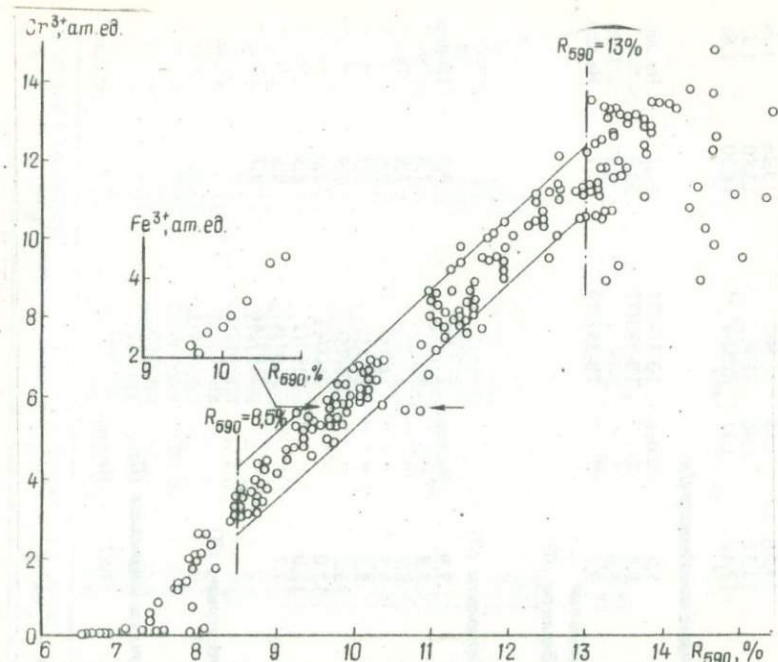


Рис. 49. Зависимость коэффициента отражения R_{590} шпинелидов от содержания Cr_2O_3

из некоторых дунитов и магнезиально-железистых пироксенитов, составы которых смещаются в сторону магнетита (см. рис. 7, поля 1а, 1б, 4). Для последних, как видно на рис. 50, характерно в целом повышенное содержание ΣFe ($> 20\%$), в том числе, судя по расчетам, более 4% Fe_2O_3 . Концентрация Al_2O_3 в тех и других разновидностях невысокая — менее 8%. В данной группе шпинелидов по сравнению с предыдущей нарушается линейность связи коэффициента отражения с составом. Точки составов на диаграмме $R_{590} - Cr_2O_3$ располагаются хаотически (см. рис. 49). Коэффициент отражения этих шпинелидов определяется суммарным влиянием Cr_2O_3 и ΣFe .

Образцы, исследованные нами при пяти длинах волн, характеризуют основные ряды изменчивости состава изученных шпинелидов. Типичные кривые их отражения приведены на рис. 48. Сплошные линии отвечают низкожелезистым разновидностям ряда шпинель — хромпикотит — магнохромит (поля левой части диаграммы), штриховые — высокожелезистым шпинелидам с повышенным содержанием магнетитового минерала (поля правой части диаграммы). Анализ положения

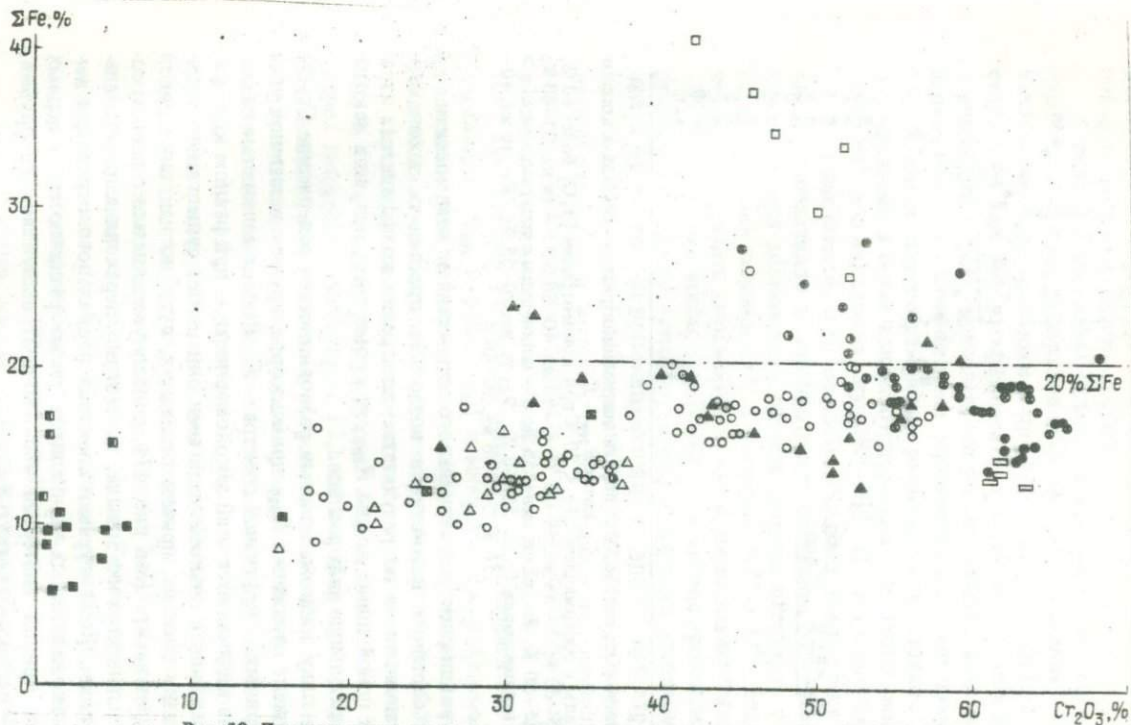


Рис. 50. Диаграмма химического состава шпинелидов в координатах $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \Sigma \text{Fe}$.
Условные обозначения см. на рис. 7

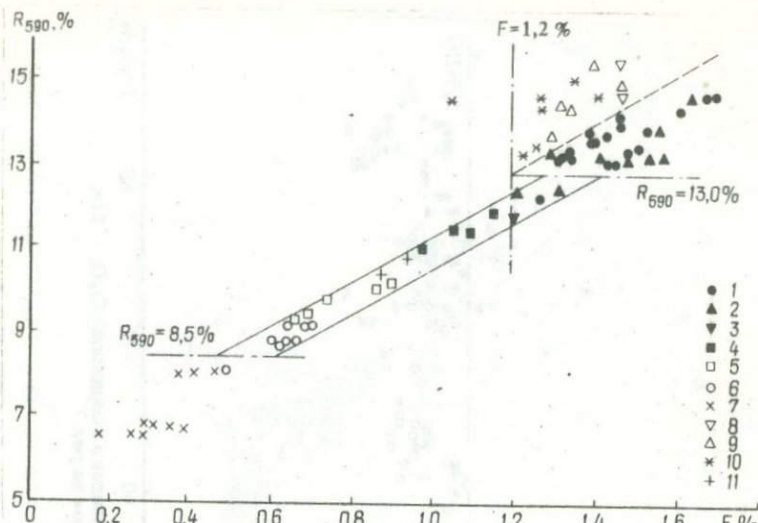


Рис. 51. Зависимость оптических свойств шпинелидов разного состава в координатах $R_{590} - F$:

1 — шпинелиды с содержанием $\Sigma Fe < 20\%$ при концентрации Cr_2O_3 более 60%;
 2 — то же, 55–60%; 3 — то же, 50–55%; 4 — то же, 40–50%; 5 — то же, 30–40%;
 6 — то же, 15–30%; 7 — то же, менее 15%; 8 — шпинелиды с содержанием $\Sigma Fe > 20\%$ при концентрации Cr_2O_3 55–60%; 9 — то же, 50–55%; 10 — то же, 40–50%; 11 — то же, 30–40%

и конфигурации спектров зеркального отражения во взаимосвязи с химическим составом шпинелидов позволяет проследить закономерности, установленные по результатам измерения коэффициента отражения при одной длине волны R_{590} , и, кроме того, получить некоторую дополнительную информацию.

Так, в ряду низкожелезистых разновидностей содержание Cr_2O_3 и коэффициент отражения R_{590} прямо коррелируют с величиной угла наклона кривых — крутизной спектра — F . Высокожелезистые разновидности не подчиняются этой закономерности — при равном коэффициенте отражения с низкожелезистыми они имеют существенно меньшую крутизну спектра, причем последняя, судя по наклону кривой отражения магнетита (см. рис. 47), должна уменьшаться с ростом содержания магнетитового минала, постепенно переходя к отрицательным значениям. Конфигурации спектров зеркального отражения высоко- и низкожелезистых шпинелидов также различаются: у первых левая часть кривой (интервал 486–590 нм) выпуклая или прямая, у вторых — несколько вогнутая.

Таким образом, коэффициент отражения и форма спектральной кривой отражения тесно связаны с вариациями состава и могут быть

использованы для диагностики разновидностей шпинелидов и косвенной оценки их химического состава.

В решении последней задачи особое внимание геологов обычно уделяется оценке содержания Cr_2O_3 . Исследования, проведенные Е.В.Розовой, А.Б.Макеевым и др. [124–126, 73 и др.], и в частности результаты замеров коэффициента отражения при избранной длине волны 589 нм [73], показали, что у шпинелидов с максимальным содержанием Cr_2O_3 коэффициент отражения составляет примерно 12,5–14,5 %. Более низкоотражающие разновидности являются более глиноземистыми, а более высокоотражающие – железистыми, обогащенными Fe^{3+} и в некоторых случаях – Ti^{4+} . И в тех и других содержание Cr_2O_3 уменьшается. В то же время надежная диагностика высокохромистых шпинелидов по коэффициенту отражения затруднена, поскольку существует значительная область твердых растворов с относительно низким содержанием Cr^{3+} и высоким Fe^{3+} и Al^{3+} , диапазон значений коэффициента отражения которой перекрывает интервал 12,5–14,5 %. Для того чтобы точнее судить о составе хромшпинелидов без применения прямых методов, разными авторами предлагается использовать комплекс физических методов и получаемых характеристик. Так, А.Д.Ракчев и Т.А.Смирнова [118] вывели уравнения множественной регрессии, в которых состав шпинелидов определяется с помощью эллипсометрии по трем константам – дисперсиям светопреломления, светопоглощения и отражения. А.Б.Макеев и др. [73] предлагают аналогичные уравнения, основанные на определении параметров отражения (R_{589} и $\Delta R_{440-700}$) и микротвердости. Оцениваемая авторами последней работы точность определения содержания пяти основных компонентов шпинелидов составляет примерно 5–10 %.

По нашим данным, большинство высокохромистых (более 55 % Cr_2O_3) шпинелидов имеют значения R_{590} от 13,0 до 14,6 %, отдельные зерна попадают в интервалы 12,2–13,0 и 14,6–15,5 % (см. рис. 49). Уменьшение содержания Cr сопровождается либо уменьшением коэффициента отражения (при повышении количества Al_2O_3), либо его увеличением (при повышении количества Fe_2O_3). Для разновидностей с $R_{590} = 8,5$ –13 % содержание Cr_2O_3 может быть оценено графически по ширине сечения оконтуренной линейной зоны. Точность такой оценки около $\pm 1,5$ %, что для совокупности проанализированных шпинелидов соответствует приблизительно ± 3 % Cr_2O_3 . С такой же точностью оценивается концентрация Al_2O_3 . Разновидности с $R_{590} < 8,5$ % содержат менее 15–20 % Cr_2O_3 или же относятся к бесхромистым шпинелидам ряда шпинель – герцинит. Все эти данные близки к результатам исследований Е.В.Розовой и А.Б.Макеева.

В то же время, исходя из результатов наших исследований, для высокохромистых и высокожелезистых разновидностей с $R_{590} > 13$ % представляется возможным усовершенствовать способ их диагности-

ки, в частности разделить те и другие по оптическим свойствам в пределах "высокохромистой" вилки 13,0–14,6 %. Для этого вновь обратимся к различиям этих шпинелидов по крутизне спектра. На рис. 51 представлены шпинелиды с разным содержанием Cr_2O_3 и ΣFe в координатах $R_{590} - F$, где четко выделяются те же три группы шпинелидов, что и на диаграмме $R_{590} - \text{Cr}^{3+}$, причем высоко- и низкожелезистые разновидности, относящиеся к третьей группе с $R_{590} > 13\%$, занимают вполне обособленные поля, разделенные условной прямой, проходящей через точку с координатами $R_{590} = 13\%$ и $F = 1,2\%$ и ориентированной в направлении точки $R_{590} = 7\%$, $F = 0\%$. Обособление полей объясняется тем, что при равном коэффициенте отражения более железистые разновидности имеют меньшую крутизну спектра, а более хромистые — большую. При этом интересно, что зерна, содержащие более 50 % Cr_2O_3 , имеют крутизну спектра, превышающую 1,2 %.

Таким образом, результаты проведенных исследований подтверждают известные ранее зависимости коэффициента отражения шпинелидов от их химического состава и позволяют повысить надежность диагностики высокохромистых разновидностей, не прибегая к прямым методам определения состава. По замеру коэффициента отражения при одной длине волны можно проводить разработку шпинелидов ряда шпинель — хромит на низкохромистые (до 15–20 % Cr_2O_3), среднехромистые (до 50–55 % Cr_2O_3) и высокохромистые (свыше 55 % Cr_2O_3) разновидности, имеющие R_{590} соответственно $< 8,5\%$; 8,5–13 % и 13–14,6 %, а в среднехромистых разновидностях, кроме того, оценивать содержание Cr_2O_3 и Al_2O_3 с точностью $\pm 3\%$. Так как в вилку значений $R_{590} = 13\text{--}14,6\%$ могут попасть и некоторые среднехромистые шпинелиды, обогащенные Fe^{3+} и Al, то последние предлагается отделять следующим образом. Необходимо сделать два дополнительных замера — R_{486} и R_{700} и вычислить по ним крутизну спектра F . При описанной методике исследований на материале из ксенолитов глубинных пород нами получены следующие критерии "высокохромистости": $13,0\% < R_{590} < 14,6\%$, $F_{\text{изм}} \geq 0,2 R_{590} - 1,4\%$. Смысл последнего неравенства в том, что если измеренное значение F образца превышает вычисленное ($0,2 R_{590} - 1,4\%$), соответствующее условной прямой — границе шпинелидов, содержащих больше и меньше 55 % Cr_2O_3 , то фигуративная точка оптических свойств данного образца будет находиться правее этой прямой, т.е. в поле высокохромистых разновидностей. Вся процедура измерений одного образца на приборе типа МСФ-10 занимает не более 1 мин.

Оптико-спектроскопическая оценка содержания Cr_2O_3 в шпинелидах может быть полезной при установлении генетических типов их коренных источников или определении их парагенетической принадлежности, а также для совершенствования минералогических критериев поисков кимберлитов.

ГЛАВА 6 ИК СПЕКТРЫ ШПИНЕЛИДОВ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИК СПЕКТРАХ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ШПИНЕЛИ

Высокосимметричная структура кубических ($Fd3m$) шпинелидов обуславливает сравнительно несложный по виду ИК спектр поглощения в области $200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, который в зависимости от состава и генезиса образца содержит обычно две — четыре интенсивные полосы и переменное количество более слабых полос, проявляющихся в виде плечей на крыльях интенсивных полос поглощения. Несмотря на кажущуюся простоту ИК спектров шпинелидов, их анализ в определенной степени сложен. Однако известные методические преимущества ИК спектроскопии, связанные с ее экспрессностью, наглядностью и возможностью ограничиваться малыми навесками, способствуют использованию этого метода для изучения природных шпинелидов.

Исследованию ИК спектров поглощения искусственных и природных химических соединений со структурой шпинели посвящено много работ [74, 76, 88, 164, 222, 225, 230 и др.]. Теоретическая база анализа таких спектров детально разрабатывалась в работе С.Багавантама и Т.Венкатарайуду [186]. Исходя из фактор-группового анализа, Р.Вальдрон [327] предсказал, что в ИК спектрах должны быть активными четыре колебания. В основу анализа положена геометрическая модель, в которой каждый ион O^{2-} связан с тремя октаэдрическими (B) и одним тетраэдрическим (A) катионами. Связи $B - O$ расположены вдоль координатных ортогональных осей ячейки и находятся в изотропном силовом поле, которое позволяет осциллировать кислороду в определенном направлении с определенной частотой. Связь $A - O$ направлена по [110] и обеспечивает другую частоту колебания кислорода. Р.Вальдроном и другими авторами [24, 74, 237, 327] принято, что октаэдры связаны (конденсированы) между собой общими ребрами, в то время как тетраэдры не имеют общих атомов. Это позволяет приближенно рассматривать колебания в октаэдрических и тетраэдрических полиэдрах как не взаимодействующие, и при этом высокочастотные полосы ИК спектра (ν_1) сопоставлять с колебаниями связей в тетраэдрах, а низкочастотные (ν_2) — с колебаниями в октаэдрах.

Последующие работы, посвященные изучению ИК спектров шпинелидов, в той или иной степени опирались на результаты, полученные Р.Вальдроном. При этом либо уточнялась его интерпретация, либо предлагались совершенно иные трактовки происхождения спектров поглощения. Так, в работах [222, 237, 329], используя систематический экспериментальный материал по изоморфному и изотопному замещению катионов в шпинелидах, авторы пришли к выводу, что если тетраэдрический катион характеризуется более высокой валентностью, чем октаэдрический, то отнесение Р.Вальдроном высокочастотной полосы ν_1 к колебанию связи $A - O$ может быть достаточно обоснованным. Такая интерпретация применима при анализе спектров шпинелидов типа Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 . С.Хафнером [237] и другими авторами [222, 300–302] установлено, что форма и положение полос поглощения ν_1 и ν_2 зависят от химической природы октаэдрических катионов, но почти не зависят от вида двухвалентных тетраэдрических катионов, т.е. спектр практически отражает колебания конденсированных октаэдров. В этих случаях имеют место почти линейные корреляции между частотами ν_1 и ν_2 , массой изоморфных катионов и параметрами элементарной ячейки в синтетических системах: шпинель — магнезиохромит [76, 237]; шпинель — магнезиоферрит — магнезиохромит [76, 237]; шпинель — герцинит [89]; магнетит — феррохромит [76]; феррохромит — герцинит — магнетит [230].

Несколько иную точку зрения высказал П.Тарте и И.Прейдхоуме, исследовав характер смещения полос ν_1 и ν_2 в ИК спектрах шпинелидов с разными катионами в октаэдрических позициях. Эти авторы [322] полагают, что структура шпинели не позволяет строго выделить "локализованные" колебания для октаэдрических и тетраэдрических связей. С этим положением необходимо считаться особенно при интерпретации ИК спектров сложных шпинелидов, представляющих собой твердые растворы.

Большое внимание изучению ИК спектроскопии шпинелидов уделено в работах И.Я.Некрасова и Е.Б.Бушуевой [90, 91], которыми были синтезированы и изучены в "чистом виде" соединения пяти изоморфных рядов в системе $Mg - Fe - Cr - Al - O$, что позволило получить эталонные ИК спектры, использованные в дальнейшем для выявления зависимостей между положением полос поглощения, составом и характером изоморфизма минералов группы шпинели.

Эмпирические закономерности выведены при изучении ИК спектров природных хромшпинелидов [23, 74, 76] и магномагнетитов [23]. Используя зависимости состав — свойство, авторы предлагают определять по ИК спектрам содержание отдельных компонентов (например, Cr_2O_3 и Al_2O_3 [74]).

Несмотря на определенные успехи в изучении ИК спектров поглощения шпинелидов, природа динамики колебаний их решетки далеко

не ясна, о чем свидетельствует противоречивая интерпретация спектров [222, 300, 301, 322, 327].

ИК СПЕКТРЫ ШПИНЕЛИДОВ ИЗ ГЛУБИННЫХ КСЕНОЛИТОВ В КИМБЕРЛИТАХ И ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДАХ

Было исследовано 230 образцов хромшпинелидов непостоянного состава, усложненного изоморфизмом по двум валентным направлениям — Cr^{3+} — Al^{3+} и Mg^{2+} — Fe^{2+} . Спектральный интервал полос и форма кривых поглощения спектров всех образцов в целом сходны между собой и типичны для синтетических и природных хромшпинелидов с нормальным катионным распределением. В то же время спектральное положение максимумов полос от образца к образцу меняется и иногда весьма значительно, что позволило разделить их по ИК спектрам на три группы, состоящие из 74, 66 и 90 образцов (табл. 29).

Индексация полос поглощения ν_1 , ν_2 , ν_3 и ν_4 соответствует принятой в литературе и соотносится с определенными интервалами значений волновых чисел в порядке их уменьшения [90].

В первую группу (спектры типа I) вошли все хромшпинелиды, спектры которых имеют три полосы: ν_1 , ν_2 и ν_4 , а максимумы полос соответственно попадают в интервалы 620–645, 500–520 и 425–465 см^{-1} (рис. 52). Такие значения частот наблюдаются в спектрах хромшпинелидов, для которых установлен изовалентный изоморфизм Al^{3+} — Cr^{3+} в широком диапазоне и ограниченный изоморфизм Mg^{2+} — Fe^{2+} [90]. В пределах этой группы наиболее высокие значения максимумов полос ν_1 , ν_2 и ν_4 имеют образцы с большим содержанием Al_2O_3 (17, 16 %) и малым Fe_2O_3 (0,43 %) (см. табл. 4–21, 29), а минимальные значения отмечены в сильножелезистых образцах ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 29$ –30 %). В данном случае явно сказывается "эффект массы" — смещение полос в низкочастотную область в результате увеличения содержания более тяжелых, чем Al и Mg, атомов Fe.

ИК спектры в второй группе (тип II) характеризуются двумя полосами поглощения — ν_1 (645–660 см^{-1}) и ν_2 (515–530 см^{-1}). Это образцы в основном с незначительным содержанием Fe^{3+} , а отношение Mg к Fe^{2+} изменяется мало и имеет значение, большее единицы (см. табл. 4–21).

По составу образцы первой группы относятся к алюмохромитам, а второй — занимают промежуточное положение между ними и хромпикотитами. ИК спектры образцов третьей группы так же, как и первой, имеют три полосы поглощения, но расположены они в других спектральных интервалах — ν_1 (655–665 см^{-1}), ν_2 (505–515 см^{-1}); ν_4 (525–580 см^{-1}) иногда проявляется только в виде плеча из-за сильного смещения в низкочастотную область, где она перекрывается

Таблица 29. ИК спектроскопические параметры шпинелидов из ксенолитов магматических пород в кимберлитах (I) и щелочных базальтоидах (II)

Номер образца	Максимумы полос поглощения, см ⁻¹				Номер образца	Максимумы полос поглощения, см ⁻¹			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
<i>Дуниты (I)</i>									
ТВД-46	630	510	—	430	ЮК-364/77	630	505	—	440
ТВД-54	627	500	—	430	ЮК-264/77	630	505	—	440
ТВД-20	630	505	—	430	ЮК-388/77	630	505	—	425
Уд-2532	630	500	—	430	ТВ-332/77	625	500	—	435
ТВ-152/77	630	510	—	430	ТВ-58/77	635	505	—	435
ЮК-126/77	625	500	—	430	ТВ-С/49	630	505	—	445
ТВ-329/77	635	510	—	450	ТВ-С/32	640	515	—	445
ТВ-262/79	635	515	—	440	ТВ-278/79	640	515	—	445
ЮК-71/77	635	510	—	450	Ст-61/200	630	505	—	440
ЮК-84/77	635	510	—	450	ЮК-69/77	625	500	—	430
ЮК-90/77	635	510	—	450	ЮК-291/77	620	500	—	—
ЮК-4/77	620	500	—	425	ЮК-249/77	630	505	—	—
ЮК-9/77	635	510	—	440	ЮК-55/77	635	505	—	—
ЮК-109/77	625	495	—	435	ЮК-401/77	635	510	—	450
ЮК-259/77	630	500	—	435	ЮК-44/77	635	505	—	450
ЮК-105/77	630	505	—	445	ЮК-48/77	650	520	—	—
<i>Верлиты (I)</i>									
Зм-320	635	510	—	450	ТВ-267/79	635	510	—	445
<i>Гарцбургиты (I)</i>									
ТВ-306/77	640	515	—	450	ТВ-151/77	650	525	—	—
ЮК-85/77	635	510	—	450	ТВ-146/77	650	525	—	—
Яг-25	640	515	—	—	ПС-92/1660	625	505	—	430
Ws-23	635	515	—	450	ПС-90/13006	630	505	—	430
ТВ-149/79	660	535	—	—	ПС-92/37,0	640	510	—	450
ТВ-45/79	645	520	—	—	ПС-92/84,0	635	510	—	445
ТВ-127/77	645	520	—	—	Ws-12	625	505	—	420
ПС-41/9	650	525	—	—	Lig-2	640	520	—	450
ПС-15/714в	650	525	—	445	LLT-48	645	520	—	470
ПС-18/758	650	525	—	—	LLT-132	645	515	—	—
ПС-15/714а	650	525	—	450	LLT-151	645	515	—	—
					LLT-155а	650	520	—	—
<i>Лерцолиты (I)</i>									
ТВ-157/77	650	520	—	—	ОЛ-40/74	675	520	550	—
ТВ-290/77	650	525	—	—	ОЛ-96/74	670	515	545	—
ТВ-6/77	645	520	—	465	ОЛ-296/74	670	515	555	—
ТВ-135/79	640	510	—	450	ОЛ-2/75	670	515	550	—
ТВ-5/79	640	510	—	455	ОЛ-79/74	655	520	—	—
ТВ-25/77	645	520	—	470	ОЛ-9/74	665	515	—	—
ТВ-304/79	640	520	—	455	ОЛ-278/74	665	515	—	—
56/963	640	515	—	450	ОЛ-57/74	650	520	—	—
56/755	645	515	—	—	ОЛ-302/74	645	515	—	—
52д/899а	645	520	—	—	A-156	635	510	—	445
53/1193а	635	510	—	450	C-17/8	650	515	—	—
A-52а	635	510	—	450	ТВ-292/77	670	515	550	—
Ст-110/283	640	510	—	450	ТВ-58/79	665	515	545	—
Ст-103/298	630	505	—	445	ТВ-301/77	660	515	545	—

Продолжение табл. 29

Номер образца	Максимумы полос поглощения, см ⁻¹				Номер образца	Максимумы полос поглощения, см ⁻¹			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
ЮК-160	650	520	—	—	ТВ-210/77	665	515	540	—
ЮК-120	640	515	—	450	ТВ-216/77	665	515	540	—
ЮК-19	635	510	—	440	ТВ-136/77	660	510	540	—
ЮК-118	640	515	—	455	ТВ-259/77	660	530	—	—
W _a -16	635	510	—	—	ТВ-106/77	660	520	—	—
Яг-4	635	510	—	450	ТВ-120/77	660	520	—	—
LLT-156	640	510	—	450	ТВ-122/77	660	520	—	—
ОЛ-9/75	670	515	550	—	ТВ-с/20	655	520	—	—
ТО-167	660	510	550	—	ТВ-282/79	650	525	—	—
ТВ-288/77	660	530	—	—	ЮК-112	645	520	—	—
ТВ-130/77	645	520	—	—	ЮК-375	645	515	—	—
ТВ-289/77	650	525	—	—	ЮК-361	645	520	—	—
ТВ-149/77	650	525	—	—	ЮК-212	640	515	—	450
ТВ-274/77	635	515	—	450	ЮК-214	640	515	—	450
Ст-84/230	660	515	540	—	ЮК-133	635	510	—	450
ТС-71	640	515	—	450	ОЛ-38/75	660	510	540	—
ЮК-387	665	515	540	—	ОЛ-6/75	660	510	635	—
ЮК-370	660	515	—	—	ОЛ-14/75	660	510	—	—
ЮК-125	655	520	—	—	ОЛ-252/74	655	510	—	—
ЮК-353	655	520	—	—	ОЛ-8/75	655	505	525	—
ЮК-360	655	520	—	—	ПС-11/914 _a	650	525	—	—
ЮК-368	655	520	—	—	ПС-12/1167	660	530	—	—
ЮК-46	645	520	—	—	173/2350	630	505	—	430
ЮК-145	645	515	—	—					
<i>Вебстериты (I)</i>									
56/971	625	505	—	415	A-125	670	515	545	—
A-23	620	500	—	420	ПС-11/1216	660	530	—	—
A-107	615	495	—	425	ПС-57	655	520	—	—
					МСЮ-267	650	530	—	—
<i>Алькремиты и ферроалькремиты (I)</i>									
У-303	680	525	565	—	У-298	675	520	570	—
У-297	680	525	565	—	У-299	685	530	—	—
У-296	670	515	555	—	Ог-9	690	530	—	—
У-349	675	520	565	—	ПС-92/166,0	675	525	565	—
У-306	680	530	570	—	ЕК-577	685	530	575	—
<i>Реакционные шпинелиды (I)</i>									
ТВ-203/77	665	515	555	—	ТВ-234/77	660	520	—	—
ТВ-77/77	660	535	—	—	ТВ-324/77	655	530	—	—
ТВ-38/77	665	515	545	—	ПС-11/1106	665	515	540	—
ТВ-144/77	660	515	540	—	ТВ-257/77	670	515	550	—
ТВ-138/77	665	515	540	—	Яг-17	635	510	—	440
LLT-134 ^a	660	515	545	—	LLT-149	650	520	—	—
G ₈ -167/4	675	520	550	—	LLT-150	670	515	555	—
G ₈ -167/6	635	505	—	445	LLT-147	665	515	550	—
LLT-114	665	520	550	—					
<i>Лерцолиты (II)</i>									
Дж-7	670	520	555	—	17-75	680	525	570	—
Дж-9	675	525	560	—	ДТВ-10	675	530	565	—

Окончание табл. 29

Номер образца	Максимумы полос поглощения, см ⁻¹				Номер образца	Максимумы полос поглощения, см ⁻¹			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Дж-2	675	520	550	—	1	675	525	565	—
Дж-3	675	520	550	—	18-75	675	525	560	—
Дж-8	675	525	555	—	16-75	675	520	560	—
Дж-5	665	515	545	—	ШЦ-4	680	525	565	—
Дж-10	670	520	545	—	ШЦ-9	680	525	560	—
Дж-4	665	515	545	—	5	675	520	560	—
Л-1000	660	510	535	—	76-1/11	675	520	560	—
Дж-1	660	510	535	—	2	675	525	565	—
ДГВ-24	680	530	570	—	157-75	675	520	560	—
ШЦ-6	685	530	565	—	76-1/13	660	515	545	—
ШЦ-5	680	525	565	—	76-1/14	665	515	550	—
ШЦ-7	680	530	565	—	76-5/3	665	520	550	—
ШЦ-8	680	530	565	—	76-5/6	675	520	560	—
4	675	525	565	—	76-72	670	515	555	—
76-73	670	520	560	—	50 ³ -72	670	520	560	—
9-71	680	525	560	—	70-233	680	530	565	—
50 ⁶ -72	665	515	545	—	18-72	670	520	555	—
50-72	675	520	560	—	50 ⁹ -72	675	520	560	—
70-212	675	520	565	—	6378/1	675	520	550	—
50 ¹ -72	675	525	570	—	2197/2	660	505	545	—
50 ² -72	670	520	560	—	2197/8	660	505	545	—
162-75	675	520	560	—	2197/46	670	515	555	—

Вебстериты (II)

29-72	650	525	—	—	19-72	675	525	565	—
48-72	670	520	555	—	50-72	675	520	565	—

полосой ν_2 (тип III). В целом эта группа образцов характеризуется низким содержанием Fe^{3+} и повышенным Al и Mg (17–27 %) (см. табл. 4–21), т.е. относится к хромпикотитам. Анализ спектрального поглощения полос ν_1 и ν_2 всех трех групп показал существование прямой линейной зависимости максимумов этих полос от содержания Cr. С возрастанием магнезиальности и глиноземистости образцов увеличиваются частоты полос ν_1 и ν_2 . Для магнезиальных образцов характерно появление полосы ν_3 , а увеличение хромистости сопровождается появлением низкочастотной полосы ν_4 ; полоса ν_2 при этом становится более узкой.

Как известно, анализ ИК спектров твердых растворов, к которым относятся исследуемые хромшпинелиды, — задача, плохо поддающаяся теоретической обработке [66]. Частично эти трудности можно обойти при изучении синтетических соединений, представляющих собой большой набор твердых растворов с разной концентрацией видообразующих элементов. С определенными оговорками эти данные могут быть использованы для интерпретации более сложных по составу природных соединений. Как уже отмечалось, такой подход с успехом был использован в работах многих исследователей, занимающихся

исследованием ИК спектроскопии шпинелидов [90]. Интерес к этому методу определялся возможностью использовать его для экспрессной диагностики, а при наличии большой выборки — для проведения сравнительного анализа.

В настоящее время накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал, позволивший установить определенные корреляционные зависимости между положением основных полос поглощения колебаний связей катион — кислород и координационным числом катиона, его валентностью и атомной массой [89, 107]. Экспериментально установленные характеристические области интенсивного поглощения отдельных атомных групп и радикалов позволяют утверждать, что упрочнение связи приводит к увеличению частот поглощения и, следовательно, изменение координационного числа в сторону уменьшения, а валентности — в сторону увеличения для одного и того же катиона должно привести к смещению полос поглощения валентных колебаний в высокочастотную область (табл. 30). В каждом конкретном случае приходится, конечно, учитывать степень полимеризации полиэдров, природу окружающих атомов и структуру минерала в целом [66].

В структуре шпинели все полиэдры соединены между собой ребрами и вершинами, причем каждый атом кислорода принадлежит одному тетраэдру и трем октаэдрам. Такой характер сочленения значительно затрудняет возможность выделения "локализованных" связей. Ситуация особенно усложняется

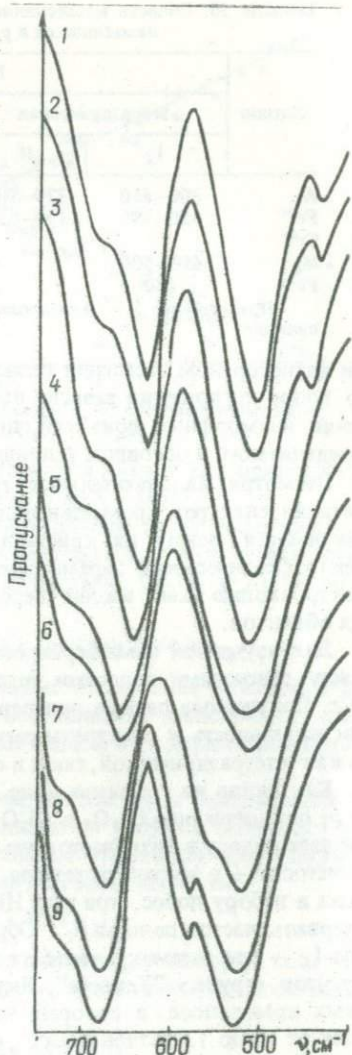


Рис. 52. Типы ИК спектров шпинелидов из мантийных пород: 1-3 — тип I; 4-6 — тип II; 7-9 — тип III

Таблица 30. Области интенсивного поглощения катионов (в см^{-1}), находящихся в разной координации

Катион	Координация			
	тетраэдрическая		октаэдрическая	
	I	II	I	II
Al	800–650	870–700	500–400	650 и меньше
Fe ³⁺	650–550	700–550	400–300	550–400
Cr ³⁺			450–300	650 и меньше
Mg	600–500			480 и меньше
Fe ²⁺	450			320

Примечание: I – изолированное состояние; II – полимеризованное.

при разнородном заселении октаэдрических позиций, так как характер полос поглощения зависит не только от количественного соотношения изоморфных примесей, но и от принципа их распределения, определяемого в основном условиями образования.

Несмотря на значительные трудности, возникающие при интерпретации спектров хромшпинелидов, удается выявлять определенные зависимости между их кристаллохимическими характеристиками и спектроскопическими параметрами. Это позволяет рассматривать ИК спектроскопию как вполне перспективный метод исследования таких объектов.

Для изученной нами серии образцов были выявлены зависимости между основными полосами поглощения и содержанием Fe, Al, Mg и Cr. Полученные данные подтвердили установленную ранее высокую чувствительность к спектральному положению полосы ν_1 к замещению как в тетраэдрической, так и в октаэдрической позиции.

Как видно из графиков (рис. 53), зависимость максимума полосы ν_1 от содержания Cr_2O_3 и Al_2O_3 линейная. Повышение хромистости смещает полосу в низкочастотную область спектра, а повышение глиноземистости – в высокочастотную. Выделенные по характеру конфигурации и набору полос три типа ИК спектров имеют свои спектральные интервалы частот полосы ν_1 . Образцы, характеризующиеся спектром типа I, – это алюмохромиты из дунитов (Якутия, Казахстан), гарцбургитов (трубка "Удачная", Якутия) и хромитовых руд гипербазитовых комплексов, в которых на одну элементарную ячейку приходится от 10 до 13 катионов Cr^{3+} , от 2 до 4 – Fe^{2+} и от 4 до 6 – Mg^{2+} .

Все образцы, относящиеся по ИК спектрам к типу II, являются среднехромистыми. Это в основном шпинелиды из шпинелид-гранатовых лерцолитов, гарцбургитов и дунитов.

Все низкохромистые ($\text{Al} > \text{Cr}$) образцы (хромпикотиты), имеющие спектр типа III, характеризуются низкими значениями ν_1 (см. рис. 53). Это в основном образцы из лерцолитов, щелочных базаль-

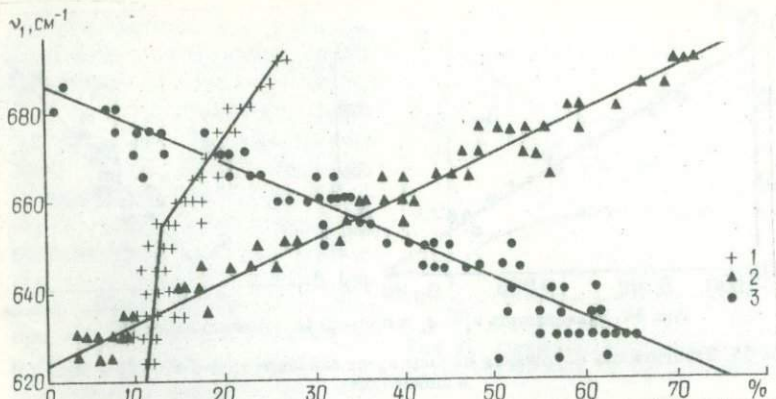


Рис. 53. Зависимость положения полосы ν_1 от состава шпинелидов: 1 - MgO; 2 - Al_2O_3 ; 3 - Cr_2O_3 .

тоидов и скарнов. На одну элементарную ячейку у них приходится до 6 катионов Cr^{3+} , от 9 до 16 - Al^{3+} и от 5 до 8 - Mg^{2+} .

Выявленная линейная зависимость полосы ν_1 от содержания изоморфных примесей может быть представлена в виде уравнений регрессии, позволяющих определять содержание Cr_2O_3 и Al_2O_3 по данным ИК спектроскопии:

$$\nu_1 = 685 - 0,94 X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}, \text{ и } \nu_1 = 620 + 0,94 X_{\text{Al}_2\text{O}_3},$$

где $X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ и $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - соответственно содержание указанных оксидов в конкретном образце. Обратная линейная зависимость установлена между значениями максимумов полосы ν_1 и параметрами элементарной ячейки (рис. 54).

Зависимость между положением полосы ν_1 и содержанием MgO неоднозначная (см. рис. 53). Как видно из рисунка, заметное смещение положения максимума этой полосы отмечается при содержании $\text{MgO} > 10\%$. В этом случае уравнение регрессии имеет вид

$$\nu_1 = 620 + 2,46 X_{\text{MgO}},$$

где X - содержание MgO. Для всех образцов, у которых содержание $\text{FeO} > \text{MgO}$ (тип I), зависимость ν_1 - содержание MgO описывается другим уравнением регрессии:

$$\nu_1 = 480 + 14,24 X_{\text{MgO}}.$$

В этом случае на положение полосы довольно сильное суммарное влияние могут оказывать относительно тяжелые Cr и Fe, содержание которых весьма значительно, т.е. сказывается "эффект массы".

Более однозначная прямая линейная зависимость наблюдается между положением полосы ν_3 и содержанием MgO (обратная зависи-

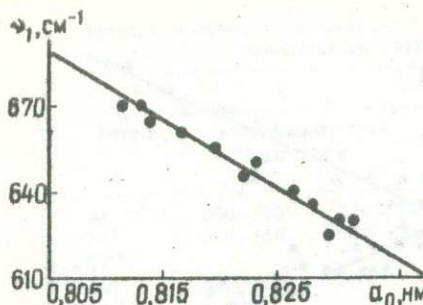


Рис. 54. Зависимость $\nu_1 - a_0$ в природных хромшпинелидах

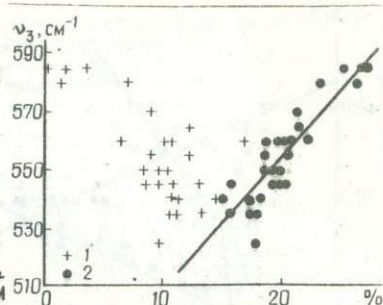


Рис. 55. Зависимость положения полосы ν_3 от концентрации FeO (1) и MgO (2) в шпинелидах

мости с содержанием FeO) (рис. 55), что позволяет соотнести ее с колебаниями связей катион — кислород в октаэдрах. Отмечено, что этой полосы нет в ИК спектрах синтетических хромшпинелидов и что она исчезает в природных образцах при нагревании [90, 91]. Некоторые авторы [237] предполагали, что эти особенности обусловлены разным распределением Al и Mg по подрешеткам. Действительно, эта полоса исчезает после термической обработки. Температуры, при которых удаляется соответствующая полоса, коррелируют с частотами максимума данной полосы (при меньших значениях частоты полосы ν_3 для ее исчезновения потребуются более низкие температуры), что можно рассматривать как подтверждение правильности соотношения ее с колебаниями связей в тетраэдрах — увеличение содержания MgO увеличивает термическую стойкость образца. Как видим, наблюдаемая концентрационная зависимость частоты полосы ν_3 проявляется только в смещении этой полосы почти при неизменной ее интенсивности. Такой одномодовый характер концентрационной зависимости наблюдается иногда в спектрах твердых растворов [66]. Факт исчезновения полосы ν_3 не противоречит предположению о перераспределении Mg при высоких температурах по подрешеткам.

При такой интерпретации отсутствие полосы ν_3 в спектрах низкохромистых образцов можно рассматривать как свидетельство их более высокотемпературных условий образования, обуславливающих разупорядоченность структуры. В этом плане данные ИК спектроскопии можно привлекать в качестве геобарометров. В рассматриваемой выборке почти все образцы третьей группы, характеризующиеся наличием полосы ν_3 , относятся к гранатизированным лерцолитам, лерцолитам из щелочных базальтоидов и скарнам, т.е. к наименее глубинным образованиям верхней мантии.

Полоса поглощения ν_4 наиболее четко выражена в спектрах образцов первой группы, т.е. наиболее хромистых. Можно согласиться с

предположением, что причина ее появления — понижение точечной симметрии октаэдра (от O_h до C_{3v}) из-за существенного различия в строении электронных оболочек Cr и Al [90]. Зависимость положения полосы ν_4 от содержания изоморфных примесей, неоднозначное заметное смещение ее в высокочастотную область можно проследить только при увеличении глиноземистости; в более хромистых образцах ее положение не меняется (рис. 56),

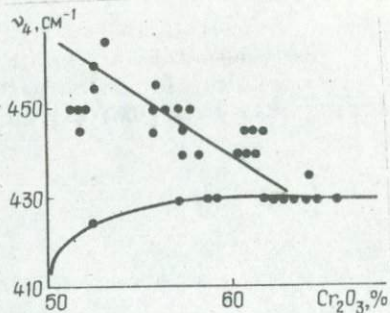


Рис. 56. Зависимость положения полосы ν_4 от содержания Cr_2O_3 в шпинелидах

Проведенные исследования показали, что: 1) все изученные хромшпинелиды в основном относятся к нормальному типу шпинелидов; 2) по спектральному положению полос поглощения и количеству полос можно выделить три типа спектров; 3) между спектральным положением максимумов в полос ν_1 и ν_3 и содержанием Cr_2O_3 , Al_2O_3 и MgO существует корреляционная зависимость; выведенные регрессионные уравнения позволяют оценить содержание указанных оксидов по ИК спектроскопическим параметрам; 4) спектроскопическими признаками повышения хромистости можно считать уменьшение частоты полосы ν_1 и появление полосы ν_4 ; 5) с колебаниями связей катионов, находящихся в тетраэдрической координации, соотносится полоса ν_3 ; положение полосы ν_1 определяется в основном природой катионов, находящихся в октаэдрических позициях; 6) при температурных воздействиях на хромшпинелиды в их структурах может происходить перераспределение катионов по подрешеткам; 7) концентрационные зависимости в основном носят одномодовый характер.

ГЛАВА 7

ГЕНЕТИЧЕСКОЕ И ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЯ ТИПОМОРФНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ШПИНЕЛИДОВ МАНТИЙНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ И ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДОВ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА ШПИНЕЛИДОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ

Одним из принципиальных вопросов, который дискутируется с момента открытия кимберлитов, является вопрос о генезисе шпинелидов из основной массы кимберлитовых пород. На рис. 57 приведена сводная диаграмма состава первичных шпинелидов (за исключением поля V_4 для шпинелидов из магнезиально-железистых пироксенитов) из разных глубинных ксенолитов в кимберлитах. При ее сравнении с диаграммой составов шпинелидов из основной массы кимберлитов (см. рис. 12) хорошо видно, что значительная часть ($\sim 40\%$) шпинелидов серии $(Mg, Fe)(Al, Cr, Fe^{3+}, Ti^{4+})_2O_4$ в глубинных ксенолитах не установлена. Это в основном шпинелиды, содержащие более 65% TiO_2 и более $12-14\%$ Fe_2O_3 . Разновидности такого состава встречаются лишь в реакционных парагенезисах — келифитовых каемках, ламеллях перекристаллизации в ильмените и некоторых шпинелид-гранат-клинопироксеновых сростках.

Есть все основания считать, что такие разновидности минералов группы шпинели, как хромомагнетит, титаномгнетит, хромотитаномгнетит и некоторые другие, содержащие Ti и Fe^{3+} и встречающиеся в основной массе кимберлитов, частично могут быть продуктами дезинтеграции пород с реакционными парагенезисами. Однако в большей степени они являются продуктами кристаллизации зарождавшегося кимберлитового расплава. Отсутствие указанных разновидностей среди первичных шпинелидов в глубинных ксенолитах ставит под сомнение возможность их кристаллизации до начала образования кимберлитовых очагов, с какой бы позиции ни рассматривались происхождение глубинных ксенолитов в кимберлитах и строение верхней мантии.

Как видно из рис. 57, поля шпинелидов разных парагенезисов из кимберлитов частично или полностью перекрываются. Не совпадают и направления трендов их составов. Это связано главным образом с тем, что объектом исследований послужили шпинелиды из пространственно разобщенных кимберлитовых тел, "опробывающих" вертикально и горизонтально неоднородную по составу и строению верхнюю мантию в разных районах Земли. Более четкие отличия в со-

ставе шпинелидов разных парагенезисов наблюдаются всегда в конкретных кимберлитовых трубках или в кимберлитах одного и того же района (см., например, данные о составе шпинелидов из глубинных ксенолитов кимберлитовых трубок "Удачная" и "Ноябрьская").

Среди других особенностей шпинелидов из кимберлитов обращает на себя внимание несовпадение направлений трендов составов разновидностей из глубинных ксенолитов и включений в алмазе. Эта закономерность установлена впервые, и ее объяснение носит пока неоднозначный характер. Совершенно очевидно, что значительная часть включений шпинелидов в алмазе и сростков с ним по составу, в частности по магнезиальности, не имеет аналогов среди шпинелидов из дунитов, лерцолитов, гарцбургитов и верцитов. Делать окончательные выводы о месте кристаллизации таких

кристаллов алмаза и шпинелидов пока рано. Однако с большой степенью обоснованности уже сегодня можно утверждать, что полученные данные свидетельствуют [68, 77, 95 и др.] о многостадийном формировании мантийных алмазоносных пород и кимберлитов. Можно также предположить, что часть образцов алмаза с включениями шпинелидов является продуктами разрушения наиболее глубинных корневых частей мантийных дунит-перидотит-пироксенит-эклэгитовых интрузий сложного строения во время зарождения кимберлитового очага, ксенолиты пород которых к настоящему времени не обнаружены из-за их полной переработки. И лишь некоторая часть кристаллов алмаза, судя по аналогии с составом шпинелидов, может быть сингенетична таковым из алмазоносных гарцбургит-дунитов [145].

Полученные результаты не исключают также возможности кристаллизации шпинелидов и даже алмаза из вновь образующегося расплава. При этом [95] возможен захват алмазом недоплавившихся шпинелидов из первичных алмазоносных (?) пород и вновь кристаллизующихся

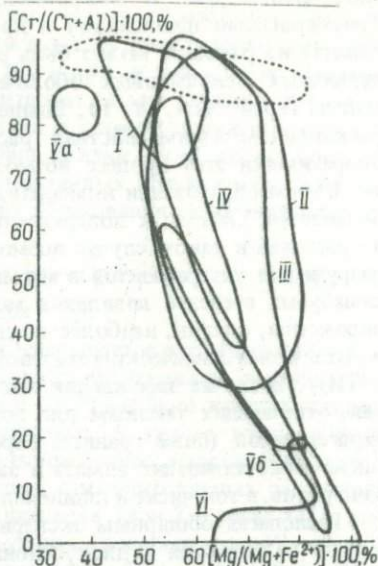


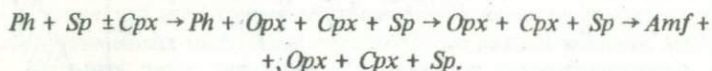
Рис. 57. Поля составов шпинелидов из мантийных ксенолитов в кимберлитах: I — дунитов; II — гарцбургитов; III — лерцолитов; IV — верцитов; Va — магнезиально-железистых пироксенитов; Vb — магнезиальных вебстеритов; VI — алькремитов. Пунктиром показано поле шпинелидов, включенных в алмаз, и сростков с ним

минеральных фаз. В микромасштабе принципиальная возможность кристаллизации шпинелидов и других минералов (пироксенов, флогопита) из расплава может быть рассмотрена на примере образования первичных келифитовых оболочек вокруг гранатов трубки "Летсенг-ла-Терай" (см. гл. 1). Шпинелиды и пироксены образуются при реакционном взаимодействии расплава с гранатом и пироксенами. Теоретически этот процесс возможен: а) при мантийном метасоматозе; б) при образовании кимберлитового очага; в) при подъеме "кимберлитовой" магмы к поверхности. Однако образование шпинелидов из расплава в таком случае возможно и в макромасштабе, т.е. после разрушения ультрабазитов в магматических очагах и достижения максимальных степеней плавления могут кристаллизоваться шпинелиды, пироксены, оливин, наиболее поздние из которых должны обязательно отличаться химическим составом и, кроме того, содержанием Fe_2O_3 и TiO_2 . В случае зарождения магматических очагов при *PT*-параметрах, отвечающих таковым для полей устойчивости алмазосодержащих парагенезисов (ниже границы перехода графит — алмаз), возможны также кристаллизация алмаза и захват им вновь кристаллизующихся минералов, в том числе и шпинелидов.

Располагая обширным экспериментальным материалом, коснемся одного из сложных и дискуссионных вопросов — образования реакционных келифитовых каемок вокруг гранатов, обязательной составляющей которых являются минералы группы шпинели. Как показали сравнительные исследования их состава [25], шпинелиды из келифитовых оболочек в глубинных ксенолитах в среднем менее хромистые и титанистые по сравнению со шпинелидами келифитовых образований на гранатах из основной массы кимберлитов. Характерно, что из всех "келифитовых" минералов в шпинелидах наиболее широкие вариации состава наблюдаются в пределах одного образца, благодаря чему появляется возможность детально проследить закономерности образования самих келифитовых оболочек.

Анализ распределения Fe , Mg , Cr , Al , Ti между шпинелидами и другими минералами келифитовых оболочек показал, что их составы в пределах каждой из выделенных минеральных ассоциаций (см. гл. 2) закономерно связаны друг с другом. Например, увеличение глиноземистости шпинелидов сопровождается уменьшением глиноземистости ассоциирующего с ними флогопита, увеличение содержания пироксенов влечет за собой закономерное уменьшение количества флогопита, шпинелидов и т.д. Установлена также зависимость состава шпинелидов и других минералов от их принадлежности определенной минеральной ассоциации. Таким образом, последние теперь уже однозначно можно рассматривать в качестве равновесных парагенезисов, сложных минералами определенного и в большинстве случаев характерного только для него диапазона составов.

Проведенная нами оценка *PT*-параметров образования "первичных" шпинелидсодержащих парагенезисов из келифитовых оболочек по ряду геотермобарометров [270, 292 и др.], а также по экспериментальным данным показала, что их интервал весьма широк — $P \approx (10-40) \times 10^8$ Па, $T = 800-1350$ °С, однако в целом условия кристаллизации разных парагенезисов достаточно близки. Если же исходить из максимальных значений *P* и *T*, установленных для каждого парагенезиса, то схему последовательности их образования можно представить в виде



В этом же направлении в шпинелидах уменьшается и содержание Cr_2O_3 , которое, по мнению многих исследователей, находится в прямой зависимости не только от состава, но и от *PT*-условий кристаллизации.

Полученные результаты подтверждают в целом точку зрения Р.Хантера и Л.Тейлора о причинах келифитизации пиропла. Можно считать, что одним из основных факторов, стимулировавших рассматриваемый процесс, был резкий сброс давления (при $T = \text{const} (?)$), вызванный быстрым подъемом с глубины "кимберлитовой" магмы. Рассчитанные давления для "келифитовых" образований ($P \approx (10-40) \times 10^8$ Па) в глубинных ксенолитах на $(10-20) \times 10^8$ Па ниже, чем для первичных минеральных парагенезисов из этих же ксенолитов ($P = (30-50) \times 10^8$ Па), тогда как их температуры равновесия практически равны 800–1350 и 900–1300 °С соответственно. Вторая причина келифитизации гранатов — воздействие на них богатого Na_2O , K_2O и H_2O флюида. Этот процесс достаточно четко зафиксирован нами в глубинных ксенолитах трубки "Летсенг-ла-Терай".

ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ СОСТАВА И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ШПИНЕЛИДОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ И НЕКИМБЕРЛИТОВЫХ ПОРОД

Шпинелиды системы $(Mg, Fe)(Al, Cr)_2O_4$ вместе с пиропом и пикроильменитом относятся, как известно, к основным минералам-спутникам алмаза. В то же время необходимо отметить, что шпинелиды аналогичного состава отмечаются и во многих некимберлитовых источниках (щелочных базальтоидах, гипербазитах, офиолитах [271], траппах, лампрофирах [285], лампроитах, альенитах [96, 289], современных вулканических образованиях, метеоритах и хондритах, метаморфических породах [277]), что несколько снижает поисковое значение этого минерала. Наиболее принципиальны в данном случае задачи объективной диагностики шпинелидов из ультраосновных алмазсодержащих пород, характеризующихся, как отмечалось, специфическим составом.

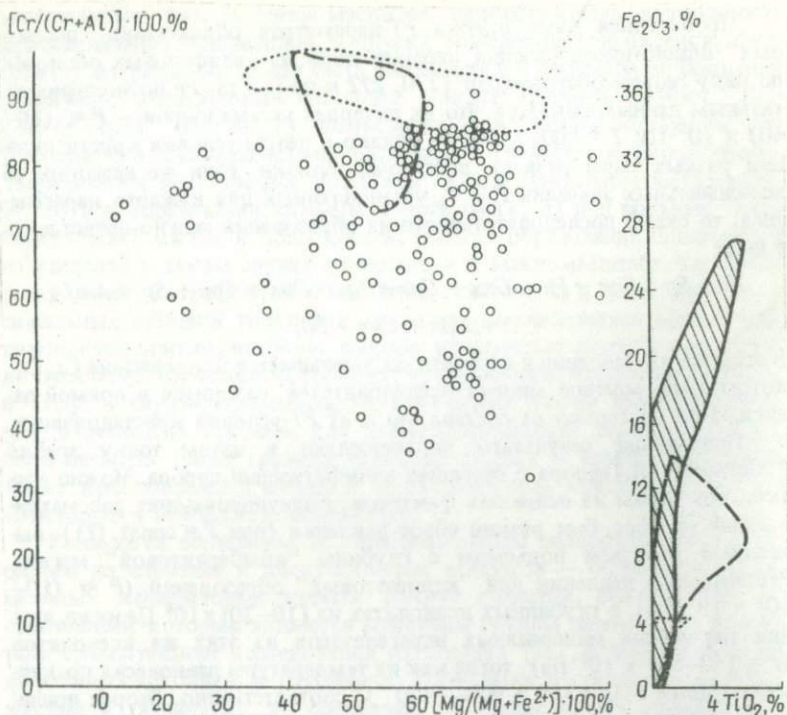


Рис. 58. Особенность состава шпинелидов из дунитов разных гипербазитовых комплексов (по данным [54, 97, 104, 136, 162, 163]).

Штриховой линией показано поле шпинелидов из ксенолитов дунитов в кимберлитах, пунктирной — поле включений шпинелидов в алмазе и сростки с ним. Заштрихована область шпинелидов из дунитов гипербазитовых комплексов

Ранее вопросы о типоморфном значении состава шпинелидов и других минералов затрагивались в работах [6, 7, 63, 116, 142, 234, 249, 278, 284, 298, 319, 326].

Из рис. 58—60 видно, что наиболее близки по составу к шпинелидам из глубинных ксенолитов в кимберлитах шпинелиды из гипербазитов, в частности высокохромистые шпинелиды из дунитов рудных хромитовых тел, а также из некоторых щелочных базальтоидов. Более того, отдельные образцы по хромистости, магнизиальности, содержанию Fe_2O_3 и TiO_2 попадают в поля включений шпинелидов в алмазе. Однако частота встречаемости таких шпинелидов относительно невелика. Большая часть шпинелидов некимберлитового происхождения обладает иными трендами состава, петрологическое значение которых рассматривается в работах [98, 101—103, 116, 127, 137].

На рис. 58 вынесены точки составов шпинелидов из дунитов хромитовых тел Урала, Казахстана, Дальнего Востока и некоторых других регионов. Как видно из рисунка, вариации состава шпинелидов из последних гораздо шире, чем шпинелидов из ксенолитов дунитов в кимберлитах. Отметим, что такая же закономерность наблюдается и для шпинелидов других одноименных парагенезисов из кимберлитовых и некимберлитовых пород. Характерно, что направления трендов изменения составов шпинелидов, например из дунитов гипербазитовых комплексов разных регионов, никогда не совпадают. Напомним также, что аналогичная закономерность характерна и для шпинелидов одноименных мантийных парагенезисов разных районов Земли.

Большая часть шпинелидов из дунитов некимберлитовых комплексов более магнезиальна ($\sim 60\%$) и более низкохромиста ($50-80\%$). Для шпинелидов рассматриваемой парагенетической ассоциации из щелочных базальтоидов характерно также более высокое содержание Fe_2O_3 . Направления трендов изменения их составов не совпадают даже при одинаковой концентрации в них Al_2O_3 и Cr_2O_3 ; шпинелиды из дунитов некимберлитовых комплексов от шпинелидов из ксенолитов дунитов в кимберлитах отличаются в целом повышенным содержанием в них Fe_2O_3 . Установлено также, что концентрация последнего в шпинелидах одноименных парагенезисов в направлении от кимберлитов к щелочным базальтоидам и далее к более молодым вулканическим образованиям непрерывно повышается. Достоверность этой закономерности подтверждена и оптико-спектроскопическими исследованиями. Вероятно, это связано с различиями окислительно-восстановительного режима под платформенными и складчатыми областями в момент дифференциации первичного вещества верхней мантии, обусловленными разной мощностью земной коры. Одной из вероятных причин, вызвавших эти различия, может быть также процесс постепенного "окисления" вещества верхней мантии со временем.

Наиболее высокохромистые разновидности шпинелидов известны в метеоритах [193]. Содержание Cr_2O_3 во многих из них превышает 68% (при Al_2O_3 $0,03-1,73\%$), достигая нередко 74% . Однако большинство высокохромистых шпинелидов из метеоритов и хондритов содержит до 3% ZnO_2 , а также характеризуется пониженной магнезиальностью, что отличает их от включений шпинелидов в алмазе. Как уже отмечалось, близкие по химическому составу шпинелиды обнаружены лишь в двух образцах алмаза из Сьерра-Леоне [280], впоследствии они были отнесены к так называемому парагенезису железных метеоритов [178].

Таким образом, суммируя изложенные данные о типоморфном значении состава мантийных шпинелидов из кимберлитов, можно сделать следующие выводы.

1. Наиболее достоверным признаком шпинелидов "кимберлитовых"

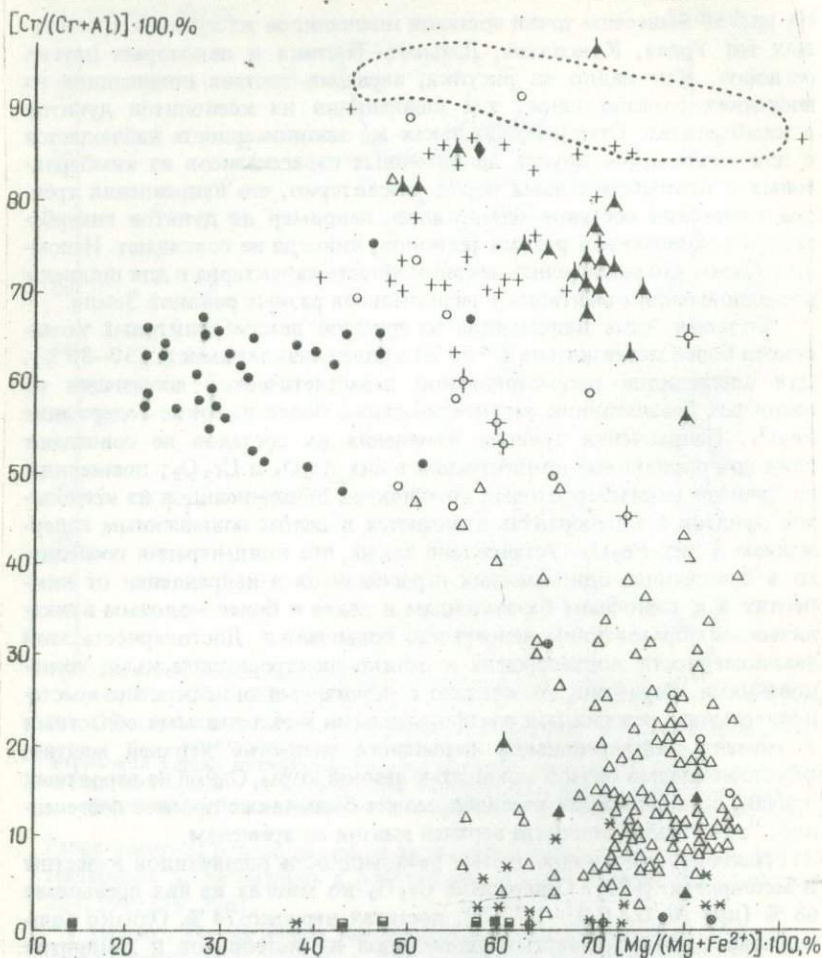
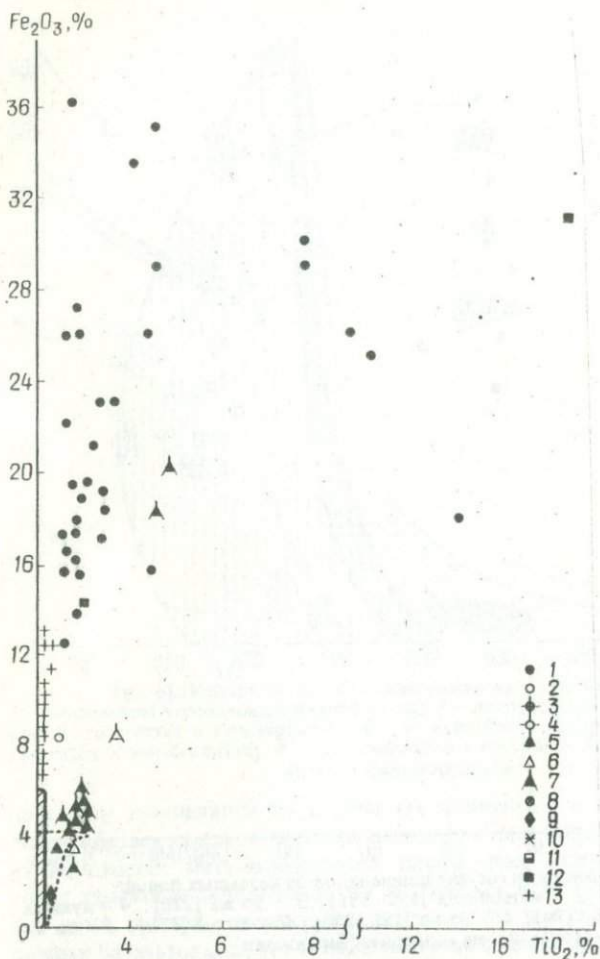


Рис. 59. Особенности состава шпинелидов из ксенолитов 1 - дуниты, вулкан Коллау, Гавайские о-ва [308]; 2 - дуниты [252, 265]; 3 - вер Байкало-Монгольский регион; 6 - шпинелевые леуколиты, то же; 7 - шпинель-гр [185]; 9 - шпинелид-рутиловые леуколиты, вулкан Лашайи; 10 - магниальные довы ([38] и наши данные); 13 - основная масса нижнекембрийских базальтовых литов в щелочных

вого" происхождения являются тренды состава этих минералов из глубинных ксенолитов (см. рис. 57). Другими словами, о генетическом типе коренного источника шпинелидов можно уверенно судить лишь по характеру трендов составов представительной серии образцов (до 70-100).

2. Наиболее достоверное заключение о "кимберлитовом" проис-



в щелочных базальтоидах разных районов Земли: литы [320]; 4 - гарибургиты [177, 252]; 5 - шпинель-гранатовые лерцолиты, анатовые лерцолиты, вулкан Лашайн; 8 - шпинелид-гранатовые пироксениты вебстериты; 11 - зеленые пироксениты [38, 59]; 12 - мегакристаллы шпинели [114, 115]. Заштрихована область шпинелидов из большинства глубинных ксенобазальтоидах

хождении шпинелидов, в том числе и высокохромистых, может быть дано только в том случае, когда в коллекторах они встречаются совместно с хромсодержащими магниально-кальциевыми гранатами пироп-кноррингитового, пироп-кноррингит-уваровитового и пироп-гроссуляр-уваровитового рядов.

3. Учитывая вероятность наличия в россыпях и ореолах рассея-

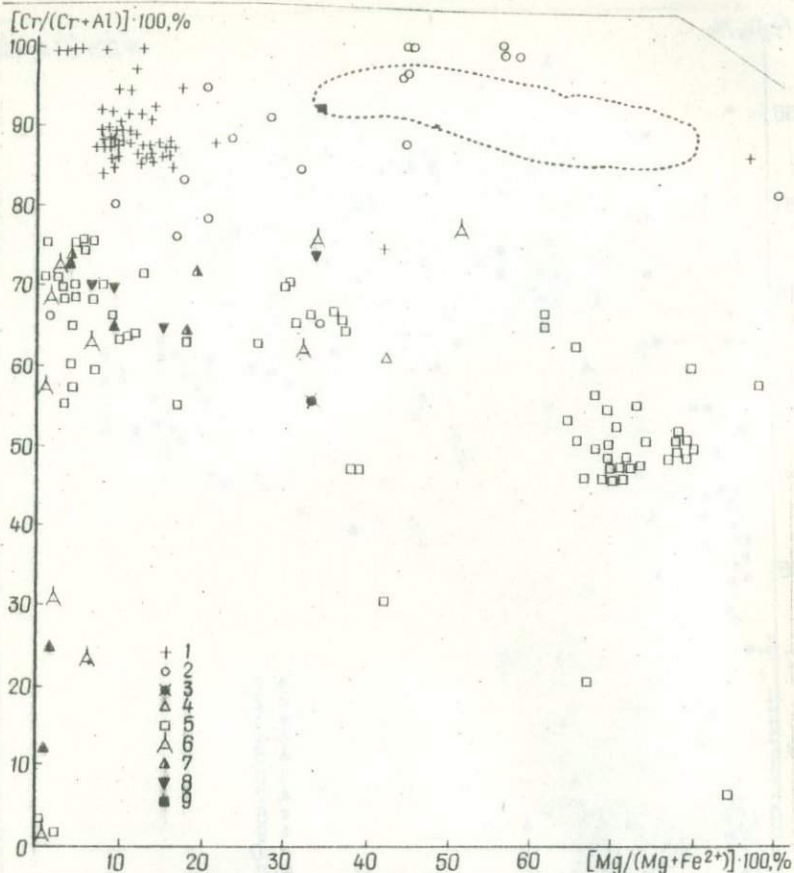


Рис. 60. Особенности состава шпинелидов из неземных пород: 1 - хондритов [317]; 2 - метеоритов [192-195]; 3 - то же [226]; 4 - лунных пород [43]; 5 - то же [70]; 6 - то же [198, 253]; 7 - то же [158]; 8 - то же [158]; 9 - из метеорита Марьялахти

ния шпинелидов "некимберлитового" происхождения, аналогичных по содержанию Cr_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 с включениями шпинелидов в алмазе, в качестве более надежного критерия распознавания этого минерала из алмазосодержащих пород можно рекомендовать соотношения $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ и $Cr/(Cr + Al)$ (или $Cr/(Cr + Al + Fe^{3+})$).

И в заключение рассмотрим вкратце типоморфное значение оптико-спектроскопических и колориметрических характеристик оптически активных центров в шпинелидах "кимберлитового" и "некимберлитового" происхождения. На рис. 61 приведена общая диаграмма

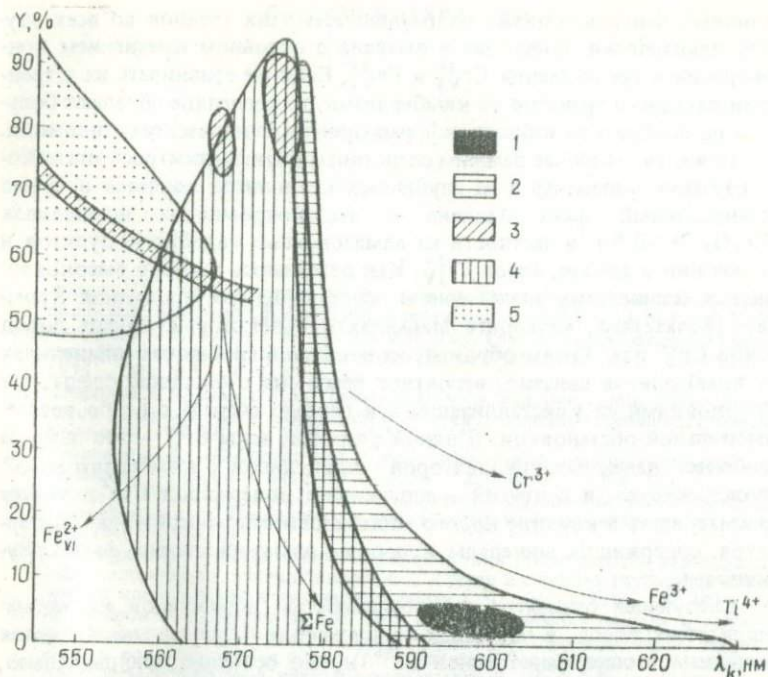


Рис. 61. Колориметрическая диаграмма $\lambda_k - Y$ шпинелидов:

1 — из алмазной ассоциации в кимберлитах; 2 — из глубинных ксенолитов ультраосновного состава в кимберлитах; 3 — из ксенолитов алькремитов и ферроалькремитов в кимберлитах; 4 — из ксенолитов в щелочных базальтоидах; 5 — из метаморфических пород

цветности шпинелидов из глубинных ксенолитов в кимберлитах, щелочных базальтоидах, а также шпинелидов серии $(Mg, Fe)(Al, Fe^{3+})_2O_4$ из некоторых метаморфических пород. Как видно из диаграммы, тренд цветности шпинелидов из глубинных ксенолитов в кимберлитах лишь частично перекрывается таковым для шпинелидов из щелочных базальтоидов, что в общем случае создает благоприятные предпосылки ее использования при распознавании разновидностей "кимберлитового" происхождения. В то же время следует подчеркнуть, что так же, как и диаграмму цветности $\lambda_k - p_c$ гранатов глубинных минеральных ассоциаций в кимберлитах [79], диаграмму $\lambda_k - Y$ можно использовать лишь при условии полного тождества оптико-спектральных параметров оптически активных центров исследуемых образцов с таковыми для первичных шпинелидов из кимберлитов.

Как показано выше, для глубинных ксенолитов каждого кимберлитового тела характерны свои тренды цветности шпинелидов, обусловленные закономерным сочетанием и концентрацией оптически

активных центров. Однако направленность этих трендов во всех случаях практически одинакова и вызвана в основном изменением концентрации и соотношения $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$ и $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$. Если же сравнивать их с трендами цветности гранатов из кимберлитов, то последние обладают большим разнообразием и более информативны в генетическом отношении.

Пожалуй, наиболее важным следствием оптико-спектроскопического изучения шпинелидов из глубинных ксенолитов является впервые установленный факт наличия в высокохромистых шпинелидах ($\text{Cr}_2\text{O}_3 > 60\%$), в частности из алмазоносных гарцбургит-дунитов и включений в алмазе, ионов $\text{Cr}_{\text{IV}}^{2+}$. Как отмечалось выше, в высокохромистых шпинелидах аналогичного состава из месторождения Хром-Тау (Казахстан), метеорита Марьялахти и некоторых других пород ионов Cr^{2+} нет. Таким образом, их наличие в глубинных шпинелидах из кимберлитов связано, вероятнее всего, не с составом среды, а с *PT*-условиями их кристаллизации и, в первую очередь, с особо восстановительной обстановкой. С одной стороны, ионы Cr^{2+} — это одни из наиболее надежных индикаторов шпинелидов "кимберлитового" происхождения, и с другой — шпинелиды, содержащие Cr^{2+} , следует рассматривать в качестве нового минералогического критерия кимберлитов, содержащих минералы и породы алмаз-пироповой фации глубинности.

Следующей отличительной особенностью шпинелидов из некимберлитовых пород, в частности из щелочных базальтоидов, является повышенное содержание ионов Fe^{3+} и, что особенно принципиально, октаэдрически координированных ионов Fe^{2+} . Другими словами, для шпинелидов глубинных пород в направлении от кимберлитов к щелочным базальтоидам помимо увеличения роли ионов Fe^{3+} в их окраске (что может быть связано с повышенным окислительным потенциалом минералообразующей системы) характерно также увеличение степени инверсионности структуры шпинели. Наибольшее содержание ионов $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ зафиксировано в густо-зеленых шпинелидах из магнезиально-железистых пироксенитов, а также в густо-голубовато-зеленых шпинелидах из основной массы базальтоидов трубки "Белевская".

Главный отличительный признак шпинелидов из метаморфических пород от шпинелидов аналогичного состава из кимберлитов — повышенная роль в их окраске $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ — $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$.

В целом же, сравнивая информативность состава и изученных свойств шпинелидов, можно заключить, что и в кристаллохимическом, и в генетическом отношении наиболее информативны оптико-спектроскопические характеристики. В то же время многие теоретические и прикладные задачи более экспрессно можно решить с помощью ИК спектроскопии, а также при исследовании оптических спектров зеркального отражения шпинелидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абовян С.А. О некоторых физических свойствах хромшпинелидов Армении // Изв. АН АрмССР. Сер. геол. и геогр. наук. — 1957. — 10, № 3. — С. 21-29.
2. Агафонов Л.В., Пинус Г.В., Леснов Ф.П. и др. Глубинные включения в щелочных базальтоидах трубки "Шаварын-Царам" (МНР) // Докл. АН СССР. — 1975. — 224, № 5. — С. 1163-1165.
3. Агафонов Л.В., Пинус Г.В., Леснов Ф.П. и др. Ксенолиты пироповых лерцолитов из базальтоидов Центрального Хангая // Основные проблемы геологии Монголии. — М.: Наука, 1977. — С. 156-167.
4. Аранович Л.Я., Кослякова Н.А. Гранат-шпинелевый геотермометр для глубинных пород // Докл. АН СССР. — 1980. — 254, № 4. — С. 978-981.
5. Ащелков И.В. Глубинные ксенолиты Витимского плоскогорья и эволюции верхней мантии // Петрология и минералогия базитов Сибири. — М.: Наука, 1984. — С. 70-88.
6. Багдасаров Э.А. Сравнительная характеристика и особенности вариаций состава акцессорных хромшпинелидов // Состав и свойства глубинных пород земной коры и верхней мантии платформ. — М.: Наука, 1983. — С. 191-221.
7. Багдасаров Э.А., Порошин Е.Е. Особенности эволюции состава и условия кристаллизации гранатов и хромшпинелидов ультрамафических, мифических и родственных им пород // Тез. докл. Всесоюз. симпозиум "Мантийные ксенолиты и проблема ультраосновных магм" (Новосибирск, 1980 г.) — Новосибирск: Наука, 1980. — С. 69-70.
8. Багдасаров Э.А., Илупин И.П. Сосуществующие ильмениты и титаномагнетиты связующей массы кимберлитов // Докл. АН СССР. — 1986. — 290, № 4. — С. 945-948.
9. Безмертная М.С., Чвилёва Т.Н. Определитель рудных минералов в отраженном свете. — М.: Недра, 1976. — 71 с.
10. Благулькина В.А., Губанов В.А. Хромшпинелиды из связующей массы кимберлитов Якутии // Минералы и парагенезисы минералов горных пород. — Л.: Наука, 1976. — С. 61-66.
11. Бойд Ф.Р., Мак-Грегор И.Д. Ультраосновные породы // Петрология верхней мантии. — М.: Мир, 1968. — С. 278-282.
12. Бокша О.Н., Варина Т.М., Попова А.А. Оптические спектры Cr и Mn в синтетических шпинелях MgO — Al₂O₃ // Кристаллография. — 1972. — 1, № 15. — С. 1063-1068.
13. Бокша О.Н., Грум-Гржимайло С.В., Попова А.А. и др. Оптические спектры шпинелей // Спектроскопия кристаллов. — М.: Наука, 1970. — С. 302-308.
14. Боткунов А.И., Гаранин В.К., Крот А.Н., Кудрявцева Г.П. Новые данные о минеральных включениях в гранатах и цирконах из кимберлитовой трубки "Мир" // 9-я конф. мол. ученых геол. фак. Моск. ун-та "Геохимия и полезные ископаемые" (Москва, 12-17 апр. 1982 г.). — М., 1982. — С. 80-113. — Деп. в ВИНТИ 24.12.82, № 6348.
15. Боткунов А.И., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. Минеральные включения в гранатах из кимберлитов Якутии // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1983. — 4, ч. 112, вып. 3. — С. 311-324.
16. Боткунов А.И., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Перминова М.С. Минеральные включения в цирконе из кимберлитовой трубки "Мир" // Докл. АН СССР. — 1980. — 251, № 5. — С. 1233-1238.

17. *Боткунов А.И., Ковальский В.В., Никишов К.Н. и др.* Новые данные о составе включений в алмазах // Там же. — 1978. — 240, № 5. — С. 1202—1205.
18. *Буканов В.В., Платонов А.Н., Таран М.Н.* Окраска ювелирных шпинелей из месторождения Кухлал // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1977. — 2, ч. 106, вып. 5. — С. 565—571.
19. *Буланова Г.П., Боткунов А.И., Шестакова О.Е. и др.* Состав гранатов и хромитов, ассоциирующихся с алмазами из кимберлитовых трубок Якутии // Парагенезисы минералов кимберлитовых пород. — Якутск: Якут. фил. Сиб. отд-ния АН СССР, 1981. — С. 96—103.
20. *Буланова Г.П., Варшавский А.В., Лескова Н.В., Никишова Л.В.* Центральные включения — индикаторы условий зарождения природных алмазов // Физические свойства и минералогия природного алмаза. — Якутск: Якут. фил. Сиб. отд-ния АН СССР, 1986. — С. 29—45.
21. *Буланова Г.П., Никишов К.Н., Ковальский В.В. и др.* О составе гранатов и хромитов, ассоциирующих с алмазами // Комплексные исследования алмазов. — М.: Наука, 1980. — С. 79—89. — (Тр. ЦНИГРИ; Вып. 153).
22. *Бушueva Е.Б., Некрасов И.Я., Никишов К.Н. и др.* Особенности ИК-спектров хромшпинелидов из кимберлитовых пород Сибири // Докл. АН СССР — 1979. — 147, № 4. — С. 939—942.
23. *Вергилов И., Генов Б., Плюснина И.И., Желязкова-Панайотова М.* Спектроскопические исследования шпинелидов ультрабазитов Болгарии // Физика минералов и рудная микроскопия: Материалы XIII конгр. ММА, Варна, 19—25 сент. 1982 г. — София: Изд-во БАН, 1986. — С. 11—18.
24. *Вергилов И., Плюснина И.И., Желязкова-Панайотова М., Генов Б.* Спектроскопические исследования шпинелидов. I. Инфракрасные спектры // Геохиш. Соф. ун-та геол.-геогр. фак., 1977—1978. — 1979. — 70, № 1. — С. 309—315.
25. *Вишневский А.А.* Особенности химического состава реакционных келифтовых оболочек на гранатах из кимберлитовых пород // Минерал. журн. — 1987. — 9, № 2. — С. 53—59.
26. *Владимиров Б.М., Волянюк Н.Я., Пономаренко А.И.* Глубинные включения из кимберлитов базальтов и кимберлитоподобных пород. — М.: Наука, 1976. — 284 с.
27. *Вьяльсов Л.Н.* Спектры отражения рудных минералов: Науч.-метод. пособие АН СССР. Ин-т геологии руд. месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ). — Препр. — М., 1973. — 67 с.
28. *Вьяльсов Л.Н.* Оптические методы диагностики рудных минералов. — М.: Недра, 1976. — 202 с.
29. *Галопен Р., Гекри Н.* Исследование непрозрачных минералов под микроскопом. — М.: Мир, 1975. — 364 с. — (Сер. "Науки о Земле"; Т. 59).
30. *Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Посухва Т.В.* Состав, микроморфология и некоторые физические свойства хромшпинелидов и кимберлитовой трубки "Удачная" // 7-я конф. мол. ученых геол. фак. Мос. ун-та "Геохимия и полезные ископаемые" (Москва, 1980). — М., 1980. — С. 99—115. — Деп. в ВИНТИ, 17.07.80, № 3144.
31. *Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Харьков А.Д.* Ксенолиты катаклазированных хромшпинелид-гранатовых ультрабазитов из кимберлитовой трубки "Удачная" // Геология и разведка. — 1986. — № 2. — С. 38—47.
32. *Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Черенкова А.Ф.* Минералогия и петрография глубинных пород из кимберлитов юго-западной окраины Анабарского щита // Тез. докл. III Всесоюз. юбил. чтений, посвящ. памяти М.М.Одинцова, "Кимберлиты и кимберлитоподобные породы", 1986. — Иркутск: Ин-т Земной коры СССР, 1986. — С. 78—80.
33. *Гаранин В.К., Егорова И.Б., Жилева В.А. и др.* Состав и магнитные свойства оксидов из кимберлитов юго-западной окраины Анабарского щита // Исследование высокобарических минералов. — М.: Наука. — 1987. — С. 108—149.
34. *Геворкьян С.В., Ильченко Е.А.* Прикладные аспекты ИК-спектроскопии минералов / АН УССР. Ин-т геохимии и физики минералов. — Препр. — Киев, 1985. — 40 с.
35. *Генов Б., Плюснина И.И., Вергилов И., Желязкова-Панайотова М.* Спектро-

- скопические исследования шпинелидов. II. Мессбауэровские спектры // Годичн. Соф. ин-та геол.-геогр. фак., 1980–1981. – 1932. – 72, № 1. – С. 199–207.
36. *Генов Б., Урусов В.С., Полосин А.В., Желязкова-Панайотова М.* Мессбауэровские исследования шпинелидов из ультрабазитов Болгарии // Физика минералов и рудная микроскопия: Материалы XIII конгр. ММА, Варна, 19–25 сент. 1982 г. – София: Изд-во БАН, 1986. – С. 31–42.
 37. *Генштафт Ю.С., Салтыковский А.Я.* О кимберлитовом типе включений в щелочных базальтах Дариганги (МНР) // Докл. АН СССР. – 1985. – 282, № 5. – С. 1200–1205.
 38. *Глубинные ксенолиты и верхняя магия* (Под ред. В.С.Соболева, Н.Л.Добрецова, Н.В.Соболева. – Новосибирск: Наука, 1975. – 271 с.
 39. *Гольданский В.И., Белов В.Ф., Девяшева М.М., Трухтанов В.А.* Исследование внутренних магнитных полей на ядрах Fe⁵⁷ в ферритах методом ядерного гамма-резонанса // Журн. эксперимент. и теорет. физики. – 1965. – 49, № 6. – С. 1681–1688.
 40. *Гоньшаклова В.И., Тронева Н.В., Дмитриева М.Т.* О редком хромшпинелиде в кимберлитовых породах Восточного Приазовья // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1974. – № 12. – С. 25–31.
 41. *Горбачев Н.С., Бушуева Е.Б.* Особенности состава, парагенезисов и условий образования шпинельсодержащих ассоциаций кимберлитов // Тез. докл. Всесоюз. симпозиум "Ультраосновные магмы и их металлогения" (Владивосток, 20–22 сент. 1983 г.). – Владивосток: ДВГИ, Дальневосточ. науч. центр, 1983. – С. 77–78.
 42. *Денисов Е.П.* Сложные гипербазитовые включения в щелочных базальтах и проблема состава верхней мантии // Докл. АН СССР. – 1977. – 237, № 4. – С. 919–922.
 43. *Дмитриева М.Т., Бокий Г.Б., Ашихмина Н.А.* Кристаллическая структура шпинели из реголита А.С. "Луна-24" // Там же. – 1981. – 261, № 3. – С. 738–740.
 44. *Добрецов Н.Л., Харьков А.Д., Шемякин М.Л.* Применение многомерного статистического анализа для решения прогнозных задач на примере алмазности кимберлитов // Геология и геофизика. – 1966. – № 8. – С. 15–22.
 45. *Дорошев А.М., Малиновский И.Ю.* Начало границы плавления пиропита // Экспериментальные исследования по минералогии (1974/75 гг.). – Новосибирск: Наука, 1975. – С. 101–105.
 46. *Друсон Д.Б.* Кимберлиты и ксенолиты в них. – М.: Мир, 1983. – 300 с.
 47. *Егоров К.Н., Богданов Г.В., Медведева Т.Н.* Зональные гранаты из кимберлитовой трубки // Докл. АН СССР. – 1987. – 290, № 6. – С. 1463–1467.
 48. *Желязкова-Панайотова М.Ф., Ивчинова Л.В.* Минеральные виды шпинелидов из ультрабазитов Болгарии // Геология рудных месторождений. – 1971. – 13, № 3. – С. 71–90.
 49. *Зольников Г.В., Сафронов А.Ф., Расторгуев Ю.А. и др.* О содержании и составе гранатов и хромшпинелидов в кимберлитовых трубках Якутии // Связь магматических и постмагматических образований Якутии. – Якутск: Якут. фил. Сиб. отд-ния АН СССР, 1983. – С. 43–47.
 50. *Иванов О.К., Кайнов В.И.* О корреляции между составом и размерами ребра элементарной ячейки хромшпинелидов // Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. – Л.: Наука, 1975. – С. 32–35.
 51. *Илунии И.П., Ефимова Э.С., Соболев А.Д.* Включения в алмазе из алмазного дунгита // Докл. АН СССР. – 1982. – 264, № 2. – С. 454–456.
 52. *Илунии И.П., Левшиев П.П., Ровша В.С.* О составе и генезисе келифитовых оболочек на гранате – пиропе в кимберлитах Якутии // Уч. зап. НИИ геологии Арктики. Регион. геология. – 1969. – Вып. 16. – С. 45–52.
 53. *Каминский Ф.В.* Гранатовые щелочные базальтоиды района Шаварын-Царам (МНР) и условия их образования // Геология и геофизика. – 1980. – № 3. – С. 23–25.
 54. *Каминский Ф.В.* Алмазность некимберлитовых изверженных пород. – М.: Недра, 1984. – 263 с.
 55. *Каминский Ф.В., Лаурова Л.Д., Намсрай Т. и др.* Ксенолиты гранатовых

- вестверитов в базальтах Шаварын-Царам (МНР) // Исследования глубинных минералов. — М.: Наука, 1977. — С. 151–162.
56. Каминский Ф.В., Намрай Т., Сандомирская С.М. Новые данные по минералогии и генезису гранатовых ультраосновных включений из щелочных базальтоидов района Шаварын-Царам (Монголия) // Докл. АН СССР. — 1980. — 252, № 3. — С. 697–699.
 57. Каминский Ф.В., Лаврова Л.Д., Сандомирская С.М. О глубинных включениях в щелочных базальтоидах Монголии // Геология и геофизика. — 1979, № 5. — С. 53–65.
 58. Карабцов А.А., Худоложкин В.О., Урусов В.С. Рентгенографические исследования распределения катионов по позициям в зависимости от состава шпинелей (Mg, Fe) (Fe, Al, Cr)₂O₄ // Минерал. журн. — 1980. — 2, № 2. — С. 24–32.
 59. Кепежискас В.В. Каинзойские щелочные базальтоиды Монголии и их глубинные включения. — М.: Наука, 1979. — 312 с.
 60. Клейнбок В.Е., Шумская Н.И. Таблицы для определения показателей преломления и поглощения непрозрачных минералов по их отражательной способности. — Л.: Недра, 1973. — 160 с.
 61. Клопотов В.Н., Молов Ю.В., Овсянников Ю.А. Реакционные каймы на пикрофлешитах из кимберлитов // Геохимия. — 1984. — № 10. — С. 1466–1473.
 62. Ковальский В.В. Кимберлитовые породы Якутии. — М.: Наука, 1963. — 183 с.
 63. Ковальский В.В., Буланова Г.П., Никишов К.Н. Состав гранатов, хромитов и рутилов, ассоциирующих с алмазами из кимберлитовых трубок // Докл. АН СССР. — 1979. — 247, № 4. — С. 946–951.
 64. Коломенский В.Д., Доливо-Добровольская Г.И., Юрин И.А. Кристаллы хромита из метеорита Марьялахти // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1981. — Ч. 110, вып. 4. — С. 465–467.
 65. Костюк В.П., Костюк Е.А., Базарова Т.Ю. и др. Минералогия и природа глубинных включений в базальтах Минусинской котловины // Тр. Ин-та геологии и геофизики Сиб. отделения АН СССР. — 1977. — Вып. 349. — С. 3–29.
 66. Лазарев А.Н., Мирзороодский А.П., Иенатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. — Л.: Наука, 1975. — 295 с.
 67. Лазько Е.Е., Серенко В.П., Копыль В.И. и др. Дистеновые алмазоносные эклогиты кимберлитовой трубки "Сытыканская" (Якутия) // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1982. — № 7. — С. 55–69.
 68. Лазько Е.Е. Минераль-спутники алмаза и генезис кимберлитовых пород. — М.: Недра, 1979. — 122 с.
 69. Лицарев Н.А., Платонов А.Н., Таран М.Н., Польшин Э.В. Фиолетовая шпинель Юго-Западного Памира // Драгоценные и цветные камни. — М.: Наука, 1980. — С. 199–210.
 70. Лунный грунт из Моря Изобилия / Под ред. А.П.Виноградова. — М.: Наука, 1974. — 624 с.
 71. Лутц Б.Г. Реакция эклогитизации в глубинных породах // Геология рудных месторождений. — 1965. — 7, № 5. — С. 18–30.
 72. Мак-Грегор И.Д. Реакция 4 энстатит + шпинель → форстерит + пироп // Петрология верхней мантии. — М.: Мир, 1968. — С. 283–284.
 73. Макеев А.Б., Агафонов Л.В., Гончаренко А.Н. Связь химического состава и физических свойств хромшпинелидов альпидотипных гипербазитов // Геология и геофизика. — 1984. — № 2. — С. 132–137.
 74. Макеев А.Б., Бушуева Е.В., Первозчиков В.В. ИК-спектроскопия хромшпинелидов как метод установления топоминералогических закономерностей и прогнозной оценки хромитоносных массивов // Новые минералогические методы поисков месторождений полезных ископаемых. — Сыктывкар, 1982. — С. 48–70. — (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР; Вып. 38, № 9).
 75. Малышев В.И. Введение в экспериментальную спектроскопию. — М.: Наука, 1979. — 478 с.
 76. Мальков Б.А., Потова Т.Н., Бушуева Е.Б. Хромшпинелиды из кимберлитов, зависимости параметров элементарной ячейки и ИК-спектров поглощения от состава // Ежегодник Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, 1971. — Сыктывкар, 1972. — С. 158–163.

77. *Маракушев А.А.* Вулканическая природа алмазоносных пород кимберлитовых трубок // Геология и геофизика. — 1982. — № 8. — С. 16–27.
78. *Маракушев А.А.* К проблеме флюидного режима образования алмазоносных пород // Геология рудных месторождений. — 1981. — № 4. — С. 3–17.
79. *Мацюк С.С., Платонов А.Н., Хоменко В.М.* Оптические спектры и окраска мантийных минералов в кимберлитах. — Киев : Наук. думка, — 1985. — 248 с.
80. *Меляховецкий А.А., Ащепков И.В.* Глубинные включения в базальтоидах Байкальской рифтовой зоны // Эндеогенные процессы и оруденение в Забайкалье. — Улан-Удэ, 1986. — С. 17–26.
81. *Методы минералогических исследований: Справочник / Под ред. А.И. Глязбурга.* — М. : Недра, 1985. — 480 с.
82. *Милашев В.А., Крутойрский М.А., Рабкин М.И., Эрлих Э.Н.* Кимберлитовые породы и пикритовые порфиры северо-восточной части Сибирской платформы. — М. : Госгеолтехиздат, 1963. — 216 с.
83. *Минералогическая энциклопедия / Под ред. А.Г. Булаха, В.Г. Кривовичева.* — Л. : Недра, 1985. — С. 324–327.
84. *Минералогия кимберлитов и родственных им пород.* — М., 1986. — 207 с. — Деп. в ВИНТИ 02.10.86, № 6967.
85. *Минералы: Справочник.* — М. : Наука, 1967. — Т. 2, вып. 3. — 675 с.
86. *Михайлов Н.П., Ровши В.С.* О влиянии давления на парагенезис ультрабазитов // Докл. АН СССР. — 1965. — 160, № 5. — С. 1175–1178.
87. *Муравьева Н.С., Поляков А.И., Секин В.Г.* Физико-химические условия и механизм формирования гранат-шпинелевых лерцолитов Витимского нагорья (Байкальская рифтовая зона) // Там же. — 1985. — 283, № 6. — С. 1458–1462.
88. *Назаров Ю.Н., Дунаева Г.В., Таран М.Н.* Автоматизация исследований оптических спектров минералов // Управляющие системы и машины. — 1987. — № 3. — С. 93–96.
89. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М. : Мир, 1966. — 411 с.
90. *Некрасов И.Я., Бушуева Е.Б.* Инфракрасные спектры минералов группы шпинели на примере синтезированного ряда шпинель – герцинит // Докл. АН СССР. — 1979. — 246, № 3. — С. 706–709.
91. *Некрасов И.Я., Бушуева Е.Б.* Особенности изоморфизма в минеральных и силикатных соединениях группы шпинели по данным ИК-спектроскопии // Очерки физико-химической петрологии. — М. : Наука, 1983. — Вып. 11. — С. 76–103.
92. *Нестеров А.Р., Румянцева Е.В.* Цинкохромит $ZnCr_2O_4$ — новый минерал из Карелии // Докл. АН СССР. — 1987. — 116, № 3. — С. 367–371.
93. *Никишов К.Н., Зольников В.П., Махотко В.Ф.* Особенности состава гранатов, оливинов, хромшпинелидов и ильменитов кимберлитовых пород одной из трубок Якутии // Минералогия и геохимия кимберлитов трапповых пород. — Якутск: Якут. фил. Сиб. отд-ния АН СССР, 1979. — С. 52–61.
94. *Никишов К.Н., Сафронов А.Ф., Буланова Г.П., Шестакова О.Е.* Некоторые вопросы генезиса магнетитовых гранатов и хромитов из включений в алмазах и кимберлитовых пород // Тез. докл. Всесоюз. симпоз. "Мантийные ксенолиты и проблема ультраосновных магм" (Новосибирск, 1980). — Новосибирск: Наука, 1980. — С. 119–120.
95. *Никишов К.Н., Сафронов А.Ф.* Некоторые вопросы генезиса хромитов и магнетитовых гранатов из включений в алмазах и кимберлитовых пород // Докл. АН СССР. — 1981. — 265, № 5. — С. 1215–1217.
96. *Олейников О.Б., Махотко В.Ф.* Гранаты, пироксены и хромшпинелиды из монтчеллитового альеита интрузии Монтчеллитовая // Геохимия и минералогия базитов и ультрабазитов Сибирской платформы. — Якутск: Якут. фил. Сиб. отд-ния АН СССР, 1984. — С. 92–103.
97. *Павлов Н.В., Чуррыгина И.И., Кравченко Г.Г.* Хромиты Кемпирсайского плутона. — М. : Наука, 1968. — 178 с.
98. *Панеях Н.А.* Эволюция состава шпинели в гипербазитах // Минерал. журн. — 1984. — 6, № 1. — С. 38–52.
99. *Перчук Л.Л., Аранович Л.Я., Косякова Н.А.* Шпинель гранатовые равновесия в верхней мантии // Тез. докл. Всесоюз. симпоз. "Мантийные ксенолиты

- и проблема ультраосновных магм" (Новосибирск, 1980). — Новосибирск : Наука, 1980. — С. 87—90.
100. *Петрография* и минералогия кимберлитовых пород Якутии / Под. ред. А.П.Бобриневича, И.П.Илупина, И.Т.Козлова и др. — М. : Недра, 1964. — 191 с.
 101. *Пинус Г.В., Агафонов Л.В.* Положение альпинотипных гипербазитов в разрезе верхней мантии // Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. — Новосибирск : Наука, 1978. — С. 117—130.
 102. *Пинус Г.В., Велицкий В.В., Леснов Ф.Л.* Альпинотипные гипербазиты Анадырско-Корякской складчатой системы. — Новосибирск : Наука, 1973. — 320 с.
 103. *Пинус Г.В., Велицкий В.В., Леснов Ф.Л.* Гипербазитовые пояса Центральной Азии и некоторые общие вопросы петрологии гипербазитов // Проблемы петрологии. — М. : Наука, 1976. — С. 94—105.
 104. *Плаксенко А.Н.* Химический состав и условия кристаллизации аксессуарных хромшпинелидов докембрийских мафит-ультрамафитовых комплексов (на примере Воронежского массива) // Минерал. журн. — 1985. — 7, № 1. — С. 14—27.
 105. *Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий С.В.* Природа окраски самоцветов. — М. : Недра, 1984. — С. 195.
 106. *Плюскина И.И., Вергилов И., Генов Б., Желязкова-Панайотова М.* Исследования инфракрасных спектров шпинелидов Болгарии // Вестн. Моск. ун-та. — 1981. — № 4. — С. 35—44.
 107. *Поваренных А.С.* О смещении полос поглощения ИК-спектров некоторых изоструктурных минералов // Материалы юбил. Федоровской сес. (Ленинград, 1969 г.). — Л. : Наука, 1972. — С. 189—195.
 108. *Побережский В.А., Харьков А.Д., Смирнов Г.И., Никишов К.Н.* Ксенолиты шпинель-пироксеновой фации глубинности из кимберлитовых пород // Докл. АН СССР. — 1979. — 248, № 1. — С. 208—212.
 109. *Подлесский К.К.* Проблема распределения Fe и Mg между сосуществующими гранатами и шпинелями // Там же. — 1978. — 241, № 6. — С. 1417—1420.
 110. *Пономарева М.Н., Павлов Н.В., Чутырина Н.И.* Определение состава некоторых минеральных видов хромшпинелидов по показателям отражения // Геология руд. месторождений. — 1964. — № 3. — С. 103—106.
 111. *Пономаренко А.И.* Алькремиты — новая разновидность глиноземистых гипербазитов (ксенолиты из кимберлитовой трубки "Удачная") // Докл. АН СССР. — 1975. — 225, № 4. — С. 928—931.
 112. *Пономаренко А.И.* Включения силикатов, окислов и сульфидов в цирконе из кимберлитовых трубки "Мир" (Якутия) // Там же. — 1979. — 249, № 6. — С. 1442—1446.
 113. *Пономаренко А.И., Лескова Н.В.* Особенности химического состава минералов алькремитов из кимберлитовой трубки "Удачная" // Там же. — 1980. — 252, № 3. — С. 707—711.
 114. *Порошин Е.Е., Багдасаров Э.А.* Аксессуарные хромшпинелиды из нижнекембрийских базальтов Западного Саяна // Геология и геофизика. — 1984. — № 9. — С. 88—97.
 115. *Порошин Е.Е., Багдасаров Э.А.* Аксессуарные хромшпинелиды из нижнекембрийских базальтов Западной Тувы и их петрогенетическое значение // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1986. — Ч. 115, № 6. — С. 705—713.
 116. *Приходько В.С.* Вариации составов хромшпинелидов и их значение для петрологии // Геология и геофизика. — 1980. — № 7. — С. 67—74.
 117. *Проблемы петрологии ультраосновных и основных пород.* — М. : Наука, 1972. — 311 с.
 118. *Ракчеев А.Д., Смирнова Т.А.* О зависимости оптических свойств природных хромшпинелидов от их состава // Геология руд. месторождений. — 1972. — № 1. — С. 31—51.
 119. *Рассказов С.В.* Базальтоиды Удокана : Байкальская рифтовая зона. — Новосибирск : Наука, 1983. — 142 с.
 120. *Рид С.* Электронно-зондовый микроанализ. — М. : Мир, 1979. — 423 с.
 121. *Ровша В.С., Илупин И.П.* Хромшпинелиды в кимберлитах Якутии // Геология и геофизика. — 1970. — № 2. — С. 47—56.

122. *Розова Е.В., Плеваков А.П., Ботова М.М.* Новые данные о химическом составе и физических свойствах ульвошпинели из ильменита в кимберлитах // Докл. АН СССР. — 1978. — 240, № 4. — С. 945–948.
123. *Розова Е.В., Францессон Е.В., Плеваков А.П., Гусева Е.В. и др.* Фазовая неоднородность оптически гомогенного ильменита из кимберлитов // Там же. — 243, № 1. — С. 205–208.
124. *Розова Е.В., Францессон Е.В., Плеваков А.П. и др.* Гейкилоильменит и титановый хромит из кимберлитовой трубки "Зимняя" (Западная Якутия) // Там же. — 1979. — 248, № 3. — С. 721–726.
125. *Розова Е.В., Францессон Е.В., Плеваков А.П. и др.* Высокожелезистые хромшпинелиды в кимберлитах Якутии // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1982. — № 1. — С. 78–86.
126. *Розова Е.В., Францессон Е.В., Плеваков А.П. и др.* Ферримангнитные минералы из кимберлитов Якутии // Докл. АН СССР. — 1980. — 250, № 1. — С. 187–192.
127. *Рудашевский Н.С., Авдонцев С.Н.* Химический состав сосуществующих оливина и хромшпинелидов ультрамафитовых формаций // Геология руд. месторождений. — 1987. — 29, № 1. — С. 101–105.
128. *Рябчиков И.Д., Коваленко В.И., Ионов Д.А. и др.* Термодинамические параметры минеральных равновесий в гранат-шпинелевых лерцолитах Монголии // Геохимия. — 1983. — № 7. — С. 967–980.
129. *Салтыковский А.Я., Геншафт Ю.С., Каминский Ф.В. и др.* Гранатовые включения в базальтах Монголии — индикаторы состава и состояния глубоких горизонтов верхней мантии // Особенности внутриконтинентального базитового магматизма. — М.: Наука, 1980. — С. 69–98.
130. *Салтыковский А.Я., Геншафт Ю.С.* Мантия и вулканизм юго-востока Монголии (плато Дариганга). — М.: Наука, 1984. — 202 с.
131. *Сафронов А.Ф.* Особенности состава гранатов и хромшпинелидов из ксенолитов ультраосновных пород в одной из кимберлитовых трубок Якутии // Минералогические особенности эндогенных образований Якутии. — Якутск: Якут. фил. Сиб. отд-ния АН СССР, 1979. — С. 15–23.
132. *Сафронов А.Ф.* Реакционное взаимоотношение гранатов и шпинелидов в ксенолитах ультраосновных пород из кимберлитов // Тез. докл. Всесоюз. симпоз. "Мантийные ксенолиты и проблема ультраосновных магм" (Новосибирск, 1980). — Новосибирск: Наука, 1980. — С. 120–121.
133. *Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. — М.: Наука, 1976. — 266 с.
134. *Семенова В.Г., Соловьева Л.В., Владимиров Б.М.* Глубинные включения в щелочных базальтоидах Токинского Становника. — Новосибирск: Наука, 1984. — 119 с.
135. *Силаев В.И., Беляева А.И., Стельмахов Ю.Н.* Малогабаритный проточный оптический криостат для поляризационного микроскопа // Приборы и техника эксперимента. — 1977. — № 7. — С. 260–262.
136. *Слюсарев В.Д.* Состав аксессуарных хромшпинелидов в ультрабазитах Карелии // Интрузивные базиты и ультрабазиты Карелии. — Петрозаводск: Кол. фил. АН СССР, 1984. — С. 98–105.
137. *Смолякин В.Ф., Пахомовский Я.А.* Парагенезис оливин — хромшпинелид в ультрамагматах Печенги и его петрологическое значение // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1985. — № 4. — С. 57–73.
138. *Соболев В.С., Соболев Н.В.* Ксенолиты в кимберлитах Северной Якутии и вопросы строения мантии Земли // Докл. АН СССР. — 1964. — 158, № 1. — С. 108–111.
139. *Соболев В.С., Соболев Н.В.* О хrome и хромсодержащих минералах в глубинных ксенолитах кимберлитовых трубок // Геология руд. месторождений. — 1967. — 9, № 2. — С. 10–16.
140. *Соболев Н.В.* О минералогических критериях алмазности кимберлитов // Геология и геофизика. — 1971. — 3. — С. 70–80.
141. *Соболев Н.В., Богнунов А.И., Лавренко Ю.Г. и др.* Особенности состава минералов, ассоциирующих с алмазами из трубки "Мир" (Якутия) // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1971. — Ч. 100, вып. 5. — С. 558–564.

142. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. — Новосибирск : Наука, 1974. — 264 с.
143. *Соболев Н.В., Боткунов А.И., Лаврентьев Ю.Г. и др.* Новые данные о составе минералов, ассоциирующих с алмазами кимберлитовой трубки "Мир" (Якутия) // Геология и геофизика. — 1976. — № 12. — С. 3—15.
144. *Соболев Н.В., Людочкикова Н.В.* К минералогии гранатовых перидотитов // Там же. — 1982. — № 6. — С. 52—59.
145. *Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Ефимова Э.С.* Ксенолиты алмазоносных перидотитов в кимберлитах и проблема происхождения алмазов // Там же. — 1984. — № 12. — С. 63—80.
146. *Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.* Особенности состава хромшпинелидов из алмазов и кимберлитов Якутии // Там же. — 1975. — № 11. — С. 7—24.
147. *Соболев Н.В., Харьков А.Д., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н.* Хромит-пироксен-гранатовые сростки из кимберлитовой трубки "Мир" // Там же. — 1973. — № 12. — С. 15—20.
148. *Соболев Н.В., Харьков А.Д., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н.* Зональный гранат с включениями хромшпинелида и ильменита из кимберлита трубки "Мир" // Там же. — 1975. — № 5. — С. 124—127.
149. *Соловьева Л.В., Владимиров Б.М., Селимова В.Г. и др.* Реакционные парагенезисы в верхней мантии // Геология и полезные ископаемые Восточной Сибири. — Новосибирск : Наука, 1985. — С. 123—134.
150. *Таран М.Н., Назаров Ю.Н., Дунаева Г.В.* Автоматизированный комплекс для измерения оптических спектров поглощения минералов в диапазоне 380—2500 нм // Тез. докл. I Всесоюз. семинара по автоматизации науч. исслед. в ядерной физике и смежных областях (Душанбе, 14—16 окт. 1980 г.). — Душанбе, 1980. — С. 329.
151. *Таран М.Н., Назаров Ю.Н.* Использование модернизированного спектрофотометра ИКС-14 для измерения оптических спектров поглощения минералов в ближней инфракрасной области (750—2500 нм) // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1982. — Ч. 111, вып. 5. — С. 609—612.
152. *Таран М.Н., Платонов А.Н., Польшин Э.В., Мацюк С.С.* Оптические спектры и окраска природных шпинелей состава (Mg, Zn, Fe) (Al, Fe)₂O₄ // Минерал. журн. — 1987. — 9, № 2. — С. 3—15.
153. *Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1987. — 275 с.
154. *Урусов В.С., Карабцов А.А.* О стабильности хромит-магнетитовых шпинелей // Минерал. журн. — 1983. — 5, № 1. — С. 3—16.
155. *Уханов А.В.* К геохимии хрома в верхней мантии по данным исследования ультраосновных включений в кимберлитовой трубке // Геохимия. — 1970. — № 9. — С. 1053—1065.
156. *Филиппов Н.Д.* Некоторые черты поведения титана в одной из кимберлитовых трубок Алакитского поля // Минералогия и геохимия кимберлитовых и трапшвых пород. — Якутск : Якут. фил. Сиб. отд-ния АН СССР, 1979. — С. 62—65.
157. *Филиппов Н.Д., Захарова С.М.* Некоторые особенности состава и морфологии хромшпинелидов из кимберлитовой трубки "Мир" // Геология и геофизика. — 1973. — № 5. — С. 112—117.
158. *Фрондел Дж.* Минералогия Луны. — М. : Мир, 1978. — 334 с.
159. *Харьков А.Д.* Кристаллические включения в гранатах и некоторых других минералах кимберлитов и их генетическое значение // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1975. — Ч. 104, вып. 4. — С. 431—440.
160. *Харьков А.Д., Афанасьев В.П.* Гранаты кимберлитовой трубки Мало-Ботубинского района и их генетические особенности // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1976. — № 1. — С. 98—108.
161. *Харьков А.Д., Добрецов Н.Л., Лаврентьев Ю.Г. и др.* Пример использования рентгеновского микроанализатора при изучении минерального состава кимберлитов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1974. — Ч. 103, вып. 1. — С. 85—94.
162. *Хромиты Урала, Казахстана, Сибири и Дальнего Востока* // Материалы семи-

- нара по оценке перспектив хромитоносности ультраосновных массивов. — М.: Наука, 1974. — 205 с.
163. *Хромиты СССР* / Под ред. А.Е.Ферсмана, А.Г.Бетехтина. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1937. — Т. 1. — 388 с.
 164. *Худоложкин В.О., Нарков Г.А., Карабцов А.А., Патук М.И.* Колебательные спектры твердых растворов шпинелидов системы (Mg, Fe) (Fe³⁺, Al, Cr)₂O₄ // Минерал. журн. — 1986. — 8, № 2. — С. 17—23.
 165. *Худоложкин В.О., Патук М.И., Кучма А.С., Замятина Н.Е.* Интерпретация мессбауэровских спектров парамагнитных шпинелидов на основе экспериментального моделирования // Там же. — 1987. — 9, № 5. — С. 49—58.
 166. *Чалабов Р.И., Любутин И.С., Анохина Л.К.* Новый метод определения катионного распределения в двухподрешеточном ферримагнетите с помощью мессбауэровской спектроскопии // Физика твердого тела. — 1981. — 23, № 8. — С. 2431—2433.
 167. *Чашлева Т.Н., Клейнбок В.Е., Безмертная М.С.* Цвет рудных минералов в отраженном свете. — М.: Недра, 1977. — 189 с.
 168. *Черенкова А.Ф., Черенков В.Г.* Глубинные ксенолиты в кимберлитах западного обрамления Анабарского массива // Состав и свойства глубинных пород земной коры и верхней мантии платформ. — М.: Наука, 1983. — С. 67—77.
 169. *Шумская Н.И.* Определитель рудных минералов по спектральным кривым отражения. — Л.: Недра, 1985. — 231 с.
 170. *Шумская Н.И., Ильина Л.И., Миловзорова Н.Т.* Система диагностики рудных минералов по кристаллооптическим данным. — Л.: Недра, 1979. — 168 с.
 171. *Шеманина Е.И., Богомолова Л.С.* Включения в уральских алмазах и вероятный тип их первоисточников // Тр. ЦНИГРИ. — 1980. — Вып. 153. — С. 89—95.
 172. *Шестакова О.Е., Буланова Г.П., Махотко В.Ф.* Минералогия и генезис включений силикатов и окислов в алмазах // Генетические аспекты физических свойств и минералогия природного алмаза. — Якутск: Якут. фил. Сиб. отд-ния АН СССР, 1981. — С. 43—51.
 173. *Яковлев В.В.* Особенности ЯГР-спектров частично обращенных хромшпинелидов // Изв. вузов СССР. Физика. — 1981. — № 5. — С. 65—68.
 174. *Яковлев В.В., Башкиров Ш.Ш., Пеньков И.Н.* Катионное распределение в природных хромшпинелидах по данным ЯГР // Докл. АН СССР. — 1980. — 250, № 4. — С. 912—915.
 175. *Agee J.J., Garrison J.R., Taylor L.A.* Petrogenesis of oxide minerals in kimberlite, Elliott County, Kentucky // Amer. Miner. — 1982. — 67, N 1/2. — P. 28—42.
 176. *Al-Hermezi H.M.* Qandilite, a new spinel end-member, Mg₂TiO₄, from the Qaladizah region, NE Iraq // Miner. Mag. — 1985. — 49, N 5. — P. 739—744.
 177. *Aoki K., Prinz M.* Chromian spinels in ilherzolite inclusions from Itinome gata, Japan // Contribs Mineral. and Petrol. — 1974. — 46, N 4. — P. 249—256.
 178. *Arai Sh.* "Iron meteorite paragenesis", a new group of mineral inclusions in diamond // Neues Jahrb. Mineral Monatsh. — 1986. — N 10. — P. 463—466.
 179. *Atkinson W.J., Hughes F.F., Smith C.B.* A review of the kimberlite rocks of Western Australia // Kimberlites: Proc. of the 3th Intern. conf., Chermont-Ferland, Sept. 1982. — Amsterdam e.a., 1984. — Vol. 1. — P. 195—224.
 180. *Bancroft G.M., Osborne M.D., Fleet M.E.* Next-nearest neighbour effects in the Mossbauer spectra of Cr-spinels: An Application of Partial Quadrupole splittings // Solid State Commun. — 1983. — 47, N 8. — P. 623—625.
 181. *Basso R., Comin-Chiramonti P., Pella Giusta A., Flora O.* Crystal chemistry of four Mg-Fe-Al-Cr spinels from the Balmuccia peridotite (Wester Italian Alps) // Neues Jahrb. Mineral. Abh. — 1984. — 150, N 1. — P. 1—10.
 182. *Basu Asisk R., MacGregor J.D.* Chromite spinels from ultramafic xenoliths // Geochim. et cosmochim. acta. — 1975. — 39, N 6/7. — P. 937—945.
 183. *Benoit V., Mercier J.C.* Les enclaves ultramafiques du volcanisme alcalin tertiaire du centre du plateau du Colorado: implications tectoniques // Bull. Soc. geol. France. — 1986. — 2, N 6. — P. 1015—1023.
 184. *Berger E.T., Brousse R., Christi C.* Le manteau sub-crustal des Causses au Languedoc: grands traits structuraux, geochemie, conditions d'equilibre // Bull. Soc. Languedoc. geogr. — 1985. — 19, N 3/4. — P. 153—179.

185. *Berger E.T., Wannier H.* Petrology of megacrysts, mafic and ultramafic xenoliths from the pipe of Eglouzes Causses, France: Appendix // *Ann. sci. Univ. Clermont. Geol., miner.* - 1983. - N 33. - P. 129-135.
186. *Bhagavantam S., Venkatarayudu T.* Infra-red spectra of compounds with spinel structures // *Proc. Indian Acad. Sci. A.* - 1939. - 9, N 224. - P. 189-217.
187. *Boctor N.L., Boyd F.R.* Oxide minerals in Lighobong kimberlite, Lesotho // *Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst.*, 1977-1978. - Washington (D.C.), 1978. - P. 870-876.
188. *Boctor N.L., Boyd F.R.* Oxide minerals in the Lighobong kimberlite, Lesotho // *Amer. Miner.* - 1980. - 65, N 7/8. - P. 631-638.
189. *Boyd F.R.* Pargasite-spinel peridotite xenolith from the Wesselton mine // *Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst.*, 1970-1971. - Washington, 1971. - 70. - P. 138-142.
190. *Boyd F.R., Nixon P.H.* Origins of the ultramafic nodules from some kimberlites of northern Lesotho and the Monasteri mine. South Africa // *Phys. and Chem. Earth.* - 1975. - 9. - P. 431-454.
191. *Brun E., Hafner S.* Die elektrische Quadrupolaufspaltung von Al^{3+} in Spinell $MgAl_2O_4$ und Korund Al_2O_3 // *Zeit. Krist.* - 1962. - 117, N 1. - P. 37-62.
192. *Bunsch T.E., Keil K.* Chromite and ilmenite in non-chondritic meteorites // *Amer. Miner.* - 1971. - 56, N 1/2. - P. 146-157.
193. *Bunch T.E., Keil K., Olsen E.* Mineralogy and petrology of silicate inclusions in iron meteorites // *Contribs. Mineral. and Petrol.* - 1970. - 25, N 4. - P. 297-340.
194. *Bunch T.E., Keil K., Sneitsinger K.G.* Chromite composition in relation to chemistry and texture of ordinary chondrites // *Geochim. et cosmochim. Acta.* - 1967. - 31, N 10. - P. 1569-1582.
195. *Bunch T.E., Olsen E.* Distribution and significance of chromium in meteorites // *Ibid.* - 1975. - 39, N 6/7. - P. 911-927.
196. *Burns R.G.* Crystal fields effects in chromium and its partitioning in the mantle // *Ibid.* - P. 857-864.
197. *Burns V.M., Burns R.G.* Mineralogy of chromium // *Ibid.* - P. 903-910.
198. *Busche F.D., Prinz M., Keil K.* Spinel and the petrogenesis of some Apollo 12 igneous rocks // *Amer. Miner.* - 1972. - 57, N 11/12. - P. 1729-1747.
199. *Cameron E.N.* Opaque minerals in certain lunar rocks from Apollo 11 // *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. conf.*, Houston, 1970. - New York: Pergamon Press, 1972. - Vol. 1. - P. 81-86.
200. *Chakraborty K.L.* Geology and mineralogical characters of the Indian chromites // *Econ. Geol.* - 1965. - 60, N 8. - P. 1660-1668.
201. *Carswell D.A., Clarke D.B., Mitchell R.H.* The petrology and geochemistry of ultramafic nodules from the pipe 200, Northern Lesotho // *Mantle sample inclusions kimberlites and other volcanics: Proc. of the 2nd Intern. conf.*, Santa Fe; New Mexico, Oct. 1977. - Washington (D.C.), 1979. - Vol. 2. - P. 127-144.
202. *Carswell D.A., Griffin W.L., Kresten P.* Peridotite nodules from the Ngopetsoeu and Lipelaneng kimberlites, Lesotho: a crustal or mantle origin // *Kimberlites: Proc. of the 3th Intern. conf.*, Clermont-Ferrand, Sept. 1982. - Amsterdam e. a., 1984. - Vol. 2. - P. 229-243.
203. *Cervelle B., Coutures J.-P., Malezieux J.-M., Piriou B.* Cristallochimie des chromites: etude sur des produits de synthese du systeme $Mg(Al, Cr)_2O_4$ // *Bull. Miner.* - 1984. - 107, N 5. - P. 627-634.
204. *Clement C.R., Skinner E.M., Hawthorne G.B. et al.* Precambrian ultramafic dykes with kimberlite offinites in the Kimberley area // *Kimberlites, diatremes and diamonds: their geology, petrology and geochemistry: Proc. of the 2nd Intern. conf.*, Santha Fe, New Mexico, Oct. 1977. - Washington (D.C.), 1979. - Vol. 1. - P. 101-110.
205. *Conquere F., Fabries I.* Caracteres petrographiques et chimiques des peridotites a spinelle des disements ultramafiques de Iherz et de Freychinede // *Ann. sci. Univ. Clermont. Geol., miner.* - 1983. - N 33. - P. 55-83.
206. *Cundari A., Dal Negro A., Piccirillo E.M. et al.* Intracrystalline relationships in olivine, orthopyroxene, clinopyroxene and spinel from a suite of spinel ilherzolite xenoliths from Mt. Noorat, Victoria, Australis // *Contribs Mineral and Petrol.* - 1986. - 94, N 4. - P. 523-532.

207. *Danckwerth P.A., Newton R.C.* Experimental determination of the spinel peridotite to garnet peridotite reaction in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ in the range 900–1100 °C and Al_2O_3 isopleths of enstatite in the spinel field // *Ibid.* – 1978. – 66, N 2. – P. 189–201.
208. *Da Silva E.G., Abras A.* Setle Camara AOR. Mossbauer effects study of cation distribution in natural chromites // *J. Phys.* – 1976. – N 12. – P. 783–785.
209. *Da Silva E.G., Abras A., Speziali I.* Mossbauer effect study on natural chromites of Brazilian and Philippine origin // *Appl. Phys.* – 1980. – 22, N 4. – P. 389–392.
210. *Dawson J.B.* Contrasting types of upper-mantle metasomatism? // *Kimberlites: Proc. of the 3th Intern. conf., Clermont, Sept. 1982.* – Amsterdam e. a., 1984. – Vol. 2. – P. 289–294.
211. *Dawson J.B., Smith J.V.* Chromite-silicate intergrowths in upper-mantle peridotites // *Phys. and Chem. Earth.* – 1975. – 9. – P. 339–350.
212. *Dawson J.B., Smith J.V., Delaney J.S.* Multiple spinel – garnet peridotite transitions in upper mantle: evidence from a harzburgite xenolith // *Nature.* – 1978. – 273, N 5665. – P. 741–743.
213. *Della Quista A., Princivalle F., Carbonin S.* Crystal chemistry of a suite of natural Cr-bearing spinel with $0,15 < Cr < 1,07$ // *N. J. Miner. Abh.* – 1986. – 155, N 3. – P. 319–330.
214. *Dickson B.L., Smith G.* Low-temperature optical absorption and Mossbauer spectra of staurolite and spinel // *Canad. Miner.* – 1976. – 14, N 2. – P. 206–215.
215. *Eales H.V.* The application of reflectivity measurements to the study of chromiferous spinels // *Ibid.* – 1980. – 18, N 1. – P. 17–23.
216. *El D., Hamads.* Spinel-lherzolite inclusions in basaltic rocks from Bayuda, Sudan // *Miner. Mag.* – 1982. – 46, N 341. – P. 508–510.
217. *Evans B.W., Moore I.G.* Mineralogy as a function at depth in the prehistories Makaopuhi lava lake, Hawaii // *Contribs Mineral. and Petrol.* – 1968. – 17, N 2. – P. 85–115.
218. *Exley R.A., Smith J.V., Dawson J.B.* Alkremite, garnetite and eclogite xenoliths from Bellsbank and Jagersfontein, South Africa // *Amer. Miner.* – 1983. – 68, N 56. – P. 512–516.
219. *Exley R.A., Smith J.V., Hervig R.L.* Cr-rich spinel and garnet in two peridotite xenoliths from the Frank Smith mine South Africa: significance of Al and Cr distribution between spinel and garnet // *Miner. Mag.* – 1982. – 45, N 337. – P. 129–134.
220. *Fabriès J., Conquére F.* Les lherzolites a spinelle et les pyroxénites a grenat associees de Bestias (Ariege, France) // *Bull. minér.* – 1983. – 106, N 6. – P. 781–803.
221. *Farmer V.C.* The anhydrous oxide minerals // *The infrared spectra of minerals / Ed. by V.E. Farmer.* – London, 1974. – P. 183–204.
222. *Farte P., Ringwood A.E.* Infra-red spectrum of spinels Ni_3SiO_4 , Ni_2GeO_4 and their solid solutions // *Nature.* – 1962. – 193, N 4819. – P. 971–972.
223. *Fatseas G.A., Dormann J.L., Blanchard H.* Study of the Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio in natural chromites (Fe_x, Mg_{1-x}) $(Cr_{1-y-x}, Fe_y, Al_2)O_4$ // *J. Phys.* – 1976. – 12, N 12. – P. 787–792.
224. *Ferguson J., Ellis D.J., England R.N.* Unique spinel-garnet lherzolite inclusion in kimberlite from Australia // *Geologie.* – 1977. – 10, N 3. – P. 278–280.
225. *Frenzel G., Stähle V., Bank F.H.* Ein oktaedrischer Gahnospinell-Rohstein von Ratnapura, Sri Lanka // *Z. Dtsch. gemmol. Ges.* – 1986. – 35, N 1/2. – S. 39–46.
226. *Fuchs L.H., Olsen E.* Composition of metal in type III carbonaceous chondrites and its relevance to the source-assignment of lunar metal // *Earth and Planet. Sci. Lett.* – 1973. – 18, N 3. – P. 379–384.
227. *Fujii T., Scarfe C.M.* Petrology of ultramafic nodules from West Kettle River, near Kelowna, southern British Columbia // *Contrib. Mineral. and Petrol.* – 1982. – 80, N 4. – P. 297–306.
228. *Gaffney E.E.* Spectra of tetrahedral Fe^{2+} in $MgAl_2O_3$ // *Phys. Rev. B. Solid State.* – 1973. – 8, N 7. – P. 3484–3486.
229. *Garrison J.R., Taylor L.A.* Petrogenesis of pyroxene-oxide intergrowths from kimberlite and cumulate rocks: co-precipitation or exsolution? // *Amer. Miner.* – 1981. – 66, N 7/8. – P. 723–740.
230. *Gillot B., Bouton F., Ferrlot J.F. et al.* Infrared investigation of aluminium and

- chromium-substituted magnetites and of the lacunar spinels resulting from their oxidation // *J. Solid State Chem.* - 1977. - 21, N 4. - P. 375-385.
231. *Gittins J., Fawcett J.J., Rucklidge J.C., Brooks C.K.* An occurrence of the spinel end-member Mg₂TiO₄ and related spinel solid solutions // *Miner. Mag.* - 1982. - 45, N 337. - P. 135-137.
 232. *Greskovich C., Stubican V.S.* Divalent chromium in magnesium chromium spinels // *J. Phys. and Chem. Solids.* - 1966. - 27, N 9. - P. 1379-1384.
 233. *Gübelin E.J.* Neue Mikrosonden-Analysen von Mineral-Einschlüssen einschließlich eines Rubins in Diamant // *Z. Dtsch. gemmol. Ges.* - 1982. - 31, N 1/2. - P. 23-40.
 234. *Gübelin E.J., Meyer H.O.A., Tsai Hsiao-Ming.* Natur und Bedeutung der Mineral-Einschlüsse im natürlicher Diamanten // *Ibid.* - 1978. - 27, N 2. - P. 61-70.
 235. *Gurney J.J., Boyd F.R.* Mineral intergrowths with polycrystalline diamonds from the Orapa Mine, Botswana // *Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst.*, 1981-1982. - Washington (D. C.), 1982. - P. 267-273.
 236. *Gurney J.J., Harris J.W., Rickard R.S.* Silicate and oxide inclusions in diamonds from the Finsch kimberlite pipe // *Kimberlites, diatremes and diamonds: their geology, petrology and geochemistry: Proc. of the 2nd Intern. conf., Santa Fe; New Mexico, Oct. 1977.* - Washington (D.C.), 1979. - Vol. 1. - P. 1-15.
 237. *Hafner S.* Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. IV. Die Absorption einiger Metalloxyde mit Spinellstruktur // *Z. Kristallogr.* - 1961. - 115, N 5/6. - S. 331-358.
 238. *Haggerty S.E.* The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlites // *Abstr. Vol. Intern. conf. on Kimberlites.* - 1973. - P. 147-150.
 239. *Haggerty S.E.* The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlites // *Phys. and Chem. Earth.* - 1975. - 9. - P. 295-308.
 240. *Haggerty S.E.* Spinel in high pressure regimes // *Mantle sample inclusions kimberlites and other volcanics: Proc. of the 2nd Intern. conf., Santa Fe; New Mexico, Oct., 1977.* - Washington (D.C.), 1979. - Vol. 2. - P. 183-196.
 241. *Haggerty S.E., Boyd F.R., Bell P.M. et al.* Opaque minerals and olivine in lavas and breccias from Mare Tranquillitatis // *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. conf., Houston, 1970.* - New York: Pergamon Press, 1970. - Vol. 1. - P. 513-538.
 242. *Haggerty S.E., Erlank A.J., Grey I.E.* Metasomatic mineral titanate complexing in the upper mantle // *Nature.* - 1986. - 319, N 6056. - P. 761-763.
 243. *Haggerty S.E., Tompkins L.A.* Subsolidus reactions in kimberlitic ilmenites: exsolution, reduction and the redox state at the mantle: Appendix // *Ann. sci., Univ. Clermont. Geol., miner.* - 1983. - N 33. - P. 141-148.
 244. *Halphen B.* Difference in spectral reflectivity between grains of homogeneous and exolved titanomagnetite // *Miner. Mag.* - 1976. - 40, N 316. - P. 843-851.
 245. *Halphen B.* Relations between the spectral reflectance and the chemical composition in the magnetite-ulvöspinel series. // *Ibid.* - 1978. - 42, N 322. - P. 265-269.
 246. *Haralduz S., Schilling J.G.* Spinel in mid-Atlantic ridge basalts: chemistry and occurrence // *Earth and Planet. Sci. Lett.* - 1973. - 18, N 1. - P. 7-20.
 247. *Harley S.L., Thompson A.B.* Xenolithic mineral assemblages in kimberlites, paleogeotherms and the thermal structure of the mantle // *Kimberlites: Proc. of the 3th Intern. conf., Clermont; Ferrand, Sept. 1982.* - Amsterdam e. a., 1984. - Vol. 2. - P. 277-287.
 248. *Harris J.W.* The recognition of diamond inclusions. Pt. I: Syngenetic mineral inclusions // *Ind. Diamond Rev.* 1968. - 28, N 334. - P. 227-242.
 249. *Harte B., Gurnay L.L., Harris L.W.* The formation of peridotite suite inclusions in diamonds // *Miner. and Petrol.* - 1980. - 72, N 2. - P. 181-190.
 250. *Hartman-Boutron F.* Etude des propuètes de l'ion Fe⁺⁺ dans le compose spinels Fe₂GeO₄ // *Compt. Rend.* - 1966. - 263, N 2. - P. 188-191.
 251. *Hill R.J., Craig J.R., Gibbs G.V.* Systematics of the spinel structure type // *Phys. and Chem. Minerals.* - 1979. - 4, N 4. - P. 317-339.
 252. *Himmelberg I., Loney R.* Petrology of the Vulcan Peak Alpinetype peridotites, Southwestern Oregon // *Geol. Soc. Amer. Bull.* - 1973. - 84, N 5. - P. 1585-1600.
 253. *Hlava P.F., Green I.A., Prinz M. et al.* Apollo 15 rock sample microbreccias and non-mare rocks: bulk rock mineral and glass electron microprobe analyses // *Spec. Publ. UNM Inst. Meteoritics.* - 1973. - N 11. - P. 1-78.

254. Huang W., Xu I., Ca O.Z., Nan I. Mineralogical study of spinellherzolite inclusions from basalts in Southern and Eastern China // *Geochemistry*. - 1983. - 2, N 4. - P. 316-376.
255. Hunter W.C., Smith D. Garnet peridotite from Colorado Plateau ultramafic diatremes: hydrates, carbonates, and comparative geothermometry // *Contribs Mineral and Petrol.* - 1981. - 76, N 3. - P. 312-320.
256. Ingalls R. Electric-field gradient tensor in ferrous compounds // *Phys. Rev. A.* - 1964. - 133, N 5. - P. 787-795.
257. Ionov D.A. Spinell peridotite xenoliths from the Shavaryn-Tsaram volcano, northern Mongolia: petrography, major element chemistry and mineralogy // *Geol. zb.* - 1986. - 37, N 6. - P. 681-692.
258. Irvine T.H. Chromian Spinell as Petrogenetic Indicator: Part I, Theory // *Can J. Earth Sci.* - 1965. - N 2. - P. 648-672.
259. Ito K., Kennedy G.C. Melting and phase relations in a natural peridotite to 40 kbars // *Amer. J. Sci.* - 1967. - 265, N 4. - P. 519-538.
260. Ito M., Suwa K., Winani P. Peridotite xenoliths in kimberlite from Nyanza, western Kenya // *Prelim. Rept. Afr. Stud. Nagyá Univ. Earth Sci.* - 1981. - N 4. - P. 101-110.
261. IUGS - Subcommittee on the Systematic of Plutonic Rocks. Classification and nomenclature of plutonic rocks. Recommendations // *N. Jb. Miner. Mh.* - 1973. - N 4. - P. 149-196.
262. Jaques A.L., Lewis J.D., Smith C.B. et al. The diamond-bearing ultrapotassic (lamproitic) rocks of the west Kimberley Region, Western Australia // *Kimberlites: Proc. of the 3th Intern. conf., Clermont; Ferrand, Sept. 1982.* - Amsterdam e.a. - 1984. - Vol. 1. - P. 225-254.
263. Jakeš P., Klominský J. Garnet peridotite inclusions from Bulgan-Mongolia // *Cas. miner. a geol.* - 1979. - 24, N 1. - P. 1-8.
264. Kirkley M.B., McCallum M.E., Eggler D.H. Coexisting garnet and spinel in upper mantle xenoliths from Colorado-Wyoming kimberlites // *Kimberlites: Proc. of the 3th Intern. Conf., Clermont; Ferrand, Sept. 1982.* - Amsterdam e.a., 1984. - Vol. 2. - P. 85-96.
265. Larsen J.G. Mantle-derived dunite and lherzolite modules from Ubekendt Ejlend, west Greenland Tertiary province // *Miner. Mag.* - 1982. - 46, N 340. - P. 329-336.
266. Lawless P.L., Gurney K.L., Dawson J.B. Polymict peridotites from the Bultfontein and De Beers Mines, Kimberley, South Africa // *Mantle sample: inclusions kimberley and other volcanics: Proc. of the 2nd Intern., Santa Fe; New Mexico, Oct. 1977.* - Washington (D.C.), 1979. - Vol. 2. - P. 145-155.
267. Lesotho kimberlites / Ed. by P.H. Nixon. - Maseru, 1973. - 350 p.
268. Li Zhe, Stevens J.G. Next nearest neighbour effect on tetrahedral ferrous and octahedral ferric iron in chromite // *Scientia Sinica. B.* - 1986. - 29, N 8. - P. 889-896.
269. MacGregor I.D. The effect of CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, and Al₂O₃ on the stability of spinel garnet peridotites // *Phys. Earth and Planet. Intern.* - 1970. - 15, B 3. - P. 372-377.
270. MacGregor J.D. The system MgO-Al₂O₃-SiO₂: solubility of Al₂O₃ in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions // *Amer. Miner.* - 1914. - 59, N 1/2. - P. 110-119.
271. Malpas I., Strong F. A comparison of chrome-spinels in ophiolites and mantle diapirs of Newfoundland // *Geochim. et cosmochim. acta.* - 1975. - 39, N 6/7. - P. 1045-1060.
272. Mao H.K., Bell D.M. Crystal-field effects in spinel: oxidation states of iron and chromium // *Ibid.* - P. 865-874.
273. Maurel C., Maurel P. Etude expérimentale de la distribution du fer ferrique entre spinelle chromifère et bain silicaté basique // *Bull. miner.* - 1984. - 107, N 1. - P. 25-33.
274. McCallum M.E., Eggler D.H. Diamonds in an upper mantle peridotite nodule from kimberlite in southern Wyoming // *Science.* - 1976. - 192, N 4236. - P. 253-256.
275. McGee E.S., Hearn B.C. The lake Ellen kimberlite, Michigan, USA // *Kimberlites and related rocks.* - Amsterdam; New York; Tokyo: Elsevier, 1984. - P. 143-154.

276. *McMahon B., Haggerty S.E.* The Bentfontein kimberlite sills: magmatic reactions and high intrusion temperatures // *Amer. J. Sci.* - 1984. - 284, Oct. - P. 893-941.
277. *Medaris L.G.I.* Coexisting spinel and silicates in alpine peridotites at the granulite facies // *Geochim. et cosmochim. acta.* - 1975. - 39, N 6/7. - P. 947-958.
278. *Meyer H.O.A.* Chromium and the genesis of diamond // *Ibid.* - N 6/7. - P. 929-936.
279. *Meyer H.O.A.* Mineral inclusions in natural diamond // *Gemol. Symp. Proc.*, Santa Monica, 1982. - New York, 1982. - P. 445-465.
280. *Meyer H.O.A., Boyd F.B.* Composition and origin of crystalline // *Geochim. et cosmochim. acta.* - 1972. - 36, N 11. - P. 1255-1274.
281. *Meyer H.O.A., Swisero D.P.* Kimberlites and diamonds in Brazil: windows to the upper mantle // *An. Acad. brazil. cienc.* - 1980. - 52, N 4. - P. 819-825.
282. *Meyer H.O.A., Swisero D.P.* Mineral inclusions in Brazilian diamonds // *Phys. and Chem. Earth.* - 1975. - N 9. - P. 785-795.
283. *Meyer H.O.A., Tsai H.M.* The nature and significance of Mineral inclusions in natural diamond: a review // *Miner. Sci. and Eng.* - 1976. - 8, N 4. - P. 242-261.
284. *Meyer H.O.A., Tsai Hsiao M.* Inclusions in diamond and the mineral chemistry of the upper mantle // *Phys. and Chem. Earth.* - 1979. - N 11. - P. 631-644.
285. *Mitchell R.H., Ianse A.I.A.* A harzburgite-bearing monchiquite from Wawa, Ontario // *Can. Miner.* - 1982. - 20, N 2. - P. 211-216.
286. *Mizoguchi T., Tanaka M.* The nuclear quadrupole interaction of ^{57}Fe in spinel type oxides // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1963. - 18, N 9. - P. 1301-1306.
287. *Morten L.* The composition of the Southernalpine upper mantle estimated from the composition of lherzolite xenoliths in basalts of the Veneto Region, Northeastern Italy // *Mem. Soc. geol. Ital.* - 1982 (1983). - 24. - P. 89-93.
288. *Neville S.L., Schiffman P., Sadler P.* Ultramafic inclusions in late Miocene alkaline basalts from Fry and Ruby Mountains, San Bernardino County, California // *Amer. Miner.* - 1985. - 70, N 7/8. - P. 668-677.
289. *Nixon P.H.* Garnet-bearing lherzolites and discrete nodule suites from the Malaita alnoite, Solomon Islands, S.W. Pacific, and their bearing on oceanic mantle composition and geotherm // *Mantle sample inclusions in kimberlites and other volcanics: Proc. of the 2nd Intern. conf., Santa Fe; New Mexico, Oct. 1974.* - Washington (D.C.), 1979. - Vol. 2. - P. 400-423.
290. *Nixon P.H., Chapman N.A., Gurney J.J.* Pyrope-spinel (Alkremite) xenoliths from kimberlite // *Contribs Mineral. and Petrol.* - 1978. - 65, N 3. - P. 341-346.
291. *Nixon P.H., Knorring O., Rooke M.* Kimberlites and associated inclusions of Basutoland: mineralogical and geochemical study // *Amer. Miner.* - 1963. - 48, N 9/10. - P. 1090-1132.
292. *O'Neill H.S.C.* The transition between spinel lherzolite and garnet lherzolite, and its use as a geobarometer // *Progr. Exp. Petrol. 5th Progr. Rept Res.*, 1978-1980. - 1981. - N 68. - P. 74-79.
293. *Ono K., Ito A., Syono Y.* Mossbauer study of Fe^{2+} in some normal spinels // *Phys. Lett.* - 1965. - 19, N 8. - P. 620-621.
294. *Ono K., Chandler L., Ito A.* A Mossbauer study of natural spinel crystals // *Ibid.* - 1967. - 24A, N 5. - P. 273-274.
295. *Osborne M.D., Fleet M.E., Bancroft G.M.* Fe^{2+} - Fe^{3+} ordering in chromite and Cr-bearing spinels // *Contribs Mineral. and Petrol.* - 1981. - 77, N 3. - P. 251-255.
296. *Osborne M.D., Fleet M.E., Bancroft G.M.* Next-nearest neighbour effects in the Mossbauer spectra of (Cr, Al) spinels // *J. Solid State Chemistry.* - 1984. - 53, N 2. - P. 174-183.
297. *Padovani E.R., Tracy R.J.* A pyrope - spinel (alkremite) xenolith from Moses Dike: first known North American occurrence // *Amer. Miner.* - 1981. - 66, N 7/8. - P. 741-745.
298. *Pantaleo N.S., Newton M.G., Gogineni S.V. et al.* Mineral inclusions in four Arkansas diamonds: their nature and significance // *Ibid.* - 1979. - 64, N 9/10. - P. 1059-1064.
299. *Pasteris L.D.* Representation of compositions in complex titanium spinels and application to the de Beers kimberlite // *Ibid.* - 1982. - 67, N 3/4. - P. 244-250.
300. *Pseudhomme J., Tarte P.* Infrared spectra of spinels. I. A critical discussion of the actual interpretation // *Spectrochim. acta. A.* - 1971. - 27, N 10. - P. 961-968.

301. *Preudhomme J., Tarte P.* Infrared studies of spinels. The normal II-III spinels // *Ibid.* - N 9. - P. 1817-1835.
302. *Preudhomme J., Tarte P.* Infrared spectra of spinels. IV. Normal spinels with a high valency cation // *Ibid.* - 1972. - 28, N 1. - P. 69-79.
303. *Prinz M., Manson D.V., Hlava P.F., Keil K.* Inclusions in diamonds: garnet lherzolite and eclogite assemblages // *Phys. and Chem. Earth.* - 1975. - N 9. - P. 797-815.
304. *Reid M.A., Donaldson F.R., Brown W.R., Ridley W.S.* Mineral chemistry of peridotite xenoliths from the Laschaine volcano, Tanzania // *Ibid.* - P. 525.
305. *Robbins M., Wertheim G.K., Sherwood R.C., Buchanan D.N.E.* Magnetic properties and site distribution in the system $\text{FeCr}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_4$) // *J. Phys. and Chem. Solids.* - 1971. - 32, N 3. - P. 717-729.
306. *Rossiter M.J.* The Mossbauer spectra of some spinel oxides containing iron // *Ibid.* - 1965. - 26, N 4. - P. 775-779.
307. *Schandl E.S., Clarke D.B.* Metasomatism in the mantle beneath pipe 200, Northern Lesotho // *Kimberlites: Proc. of th 3th Conf., Clermont; Ferrand, Sept. 1982.* - Amsterdam e.a., 1984. - Vol. 1. - P. 265-266.
308. *Sen G., Presnall D.C.* Petrogenesis of dunite xenoliths from Koolau Volcano, Oahu, Hawaii: implications for Hawaiian volcanism // *J. Petrol.* - 1986. - 27, N 1. - P. 197-217.
309. *Shee S.R.* The oxide minerals of the Wesselton mine kimberlite, Kimberley, South Africa // *Kimberlites: Proc. of the 3th Intern. conf., Clermont; Ferrand, Sept. 1982.* - Amsterdam e.a., 1984. - Vol. 1. - P. 59-73.
310. *Sial A.N.* Chemical behaviour of chromian spinels from ultrabasic nodules included in the tertiary basalts of Rio Grande do Norte and Paraíba, Northeast Brazil // *Rec. Geol. Surv. India.* - 1983. - 112, N 2. - P. 21-31.
311. *Slack G.A.* $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$: Growth and some thermal, optical and magnetic properties of mixed single crystals // *Phys. Rev. A.* - 1964. - 134, N 5. - P. 1268-1280.
312. *Smith D., Levy S.* Petrology of the Green Knobs diatreme and implications for the upper mantle below the Colorado Plateau // *Earth and Planet. Sci. Lett.* - 1976. - 29, N 1. - 107-125.
313. *Smith D.* The origin and interpretation of spinel-pyroxene existence in peridotite // *J. Geol.* - 1977. - 85. - P. 476-482.
314. *Smith I.V., Dawson J.B.* Chemistry of Ti-poor spinels, ilmenites and rutiles from peridotite and eclogite xenoliths // *Phys. and Chem. Earth.* - 1975. - 9. - P. 309-322.
315. *Smith J.B.H., Danchin R.V., Harris I.W., Stracke K.J.* Kimberlites near Orroroo, South, Australia // *Kimberlites: Proc. of the 3th Intern. conf., Clermont; Ferrand, Sept. 1982.* - Amsterdam e. a., 1984. - Vol. 1. - P. 225-254.
316. *Smith S.B.H., Skinner E.M.W.* A new leak et Prairie Creek, Arkansas // *Ibid.* - Vol. 2. - P. 255-283.
317. *Snetsinger K.G., Keil K., Bunch T.E.* Chromite from "equilibrated" chondrites // *Amer. Miner.* - 1967. - 52, N 9-10. - P. 1322-1331.
318. *Stubican V.S., Greskovich C.* Trivalent and divalent chromium ions in spinels // *Geochim. et Cosmochim. acta.* - 1975. - 39, N 6/7. - P. 875-881.
319. *Svisero P.P.* Composicao química e origen de minerais inclusos em diamantes Brasileiros : Grandades // *Ann. Acad. Brasil. cien.* - 1981. - 53, N 1. - P. 153-163.
320. *Sutherland F.L., Halles J.D., Barron L.M.* Garnet lherzolite and other inclusions from a basalt flow, Bow Hill, Tasmania: Appendix // *Ann. Sci. Univ. Clermont. Geol. miner.* - 1983. - N 33. - P. 157-162.
321. *Suwa K., Yusa Y., Kishida N.* Petrology of peridotite nodules from NDONYUO Olchoro, Samburu District, Central Kenya // *Phys. and Chem. Earth.* - 1975. - N 9. - P. 273-286.
322. *Tarte P., Preudhomme J.* $\text{Li}^6 - \text{Li}^7$ isotopic shifts in the infrared spectrum of inorganic lithium compounds. II. Rhombohedral LiXO_4 compounds // *Spectrochim. acta.* A. - 1970. - 26, N 6. - P. 717-754.
323. *Thompson R.N.* Titanian chromite and chromian titanomagnetite from a Snake River Palín basalt, a terrestrial analogue to lunar spinels // *Amer. Miner.* - 1973. - 58, N 9/10. - P. 826-831.
324. *Tompkins L.A., Haggerty S.E.* The Koidu kimberlite complex, Sierra Leone: geo-

- logical setting, petrology and mineral chemistry // Kimberlites : Proc. of the 3th Intern. conf., Clermont; Ferrand, Sept. 1982. - Amsterdam e. a., 1984. - Vol. 1. - P. 83-105.
325. *Tompkins L.A., Haggerty S.E.* Groundmass oxide minerals in the Koidu kimberlite dikes, Sierra Leone, West Africa // *Contribs Mineral. and Petrol.* - 1985. - 91, N 3. - P. 245-263.
326. *Tsai H., Meyer H.O.A., Moreau L., Milledge H.L.* Mineral inclusions in diamond: Premier, Jagersfontein and Finsch kimberlites, South Africa and Williamson Mine, Tanzania // *Kimberlites, diatremes and diamonds: their geology, petrology and geochemistry: Proc. of the 2nd Intern. conf., Santa Fe ; New Mexico, Oct. 1977.* - Washington (D.C.) - 1979. - Vol. 1. - P. 16-26.
327. *Waldron R.D.* Infrared spectra of ferrites - *Phys. Rev.* - 1955. - 99, N 6. - P. 1727-1735.
328. *Watson K.D., Bruce G.S.W., Halladay L.B.* Kimberlitic dyke in Keith Township, Ontario // *Can. Miner.* - 1978. - 16, N 1. - P. 97-102.
329. *White W.B., Angelis B.A.* Interpretation of the vibrational spectra of spinels // *Spectrochim. acta A.* - 1967. - 23, N 9. - P. 985-995.
330. *Wood D.L., Imbusch I.F., Macfurlane R.H. et al.* Optical spectrum of Cr^{3+} ions in spinels // *J. Chem. Phys.* - 1968. - 48, N 11. - P. 5255.
331. *Yagnik C.M., Mathur H.B.* A Mossbauer and X-ray diffraction study on the cation distribution in $FeAl_2O_4$ // *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.). Ser. 2.* - 1968. - 1, N 1. - P. 469-472.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ	5
Г Л А В А 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ШПИНЕЛИДАХ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ И ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДОВ И МЕТОДАХ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ	6
Общие сведения о минералах группы шпинели	6
Распространение, состав и некоторые вопросы генезиса шпинелидов	9
Аппаратура, методы и методика исследований шпинелидов	19
Краткая минералого-петрографическая характеристика изученных шпинелидсодержащих ассоциаций	27
Глубинные ксенолиты в кимберлитах	29
Сростки шпинелидов с другими минералами	38
Включения шпинелидов в минералах	39
Реакционные шпинелиды	41
Шпинелиды основной массы кимберлитовых пород	43
Шпинелидсодержащие ассоциации из щелочных базальтоидов	43
Г Л А В А 2. ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ШПИНЕЛИДОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ И ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДОВ	45
Шпинелиды мантийных пород в кимберлитах	45
Шпинелиды-узунки в минералах из ксенолитов и концентрата кимберлитов	
Вторичные шпинелиды в глубинных ксенолитах и в основной массе кимберлитовых пород	78
Шпинелиды из концентрата кимберлитов	91
Шпинелиды из глубинных ксенолитов в щелочных базальтоидах	91
Г Л А В А 3. ЯГР СПЕКТРОСКОПИЯ ШПИНЕЛИДОВ МАНТИЙНЫХ ПОРОД	100
Общие сведения об эффекте Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe в структуре шпинели ЯГР спектры шпинелидов мантийных минеральных ассоциаций	100
Г Л А В А 4. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ОКРАСКА ШПИНЕЛИДОВ	121
Полосы поглощения ионов переходных металлов в оптических спектрах шпинелидов	122
Оптические спектры шпинелидов из мантийных парагенезисов	129
Глубинные ксенолиты в кимберлитах	129
Двухвалентный хром в мантийных шпинелидах	136
Шпинелиды из щелочных базальтоидов	137
Природа окраски шпинелидов, ее кристаллохимическое и типоморфное значение	142
Г Л А В А 5. СПЕКТРЫ ЗЕРКАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ ШПИНЕЛИДОВ	161
Общие сведения об оптических спектрах зеркального отражения минералов группы шпинели	161
Оптические спектры зеркального отражения шпинелидов из мантийных пород и их связь с химическим составом	163

ГЛАВА 6. ИК СПЕКТРЫ ШПИНЕЛИДОВ	173
Общие сведения об ИК спектрах минералов группы шпинели	173
ИК спектры шпинелидов из глубинных ксенолитов в кимберлитах и щелочных базальтоидах	175
ГЛАВА 7. ГЕНЕТИЧЕСКОЕ И ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ТИПОМОРФНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ШПИНЕЛИДОВ МАНТИЙНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ И ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДОВ	184
Некоторые вопросы генезиса шпинелидов из кимберлитов	184
Типоморфное значение состава и некоторых свойств шпинелидов из кимберлитовых и некимберлитовых пород	187
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	195

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

МАЦЮК Станислав Степанович, ПЛАТОНОВ Алексей Николаевич,
 ПОЛЬШИН Эрнст Васильевич, ТАРАН Михаил Николаевич,
 ТАТАРИНЦЕВ Владимир Иванович, БАДИОН Нина Степановна,
 ВИШНЕВСКИЙ Алексей Анатольевич, САФРОНОВ Алексей Федотович,
 СМIRНОВ Геннадий Иванович

ШПИНЕЛИДЫ МАНТИЙНЫХ ПОРОД

Художник обложки *С.В.Назаров*
 Художественный редактор *И.П.Савицкая*
 Технический редактор *Л.Н.Муравцева*
 Оператор *Н.Г.Калиникова*
 Корректоры *А.Ф.Коровниченко, А.Л.Полищук*

ИБ 9794

Сдано в набор 26.12.88. Подп. в печ. 22.05.88. БФ 01066. Формат 60x84/16. Бум. офс. № 1. Гарн. Пресс Роман. Печать офсетная. Усл. печ. л. 12,79. Усл. кр.-отт. 13,14. Уч.-изд. л. 14,59 + вкл. 0,40 = 14,99. Тираж 510 экз. Заказ ~~8~~ 999.

Цена 3 р. 10 к.

Оригинал-макет подготовлен в издательстве "Наукова думка". 252601 Киев 4, ул. Рефина, 3.

Киевская книжная типография научной книги. 252004 Киев 4, ул. Рефина, 4.

5191

8р. 10 к.

НАУКОВА ДУМКА