


А К А Д Е М И Я Н А У К
С С С Р

МИНЕРАЛЫ

И ПАРАГЕНЕЗИСЫ
МИНЕРАЛОВ
ГОРНЫХ ПОРОД И РУД



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ВСЕСОЮЗНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

МИНЕРАЛЫ
И ПАРАГЕНЕЗИСЫ
МИНЕРАЛОВ
ГОРНЫХ ПОРОД
И РУД



ЛЕНИНГРАД
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1979



3140

Сборник посвящен детальному анализу минералов магматических и метасоматических пород и связанных с ними месторождений. Приведены результаты термодинамического анализа физико-химических параметров и химических условий формирования типоморфных парагенезисов кальцитовых карбонатитов, пироксен-нефелин-полевошпатовых метасоматитов, баритовых, барит-полиметаллических и других месторождений. Рассмотрены вопросы типоморфизма, зональности и секториальности кристаллов минералов, приведены новые данные о физических свойствах, химическом составе и кристаллохимии ряда акцессорных породообразующих и редких минералов.

Сборник рассчитан на минералогов, петрографов и геохимиков.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

проф. *Д. В. Рундквист* (отв. редактор), д-р геол.-мин. наук *В. И. Герасимовский*, акад. *Н. В. Белов*, д-р геол.-мин. наук *М. Н. Годлевский*, проф. *В. В. Доливо-Добровольский*, акад. *Д. С. Коржинский*, проф. *А. А. Кухаренко*, д-р геол.-мин. наук *А. С. Марфунин*, акад. АН УССР *А. С. Поваренных*, проф. *В. Б. Татарский*, проф. *И. И. Шафрановский*, проф. *П. А. Строна*, проф. *Ю. Б. Марин*, канд. геол.-мин. наук *Н. С. Рудашевский* (отв. секретарь), канд. геол.-мин. наук *А. Э. Гликин*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАЛЬЦИТОВЫХ КАРБОНАТИТОВ

Система $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и отдельные ее части могут явиться моделью для расчетно-термохимического изучения процессов карбонатизации ультрамафитов под воздействием существенно углекислых флюидов при формировании карбонатитов. В этих химических превращениях другие компоненты играют подчиненную роль. Все вариации состава оливинитов и пироксенитов в отношении породообразующих силикатов определяются количественными содержаниями в породе CaO , MgO и SiO_2 , именно эти же компоненты являются главными в высокотемпературных кальцитовых карбонатитах. Хорошей предпосылкой использования данной системы в качестве модели для анализа минеральных равновесий при карбонатитогенезе служит обилие экспериментальных разработок, охватывающих широкий круг реакций образования силикатов, гидросиликатов и карбонат-силикатов кальция и магния в разных PT -условиях и при различных содержаниях CO_2 и H_2O во флюиде.

Среди геологических работ по системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ наиболее многочисленны исследования условий минералообразования при метаморфизме карбонатных пород. Широко известны работы по этой проблеме, выполненные в СССР В. К. Булатовым, В. А. Жариковым, Г. П. Зарайским, И. А. Зотовым, Д. С. Коржинским, О. Л. Кусковым, Ю. П. Мельником, Н. Н. Перцевым, В. А. Пугиным, В. М. Шмоновым, К. И. Шмуловичем и др., за рубежом — Н. Боуэном, У. Джоханнесом, П. Метцем, Г. Скипенном, В. Тромсдорфом и др.; крупной теоретической разработкой является монография Н. Н. Перцева (1977). Но все реакции декарбонатизации известковистых пород обратны процессам кальцитизации ультрамафитов в ореолах карбонатитовых жил и штоков, а число минералов и разнообразие их ассоциаций значительно шире, чем в карбонатитах; несколько отличны от карбонатитов и PT -условия формирования этих минеральных парагенезисов.

Непосредственно карбонатитам посвящены единичные работы по рассматриваемой системе. Эксперименты для ее частей — $\text{CaO—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{CaO—MgO—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{CaO—SiO}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ — и для системы в целом произведены П. Уилли и О. Таттлом (Уайлли, Таттл, 1963; Уилли, 1969, и др.) при разработке ими гипотезы возникновения и дифференциации карбонатитовых магм разного состава. Отдельные расчеты выполнены А. С. Кирилловым (1968), единичные результаты экспериментальных работ использованы Л. К. Пожарицкой и В. С. Самойловым (Самойлов, Пожарицкая, 1969; Пожарицкий, Самойлова, 1972). На основе новых расчетов минеральных равновесий нами сделана попытка определить значение фугитивностей CO_2 и H_2O при образовании высокотемператур-

ных кальцитовых карбонатитов и оценить возможные содержания CO_2 и H_2O во флюиде.

Геолого-петрохимическая основа расчетов. За исходную принимается гипотеза формирования кальцитовых карбонатитов в массивах ультраосновной щелочной формации в ходе кристаллизации и последующей метасоматической переработки щелочно-карбонатных лав и вмещающих их пород (Капустин, 1971; Булах, Искоз-Долинина, 1975, и др.). Эти явления весьма многообразны, определяются набором и химизмом агентов метасоматоза и его *PT*-условиями, а также особенностями состава метасоматизируемого субстрата. Рассмотрим их, выделив частную задачу — анализ процессов преобразования контактирующих друг с другом высокотемпературных кальцитовых карбонатитов, с одной стороны, и пироксенитов, перидотитов, оливинитов — с другой.

Высокотемпературные кальцитовые карбонатиты в массивах щелочно-ультраосновной формации обычно представлены форстерито-кальцитовыми, диопсидо-кальцитовыми, диопсидо-тремолитовыми, реже форстерито-монтичеллино-кальцитовыми, монтичеллино-кальцитовыми, еще реже диопсидо-волластонито-кальцитовыми и волластонито-кальцитовыми разновидностями, хотя, как правило, их петрографическое разнообразие более велико вследствие процессов рихтеритизации, флогопитизации и апатитизации этих пород. В целом состав этой совокупности карбонатитов и ультрамафитов прост. В отношении главных минералов он определяется вариациями содержаний в них оливина, пироксена, тремолита, кальцита, реже монтичеллита. Важное генетическое значение придается периклазу — крайне редкому минералу рассматриваемых карбонатитов, но используемому как «репер» при определении условий образования этих пород (Пожарицкая, Самойлов, 1972). Именно эти семь минералов — оливин (форстерит), монтичеллит, диопсид, волластонит, тремолит, периклаз, кальцит — должны быть использованы в первую очередь для решения принятой нами задачи. Учитывая их малую железистость и щелочность в породах рассматриваемой совокупности, можно приписать этим минералам нормативные составы.

Химический состав высокотемпературных кальцитовых карбонатитов и околокарбонатитовых зон метасоматизации пироксенитов, перидотитов, оливинитов, как и сам первичный состав этих ультрамафитов, определяется соотношениями количеств CaO , MgO и SiO_2 . Окись титана, присутствующую в ультрамафитах в виде перовскита, титаномагнетита, сфена, в карбонатитах — в виде магнетита, можно считать обособившимся компонентом, чуждым химизму главных породообразующих минералов изучаемых горных пород. Аналогично рассматриваем и P_2O_5 , реализуемую только в апатите. Содержаниями Al_2O_3 , K_2O и Na_2O пренебрегаем, связывая их появление в породах в первую очередь с поздними процессами рихтеритизации и флогопитизации, а также принимая во внимание незначительность изоморфной примеси этих компонентов в пироксене изучаемых пород. Fe_2O_3 , подобно TiO_2 и P_2O_5 , рассматриваем как компонент, полностью обособившийся в виде самостоятельного минерала (титаномагнетита или магнетита); FeO объединяем вместе с MgO , учитывая малую железистость всех породообразующих силикатов рассматриваемых горных пород. Остальными компонентами (MnO , SrO , TR_2O_3 , F и т. п.) пренебрегаем из-за малых их содержаний в породах и полного эндокриптного рассеяния в кристаллических решетках различных минералов.

В системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ компоненты CO_2 и H_2O влияют на интенсивность преобразования ультрамафитов и на содержание в метасоматитах кальцита и тремолита. Решающими здесь являются мольные содержания CO_2 и H_2O во флюиде и величины их фугитивностей. Компоненты CaO , MgO , SiO_2 , очевидно, в основном извлекаются из ультрамафитов.

PT-параметры рассматриваемых процессов оцениваем, опираясь на значения давлений, даваемые А. С. Кирилловым (1968) и А. А. Фроловым (1975), и результаты термометрии (Самойлов, Пожарицкая, 1969; Соколов, Эпштейн, 1973; Булах, Булах, 1978). В расчетах примем некоторые оптимальные величины — 100 МПа и 600°С, но оценочные вычисления выполним и для других *P* и *T*.

Схематическая f_{CO_2} — $f_{\text{H}_2\text{O}}$ диаграмма. Как показано выше, число фаз принимаем за 7, число компонентов за 5, из них два — CO_2 и H_2O — являются главными агентами активного воздействия при химических преобразованиях пород. Интенсивными факторами процессов являются *P* и *T*. Графически минеральные равновесия для такого числа фаз, компонентов и интенсивных параметров изобразятся только в многомерной системе координат. Изотермо-изобарические сечения могут быть построены на плоскости по методу Ф. А. Скрейнемакера—Д. С. Коржинского, если за интенсивные параметры принять фугитивности CO_2 и H_2O и откладывать их значения на координатных осях диаграммы. Расчет уравнений химических реакций для линий моновариантного равновесия производим по принципу неизменности числа молей CaO , MgO , SiO_2 .

Для принятых условий, согласно правилу фаз, число инвариантных точек (стабильных и метастабильных), содержащих по 5 фаз, будет 21. Но, судя по встречающимся минеральным ассоциациям и наблюдаемым замещениям одних минералов другими, не все теоретически ожидаемые инвариантные (и моновариантные) равновесия реально осуществляются в природе. Действительно, из семи рассматриваемых здесь минералов можно составить 7 сочетаний по 6 фаз (в каждом сочетании — по 6 инвариантных точек): 1) без периклаза, 2) без тремолита, 3) без монтчеллита, 4) без волластонита, 5) без форстерита, 6) без диоксида, 7) без кальцита. Сочетания 2 и 7 не имеют смысла, так как реакции во втором происходят с участием только CO_2 , в седьмом — только с H_2O , хотя смешанный состав флюидов в отношении CO_2 и H_2O очевиден. Сочетания 5 и 6 неосуществимы, так как исключают из реакций форстерит и диоксид — обычные минералы рассматриваемых пород. В оставшихся четырех сочетаниях теоретически имеется 18 инвариантных равновесий с 34 моновариантными линиями. Из последних должны быть отброшены твердофазовые реакции (без участия CO_2 и H_2O). Уравнения отобранных таким образом минеральных равновесий приведены в табл. 1.

Для построения схематической диаграммы f_{CO_2} — $f_{\text{H}_2\text{O}}$ необходимо определить положение на ней 18 отмеченных выше инвариантных точек. Однако 9 из этих точек объединяют реакции с участием либо только CO_2 , либо только H_2O , т. е. для их изображения в виде моновариантных линий необходимо использовать третью координатную ось (например, общее давление). Оставшиеся 9 точек группируются в 5 диаграмм. Часть из них отвечает метастабильным, часть — устойчивым равновесиям.

Из пяти схематических диаграмм лишь две близки к реально наблюдаемой картине замещения одних минералов другими и к фактическим составам карбонатитов (рис. 1). При этом большее число совпадений с природными парагенезисами и реакциями характерно для схематической диаграммы на рис. 1, а.

***PT*-диаграмма.** При построении *PT*-диаграммы (рис. 2) общее давление P_s и давление на флюид P_f приняты равными друг другу ($P_s = P_f$). Вычисление значений равновесных P_f и *T* выполнялось по общеизвестной методике с использованием для H_2O и CO_2 значений ΔZ , рассчитанных нами (Булах, Булах, 1978). Смеси CO_2 и H_2O принимались за идеальные, т. е. подчиняющиеся правилу летучести Люи—Рендола. Эффект изменения ΔZ системы с ростом давления целиком относился за счет изменения объемов CO_2 и H_2O . Положение линий дается с учетом результатов экспериментальных работ.

Минеральные равновесия

Номера равновесий	Уравнение реакций	Схема процесса		
		исходные ассоциации	реагенты	конечные парагенезисы
1	$6\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + 9\text{Ca}(\text{SiO}_3) + \text{H}_2\text{O} = 7\text{CaMg}(\text{SiO}_4) + \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	6Фo+9Bo	H_2O	7Монт+Тр
2	$4\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + 2\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O} = 5\text{MgO} + \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	4Фo+2Ди	H_2O	5Пер+Тр
3	$3\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + 9\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{CaMg}(\text{SiO}_4) + 2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	3Фo+9Ди	$2\text{H}_2\text{O}$	5Монт+2Тр
4	$6\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + 2\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2 + 9\text{MgO}$	6Фo+2Ди	H_2O	9Пер+Тр
5	$6\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + 2\text{CaMg}(\text{SiO}_4) + \text{H}_2\text{O} = 9\text{MgO} + \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	6Фo+2Монт	H_2O	9Пер+Тр
6	$7\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + 5\text{Ca}(\text{SiO}_3) + \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	7Ди	H_2O	Фo+5Bo+Тр
7	$6\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O} = \text{CaMg}(\text{SiO}_4) + 3\text{Ca}(\text{SiO}_3) + \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	6Ди	H_2O	Монт+3Bo+Тр
8	$6\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + 3\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = 4\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	6Ди+3Пер	H_2O	4Фo+Тр
9	$\text{CaMg}(\text{SiO}_4) + \text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + \text{CaCO}_3$	Монт+Пер	CO_2	Фo+Ка
10	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + 3\text{MgO} + \text{CO}_2 = 2\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + \text{CaCO}_3$	Ди+3Пер	CO_2	2Фo+Ка
11	$\text{Ca}(\text{SiO}_3) + \text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + \text{CaCO}_3$	Bo+Пер	CO_2	Фo+Ка
12	$2\text{CaMg}(\text{SiO}_4) + \text{CO}_2 = \text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + \text{Ca}(\text{SiO}_3) + \text{CaCO}_3$	2Монт	CO_2	Фo+Bo+Ка
13	$3\text{CaMg}(\text{SiO}_4) + 2\text{CO}_2 = \text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + \text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + 2\text{CaCO}_3$	3Монт	2CO_2	Фo+Ди+2Ка
14	$11\text{CaMg}(\text{SiO}_4) + 9\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2 + 9\text{CaCO}_3$	11Монт	$9\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3Фo+Тр+9Ка
15	$11\text{MgO} + \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = 8\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	11Пер+Тр	$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	8Фo+2Ка
16	$2\text{Ca}(\text{SiO}_3) + \text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{CaMg}(\text{SiO}_4) + \text{CaCO}_3$	2Bo+Пер	CO_2	Монт+Ка
17	$\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + 3\text{Ca}(\text{SiO}_3) + \text{CO}_2 = 2\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{CaCO}_3$	Фo+3Bo	CO_2	2Ди+Ка
18	$\text{CaMg}(\text{SiO}_4) + \text{Ca}(\text{SiO}_3) + \text{CO}_2 = \text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{CaCO}_3$	Монт+Bo	CO_2	Ди+Ка
19	$2\text{CaMg}(\text{SiO}_4) + \text{CO}_2 = \text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{MgO} + \text{CaCO}_3$	2Монт	CO_2	Ди+Пер+Ка
20	$5\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ca}(\text{SiO}_3) + \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$	5Д	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2Bo+Тр+Ка
21	$4\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{MgO} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2 + 2\text{CaCO}_3$	4Ди+Пер	$2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Тр+2Ка
22	$2\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + 11\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + 5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2 + 5\text{CaCO}_3$	2Фo+11Ди	$5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	3Тр+5Ка
23	$8\text{CaMg}(\text{SiO}_4) + 6\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{MgO} + \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2 + 6\text{CaCO}_3$	8Монт	$6\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3Пер+Тр+6Ка
24	$3\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + 2\text{CaMg}(\text{SiO}_4) + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$	3Ди+2Монт	$3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Тр+3Ка
25	$5\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + 3\text{Ca}(\text{SiO}_3) + 6\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2 + 6\text{CaCO}_3$	5Ди+3Bo	$6\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Тр+6Ка
26	$5\text{Mg}_2(\text{SiO}_4) + 11\text{Ca}(\text{SiO}_3) + 7\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2 + 7\text{CaCO}_3$	5Фo+11Bo	$7\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2Тр+7Ка

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3: Bo — волластонит, Ди — диопсид, Монт — монтичеллит, Пер — периклаз, Тр — тремолит, Фo — форстерит. Экспериментально изучены, рассчитаны и описаны равновесия 9, 13, 18 (Шмулович, 1973; Перцев, 1977), 17 (Пожарицкая, Самойлов, 1972), 22 (Metz, Trommsdorff, 1968; Кириллов, 1968; Перцев, 1977).

Для всех реакций с возрастанием флюидного давления расширяются поля кальцит- и тремолитсодержащих ассоциаций, с повышением температуры они уменьшаются (рис. 2). В целом диаграмма нивелирует различия рассмотренных реакций. Она не дает возможности проанализировать

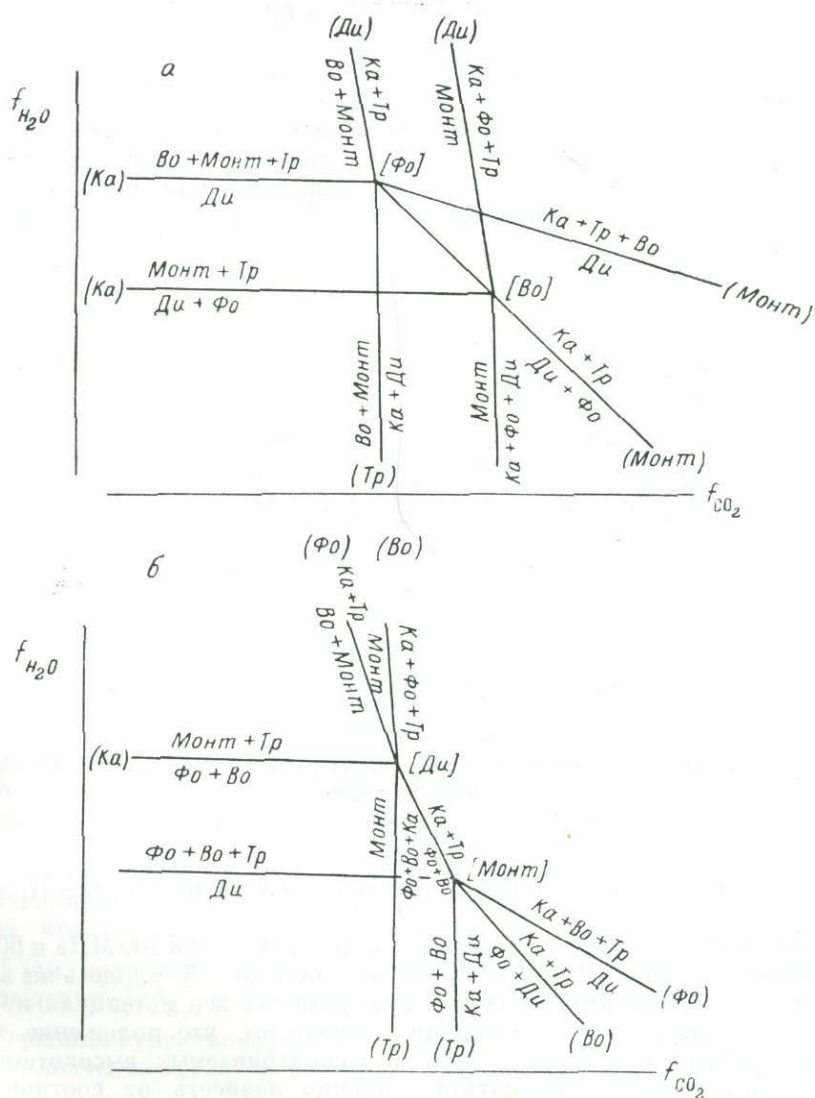


Рис. 1. Качественные $f_{CO_2}-f_{H_2O}$ диаграммы минеральных парагенезисов карбонатов в системе CaO—MgO—SiO₂—CO₂—H₂O.

а — с невариантными равновесиями Fo, Vo; б — с невариантными равновесиями Ди, Монт.

детально и с учетом разной роли CO₂ и H₂O во флюиде условия образования и смены друг другом различных минеральных ассоциаций в карбонатитах.

Количественная $f_{CO_2}-f_{H_2O}$ диаграмма. Для построения количественной $f_{CO_2}-f_{H_2O}$ диаграммы использована известная зависимость

$$\lg K = -\frac{\Delta Z_{TP}}{RT}.$$

Для любой реакции, учтенной в табл. 1,

$$\lg K = -n \lg f_{CO_2} - m \lg f_{H_2O}. \quad (1)$$

Отсюда

$$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{\lg K}{m} - \frac{n}{m} \lg f_{\text{CO}_2}, \quad (2)$$

$$\lg f_{\text{CO}_2} = -\frac{\lg K}{n} - \frac{m}{n} \lg f_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3)$$

Решение уравнений (2, 3) для важнейших реакций приведено в табл. 2. Из уравнения (2) следует, что на количественной диаграмме направления и углы наклона всех линий моновариантных равновесий тождественны таковым на качественной диаграмме, построенной по методу Скрейнемакерса—Коржинского, т. е. для построения количественной диаграммы необходимо лишь по пересечениям двух линий в «пучках» определить

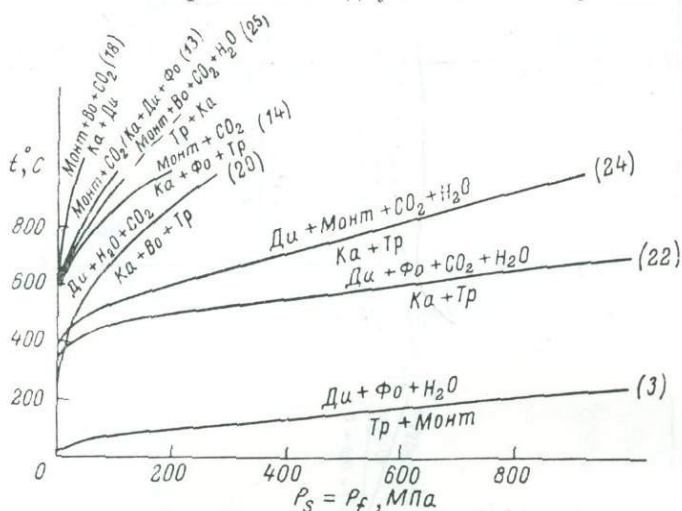


Рис. 2. P - T -диаграмма для некоторых минеральных равновесий в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

В скобках — номера линий (см. табл. 1).

координаты неинвариантных точек диаграммы Скрейнемакерса—Коржинского.

В окончательном виде количественная диаграмма для 100 МПа и 600° С, отвечающая схеме на рис. 1, а, воспроизведена на рис. 3, а. Здесь же в пределах полей дивариантного равновесия указаны все потенциально возможные трехминеральные ассоциации. Очевидно, что положение точек реальных минеральных ассоциаций в рассматриваемых высокотемпературных кальцитовых карбонатах должно зависеть от соотношения атомных количеств кальция, кремния, магния в этих породах. Как правило, фигуративные точки химических составов высокотемпературных кальцитовых карбонатов группируются вблизи кальциевой вершины треугольника. Но нередко эти фигуративные точки оказываются значительно смещенными за пределы своих минеральных ассоциаций, так как соотношения количеств кальция, кремния и магния в анализировавшихся пробах обычно бывают искажены за счет обилия в карбонатите реликтов вмещающих карбонатитов пород.

Определим с помощью диаграммы на рис. 3, а: 1) поля запрещенных ассоциаций минералов в карбонатитах; 2) поля существования в них некоторых типичных минеральных парагенезисов; 3) численные значения $\lg f_{\text{CO}_2}$ и $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$, ограничивающие эти поля запрещенных и возможных ассоциаций; 4) конкретные значения фугитивностей и парциальных давлений CO_2 и H_2O , благоприятные для образования тех или иных ассоциаций минералов.

Условия равновесия (в МПа) для реперных реакций системы
 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Номера равновесий (по табл. 1)	Уравнения реакций	Константы равновесия K	Условия равновесия
1	$6\text{Fo} + 9\text{Vo} + \text{H}_2\text{O} = 7\text{Монт} + \text{Тр}$	$f_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = -1.84$
2	$4\text{Fo} + 2\text{Ди} + \text{H}_2\text{O} = \text{Тр} + 5\text{Пер}$	$f_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = +6.76$
3	$3\text{Fo} + 9\text{Ди} + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{Монт} + 2\text{Тр}$	$f_{\text{H}_2\text{O}}^{-2}$	$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = +3.32$
5	$6\text{Fo} + 2\text{Монт} + \text{H}_2\text{O} = 9\text{Пер} + \text{Тр}$	$f_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = +9.52$
6	$7\text{Ди} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fo} + 5\text{Vo} + \text{Тр}$	$f_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = +6.18$
7	$6\text{Ди} + \text{H}_2\text{O} = \text{Монт} + \text{Vo} + \text{Тр}$	$f_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = +5.04$
8	$6\text{Ди} + 3\text{Пер} + \text{H}_2\text{O} = 4\text{Монт} + \text{Тр}$	$f_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = +1.25$
9	$\text{Монт} + \text{Пер} + \text{CO}_2 = \text{Ka} + \text{Fo}$	$f_{\text{CO}_2}^{-1}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = -3.34$
10	$\text{Ди} + 3\text{Пер} + \text{CO}_2 = \text{Ka} + 2\text{Fo}$	$f_{\text{CO}_2}^{-1}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = -4.71$
12	$2\text{Монт} + \text{CO}_2 = \text{Ka} + \text{Fo} + \text{Vo}$	$f_{\text{CO}_2}^{-1}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = -2.07$
13	$3\text{Монт} + 2\text{CO}_2 = 2\text{Ka} + \text{Fo} + \text{Ди}$	$f_{\text{CO}_2}^{-1}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = -2.65$
17	$\text{Fo} + 3\text{Vo} + \text{CO}_2 = \text{Ka} + 2\text{Ди}$	$f_{\text{CO}_2}^{-1}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = -4.37$
18	$\text{Монт} + \text{Vo} + \text{CO}_2 = \text{Ka} + \text{Ди}$	$f_{\text{CO}_2}^{-1}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = -3.17$
19	$2\text{Монт} + \text{CO}_2 = \text{Ka} + \text{Ди} + \text{Пер}$	$f_{\text{CO}_2}^{-1}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = -1.96$
14	$11\text{Монт} + 9\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 9\text{Ka} + 3\text{Fo} + \text{Тр}$	$f_{\text{CO}_2}^{-9} f_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = -2.29 - 0.11 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$
15	$11\text{Пер} + \text{Тр} + 2\text{CO}_2 = 2\text{Ka} + 8\text{Fo} + \text{H}_2\text{O}$	$f_{\text{CO}_2}^{-2} f_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = -8.09 + 0.50 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$
21	$4\text{Ди} + \text{Пер} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ka} + \text{Тр}$	$f_{\text{CO}_2}^{-1} f_{\text{H}_2\text{O}}^{-2}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = -1.33 - 0.50 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$
22	$2\text{Fo} + 11\text{Ди} + 5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{Ka} + 3\text{Тр}$	$f_{\text{CO}_2}^{-5} f_{\text{H}_2\text{O}}^{-3}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = 0.34 - 0.60 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$
27	$3\text{Ди} + 2\text{Монт} + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Ka} + \text{Тр}$	$f_{\text{CO}_2}^{-3} f_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	$\lg f_{\text{CO}_2} = -1.54 - 0.33 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$

На рис. 3, а (см. вкл., с. 16) одни части схемы отвечают ассоциациям минералов без монтichelлита, другие — без диопсида. Безмонтichelлитовые парагенезисы (рис. 3, б) могут образовываться в условиях, соответствующих полям 3, 9 и 10. На диаграмме границей существования монтichelлита являются линии 13 и 14. Линия 13 вертикальна, она показывает, что монтichelлит не может возникать при значении $\lg f_{\text{CO}_2}$ более -2.65 (см. уравнение линии 13 в табл. 2). Однако это справедливо только при значениях $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ менее 5.04. При больших значениях последней величины граница существования монтichelлита совпадает с линией 14, а предельные значения $\lg f_{\text{CO}_2}$ связаны с $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ уравнением этой линии: $\lg f_{\text{CO}_2} = -2.29 - 0.11 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$. Бездиопсидовые ассоциации (рис. 3, б) отвечают полям 1, 2 и 3, они ограничены линиями 7 и 20. Уравнения этих линий и связывают между собой предельные значения $\lg f_{\text{CO}_2}$ и $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ для границы существования диопсида.

Для пяти минеральных ассоциаций ($\text{Ka} + \text{Fo} + \text{Тр}$, $\text{Ka} + \text{Ди} + \text{Тр}$, $\text{Ka} + \text{Ди} + \text{Vo}$, $\text{Ka} + \text{Fo} + \text{Ди}$, $\text{Ka} + \text{Fo} + \text{Монт}$) легко очерчиваются поля их устойчивого существования. Для наглядности они вынесены на специальную схему (рис. 3, в). Граничные значения $\lg f_{\text{CO}_2}$ и $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ для этих полей (табл. 3) определены, как описано выше, по уравнениям оконтуривающих эти поля линий моновариантного равновесия. Одна ассоциация ($\text{Ka} + \text{Fo} + \text{Пер}$) является безразличной, она возможна на всех полях количественной $f_{\text{CO}_2} - f_{\text{H}_2\text{O}}$ диаграммы. Исключительная редкость такой ассоциации в природе, очевидно, связана с отсутствием высокотемпера-

Граничные значения $\lg f_{\text{CO}_2}$ и $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ для областей отсутствия диопсида и монтчеллита и полей устойчивости некоторых минеральных ассоциаций (в МПа)

Минералы и их ассоциации	Номера полей на рис. 3	Граничные значения	
		$\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg f_{\text{CO}_2}$
Ди(нестабилен)	1, 2, 3	$\lg > 5.04$ $\lg < 5.04$	$\lg < (-) 3.17$ $\lg > (1.82 - \lg f_{\text{H}_2\text{O}})$
Монт(нестабилен)	3, 9, 10	$\lg > 3.32$ $\lg < 3.32$	$\lg > (-2.29 - 0.11 \lg f_{\text{H}_2\text{O}})$ $\lg > (-) 2.65$
Ка + Фо + Монт	1, 2, 4, 5, 7, 8	$\lg > 3.32$ $\lg < 3.32$	$\lg < (-2.29 - 0.11 \lg f_{\text{H}_2\text{O}})$ $\lg < (-) 2.65$
Ка + Фо + Ди	9	$\lg > 3.32$	$(0.34 - 0.60 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}) > \lg > (-) 2.65$
Ка + Фо + Тр	3, 10	$\lg > 3.32$ $\lg < 3.32$	$\lg > (-2.29 - 0.11 \lg f_{\text{H}_2\text{O}})$ $\lg > (0.34 - 0.60 \lg f_{\text{H}_2\text{O}})$
Ка + Ди + Во	5, 6, 8, 9, 10	$\lg < 5.04$	$(1.82 - \lg f_{\text{H}_2\text{O}}) > \lg > (-) 3.32$
Ка + Ди + Тр	6, 10	$5.04 > \lg > 3.32$ $\lg < 3.32$	$(1.82 - \lg f_{\text{H}_2\text{O}}) > \lg > (-1.54 - 0.33 \lg f_{\text{H}_2\text{O}})$ $(1.82 - \lg f_{\text{H}_2\text{O}}) > \lg > (-0.34 - 0.60 \lg f_{\text{H}_2\text{O}})$

турных кальцитовых карбонатов, соответствующих по химическому составу треугольнику Фо+Ка+Пер.

Прежде чем определять конкретные численные значения f_{CO_2} , $f_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{CO_2} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$, при которых возможно образование карбонатов того или иного минерального состава, наносим на диаграмму точки суммарного давления CO_2 и H_2O в 100 МПа и соединяем их линией — изобарой.¹ Она соответствует давлению флюида, состоящему только из CO_2 и H_2O , и значительно сокращает на диаграммах диапазон условий, благоприятных для устойчивого существования отмеченных выше ассоциаций. Во флюидах более сложного состава сумма парциальных давлений CO_2 и H_2O будет менее 100 МПа. Изобары суммарного давления CO_2 и H_2O для флюидов, в которых $X_{\text{CO}_2} + X_{\text{H}_2\text{O}}$ составляет 0,8, 0,6, 0,4, 0,2, 0,02 и т. д., пройдут эквидистантно по отношению к первой проведенной нами изобаре и расположатся ниже и левее ее (рис. 3, а). Они еще более сокращают поля условий для образования рассматриваемых здесь минеральных парагенезисов.

Пользуясь зависимостями, приведенными в табл. 3, и ориентируясь на положение изобар, определим конкретные граничные значения фугитивностей и парциальных давлений CO_2 и H_2O , необходимых для образования тех или иных минеральных ассоциаций. Так, поле минеральной ассоциации Ка+Фо+Тр перекрывается изобарой 100 МПа в области перегиба этой изобары. Следовательно, при всех соотношениях фугитивностей CO_2 и H_2O от их значений в точке 4 до значений в точке 5 на изобаре 100 МПа (рис. 3) возможно стабильное существование ассоциации Ка+Фо+Тр. Минимальное значение величины f_{CO_2} определяется точкой 4 и составляет 2,32 ($P_{\text{CO}_2} = 1,71$ МПа); ей отвечает $f_{\text{H}_2\text{O}}$, равная 62,12 ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 98,29$ МПа). Максимальная величина f_{CO_2} определяется точкой 5 и составляет 132,08 ($P_{\text{CO}_2} = 97,40$ МПа); ей отвечает $f_{\text{H}_2\text{O}}$, равная 1,59 ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,51$ МПа). Наиболее благоприятны для образования ассоциации Ка+Фо+Тр флюиды с примерно равными или соизмеримыми между

¹ Близкий к этому методу построения диаграмм предложен ранее Ю. П. Мельником (1969).

собой содержаниями во флюиде H_2O и CO_2 . Этим составам отвечает сам перегиб на изобаре 100 МПа, на котором мольная доля CO_2 (X_{CO_2}) меняется от 0.2 до 0.8 (рис. 3).

Почти все другие ассоциации, указанные на диаграмме (рис. 3, *в*), могут устойчиво существовать либо при малых фугитивностях CO_2 , либо при малых фугитивностях H_2O . Так, для ассоциации $Ka + Ди + Тр$ в первом случае пределы ее устойчивости маркируются точками 3 и 4, т. е. колеблются от значения $f_{CO_2} = 0.81$ ($P_{CO_2} = 0.60$ МПа) и $f_{H_2O} = 62.84$ ($P_{H_2O} = 99.40$ МПа) до значений $f_{CO_2} = 2.32$ ($P_{CO_2} = 1.71$ МПа) и $f_{H_2O} = 62.12$ ($P_{H_2O} = 98.29$ МПа). Во втором случае (между точками 5 и 6) предельные значения фугитивностей колеблются от $f_{H_2O} = 1.59$ ($P_{H_2O} = 2.51$ МПа) и $f_{CO_2} = 132.08$ ($P_{CO_2} = 97.40$ МПа) до $f_{H_2O} = 4.57 \cdot 10^{-5}$ ($P_{H_2O} = 72.33$ Па) и $f_{CO_2} = 135.40$ ($P_{CO_2} = 99.99$ МПа).

Несколько особые значения имеют пределы изменения f_{CO_2} и f_{H_2O} для поля существования монтчеллитовой ассоциации. Ее критической точке (точка 1, рис. 3, *а*) отвечают значения $f_{CO_2} = 2.24 \cdot 10^{-3}$ ($P_{CO_2} = 2240$ Па) и $f_{H_2O} = 63.19$ ($P_{H_2O} = 99.99$ МПа). При большей фугитивности CO_2 монтчеллит неустойчив; по отношению к f_{H_2O} он индифферентен.

Указанные значения и граничные параметры существования других ассоциаций даны в табл. 3. Только ассоциация $Ka + Фo + Тр$ может возникать в флюидах смешанного (водно-углекислого) состава и стабильна при различных реально значимых фугитивностях и парциальных давлениях обоих компонентов флюида — CO_2 и H_2O . Однако приведенные в табл. 3 значения и сделанные выводы относятся к общему флюидному давлению 100 МПа и к температуре 600°С.

Изменения температуры и давления смещают неинвариантные точки, причем, как вытекает из расчетов, влияние температуры более существенно, чем влияние давления. При температуре 800°С и $P_f = 100$ МПа за счет смещения неинвариантной точки изгиб изобары $P_s = P_f = 100$ МПа оказывается между моновариантными линиями 20 и 22. Очевидно, в этих условиях ассоциация $Ka + Ди + Тр$ (подобно ассоциации $Ka + Фo + Тр$ при 100 МПа и 600°С) может возникать и оказывается стабильной при различных реально значимых фугитивностях и парциальных давлениях CO_2 и H_2O . При давлении 100 МПа и 1000°С неинвариантная точка и моновариантные линии занимают на диаграмме такое положение, при котором изгиб изобары 100 МПа находится в поле между линиями 13 и 22; оно отвечает трехминеральной ассоциации $Ka + Фo + Ди$. Однако при всех этих перемещениях неинвариантной точки граничная линия появления монтчеллита остается в области ничтожных значений f_{CO_2} .

Заключение. Выполненные расчеты показывают, что при 100 МПа наиболее высокие расчетные температуры отвечают условиям существования форстерито-диоксида-кальцитовых карбонатитов в равновесии с водно-углекислым флюидом. Соотношение концентраций в последнем CO_2 и H_2O могло варьировать в широких пределах, но оптимальными являются значения X_{CO_2} от 0.4 до 0.6. Флюиды такого состава представляют собой однофазовую смесь CO_2 и H_2O (Справочник. . ., 1969). При понижении температуры более устойчивыми становились диоксида-тремолитовые кальцитовые карбонатиты, а затем — тремолитсодержащие разновидности форстерито-кальцитовых карбонатитов.

Монтчеллитсодержащие карбонатиты стабильны, согласно расчетам, лишь при особых и, видимо, редких условиях — в равновесии с существенно водным флюидом при ничтожном содержании в нем CO_2 . Такие условия могли осуществляться в краевых зонах карбонатного метасоматоза либо в поздние стадии процесса. Это близко к выводам Н. Н. Перцева

(1977а, 1977б), трактующего монтичеллитсодержащие метасоматиты как продукты регрессивной стадии метаморфизма карбонатных пород.

Подчеркнем, что принятая система расчета уравнений химических реакций ограничивает приложимость сделанных выводов. Они могут быть отнесены, строго говоря, к наиболее ранним явлениям метасоматической переработки ультрамафитов в зонах, возникавших без сколько-нибудь значительной миграции кремния, кальция и магния.

ЛИТЕРАТУРА

Булах А. Г., Анастасенко Г. Ф., Аплонов В. С. Методы и результаты термометрии процессов карбонатитообразования. — В кн.: Минералогия и геохимия. Вып. 6. Л., Изд-во ЛГУ, 1978, с. 105—123.

Булах А. Г., Булах К. Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л., «Недра», 1978. 156 с.

Булах А. Г., Искоз-Долинина И. П. Карбонатиты Центрального массива Турьего полуострова и особенности их генезиса. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 12, с. 28—36.

Капустин Ю. Л. Минералогия карбонатитов. М., «Наука», 1971. 250 с.

Кириллов А. С. Карбонатиты Карело-Кольской щелочной провинции (геолого-структурное положение, минералого-геохимические особенности и генезис). Автореф. канд. дис. Л., Изд-во ЛГУ, 1968. 17 с.

Мельник Ю. П. К методике термодинамических расчетов метаморфических реакций. — Геол. журн., Киев, 1969, т. 29, вып. 4, с. 13—28.

Перцев Н. Н. Особенности регрессионных парагенезисов в богатых кальцием породах. — В кн.: Геохимия, минералогия и петрология. Вып. 5. М., 1977а, с. 102—107.

Перцев Н. Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М., «Наука», 1977б. 253 с.

Пожарицкая Л. К., Самойлов В. С. Петрология, минералогия и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. М., «Наука», 1972. 265 с.

Самойлов В. С., Пожарицкая Л. К. Температурные фации метасоматитов и карбонатитов Восточной Сибири. — ДАН СССР, 1969, т. 186, № 6.

Соколов С. В., Эпштейн Е. М. Термометрическое исследование карбонатитовых метасоматитов. — ДАН СССР, 1973, т. 210, № 1, с. 191—194.

Справочник физических констант горных пород. М., «Мир», 1969. 541 с.

Фролов А. А. Структура и оруденение карбонатитовых массивов. М., «Недра», 1975. 160 с.

Уайлли П. Дж., Таттл О. Ф. Система $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и происхождение карбонатитов. — В кн.: Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М., ИЛ, 1963, с. 66—123.

Уайлли П. Дж. Проблема образования карбонатитов в свете экспериментальных данных. Возникновение и дифференциация карбонатитовой магмы. — В кн.: Карбонатиты. М., «Мир», 1969, с. 265—300.

Шмулович К. И. Диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ и некоторые ее приложения к проблемам контактового метаморфизма. — В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М., «Наука», 1973, с. 19—35.

Metz P., Tromsdorff V. On phase equilibria in metamorphised siliceous dolomites. — Contr. Miner., Petrol., 1968, N 18.

А. Г. БУЛАХ, И. П. ИСКОЗ-ДОЛИНИНА

ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОД КАРБОНАТИТОВОЙ СЕРИИ (РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ)

Явления метасоматоза при формировании пород карбонатитовой серии неоднократно освещались в литературе. Им придается различное толкование в общем процессе становления карбонатитовых штоков и жил. В последнее время для массивов щелочно-ультраосновной формации предложена гипотеза образования карбонатитов в результате интенсивной метасоматической переработки щелочно-карбонатных лав и вмещающих их пород (Капустин, 1971, 1972; Булах, Искоз-Долинина, 1975, и др.).

Рассмотрим термохимические особенности образования апатита и кальцита в ходе воздействия гидротермальных щелочно-карбонатных раство-

ров на оливиниты, пироксениты, мелилиты, мельтейгиты и другие породы массивов щелочно-ультраосновной формации. В качестве конкретной геологической основы термохимических расчетов используем наблюдения по особенностям залегания, контактового взаимодействия и минерального состава существенно апатитовых пород (камафоритов) и карбонатитов Себляврского и Центральнотурьинского массивов на Кольском полуострове (Булах, Абакумова, 1960; Булах, 1967, 1974а; Булах, Искоз-Долинина, 1975; Калинин, Анзель, 1977; Курбатова, 1977, Лапин, 1977, и др.). Во всех расчетах принято условие $P_s = P_p = P_{\text{обш.}} = 100 \text{ МПа}$. Последнее значение дается по ориентировочной оценке литостатического давления для глубины 2.5–3 км. В дальнейшем значения температур формирования карбонатитов приводятся с учетом работ по изучению газовой-жидких включений (Соколов, Эпштейн, 1973; Булах и др., 1978).

Реакции фосфорного метасоматоза. Рассмотрим процессы метасоматического развития апатита в камафоритах на примере явлений апатитизации гипербазитов, щелочных пород и более ранних силикатных ассоциаций в самих камафоритах. Как отмечалось выше, подобные явления широко развиты в Себляврском массиве, щелочном комплексе Турьего полуострова, известны в Ковдорском (Глаголев, 1962, и др.), Салланлатвинском и Вуориярвинском массивах. В качестве исходной схемы процесса для последующих термохимических расчетов возьмем замещение пироксенитов флогопито-apatитовым агрегатом (Ди → Фл + Ап)¹ и покажем на этой схеме принятые приемы вычислений и их последовательность. Составление химических уравнений всех реакций выполняем двумя способами: по числу атомов веществ, участвующих в реакции, и по принципу неизменности объема твердых фаз в ходе метасоматоза с учетом реальных объемных соотношений вторичных твердых фаз (табл. 1). Рассчитанные такими способами уравнения реакций приведены в табл. 2.

Таблица 1

Объемные соотношения минералов,
учтенные при выводе уравнений, приведенных в табл. 2

Номера реакций по табл. 2	Начальные вещества					Конечные вещества							
	Фо	Ди	Мел	Ге	Ап	Фо	Ди	Эг	Тр	Фл	Анн	Ап	Ка
2	—	100	—	—	—	—	—	—	—	50	—	50	—
3	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50	—
8	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	100
10	100	—	—	—	—	—	33	—	—	—	—	—	67
11	20	80	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	75
13	—	100	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—	75
15	—	100	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	75
17	—	100	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	75
18	—	—	100	—	—	—	—	—	—	25	—	—	75
19	—	67	—	33	—	—	—	33	—	—	—	—	67

Для процесса Ди → Фл + Ап константа равновесия реакции 2 в табл. 2 составляет:

$$k = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}^{1.16} a_{\text{H}_2\text{SiO}_4}^{6.37}}{a_{\text{Ca}^{2+}}^{0.24} a_{\text{K}^+}^{1.05} a_{\text{Al}(\text{OH})}^{1.0} a_{\text{Fe}^0} a_{\text{HPO}_4}^{2-} a_{\text{OH}^-}^{6.15}} \quad (1)$$

По величине $Z_{\text{ТР}}$ реакции определяем известными приемами (Булах, 1974б) значение k при 600°С и 100 МПа. Во всех расчетах нами использо-

¹ Здесь и далее: Анн — аннит, Ап — апатит, Ге — гематит, Ди — диопсид, До — доломит, Ка — кальцит, Кв — кварц, Мгт — магнетит, Ме — мелилит, Тр — тремолит, Фл — флогопит, Фо — форстерит.

ваны значения термодинамических свойств веществ, по Г. Б. Наумову и др. (1971).

Уравнение (I) решаем сначала относительно $a_{\text{HPO}_4^{2-}}$, придавая в соответствии с представлениями Л. К. Пожарицкой и В. С. Самойлова (1972) следующие значения активностям ионов: для $\text{Al}(\text{OH})^{2-} - 10^{-3}$, для $\text{Ca}^{2+} - 10^{-3}$, для $\text{K}^+ - 10^{-3}$, для $\text{F} - 10^{-1}$, для $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} - 10^{-4}$, для $\text{Mg}^{2+} - 10^{-4}$. Значение активности гидроксил-иона заменяем при этом на значение активности H^+ через величину $\lg k_w$. Последнюю находим для 600°C и 100 МПа по уравнению

$$k = -\frac{4486}{T} - 2.6 + 8 \lg P_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (\text{II})$$

Окончательно получаем

$$a_{\text{HPO}_4^{2-}} = 5.9 + 2.1 \lg a_{\text{H}^+}. \quad (\text{III})$$

Для решения уравнения (I) относительно активностей H_2PO_4^- и PO_4^{3-} учтем их взаимосвязь при помощи констант диссоциации ортофосфорной кислоты (с поправкой на температуру):

$$k_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{a_{\text{H}_3\text{PO}_4}}, \quad \lg k_1 = -9.19,$$

$$k_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HPO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}, \quad \lg k_2 = -11.42,$$

$$k_3 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{PO}_4^{3-}}}{a_{\text{HPO}_4^{2-}}}, \quad \lg k_3 = -12.13.$$

Определим через k_2 величину $a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ и подставим ее в уравнение (III):

$$a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 17.3 + 3.1 \lg a_{\text{H}^+}. \quad (\text{IV})$$

Аналогично выразим через K_3 величину $a_{\text{PO}_4^{3-}}$ и по уравнению (IV) получим

$$a_{\text{PO}_4^{3-}} = -6.2 + 1.1 \lg a_{\text{H}^+}. \quad (\text{V})$$

Придавая разные значения активностям PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , определяем по уравнениям (III), (IV), (V) соответствующие значения $\lg a_{\text{H}^+}$ и строим по ним диаграмму минеральных равновесий для 600°C и 100 МПа (рис. 1, а). На ней нанесены три линии моновариантного равновесия для ассоциации Ди+Фл+Ап: одна отвечает реакции образования флогопита и апатита с участием H_2PO_4^- , другая — с анионом HPO_4^{2-} , третья — с анионом PO_4^{3-} . Левее каждой линии располагается поле устойчивости диопсида, правее — поле стабильности флогопита и апатита. В любом случае правее линии 2а обязательно находится поле устойчивости пары Фл+Ап, левее линии 2в — поле диопсида; поле между линиями 2а и 2в может отвечать устойчивости разных фаз (в зависимости от типа аниона ортофосфорной кислоты).

Прежде чем перейти к анализу диаграммы, следует оговорить граничные значения $\lg a_{\text{H}^+}$ для кислых, нейтральных и щелочных сред при разных температурах растворов. Определим сначала значение ионного произведения воды для разных температур, пользуясь уравнением (II). Затем по аналогии с рН разобьем шкалу $\lg a_{\text{H}^+}$ для каждой температуры на интервалы, пропорциональные интервалам кислых, нейтральных и щелочных растворов на шкале рН. На построенной схеме (рис. 2) видно постепенное уменьшение значения k с ростом температуры (т. е. увеличение степени

диссоциации воды) и последовательное смещение граничных величин кислотности—щелочности в сторону меньших значений $Ig a_{H^+}$.

Из диаграммы (рис. 1, а) явствует невозможность образования апатито-флогопитовых пород за счет воздействия на пироксениты растворов только с анионом PO_4^{3-} ; линия моновариантного равновесия 2в такой реакции

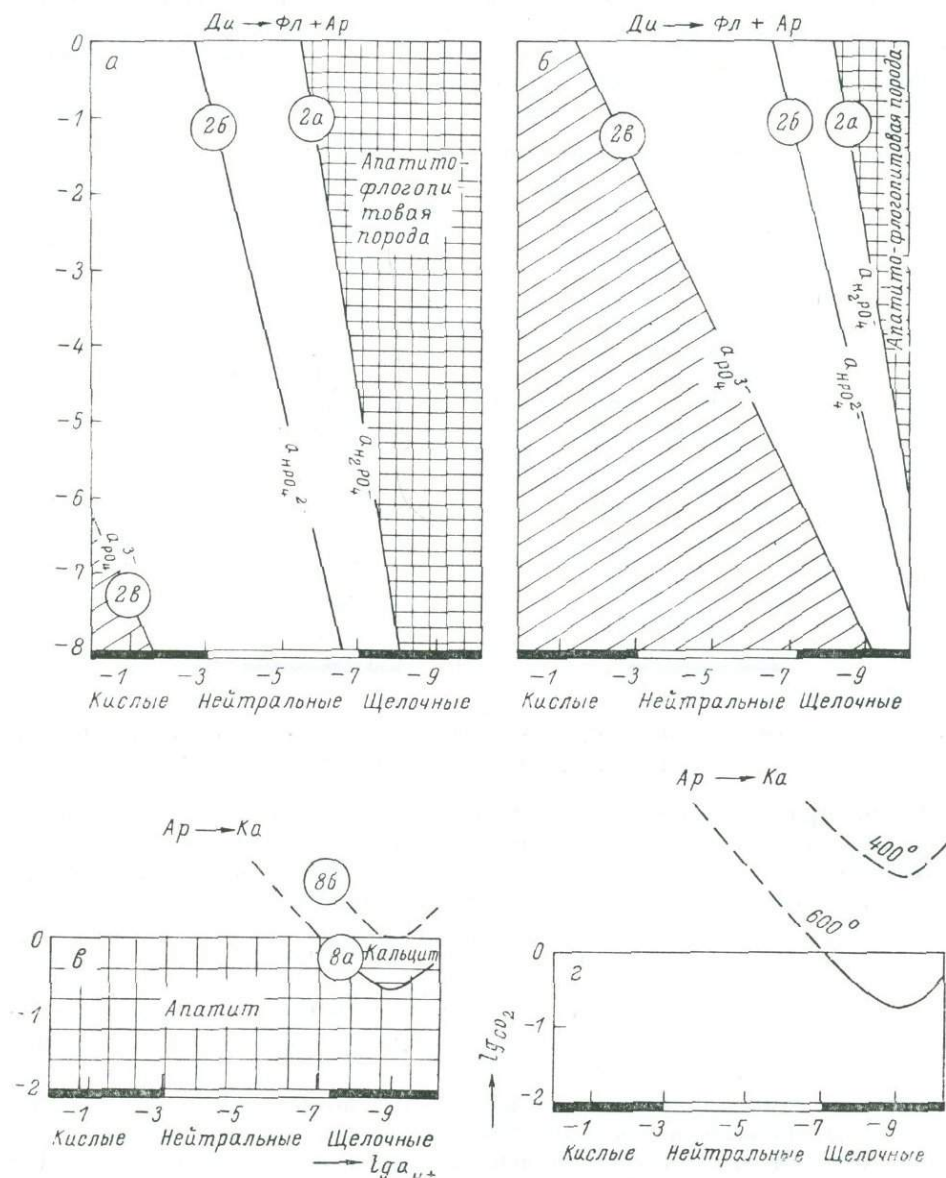


Рис. 1. Поля устойчивости апатита при разных температурах и активностях веществ.

лежит в области нереально малых активностей ионов и в интервале существенно кислых свойств раствора. При участии аниона HPO_4^{2-} образование апатито-флогопитовых пород в случае относительно высоких значений A_{CO_2} может происходить уже в слабокислых—нейтральных средах; наконец, положение линии моновариантного равновесия реакции с участием $H_2PO_4^-$ показывает возможность образования апатито-флогопитовых пород по пироксенитам за счет воздействия на них $H_2PO_4^-$ -содержащих растворов в условиях наиболее щелочных для сопоставляемых на диаграмме трех

реакций. И так, термодинамическими расчетами четко подтверждаются минералогические выводы о щелочной обстановке в системе при гидротермальном преобразовании пироксенитов в апатито-флогопитовые породы и выявляется ведущая роль в этом процессе анионов H_2PO_4^- .

Высвобождающиеся при метасоматических преобразованиях пироксенитов железо, казалось бы, должно было бы в первую очередь входить в состав слюд. Однако последние по их видовой принадлежности являются, как известно, флогопитами. Рассмотрим ниже условия осуществления гипотетического образования аннито-апатитовой породы с полным связыванием железа в составе слюды:

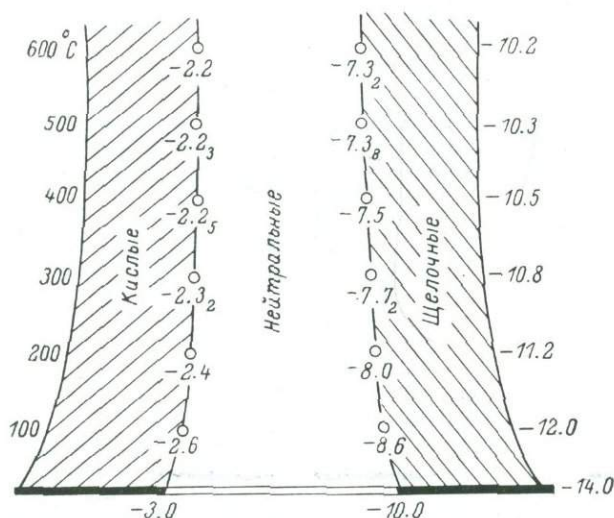
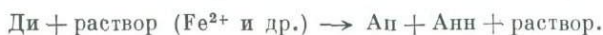


Рис. 2. Граничные значения $\lg a_{\text{H}^+}$ для щелочных, нейтральных и кислых растворов при разных температурах.

Схема процесса изображена в табл. 2 в виде реакции 3. Расчеты по описанной выше методике приводят к следующим уравнениям, которые показывают зависимость равновесных активностей анионов ортофосфорной кислоты от степени кислотности—щелочности раствора:

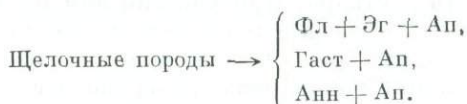
$$\lg a_{\text{HPO}_4^{2-}} = -26.0 + 0.14 \lg a_{\text{H}^+}, \quad (\text{VI})$$

$$\lg a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = -18.8 + 0.86 \lg a_{\text{H}^+}, \quad (\text{VII})$$

$$\lg a_{\text{PO}_4^{3-}} = -37.91 + 1.14 \lg a_{\text{H}^+}. \quad (\text{VIII})$$

Решение этих уравнений дает нереальные по значениям активностей результаты, показывая невыгодность полного связывания железа в слюдах. Именно этим можно объяснить малую железистость флогопита в ассоциации с апатитом и постоянное присутствие в этих ассоциациях ильменита как главного концентратора двухвалентного железа.

По аналогичной схеме рассмотрим процессы образования апатито-силикатных метасоматитов за счет щелочных пород:



Расчеты выполнены для реакций 4, 5, 6 (табл. 2) при 600°C и 100 МПа . Они показывают щелочной характер растворов при образовании по мель-

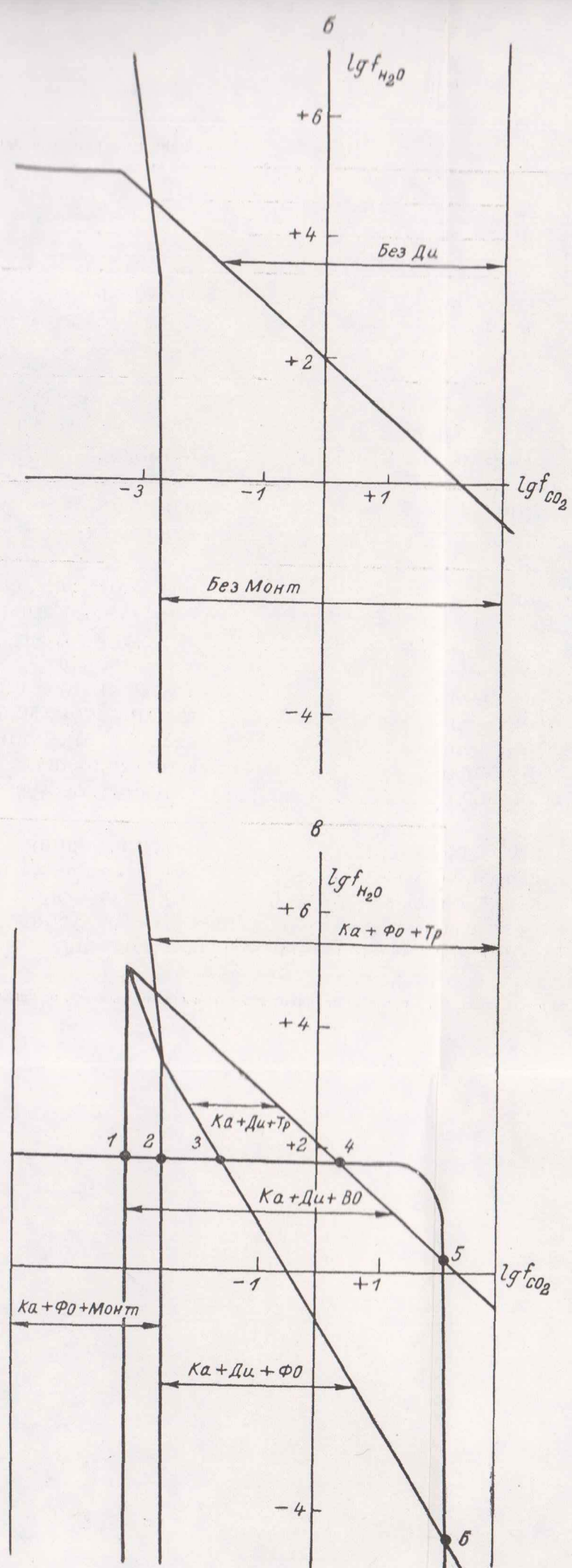
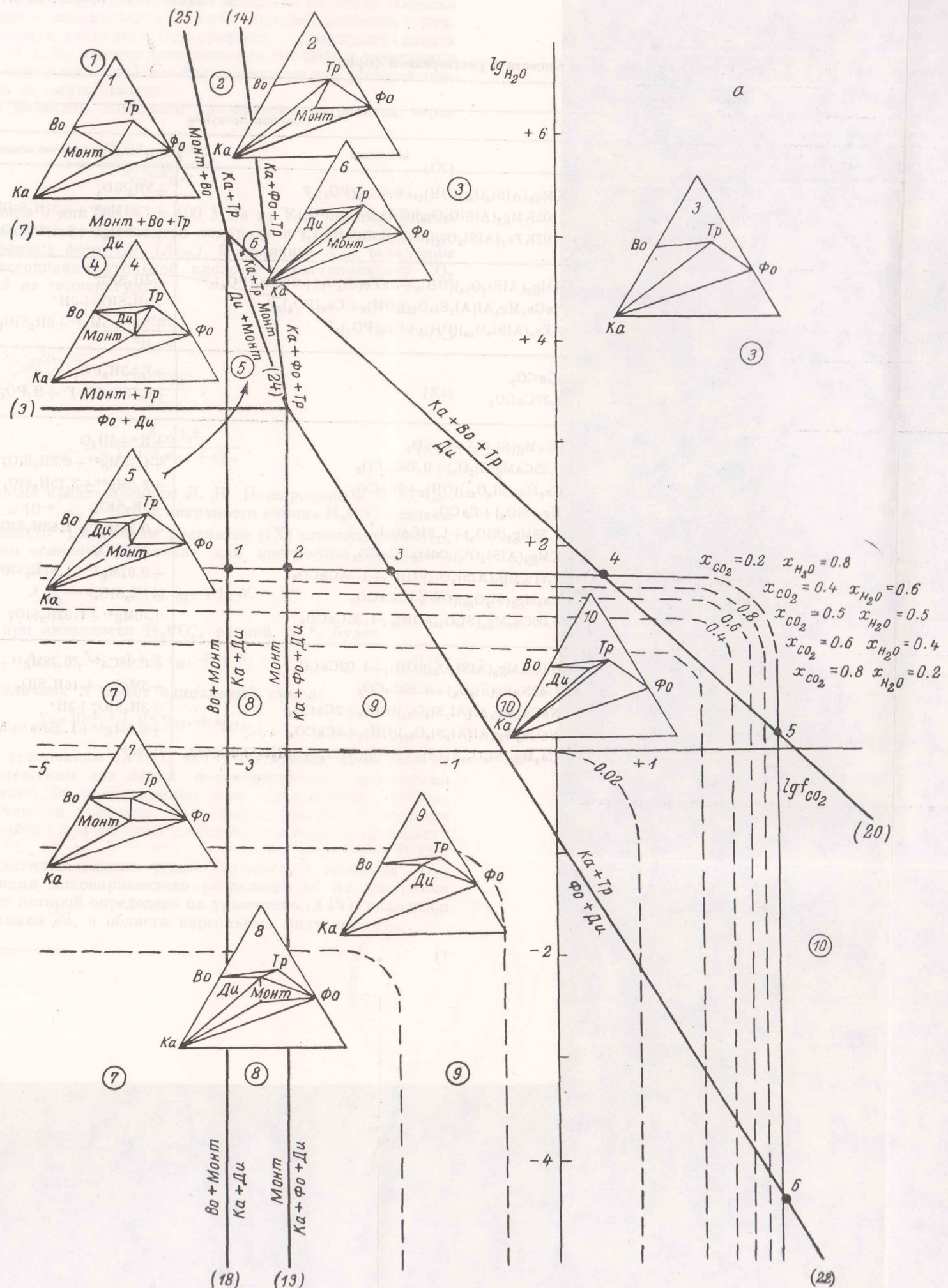


Рис. 3. Количественная f_{CO_2} - f_{H_2O} диаграмма минеральных парагенезисов карбонатов в системе $CaO-MgO-SiO_2-CO_2-H_2O$.

а — общая диаграмма; б — поля неустойчивости монтичеллита и диопсида; в — поля стабильности трехминеральных ассоциаций.

Важнейшие минеральные равновесия апатита, кальцита и реакции с участием веществ в растворенной форме

Номера реакций	Способ уравнивания коэффициентов	Исходные породы	Уравнения реакций				Конечные породы
			Исходные продукты		Конечные продукты		
			минералы	растворенные вещества	минералы	растворенные вещества	
1	<i>m</i>	Ультрамафиты	3CaMg(Si ₂ O ₆)	+K ⁺ +Al ³⁺ +18H ₂ PO ₄ ⁻ +0.6F ⁻ +60H ⁻ +1.4H ⁺	KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ +0.6Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+3H ₃ SiO ₄ ⁻	
2	<i>v</i>		4.76CaMg(Si ₂ O ₆)	+0.14Ca ²⁺ +1.05K ⁺ +1.05Al(OH) ³⁺ +F ⁻ +3HPO ₄ ²⁻ +2.32H ₂ O+6.15OH ⁻	1.05KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ +Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+1.61Mg ²⁺ +6.37H ₂ SiO ₄ ²⁻	
3	<i>v</i>		4.77CaMg(Si ₂ O ₆)	+0.23Ca ²⁺ +1.02K ⁺ +3.06Fe ³⁺ +1.02Al(OH) ²⁺ +F ⁻ +3HPO ₄ ²⁻ +8.48H ₂ O+0.42H ⁺	1.02KFe ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ +Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+4.77Mg ²⁺ +6.48H ₃ SiO ₄ ⁻	
4	<i>m</i>	Щелочные породы	3CaMg(Si ₂ O ₆)+Na(AlSiO ₄)	+K ⁺ +Fe ³⁺ +0.6F ⁻ +18H ₂ PO ₄ ⁻ +40H ⁻ +0.4H ⁺	KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ +NaFe(Si ₂ O ₆)+0.6Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+2H ₃ SiO ₄ ⁻	
5	<i>m</i>		4CaMg(Si ₂ O ₆)+Na(AlSiO ₄)	+3Ca ²⁺ +2Al ³⁺ +F ⁻ +3H ₂ PO ₄ ⁻ +80H ⁻	NaCa ₂ Mg ₄ Al(Al ₂ Si ₆ O ₂₂)(OH) ₂ +Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+3H ₃ SiO ₄ ⁻ +3H ⁺	
6	<i>m</i>		3CaMg(Si ₂ O ₆)+Na(AlSiO ₄)	+K ⁺ +3Fe ²⁺ +F ⁻ +3PO ₄ ³⁻ +10H ₂ O+6H ⁺	KFe ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ +Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+Na ⁺ +5Mg ²⁺ +8H ₃ SiO ₄ ⁻	
7	<i>m</i>	Камафориты	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+5CO ₃ ²⁻ +6H ⁺	5CaCO ₃	+F ⁻ +3H ₂ PO ₄ ⁻	
8	<i>v</i>		Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+4.27CO ₃ ²⁻ +6H ⁺	4.27CaCO ₃	+0.73Ca ²⁺ +F ⁻ +H ₂ PO ₄ ⁻	
9	<i>m</i>	Ультрамафиты	Mg ₂ (SiO ₄)	+2Ca ²⁺ +CO ₃ ²⁻ +3H ₃ SiO ₄ ⁻	2CaMg(Si ₂ O ₆)+CaCO ₃	+H ⁺ +4H ₂ O	
10	<i>v</i>		Mg ₂ (SiO ₄)	+Ca ²⁺ +0.75CO ₃ ²⁻ +25H ⁺	0.25CaMg(Si ₂ O ₆)+0.75CaCO ₃	+1.75Mg ²⁺ +0.5H ₃ SiO ₄ ⁻ +0.5H ₂ O	
11	<i>v</i>		5CaMg(Si ₂ O ₆)+1.25Mg ₂ (SiO ₄)	+3CO ₃ ²⁻ +2H ₂ O+7.75H ⁺	Ca ₂ Mg ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂ +3CaCO ₃	+2.5Mg ²⁺ +3.25H ₃ SiO ₄ ⁻	
12	<i>m</i>		CaMg(Si ₂ O ₆)	+2CO ₃ ²⁻ +4H ₂ O+H ⁺	Mg ₂ (SiO ₄)+CaCO ₃	+3H ₃ SiO ₄ ⁻	
13	<i>v</i>		CaMg(Si ₂ O ₆)	+0.34Ca ²⁺ +1.34CO ₃ ²⁻ +2H ₂ O+0.86H ⁺	0.38Mg ₂ (SiO ₄)+1.34CaCO ₃	+0.24Mg ²⁺ +1.62H ₃ SiO ₄ ⁻	
14	<i>m</i>		CaMg(Si ₂ O ₆)	+K ⁺ +Al ³⁺ +3CO ₃ ²⁻ +5H ₂ O+OH ⁻	KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ +CaCO ₃	+3H ₃ SiO ₄ ⁻	
15	<i>v</i>		CaMg(Si ₂ O ₆)	+0.34Ca ²⁺ +0.11K ⁺ +0.11Al(OH) ³⁺ +1.34CO ₃ ²⁻ +1.89H ₂ O+1.34H ⁺	0.11KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ +1.34CaCO ₃	+0.67Mg ²⁺ +1.67H ₃ SiO ₄ ⁻	
16	<i>m</i>		5CaMg(Si ₂ O ₆)	+3CO ₃ ²⁻ +2H ₂ O+4H ⁺	Ca ₂ Mg ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂ +3CaCO ₃	+2H ₃ SiO ₄ ⁻	
17	<i>v</i>		CaMg(Si ₂ O ₆)	+0.47Ca ²⁺ +1.35CO ₃ ²⁻ +1.52H ₂ O+1.64H ⁺	0.06Ca ₂ Mg ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂ +1.35CaCO ₃	0.70Mg ²⁺ +1.52H ₃ SiO ₄ ⁻	
18	<i>v</i>	Щелочные и мелилитовые породы	Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	+0.08K ⁺ +0.08Al(OH) ²⁺ +1.02CO ⁻² +0.92H ₂ O+3.52H ⁺	0.08KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ +1.02CaCO ₃	+0.98Ca ²⁺ +0.76Mg ²⁺ +1.76H ₂ SiO ₄ ⁻	
19	<i>v</i>		3CaMg(Si ₂ O ₆)+Na(AlSiO ₄)	+1.26Ca ²⁺ +0.42Na ⁺ +1.42Fe ³⁺ +4.26CO ₃ ²⁻ +4.16H ₂ O+5.16H ⁺	1.42NaFe(Si ₂ O ₆)+4.26CaCO ₃	+3Mg ²⁺ +4.16H ₃ SiO ₄ ⁻ +Al(OH) ²⁺	
20	<i>m</i>		4CaMg(Si ₂ O ₆)+Na(AlSiO ₄)	+2Al ³⁺ +3CO ₃ ²⁻ +6H ₂ O+2OH ⁻	NaCa ₂ Mg ₄ Al(Al ₂ Si ₆ O ₂₂)(OH) ₂ +2CaCO ₃	+3H ₃ SiO ₄ ⁻ +3H ⁺	
21	<i>v</i>		4.5CaMg(Si ₂ O ₆)+2.25Na(AlSiO ₄)	+1.5Ca ²⁺ +0.75Al(OH) ²⁺ +4CO ₃ ²⁻ +8H ₂ O+0.5H ⁺	NaCa ₂ Mg ₄ Al(Al ₂ Si ₆ O ₂₂)(OH) ₂ +4CaCO ₃	+0.5Mg ²⁺ +1.25Na ⁺ +5.25H ₃ SiO ₄ ⁻	
22	<i>m</i>		4CaMg(Si ₂ O ₆)+2Mg ₂ (SiO ₄)+Na(AlSiO ₄)	+K ⁺ +2CO ₃ ²⁻ +4H ⁺	Ca ₂ Mg ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂ +KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ +2CaCO ₃	+Na ⁺	

Примечание. *m* — по числу молей Mg, Ca; *v* — по принципу изобъемности твердых фаз, принятые в расчетах соотношения объемов минералов даны в табл. 1.

тейгитам флогопито-эгирино-апатитовых и гастингсито-апатитовых пород. Реакция замещения щелочных пород апатитом и железистой слюдой маловероятна.

Минеральное равновесие апатит \rightleftharpoons кальцит. Явления кальцитизации камафритов, в частности замещения апатита кальцитом, широко развиты. Они охарактеризованы на примере Центральнотурьинского массива, установлены в Себляврском, Вуориярвинском и Ковдорском массивах. Нередко эти явления приводят к значительному разубоживанию фосфатных руд. Рассмотрим ниже главную реакцию в этом процессе — замещение апатита кальцитом (табл. 2, № 7, 8), расчеты выполним для 100 МПа и температур 600 и 400°С, чтобы определить наиболее благоприятные для реакции температурные условия ее осуществления.

Для реакции 8 величина константы равновесия выразится через равенство

$$k = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}^{0.73} a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} a_{\text{F}^-}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}^{4.27} a_{\text{H}^+}^6}. \quad (\text{IX})$$

Определив значение k для 600°С и 100 МПа по Z_{TP} реакции, решим уравнение (IX) относительно активности водорода и суммарной активности всех растворенных форм CO_2 (A_{CO_2}). К величине A_{CO_2} переходим через константы диссоциации угольной кислоты и растворимости CO_2 в воде (с поправкой на температуру):

$$k_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}, \quad (\text{X})$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}, \quad (\text{XI})$$

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{A_{\text{CO}_2} k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_1 a_{\text{H}^+} + a_{\text{H}^+}^2}. \quad (\text{XII})$$

Приравняем, согласно представлениям Л. К. Пожарицкой и В. С. Самойлова (1972), $a_{\text{Ca}^{2+}}$ к 10^{-4} , a_{F^-} к 10^{-4} , а активности аниона H_2PO_4^- придаем минимальное значение (10^{-7}) и решаем уравнение (IX) относительно A_{CO_2} и a_{H^+} . Так получаем основное уравнение для построения диаграммы минеральных равновесий:

$$A_{\text{CO}_2} = 4.3 - 1.4 \lg a_{\text{H}^+} + \lg N. \quad (\text{XIII})$$

Это же уравнение при активности H_2PO_4^- , равной 10^{-6} , будет

$$A_{\text{CO}_2} = 5.0 - 1.4 \lg a_{\text{H}^+} + \lg N. \quad (\text{XIV})$$

В обоих случаях величина N имеет одинаковый смысл:

$$N = 10^{-20.6} + 10^{8.6} a_{\text{H}^+} + a_{\text{H}^+}^2.$$

Построенная по уравнениям (XIII), (XIV) диаграмма приведена на рис. 1, в. На ней нанесены две линии моновариантного равновесия (Ап+Кс). Ниже линии δa располагается поле стабильности апатита, выше — поле устойчивости кальцита. Как видно, кальцит образуется только в щелочных средах при высоких значениях суммарной активности растворенных форм CO_2 (A_{CO_2}). В случае возрастания активности H_2PO_4^- для образования кальцита должно резко увеличиться значение A_{CO_2} в растворе. Так, линия моновариантного равновесия δb на диаграмме (рис. 1, в), положение которой определено по уравнению (XIV), находится значительно выше линии δa , в области нереальных значений A_{CO_2} .

На рассматриваемое равновесие существенно влияет также и температура. Так, для 400°С уравнение (XIII) преобразуется в следующее:

$$A_{\text{CO}_2} = 6.0 - 1.4 \lg a_{\text{H}^+} + \lg N, \quad (\text{XV})$$

меняется при этом и значение N . Расчеты по уравнению (XV) показывают, что для 400°С точка экстремума для линии моновариантного равновесия δa перемещается вверх и выходит за пределы диаграммы в область несуществующих значений A_{CO_2} , т. е. падение температуры сокращает область условий, оптимальных для замещения апатита кальцитом.

Итак, расчеты показывают, что полное замещение апатита кальцитом возможно только в условиях, ограниченных следующими факторами: а) активности H_2PO_4^- должны быть минимальными (менее 10^{-6}), б) температуры должны быть значительными — около 550—600°С, т. е. максимальными для процесса карбонатитообразования (Соколов, Эпштейн, 1937; Булах и др., 1978), в) среды должны быть высокощелочными и характеризоваться высокой суммарной активностью всех растворенных форм CO_2 . Эти условия отвечают, видимо, наиболее ранним стадиям становления карбонатитов. Ограниченность этих условий крайними значениями рассматриваемых факторов приводит к тому, что при эволюции PT -параметров и химизма сред карбонатитообразования не весь апатит успевает заместиться кальцитом, и значительная доля его сохраняется в карбонатите в виде реликтовых, не полностью резорбированных зерен или их агрегатов.

Минеральные равновесия с участием кальцита, доломита, кварца. Главнейшие минеральные равновесия с участием кальцита, доломита и кварца показаны в табл. 2 (№ 9—22). Они характеризуют, во-первых, метасоматическое преобразование ультрамафитов и щелочных пород в различные кальцитовые карбонатиты, во-вторых, реакции отложения доломита в поздних карбонатитах, в-третьих, осаждение кварца в поздних карбонатитах и кварцево-карбонатных жилах.

1. Кальцитовые карбонатиты. Рассмотрим условия развития по ультрамафитам и щелочным породам форстерито-кальцитовых, тремолито-кальцитовых, флогопито-кальцитовых, тремолито-флогопито-кальцитовых карбонатитов, используя в качестве модели процесса следующие схемы (в скобках — номера реакций по табл. 2):



Принятые в расчетах значения P , активностей ионов и примеры вычислений даны в табл. 3; рассчитанные условия минеральных равновесий графически представлены на диаграммах $\lg A_{\text{CO}_2} - \lg a_{\text{H}^+}$ (рис. 3).

Как видно из рис. 3, а, б, метасоматическое замещение оливинитов кальцитом в ассоциации с диоксидом (реакция 10) практически невозможно, если считать априорным фактом щелочной характер сред карбонатитогенеза. Данная реакция могла происходить лишь на конечных стадиях карбонатитообразования при низких температурах (около 350°). Только в этом случае линия моновариантного равновесия выходит на рис. 3, б в поле нейтральных сред, но при этом для ее осуществления необходима высокая активность растворенных форм углекислоты, что для такой температуры маловероятно. При высоких температурах (около 600°) линия моновариантного равновесия Фо + Ди + Ка смещается в область кислых сред, что вообще исключает возможность протекания данной реакции в системах карбонатитогенеза.

Примеры расчета величины $\lg A_{\text{CO}_2}$ для реакций образования кальцитовых карбонатов
 ($a_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-4}$, $a_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-3}$, $a_{\text{K}^+} = 10^{-3}$, $a_{\text{Na}^+} = 10^{-3}$, $a_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-4}$, $a_{\text{Al}(\text{OH})^{2+}} = 10^{-4}$)

Номера реакций (табл. 2)	Величина k	Принятые условия		$\lg A_{\text{CO}_2}$	Номера линий	Номер рисунков
		H_2SiO_4	$t, ^\circ\text{C}$			
10	$\frac{a_{\text{Mg}^{2+}}^{1.75} a_{\text{H}_2\text{SiO}_4}^{0.5}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3}^{0.75} a_{\text{H}^+}^{2.5}}$	10 ⁻³	350	-6.9 - 3.3 lg a_{H^+} + lg N	10 в	3, а, б
			600	-4.9 - 3.3 lg a_{H^+} + lg N	10 а	
		10 ⁻⁵	350	-8.2 - 3.3 lg a_{H^+} + lg N	10 з	
			600	-6.2 - 3.3 lg a_{H^+} + lg N	10 б	
11	$\frac{a_{\text{Mg}^{2+}}^{2.5} a_{\text{H}_2\text{SiO}_4}^{3.25}}{a_{\text{CO}_3}^3 a_{\text{H}^+}^{7.75}}$	10 ⁻³	350	-2.5 - 2.6 lg a_{H^+} + lg N	—	3, б, з
			600	-2.2 - 2.6 lg a_{H^+} + lg N	11 а	
		10 ⁻⁵	350	-4.7 - 2.6 lg a_{H^+} + lg N	11 в	
			600	-4.3 - 2.6 lg a_{H^+} + lg N	11 б	
13	$\frac{a_{\text{Mg}^{2+}}^{0.24} a_{\text{H}_2\text{SiO}_4}^{1.62}}{a_{\text{Ca}^{2+}}^{0.34} a_{\text{CO}_3}^{1.34} a_{\text{H}^+}^{0.66}}$	10 ⁻³	350	+11.8 - 0.64 lg a_{H^+} + lg N	13 з	3, д, е
			600	11.2 - 0.64 lg a_{H^+} + lg N	13 б	
		10 ⁻⁵	350	9.4 - 0.64 lg a_{H^+} + lg N	13 в	
			600	8.8 - 0.64 lg a_{H^+} + lg N	13 а	

Таблица 3 (продолжение)

Номера реакций (табл. 2)	Величина k	Принятые условия		$\lg A_{CO_2}$	Номера линий	Номер рисунков
		H_2SiO_4	$t, ^\circ C$			
15	$\frac{a_{Mg^{2+}}^{0,67} a_{H_2SiO_4}^{1,67}}{a_{Ca^{2+}}^{0,34} a_{K^+}^{0,11} a_{Al(OH)^{2+}}^{0,11} a_{CO_3^{2-}}^{1,34} a_{H^+}^{1,34}}$	10^{-3}	350	$8.1 - \lg a_{H^+} + \lg N$	—	3, ж, з
			600	$8.6 - \lg a_{H^+} + \lg N$	15 б	
		10^{-5}	350	$5.6 - \lg a_{H^+} + \lg N$	15 в	
			600	$6.1 - \lg a_{H^+} + \lg N$	15 а	
17	$\frac{a_{Mg^{2+}}^{0,70} a_{H_2SiO_4}^{1,52}}{a_{Ca^{2+}}^{0,47} a_{CO_3^{2-}}^{1,35} a_{H^+}^{0,64}}$	10^{-3}	350	$7.7 - 1.2 \lg a_{H^+} + \lg N$	17 б	3, и, к
			600	$7.8 - 1.2 \lg a_{H^+} + \lg N$		
		10^{-5}	350	$5.4 - 1.2 \lg a_{H^+} + \lg N$	17 в	
			600	$5.6 - 1.2 \lg a_{H^+} + \lg N$	17 а	
18	$\frac{a_{Ca^{2+}}^{0,98} a_{Mg^{2+}}^{0,76} a_{H_2SiO_4}^{1,76}}{a_{K^+}^{0,08} a_{Al(OH)^{2+}}^{0,08} a_{CO_3^{2-}}^{1,03} a_{H^+}^{3,52}}$	10^{-3}	350	$8.1 + 3.4 \lg a_{H^+} + \lg N$	18 в	4, а, б
			600	$-3.6 + 3.4 \lg a_{H^+} + \lg N$	18 а	
		10^{-5}	350	$-11.5 + 3.4 \lg a_{H^+} + \lg N$	18 б	
			600	$-7.6 + 3.4 \lg a_{H^+} + \lg N$	18 з	
19	$\frac{a_{Mg^{2+}}^3 a_{H_2SiO_4}^{4,16} a_{Al(OH)^{2+}}}{a_{Ca^{2+}}^{1,20} a_{Na^+}^{0,42} a_{Fe^{2+}}^{1,42} a_{CO_3^{2-}}^{4,20} a_{H^+}^{5,16}}$	10^{-3}	350	$2.1 - 1.2 \lg a_{H^+} + \lg N$	19 з	4, в, г
			600	$4.7 - 1.2 \lg a_{H^+} + \lg N$	19 б	
		10^{-5}	350	$0.2 - 1.2 \lg a_{H^+} + \lg N$	19 в	
			600	$2.8 - 1.2 \lg a_{H^+} + \lg N$	19 а	

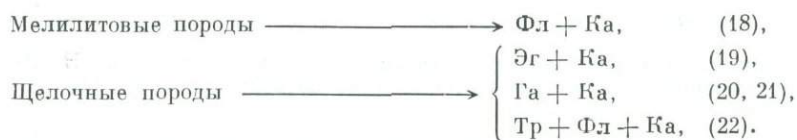
Преобразование оливино-пироксеновой породы в тремолито-кальци-
товые карбонатиты возможно, но в ограниченных условиях активности
 $H_3SiO_4^-$: чем ниже активность $H_3SiO_4^-$, тем больше поле стабильности
карбонатита. Так, при активности $H_3SiO_4^- = 10^{-5}$ данная реакция проте-
кает в слабощелочных и нейтральных условиях, а при активности $H_3SiO_4^- =$
 $= 10^{-3}$ она должна была бы протекать в кислых средах, что невозможно
при образовании карбонатитов. Температура мало влияет на положение
линии моновариантного равновесия $Ди + Фо + Тр + Ка$.

Таким образом, формирование обеих рассматриваемых здесь раз-
новидностей карбонатитов ($Ди + Ка$; $Ди + Тр$) за счет оливинсодержащих
пород происходит в очень ограниченных термодимических условиях, что
подтверждается слабым развитием этого процесса в массивах щелочно-
ультраосновной формации Кольского полуострова.

Замещение пироксенитов кальцитовыми карбонатитами может про-
исходить при различных температурах (в интервале $350-600^\circ C$) и при
малых значениях Iga_{H^+} , в явно щелочных условиях, но перепады темпе-
ратур по-разному влияют на образование той или другой разновидности
этих карбонатитов. Так, при повышении температуры поле образования
форстерито-кальцитового карбонатита расширяется (рис. 3, ∂, e), а поля
флогопито- и тремолито-кальцитовых карбонатитов сокращаются. Но
во всех трех случаях размеры полей меняются незначительно. Более
существенно на размеры этих полей влияет активность аниона $H_3SiO_4^-$:
уменьшение активности влечет за собой расширение поля устойчивости
кальцитовых ассоциаций. Форстеритовые и флогопитовые карбонатиты
могут возникать при активностях $H_3SiO_4^-$ выше 10^{-2} , а для образования
тремолитовых карбонатитов требуется еще меньше $a_{H_3SiO_4^-}$ (10^{-3}).

Для образования каждой из этих трех ассоциаций наиболее благо-
приятными являются несколько разные условия по значению щелочности
среды. Так, в ряду $Фо - Ка$, $Фл - Ка$, $Тр - Ка$ карбонатитов экстремальные
точки этих моновариантных кривых смещаются в сторону уменьшения
щелочности (рис. 3, $\partial - \kappa$), что, видимо, связано с эволюцией химизма
растворов во времени. Геологические данные подтверждают аналогичную
возрастную последовательность образования этих трех разновидностей
карбонатитов.

Аналогичными приемами рассчитаем и проанализируем условия
метасоматического образования кальцитовых карбонатитов по мелилито-
вым и щелочным породам. Рассмотрим следующие процессы (в скобках —
номера реакций по табл. 4):



Согласно выполненным расчетам, замещение мелилитов, лейко-
кратовых ункомпагритов и других мелилитовых пород карбонатитами
кальцито-флогопитового состава при высоких температурах теоретически
возможно в кислых и нейтральных условиях и только при температуре
около 350° (и при очень высоких значениях A_{CO_2}) — в слабощелочных.
На размеры поля карбонатитов влияет также $a_{H_3SiO_4^-}$: уменьшение $a_{H_3SiO_4^-}$
влечет за собой расширение поля стабильности карбонатитовой ассоци-
ации (рис. 4, $a, б$).

Замещение мельтейгитов пироксено-кальцитовыми карбонатитами осу-
ществимо в широком диапазоне значений Iga_{H^+} , но наиболее оптимальными
являются щелочные условия: им отвечает положение экстремумов на
линиях моновариантного равновесия (рис. 4, $в, г$). Снижение активности

$H_2SiO_4^-$ и понижение температуры расширяет область стабильности эгрина и кальцита.

Сравнение рассчитанных условий замещения кальцитовыми карбонатами пироксенитов и мельтейгитов показывает, что замещение первых должно происходить в более ограниченных условиях (в более узком диапазоне значений щелочности и при более высоких значениях A_{CO_2}). Именно этим можно объяснить относительно более редкое развитие каль-

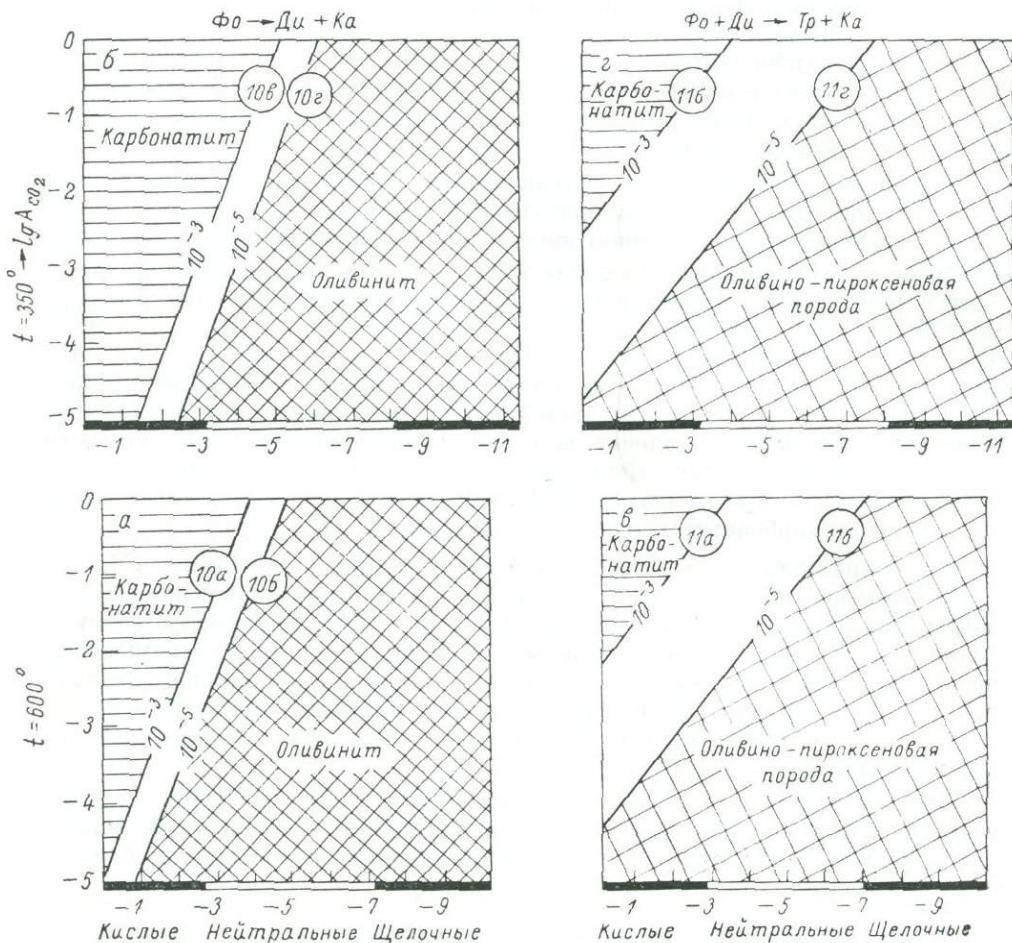
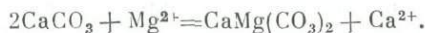


Рис. 3. Линии моновариантного равновесия при разных активностях $H_2SiO_4^-$ и поля устойчивости апогипербазитовых карбонатов при 350 и 600° С.

цитовых карбонатов по пироксенитам и более широко проявленное метасоматическое замещение карбонатами щелочных пород.

2. Реакции с участием доломита и кварца. Равновесие кальцит—доломит описывается простейшей схемой:



Оно подробно охарактеризовано в геологической литературе (Холланд, 1970, и др.). Согласно экспериментальным исследованиям (Rosenberg, Holland, 1964, и др.), в интервале от 270 до 420° С величина отношения

$\frac{m_{Ca^{2+}}}{m_{Ca^{2+}} + m_{Mg^{2+}}}$ для равновесно сосуществующих доломита и кальцита близка к 0.95 и мало зависит от температуры; это же отношение для пары доломит—магнезит значительно меньше и существенно меняется с изменением

температуры (рис. 5). Очевидно, что метасоматическое замещение кальцита доломитом по приведенной выше схеме процесса возможно уже и при относительно малых концентрациях Mg^{2+} в растворах. Так, при 300° в момент равновесия величина $\frac{m_{Ca^{2+}}}{m_{Ca^{2+}+m_{Mg^{2+}}}}$ равна 0.95, отсюда отношение $\frac{m_{Ca^{2+}}}{m_{Mg^{2+}}}$ для поля устойчивости доломита должно быть менее 19.0. Однако

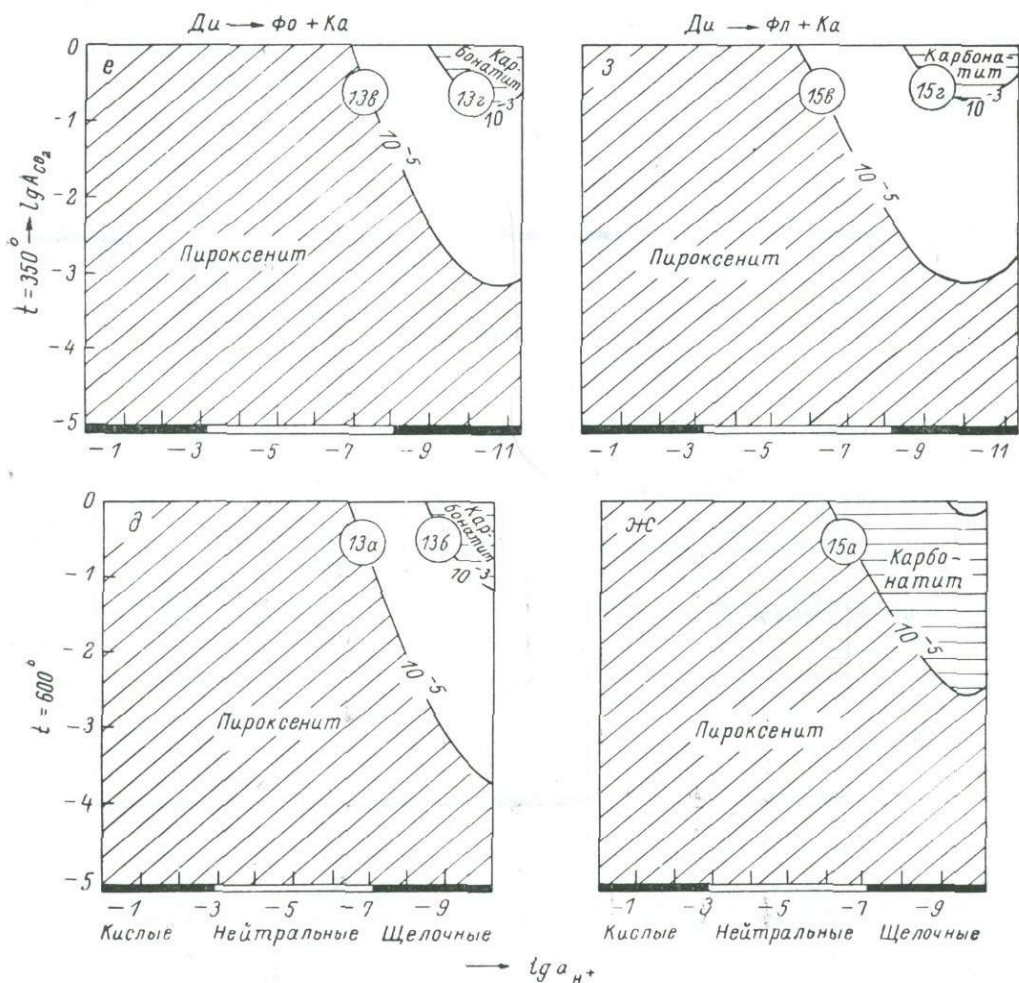


Рис. 3 (продолжение).

оно не может переходить через значение 2.7, так как в противном случае должно было бы произойти отложение магнезита, всегда отсутствующего в карбонатитах. Очевидно, концентрация магния в растворах, постепенно возрастающая за счет высвобождения его из ультрамафитов при кальцитизации последних, достигает критического значения, и начинается осаждение доломита. Повторное позднее появление кальцита свидетельствует о новом снижении концентрации магния в растворе.

Значительный интерес представляет собой выявление условий протекания другого процесса позднего появления кальцита в карбонатитовых месторождениях, а именно — химических условий замещения доломитовых и параанкеритовых карбонатитов в некоторых массивах Восточной Сибири ассоциацией гематита с кальцитом и примесью кварца (гематит III генерации, по М. Я. Соминой, 1975) и условий развития в раухаугитах

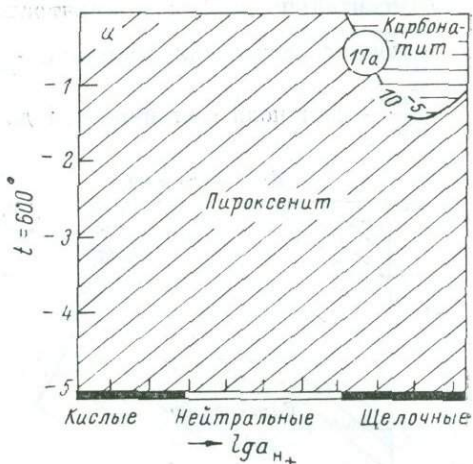
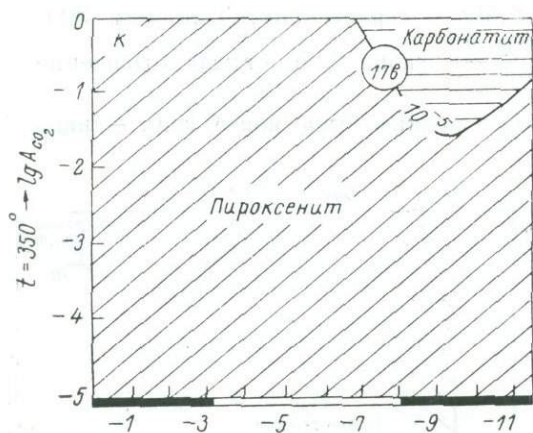


Рис. 3 (продолжение).

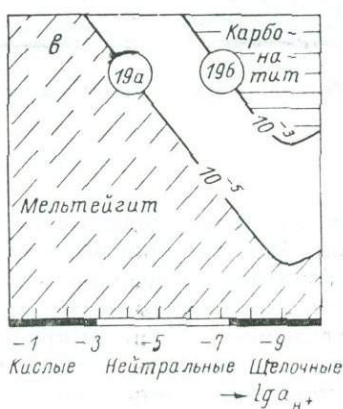
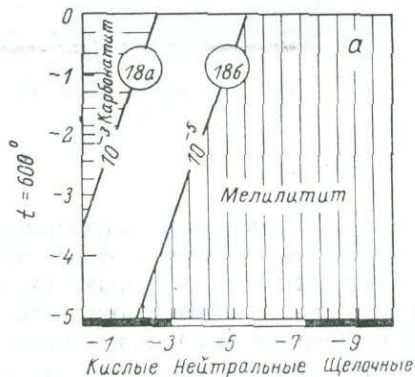
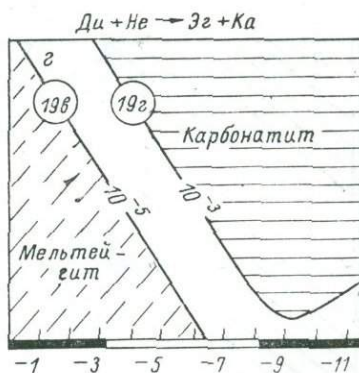
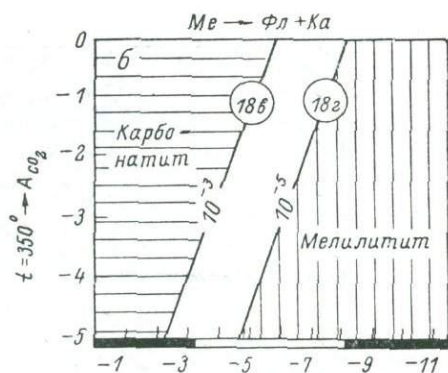
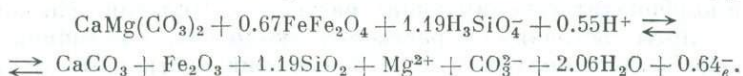


Рис. 4. Линии моновариантного равновесия при разных активностях $H_2SiO_4^-$ и поля устойчивости апомелилитовых и апомельтейгитовых карбонатов при 350 и 600° С.

пород типа редберга в карбонатах массива Фен (Барт, 1969). Схематически этот процесс можно представить в виде следующего уравнения:



Как показывают расчеты для 350°C , это равновесие сильно зависит от активности CO_3^{2-} в растворе (рис. 6): возрастание CO_3^{2-} смещает поле стабильности ассоциации $\text{Kv} + \text{Ge} + \text{Ka}$ в область более кислых сред и более высоких значений $a_{\text{H}_3\text{SiO}_4}$.

Кальцит в ассоциации с кварцем характерен также и для поздних кварцево-карбонатных жил, рассекающих все карбонаты и нередко

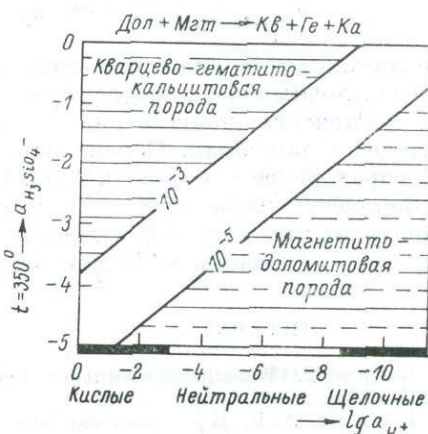
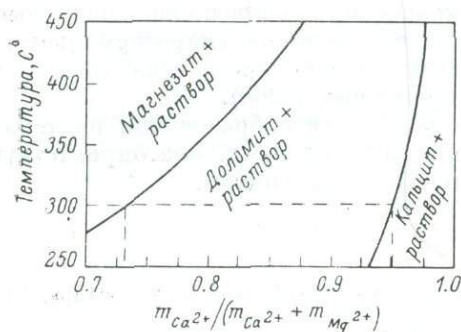


Рис. 5. Поля устойчивости кальцита, доломита и магнезита при разных температурах в растворах разного состава.

Рис. 6. Условия устойчивости вторичной ассоциации гематит + кальцит + кварц.

выходящих за пределы массивов (Турий полуостров, Вуориярви и др.). Расчет для простейшей схемы показывает, что реакция



при температурах $200-400^\circ$ энергетически невыгодна ($Z \gg 0$). Очевидно, в этих жилах кварц может отлагаться только секреторным способом без замещения кристаллов и зерен более раннего по отношению к нему кальцита.

Заключение. Выполненные расчеты для ряда процессов образования пород карбонатовой серии показывают (в принятой системе ограничительных предпосылок и вычислений) энергетическую выгодность метасоматического преобразования ультраосновных, меллитовых и щелочных пород под воздействием щелочно-карбонатных растворов. Все рассмотренные реакции образования апатита и кальцита в камафоритах и ранних кальцитовых карбонатах могут протекать в щелочных условиях, но оптимальные значения величины $\lg a_{\text{H}^+}$ различны для разных реакций. Как видно из диаграммы минеральных равновесий, главными факторами, определяющими степень щелочности—кислотности сред минералообразования, являются вариации активностей растворенных веществ и перепады температур. Согласно расчетам, образование апатитовых метасоматитов возможно при высоких (600°C) и неосуществимо при низких (500°C и менее) температурах. Преобразование оливинитов, оливино-пироксеновых пород и пироксенитов в карбонаты мало зависит от температуры. Судя по расчетам, решающими здесь являются значения активностей веществ в растворенной форме.

Все выполненные выше расчеты и выводы сделаны на основе представлений Л. К. Пожарицкой и В. С. Самойлова (1972) об активностях веществ в карбонатитогенерирующих растворах. Полагая, что концентрация углекислоты составляла в растворах около 1%, а величина их менялась от 7.5 до 8.3, они получили из произведений растворимости кальцита, диоксида, форстерита, периклаза, доломита низкие значения активностей ионов Са, Mg, кремнекислоты и т. д. (10^{-3} — 10^{-14}). Поскольку использованные Л. К. Пожарицкой и В. С. Самойловым для этих вычислений реакции весьма схематичны, а полученные по ним значения активностей малы, интересно выполнить ориентировочные расчеты для значительно более высоких активностей веществ. Такой расчет был сделан для следующих произвольно взятых активностей:

$$a_{\text{Mg}^{2+}}, a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} = 10^{-5}; a_{\text{Al}(\text{OH})^{2+}}, a_{\text{Ca}^{2+}}, a_{\text{K}^+}, a_{\text{F}^-} = 10^{-0.1}.$$

Все линии моновариантного равновесия (рис. 1, б) смещаются в область более щелочных сред, подтверждая справедливость предположения о высокой активности ионов в карбонатитогенерирующих гидротермальных и флюидных растворах. Вероятность высокой активности веществ в таких растворах ранее отмечалась А. С. Кирилловым (1968).

Заключительные стадии процесса карбонатитообразования протекали в нейтральных или нейтральных—кислых условиях, благоприятствующих кристаллизации кварца в ассоциации с кальцитом.

ЛИТЕРАТУРА

- Барт Т. Кольцевой комплекс Фен. — В кн.: Карбонатиты. М., «Мир», 1969, с. 234—264.
- Булах А. Г. К генезису карбонатитов Себьяврского массива (Кольский полуостров). — В кн.: Минералогия и геохимия. Вып. 2. Л., Изд-во ЛГУ, 1967, с. 110—118.
- Булах А. Г. Геологическое строение и этапы формирования массивов щелочных пород и карбонатитов Турьего полуострова (Мурманская область). — Вестн. ЛГУ, 1974а, № 24, с. 21—32.
- Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. Л., «Недра», 1974б. 184 с.
- Булах А. Г., Абакумова Н. Б. Себьяврский массив ультраосновных и щелочных пород и карбонатитов (Кольский полуостров). — Сов. геол., 1960, № 5, с. 47—60.
- Булах А. Г., Аглонов В. С., Анастасенко Г. Ф. Методы и результаты термометрии процессов карбонатитообразования. — В кн.: Минералогия и геохимия. Вып. 6. Л., Изд-во ЛГУ, 1978, с. 37—49.
- Булах А. Г., Искоз-Долинина И. П. Карбонатиты Центрального массива Турьего полуострова и особенности их генезиса. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 12, с. 28—36.
- Глаголев А. А. Пример метасоматической зональности вокруг апатито-магнетитовых пород и карбонатитов. — ДАН СССР, 1962, т. 148, № 3, с. 696—699.
- Каличкин М. П., Анзель В. В. Апатитосные карбонатиты Кольского полуострова. — Разведка и охрана недр, 1977, № 6, с. 13—15.
- Капустин Ю. Л. Минералогия карбонатитов, М., «Наука», 1971. 250 с.
- Капустин Ю. Л. Генетические типы карбонатитов и особенности их формирования. — В кн.: Редкометалльные месторождения, их генезис и методы исследования, М., «Недра», 1972, с. 119—129.
- Кириллов А. С. Карбонатиты Карело-Кольской щелочной провинции (геолого-структурное положение, минерало-геохимические особенности и генезис). Автореф. канд. дис. Л., Изд-во ЛГУ, 1968. 17 с.
- Курбатова Г. С. Апатитовая минерализация Себьяврского массива. — Матер. по минералогии Кольского полуострова. Вып. 10. Л., «Наука», 1977, с. 131—139.
- Лацин А. В. Минеральные парагенезисы апатитовых руд и карбонатитов Себьявра. — Геол. рудн. месторожд., 1977, № 4, с. 21—33.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1974. 210 с.
- Пожарицкая Л. К., Самойлов В. С. Петрология, минералогия и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. М., «Наука», 1972. 266 с.
- Соколов С. В., Эпштейн Е. М. Термометрическое исследование карбонатитовых метасоматитов. — ДАН СССР, 1973, т. 210, № 1, с. 191—194.
- Сомина М. Я. Доломитовые и анкеритовые карбонатиты Восточной Сибири М., «Недра», 1975. 91 с.

Холланд Г. Д. Жильные минералы в гидротермальных месторождениях. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970, с. 325—366.

Rosenberg P. E., Holland H. D. Calcite-dolomite-magnesite stability relations in solutions at elevated temperatures. — Science, 1964, v. 145.

М. Д. ЕВДОКИМОВ

МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ ПАЛИНГЕННЫХ ПИРОКСЕНО-НЕФЕЛИНО-ПОЛЕВОШПАТОВЫХ ПОРОД ТУРЬЕГО ПОЛУОСТРОВА И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Пироксено-нефелино-полевошпатовые породы — малиньиты, ювиты, нефелиновые и канкринитовые сиениты — обычны в щелочно-гипербазитовых комплексах Карело-Кольского региона. Часть из них имеет все признаки интрузивных образований и, безусловно, появилась в ходе инъекций и кристаллизации дериватов родоначальных магм. Аналогичные по составу породы (нефелиновые фениты) образовались в процессе нефелинизации экзоконтактовых метасоматитов и, наконец, к третьей группе относятся палингенные образования — анатектиты, возникавшие за счет плавления и последующей кристаллизации материала щелочных метасоматитов. По морфологии (инъекционно-жильные формы тел), структурам пород и их составу эти образования часто принимаются за жилы различных сиенитов.

В Карело-Кольском регионе такие образования развиты в экзоконтактовых ореолах массивов Озерная Варака, Африканда, Ковдор (Сергеев, 1967), наблюдались в связи со щелочно-гипербазитовыми комплексами Восточной Сибири (Пожарицкая, Самойлов, 1972), Тувы (Яшина, 1964) и встречаются в аналогичных условиях в других регионах. Однако, несмотря на сравнительно широкую их распространенность, геологическое положение в структуре рамы щелочных интрузивов, минералого-петрографические особенности, парагенезисы минералов этих пород охарактеризованы недостаточно полно. В настоящей работе эти вопросы обсуждаются на примере палингенных пород, развитых в экзоконтактовом ореоле щелочно-ультраосновного комплекса Турьего полуострова (Евдокимов, Булах, 1972; Сергеев, 1973).

В геологическом строении Турьего полуострова главную роль играют гранодиориты сложного Умбинского массива, перекрывающие их рифейские полимиктовые кварцито-песчаники турьинской и терской свит, а также прорывающие эти образования щелочно-ультраосновные палеозойские породы турьинского щелочного комплекса. Последние слагают здесь несколько крупных массивов (Кузнаволоцкий, Центральный, Южный) и ряд мелких жильных тел (Булах, 1974).

Внедрение щелочно-ультраосновной магмы сопровождалось интенсивной метасоматической переработкой вмещающих интрузивы и их спутники пород. Изменение песчаников и гранодиоритов начинается с исчезновения в породах кварца и образования в заметных количествах щелочных амфиболов и эгирина, позже которых нередко появляется нефелин. В результате исходный субстрат превращается в сиенитоподобные породы — фениты или в нефелиновые фениты (Евдокимов, Булах, 1972). В участках наиболее интенсивного развития метасоматитов нередко наблюдаются жилноподобные и гнездообразные тела пироксено-нефелино-полевошпатовых пород, имеющие с фенитами отчетливые контакты (рис. 1). От собственно фенитов они отличаются по текстуре, структурным признакам пород, некоторым особенностям парагенезисов и состава слагающих их минералов.

Количественный минеральный состав пород этих тел (мощностью всего 2—3 м) резко колеблется и нередко в пределах одного небольшого участка

фенитового поля можно выделить несколько типов пород, петрографически эквивалентных малиньбитам, ювитам и нефелиновым сиенитам (табл. 1). При этом тела отдельных петрографических типов нередко различаются не только по минеральному составу и структурным признакам, но и по гео-



Рис. 1. Мелкие тела палингенных пород в нефелиновых фенитах Западного участка. 1/20 нат. вел.

логическому положению среди фенитов и характеру контактов с вмещающими их метасоматитами. Все эти особенности выявляются при сопоставлении участков (рис. 2), где пироксено-нефелино-полевошпатовые породы развиты наиболее широко: в районе мыса Турьего (Западный участок) и на юго-восточном побережье полуострова (Восточный участок).

Таблица 1

Количественный минералогический состав палингенных нефелино-полевошпатовых пород Турьего полуострова

Минералы	Нефелиновые сиениты (3)		Ювиты (6)		Малиньбиты (8)	
	колебания	среднее	колебания	среднее	колебания	среднее
Плагиоклаз	0.2—5.3	3.6	0.0—1.4	0.8	0.0—2.1	1.4
Калиевый полевой шпат	38.6—51.4	47.2	15.2—32.3	27.2	8.0—12.1	10.9
Амфибол	0.0—0.8	0.5	0.0—0.9	0.2	0.0—5.7	1.9
Эгирин	19.3—42.6	32.4	0.2—16.7	11.5	37.3—72.3	49.8
Нефелин и продукты его разрушения	6.4—22.7	15.8	38.3—69.9	58.1	23.6—44.4	31.9
Эвдиалит	0.0—0.5	0.1	0.0—0.7	0.2	0.0—0.6	0.1
Велерит	—	—	0.0—0.5	0.1	0.0—0.5	0.2
Волластонит	0.0—0.6	0.3	0.2—4.6	1.8	0.0—1.2	1.0
Лампрофиллит	—	—	—	Сл.	0.0—1.3	0.6
Сфен	0.0—0.5	0.1	0.0—0.3	0.1	0.0—6.4	2.2
Рудные минералы	—	Сл.	—	—	—	Сл.
Сумма	—	100.0	—	100.0	—	100.0

Примечание. В скобках — количество подсчитанных шлифов.

Западный участок, расположенный в центральной части полосы фенитизированных песчаников, характеризуется наличием среди фе-

нитов серии полого залегающих жил мельтейгитов, рассекающих их ийолитов и ийолит-пегматитов (рис. 3, а). По мере приближения к жилам щелочных пород преобладающее развитие среди метасоматитов приобретают пироксено-полевошпатовые, нефелино-полевошпатовые породы и нефелиновые фениты. Здесь же локализуются мелкие тела нефелин-сиенитового и малиннит-ювитового состава. Кроме того, эти породы слагают близ се-

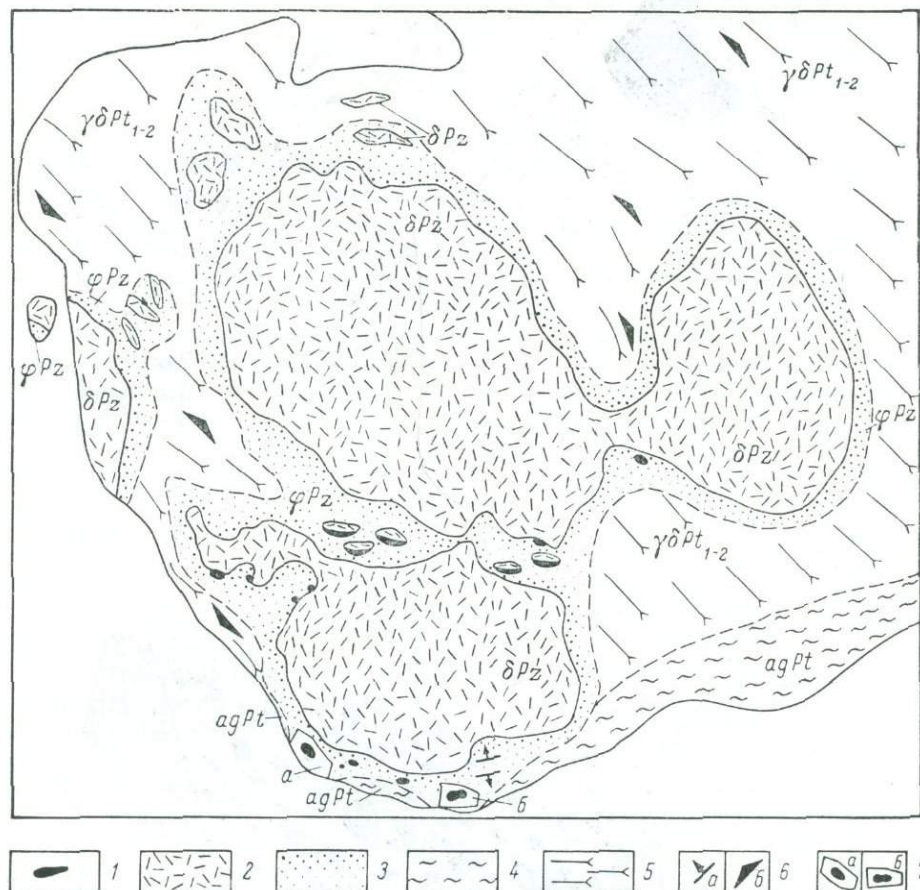


Рис. 2. Размещение палингенных пород в экзоконтактах Туринского щелочно-гипербазитового комплекса.

1 — анатектиты; 2 — интрузивные щелочные породы (δPz); 3 — фениты (φPz); 4 — песчаники туринской и терской свит ($ag Pt$); 5 — породы умбинского гранитоидного комплекса ($\gamma\delta Pt_{1-2}$); 6 — элементы залегания слоистости (а) и полосчатости (б) пород; 7 — Западный (а) и Восточный (б) участки (см. на карте).

веро-западной границы участка крупное (до 30 м в длину) уплощенное тело, зажатое между жилами мельтейгитов и ийолитов.

В контактовых зонах ийолит-мельтейгитов и нефелино-полевошпатовых пород наблюдается переход (на расстоянии от 0.2 до 1.5 м) от обычных ийолит-мельтейгитов к их эгиринизированным и фельдшпатизированным разновидностям, а затем к однородным равномернозернистым малиннит-ювитам. По мере удаления от интрузивного тела в этих породах все чаще наблюдаются меланократовые округлой формы реликты фенитов. Одновременно в породах уменьшается количество нефелина и увеличивается содержание полевых шпатов.

Контакты пироксено-нефелино-полевошпатовых пород с нефелиновыми фенитами характеризуются постепенными переходами совершенно иного рода. Здесь наблюдается чередование прослоев зеленовато-серых

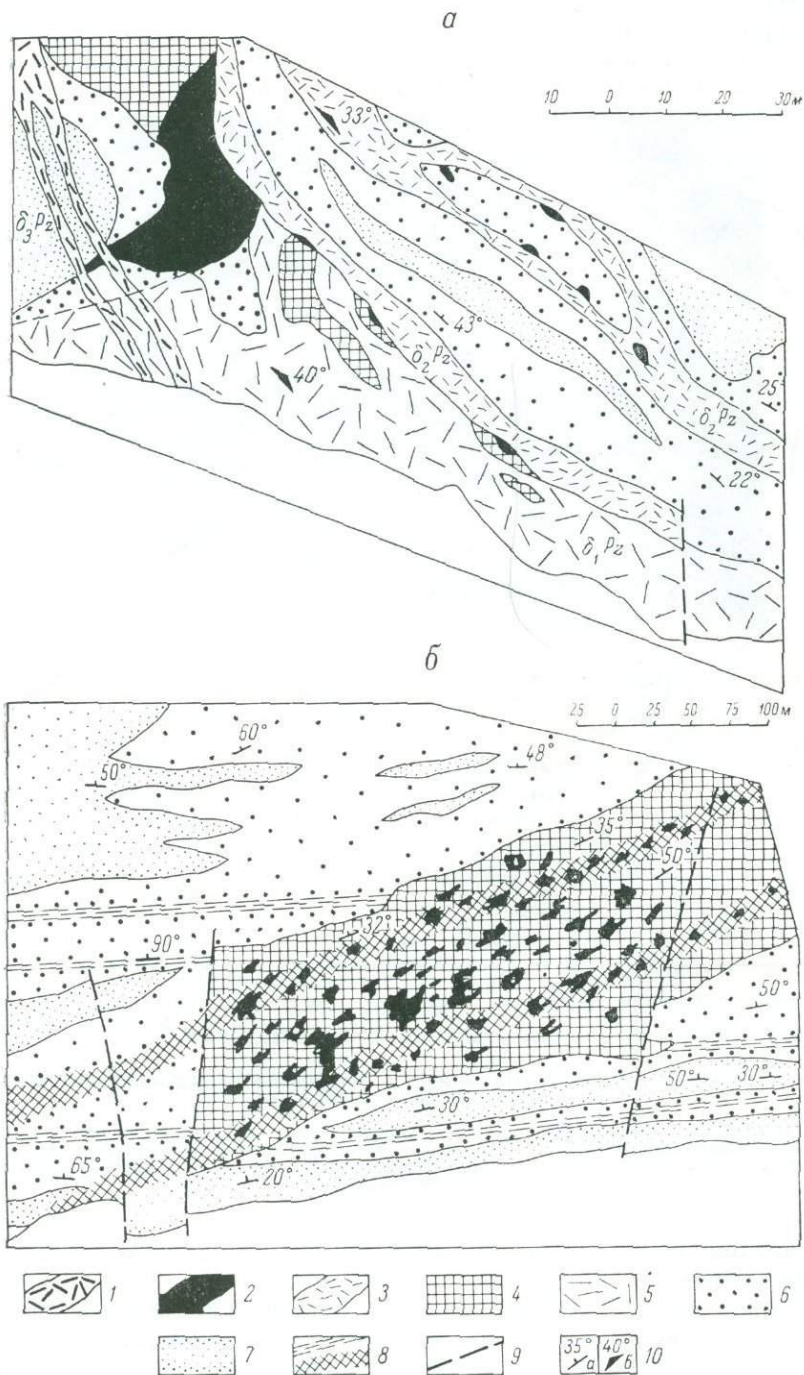


Рис. 3. Схемы геологического строения Западного (а) и Восточного (б) участков.

1 — пегматOIDные ийолиты ($\delta_3 Pz$); 2 — анатектиты; 3 — ийолит-мельтейгиты ($\delta_2 Pz$); 4 — нефелиновые фениты; 5 — мельтейгиты ($\delta_1 Pz$); 6 — пироксено-полевошпатовые фениты; 7 — фенитизированные песчаники; 8 — зоны брекчирования; 9 — разломы; 10 — элементы залегания песчаников (а) и полосчатости (б).

мелкозернистых мезо- и меланократовых нефелиновых фенитов (от 2—3 до 15 см мощностью) и мелких (3—5 см) послойных жилоподобных участков средне-крупнозернистых лейкократовых нефелиновых сиенитов. Эта полосчатость напоминает липарлитовые текстуры, но отличается от них присутствием оторочек крупных (до 3 см в длину) метакристаллов микроклина, ориентированных перпендикулярно контактам жилок (рис. 4, б). К юго-востоку соотношение полосчатого (фенитового) и массивного (нефелино-сиенитового) материала в породах постепенно изменяется за счет уменьшения роли нефелиновых фенитов. Граница тела здесь проводится условно — по преобладанию нефелино-сиенитовых пород над метасоматитами.

В эндоконтактной зоне массивные породы содержат многочисленные послойные реликты меланократовых фенитов (рис. 4, б). По мере удаления от контакта размеры их уменьшаются, а сами они все меньше отличаются от вмещающих пород. На расстоянии 3 м от контакта их скопления исчезают, уступая место теневой полосчатости, конформной очертаниям тела. Одиночные же реликты фенитов спорадически встречаются в меланократовых прослоях пород. Одновременно здесь возрастает содержание нефелина и уменьшается количество полевых шпатов.

В строении Восточного участка главную роль играют измененные в различной степени апопесчаниковые метасоматиты. Интрузивные щелочные породы здесь практически отсутствуют. Характерной особенностью этого района являются также разновозрастные тектонические трещины субмеридионального заложения, обычно выполненные дайками щелочных лампрофиров. Кроме того, на участке развиты многочисленные зоны брекчирования, подчиненные двум планам дизъюнктивной тектоники: раннему, широтному, и более позднему, северо-восточному. С первым из них связана переработка слабо измененных пород в фенитизированные песчаники и пироксено-полевошпатовые фениты (рис. 3, б).

Зоны брекчирования, имеющие северо-восточное простирание, сопровождаются интенсивной нефелинизацией пород и одновременно нарушением их полосчатой текстуры. В непосредственной близости от этих зон фениты приобретают пльчатый характер, наблюдается будинаж ранних фенитовых жил и появление множества мелких неправильных по форме тел нефелино-полевошпатовых пород. Блок фенитов между двумя зонами брекчирования размером до 300 × 100 м нацело переработан. Текстура пород здесь напоминает агматитовую, осложненную множеством мелких птigmatитоподобных или послойных жилок пироксено-нефелино-полевошпатового состава. Контакты нефелиновых фенитов и описываемых пород обычно постепенные, аналогичные тем, которые наблюдаются в северо-западной зоне тела анатектитов Западного участка. Нефелино-полевошпатовые породы переполнены измененными в различной степени реликтами нефелиновых фенитов.

Особенности контактов (присутствие в метасоматитах липарлитовых и птigmatитовых обособлений, а в массивных нефелиновых породах — реликтов фенитов) и сложения пироксено-нефелино-полевошпатовых пород Восточного участка свидетельствуют об их палингенном происхождении. Однако механизм их формирования в связи с отсутствием здесь интрузивных ийолит-мельтейгитов должен существенно отличаться от того, который функционировал на Западном участке.

Все вышеизложенное показывает, что массивные нефелино-полевошпатовые породы в экзоконтактах щелочно-ультраосновного комплекса Турьего полуострова имеют палингенную природу. Они возникли под влиянием инъекций щелочных магм, причем материалом для их образования служили нефелиновые фениты. Плавление происходило *in situ*, без существенного перемещения материала. Благодаря этому в породах фиксировались различные этапы преобразования субстрата — вначале

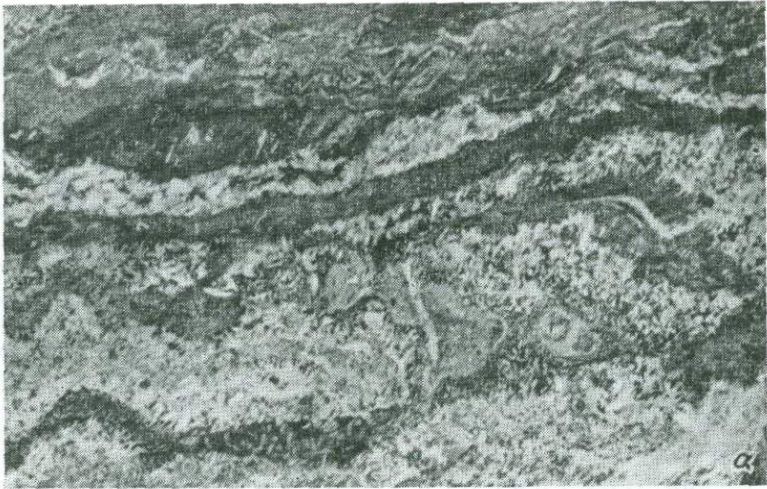


Рис. 4. Характер контактов палингенных пород и фенитов.

а — реликты фенитов в эндоконтакте анатектитов и птгматитоподобные выплавки лейкократового материала в фенитах, 1/8 нат. вел.; б — порфиробласты микроклина в послойных реликтах нефелино-полевошпатовых эгиринитов, захваченных анатектитами, 1/4 нат. вел.

селективное плавление фенитов, затем переход основной массы их компонентов (в эвтектических соотношениях) в жидкую фазу и, наконец, возникновение гомогенного расплава.

Минеральные парагенезисы палингенных пород. Выше указывалось, что тела анатектитов сложены двумя разновидностями нефелино-полевошпатовых пород: нефелиновыми сиенитами и малиньит-ювитами (табл. 1). Сиениты располагаются обычно в периферических зонах, а малиньит-ювиты — в центральных частях тел анатектитов. Кроме того, существенно нефелиновые породы наблюдаются в контактах с ийолит-мельтейгитами. Для анатектитов характерны массивные, реже такситовые текстуры с теневой полосчатостью, обусловленной различной степенью переработки останцов фенитов в породах. Структуры палингенных пород обычно пойкилитовые, метасоматические, что свидетельствует о одновременном выделении слагающих их парагенезисов минералов. Наибольшим распространением пользуются «реликтовый» (фенитовый), «палингенный» (возникший при кристаллизации анатектоидных расплавов) и «эпипалингенный» парагенезисы минералов. Эпипалингенная ассоциация минералов является по существу гетерогенной, хотя образующие ее минералы выделялись приблизительно одновременно. К этой ассоциации относятся как породообразующие, так и второстепенные, и акцессорные минералы, замещающие реликтовый и палингенный парагенезисы.

«Реликтовый» парагенезис представлен типичными минералами фенитов — нефелином, микроклином, альбитом и эгирином, встречающимися как в первично-полосчатых, так и в той или иной степени переработанных останцах фенитов. Микроклин, образующий ксеноморфные белые зерна, относится к промежуточным разновидностям этого минерала ($\Delta p = 0.50 - 0.70$). Его замещает альбит, развивающийся в виде скоплений мелких (до 0.1 мм) зерен по периферии выделений микроклина и по трещинам в них. Первые генерации нефелина, реже канкринита, также замещающие микроклин, образуют метакристаллы, пойкилитово включающие реликты калиевого полевого шпата и пироксена. Эгирин в останцах нефелиновых фенитов имеет игольчатую форму выделений. Цвет минерала темно-зеленый. По контактам останцов он слагает анхимономинеральные оторочки спутанно-волокнутого, реже, радиально-шестоватого строения. Эти оторочки возникали, по-видимому, уже в процессе палингенеза и, бронируя реликты фенитов, предохраняли их от полного переплавления. Состав эгирина во внутренних частях останцов ($\text{Aeg}_{85}\text{Dp}_{10}\text{Hed}_5$) обычен для нефелиновых фенитов, пироксен же из внешних оторочек отличается повышенным содержанием диоксидового и геденбергитового компонентов ($\text{Aeg}_{70}\text{Dp}_{18}\text{Hed}_{12}$, по оптическим данным).

«Палингенный» парагенезис характеризуется равновесным сосуществованием ортоклаза, пироксена и нефелина. Нефелин этой генерации отличается от более ранней, реликтовой, изометричной формой зерен и отсутствием в них пойкилитовых ростков калиевого полевого шпата и пироксена. Пироксен образует призматические выделения почти черного цвета. В шлифах он окрашен гораздо интенсивнее, чем эгирин из фенитов, и по составу ($(\text{Aeg}_{45-60}\text{Hed}_{20-30}\text{Dp}_{10-20})$) заметно отличается как от этого последнего, так и от эгирина-диоксида из ийолит-мельтейгитов (Евдокимов, Томилов, 1974). Калиевый полевой шпат в этом парагенезисе представлен ортоклазом ($\Delta p = 0.0 - 0.05$).

«Эпипалингенная» ассоциация минералов, как указывалось выше, гетерогенна. Главную роль в ней играют поздний микроклин и арфведсонит. Второстепенные и акцессорные минералы представлены волластонитом, эвдиалитом, лампрофиллитом, перовскитом, велеритом, а также более поздними сфеном, апатитом, флюоритом, пирротинном и халькопиритом. В целом эта ассоциация акцессорных минералов аналогична парагенезисам, характерным для гипо- и мезотермальной стадий

регрессивного этапа фенитизации, описанных ранее (Евдокимов, 1975). Арфведсонит выделяется в виде зональных метакристаллов с включениями эгирина, нефелина и ортоклаза, по которым он развивается. Для минерала характерны резкий полихроизм, аномальные тона интерференции и заметные колебания состава в отдельных зонах. Изменения оптических свойств в них указывают на вариации в содержании арфведсонитового минерала от 40 до 70%. Микроклин образует в породах многочисленные крупные метакристаллы, замещающие ортоклаз, нефелин и альбита. Во внешних зонах тел анатектитов он слагает своеобразные оторочки из клиновидных кристаллов (до 3—5 см по длине) — вдоль линии контакта палингенных пород с фенитами. Макроскопически минерал имеет серовато-желтый оттенок окраски, чем отличается от белого микроклина из фенитов. В проходящем свете в нем наблюдаются замутненные участки и многочисленные включения более ранних минералов. По рентгеновским данным он относится к «максимальным» микроклинам ($\Delta_p = 0.95—1.0$). Нефелин в эпипалингенной ассоциации неустойчив. Вначале он корродируется поздними генерациями канкринита и альбита, затем замещается либнеритом, шпреуштейнизируется и местами полностью исчезает.

Намечается определенная связь между текстурно-структурными признаками палингенных пород и размещением в них парагенезисов минералов. В участках анатектитов с массивными текстурами преобладают минералы, кристаллизовавшиеся из палингенных расплавов. В останцах фенитов и зонах с теневой (унаследованной) полосчатостью в переменных количествах встречаются минералы реликтового парагенезиса, а пойкилитовые и метасоматические структуры пород характерны для участков развития «эпипалингенной» ассоциации минералов.

Кроме текстурно-структурных особенностей минеральных агрегатов парагенезисы нефелиновых фенитов и анатектитов различаются по составу пироксена, который в палингенных породах заметно обогащен геденбергитовым и диопсидовым миналами, а также по взаимоотношениям нефелина и микроклина. В нефелиновых фенитах нефелин развивается по полевым штатам, в анатектитах же, напротив, замещается микроклином.

Все особенности строения и минерального состава анатектитов могут служить критериями отличия их как от метасоматических, так и от собственно магматических пироксено-нефелино-полевошпатовых пород.

Химический состав анатектитов из различных петрографических серий приведен в табл. 2. Для сравнения здесь же представлен средний состав нефелиновых фенитов. Сопоставление данных химико-аналитических определений свидетельствует об уменьшении количества кремнезема при переходе от метасоматитов к нефелиновым сиенитам, а затем к малиньитювитах. Распределение остальных элементов в породах зависит от их минерального состава. Так, содержание щелочей определяется главным образом соотношениями пироксенов, нефелина и полевых шпатов. Близость их содержания в нефелиновых фенитах и анатектитах обуславливает почти одинаковые концентрации щелочей в породах и K/Na отношения (0.97 и 0.90 соответственно). Уменьшение содержания микроклина и ортоклаза в малиньит-ювитах приводит к снижению этого отношения до 0.64 и даже до 0.32 (в малиньитах) и к общему уменьшению количества K_2O в породах.

Обратная зависимость связывает содержания Fe_2O_3 и Al_2O_3 в ювитах и малиньитах, поскольку в последних главным компонентом является эгирин, в ювитах же ведущее значение принадлежит нефелину. В целом палингенные породы по сравнению с нефелиновыми фенитами обеднены SiO_2 и K_2O ; концентрации титана, суммарного железа, магния и марганца в тех и других породах остаются постоянными, а содержание Al_2O_3 , CaO и особенно Na_2O в анатектитах возрастает.

Результаты химических анализов минералов (арфведсонита, волластонита, сфена и др.) указывают на наличие в анатектитах фтора (Евдокимов,

Химический состав пород анатектической серии и нефелиновых фенитов

Оксиды	Анатектиты					Нефелиновые фениты (3)
	малиньбиты (1)	ювиты (2)	малиньбит-ювиты (4)	нефелиновые сияниты (3)	палинггенные породы в целом (10)	
SiO ₂	52.25	44.66	49.70	53.08	49.95	55.36
TiO ₂	1.99	1.97	1.02	0.79	1.24	1.26
ZrO ₂	0.11	—	0.06	—	0.09	0.04
Al ₂ O ₃	2.70	14.79	13.12	12.19	12.12	9.91
Fe ₂ O ₃	15.05	5.10	9.52	8.73	8.96	9.62
FeO	5.15	3.70	2.91	3.58	3.40	2.36
MgO	3.65	3.98	1.67	1.17	2.18	2.24
MnO	0.51	0.23	0.34	0.26	0.34	0.38
CaO	9.16	10.80	6.54	5.18	7.24	5.31
BaO	0.07	0.03	0.09	0.13	0.09	0.18
SrO	0.11	0.18	0.12	0.11	0.11	0.16
K ₂ O	2.04	2.84	4.87	6.05	4.54	5.51
Na ₂ O	6.40	8.49	7.56	6.71	7.37	5.68
P ₂ O ₅	0.08	0.44	0.26	0.15	0.25	0.20
CO ₂	He опр.	1.54	0.89	0.55	0.83	0.44
П. п. п.	1.10	1.11	1.23	1.21	1.19	1.34
H ₂ O ⁻	0.06	0.14	0.10	0.11	0.10	0.01
Сумма	100.43	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Примечание. Анализы выполнены в ЦХЛ СЭТГУ; аналитики В. Ф. Филонова, И. А. Плисс и др. В скобках — количество анализов.

1975), который фиксировался здесь, по-видимому, в «эпипалинггенных» образованиях. В валовых анализах пород определения этого элемента, к сожалению, отсутствуют.

Баланс вещества при образовании анатектитов за счет нефелиновых фенитов, рассчитанный с учетом объемных весов пород, также указывает на вынос из зон палинггенеза Si и K и привнос в них как Na, Al, Ca, так и карбонат-иона.

Таким образом, химизм процессов анатексиса (недосыщенность Si и K, избыток Na, Al, Ca, F и CO₂ в анатектитах по сравнению с фенитами) согласуется с общими закономерностями петрохимической эволюции щелочно-гипербазитовых расплавов на поздних стадиях их кристаллизации (Кухаренко и др., 1965).

О физико-химических условиях формирования анатектитов. Наиболее дискуссионным вопросом в проблеме анатексиса фенитов являются температурные границы процесса. Литературные данные по этому вопросу достаточно противоречивы. Различные исследователи оценивают температуру плавления — кристаллизации нефелино-полевошпатовых пород — в интервале от 600 до 1000° С. Не установлены также интервалы температуры плавления фенитов, определяемые обычно по температурам в эндоконтактах щелочных интрузий. По мнению различных авторов, нефелино-пироксеновые породы кристаллизуются при температурах от 810 (Базарова, 1969) до 1260° С (Bowen, 1922). В отношении давления можно считать общепринятым, что колебания его в интервале 500—1000 бар существенно не влияют на температуру плавления пород. В этом интервале оцениваются и давления при формировании турьинского комплекса — 700 бар (Кулаков и др., 1974).

Особенности плавления различных типов пород при палинггенезе и температуры процесса нами изучались экспериментально в двух сериях

опытов: плавления анатектитов и фенитов в тиглях и в автоклавах.¹

Результаты первой серии опытов, выполненных в трубчатой печи при атмосферном давлении, представлены в табл. 3. Плавление лейкократовых нефелиновых пород начинается при меньших температурах (около 900° С), чем меланократовых (1000° С и более). Это полностью согласуется с полевыми наблюдениями над составом приконтактных зон анатектитов, где отчетливо представлено чередование лейкократовых слоев, испытывавших анатектическое плавление с меланократовыми, (реликтовыми) участками фенитов. Наши данные согласуются и с экспериментами Д. Нолана (Nolan, 1966) по системе эгирин—нефелин—полевой шпат (при $P_{H_2O}=1000$ бар), показавшими, что добавка к эгирину 5—20% диоксидовой составляющей резко сдвигает тройную эвтектику из поля малиньитов в лейкократовую область.

Таблица 3

Температуры плавления нефелино-полевошпатовых пород
($P=1$ атм)

Породы	Время выдержки, ч	Температура плавления, $\pm 25^\circ$ С
Ювиты	12	920
Малиньит-ювиты	12	980
Малиньиты	12	1050
Нефелиновые фениты:		
лейкократовые	10	900
мезократовые	10	950
меланократовые	6	1000
Пироксено-полевошпатовые фениты	12	<1000

Во второй серии опытов плавлению подвергалась проба мезократовых нефелиновых фенитов. Для опытов использовались автоклавы из нержавеющей стали объемом 6 см³. Плавление производилось с добавлением дистиллированной воды² или же в пробу добавлялись NaF, Na₂CO₃ и NaAlO₂.³ Таким образом, составы раствора по набору ионов отвечали наиболее вероятным агентам палингенеза. Полученные данные (табл. 4) показывают, что с увеличением P_{H_2O} температура плавления фенитов снижается незначительно, добавки Na₂CO₃ и NaF существенно ее понижают, а присадка NaAlO₂ не влияет на результаты опытов. В целом эксперименты в условиях, максимально приближенных к реально возможному, показывают, что плавление мезократовых фенитов Турьего полуострова с образованием анатектитов могло происходить при температуре $650 \pm 25^\circ$ С и давлениях от 500 до 1000 бар. Плавление меланократовых метасоматитов и возникновение однородных расплавов могло происходить лишь при еще больших температурах ($\approx 700^\circ$ С).

Приведенные данные позволяют наметить основные этапы формирования палингенных пород. Для Западного участка эта модель включает определенную последовательность факторов.

1. Растворы, опережавшие внедрение щелочных пород, переработали измененные песчаники в пироксено-полевошпатовые фениты. Последовавшая затем интрузия мельгейгитов способствовала прогреву толщи метасоматитов.

¹ Исследования проводились в лаборатории кристаллогенезиса НИИЗК ЛГУ при консультациях Т. Г. Петрова.

² Рассчитанное по величине наполнения давление в опытах колебалось в пределах 500—1000 бар (Kennedy, 1950).

³ Участие алюмоатов натрия в процессах формирования фенитов допускается многими исследователями (Сергеев, 1967).

Температуры плавления мезократовых нефелиновых фенитов
с присадками в автоклавах

Присадка	Время выдержки, ч	Давление, бар	Температура плавления, $\pm 25^{\circ} \text{C}$
$\text{H}_2\text{O}_{\text{чист}}$	6	500	925
$\text{H}_2\text{O}_{\text{чист}}$	5	1000	900
NaAlO_2	10	800	900
Na_2CO_3	5	900	825
NaF	3	700	700
$\text{NaF} + \text{NaAlO}_2$	3	500	700
$\text{NaF} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	10	1000	650

П р и м е ч а н и е. Сухой вес присадок составлял от 50 до 150 мг, т. е. достигал 2–6% от веса пробы.

2. Поступление растворов, связанных с расплавами ийолит-мельтейгитового состава, привело к формированию нефелиновых фенитов. Внедрение этих магм и дальнейшее повышение температуры вмещающих пород (выше 650°) обусловило их расплавление.

3. Палингенный и интродуцировавший расплавы могли смешиваться в зоне их соприкосновения (восточный контакт). К северо-западу от этой области температура фенитов едва достигала 650°C , и здесь могло происходить лишь селективное плавление пород.

4. При плавлении фенитов и внедрении ийолитов литостатическое давление возрастало, что способствовало незначительному перемещению фронтальной (южной) части палингенных масс, о чем свидетельствует четкий интрузивный контакт анатектитов с пироксено-полевошпатовыми фенитами. О движении анатектитового расплава свидетельствует и ориентированное расположение в анатектитах реликтов фенитов.

Предложенная модель объясняет главные особенности геологического строения, изменения состава и характера контактов палингенных пород Западного участка, но не может быть принята для Восточного участка, поскольку его геологическое строение исключает непосредственное участие магматических расплавов в формировании анатектитов.

Фенитизация песчаников на Восточном участке обусловлена воздействием растворов, поступавших по тектонически активным зонам. Измененные песчаники вначале были переработаны в пироксено-полевошпатовые фениты растворами, связанными с субширотными тектоническими структурами. Нефелинизация пород происходила под воздействием растворов, циркулирующих по зонам брекчирования северо-восточного простирания. Дальнейшая переработка субстрата этими (или еще более щелочными) растворами должна была бы завершиться замещением полевых шпатов (имеются все признаки их неустойчивости в процессе нефелинизации) и формированием метасоматических ийолитов. Вместо них образуются близкие по составу фенитам, но гетерогенные по всем остальным признакам пироксено-нефелино-полевошпатовые породы. Таким образом, за появление анатектитов на Восточном участке не могут быть ответственны ни расплавы, ни растворы.

Единственной мыслимой альтернативой является обработка нефелиновых фенитов этого участка надкритическими флюидами. Это предположение подтверждается и масштабом процессов анатексиса, проявившихся здесь. Очевидно, что переработка столь крупного блока пород возможна лишь при воздействии агента, обладающего очень высокой подвижностью, а именно это свойство приписывается надкритическим фазам.

По-видимому, растворы в зонах брекчирования постепенно сменились флюидом, который легко проникал в окружающие фениты. Температура метасоматитов повышалась во всем объеме пород, но этот прогрев

происходил неравномерно. В наиболее тектонизированных участках температура поднялась выше 650° , что привело к расплавлению фенитов. Очаги палингенеза, однако, были окружены породами, перешедшими в пластичное состояние, местами уже испытывающими селективное плавление.

Эта модель объясняет появление птигматитоподобных лейкократовых выплавок, плейчатость фенитов и агматитовый характер сложения анатектитов Восточного участка.

Заключение. Формирование нефелиновых анатектитов Турьего полуострова следует рассматривать как максимальное проявление процессов фенитизации, направленных на выравнивание температур и составов пород в экзо- и эндоконтактах интрузии. Анатексис был подготовлен всем течением этих многостадийных процессов, в которых исходные кварцосодержащие породы прогревались и под воздействием ультращелочных растворов преобразовывались в нефелиновые фениты.

Возникновение в массе фенитов палингенных пород свидетельствует о смене характера метаморфизующих агентов — их ином фазовом состоянии. Плавление фенитов в контактах интрузивных пород естественно предполагает непосредственное воздействие магматических расплавов на боковые породы. Появление же анатектитов в тектонически активных зонах, в удалении от магматических пород, заставляет принять вторым возможным агентом палингенеза отщепленные щелочной интрузией надкритические растворы.

Смена метаморфизующих агентов не позволяет рассматривать палингенез в качестве одной из стадий фенитового процесса. Она ставит его в ряд с процессами иного рода, например с контаминацией магматических расплавов вмещающими породами.

Характер минеральных парагенезисов анатектитов свидетельствует о длительном пути развития этих пород. Их предыстория включает многостадийное формирование нефелиновых метасоматитов, затем поступление в фениты расплавов или флюидов, контролирующееся тектонической обстановкой. Палингенез в свою очередь сменяется остыванием и кристаллизацией анатектических расплавов, которые происходили уже в обстановке регрессивного этапа фенитового процесса.

Автор выражает свою признательность А. А. Кухаренко и А. Г. Булаху за постоянные консультации и помощь при выполнении этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

Базарова Т. Ю. Термодинамические условия формирования некоторых нефелиносодержащих пород. М., «Наука», 1969. 110 с.

Булах А. Г. Геологическое строение и этапы формирования массивов щелочных пород и карбонатитов Турьего полуострова (Мурманская область). — Вестн. ЛГУ. Сер. геол., 1974, вып. 4, № 24, с. 21—32.

Евдокимов М. Д. Минеральные парагенезисы регрессивного этапа в фенитах Турьего полуострова. — В кн.: Минералогия и геохимия. Вып. 5. Л., Изд-во ЛГУ, 1975, с. 22—34.

Евдокимов М. Д., Булах А. Г. Апопесчаниковые фениты Турьего полуострова (Кольский п-ов). — Вестн. ЛГУ. Сер. геол., 1972, вып. 2, № 12, с. 32—42.

Евдокимов М. Д., Томилов С. В. Некоторые особенности кристаллохимии и свойств пироксенов ряда эгирин—диопсид. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов магматических и метасоматических горных пород. Л., «Наука», 1974, с. 81—86.

Кулаков А. Н., Евдокимов М. Д., Булах А. Г. Минеральные жилы в фенитах Турьего полуострова. — ЗВМО, 1974, ч. 103, вып. 2, с. 179—191.

Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г., Багдасаров Э. А., Римская-Курсакова О. М., Нефедов Е. И., Ильинский Г. А., Сергеев А. С., Абакумова Н. Б. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М., «Недра», 1965. 772 с.

Пожирицкая Л. К., Самойлов В. С. Петрология, минералогия и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. М., «Наука», 1972. 265 с.

Сергеев А. С. Фениты комплекса ультраосновных и щелочных пород. Л., Изд-во ЛГУ, 1967. 162 с.

Сергеев А. С. Серии фенитизированных пород Турьего полуострова. — Вестн. ЛГУ. Сер. геол., 1973, вып. 3, № 18, с. 28—38.

Яшина Р. М. О влиянии вмещающей среды на развитие контактово-реакционных процессов магматической стадии формирования нефелин-сиенитовых интрузий. — В кн.: Происхождение щелочных пород. М., «Наука», 1964, с. 153—177.

W o w e n N. L. Genetic features of alnoitic rocks at Isle Cadieux, Quebec. — Amer. J. Sci., 1922, v. 5, N 3, p. 324—343.

K e n n e d y G. C. Pressure-volume-temperature relations in water at pressures. — Amer. J. Sci., 1950, v. 4, N 1, p. 73—109.

N o l a n J o h n. Melting—relations in the sistem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — NaAlSiO_4 — $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — H_2O , and their bearing on the genesis of alkaline under saturated rocks. — Geol. soc. London quart. j., 1966, v. 3, p. 122—149.

Р. Г. КНУБОВЕЦ, Л. Т. ЖИРОВА, Г. И. ЧЕРЕНКОВА, С. М. ПРОКОШИНА,
Г. М. ВИРОВЛЯНСКИЙ, В. К. СТАРЦЕВ

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АПАТИТА МАССИВОВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ—ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД МАЙМЕЧА-КОТУЙСКОЙ ПРОВИНЦИИ

Апатит — широко распространенный минерал магматических горных пород. Основная его масса находится в рассеянном состоянии и только небольшая часть образует промышленные концентрации. Примером значительных концентраций апатита могут служить массивы формации ультраосновных—щелочных пород и карбонатитов, которые и явились объектом наших исследований. Был изучен апатит из различных петрогенетических комплексов пород пяти наиболее крупных массивов Маймеча-Котуйской провинции (Гули, Одихинча, Маган, Ыраас и Ессей).

В апатитизированных ийолитах и эгиринитах (фенитах экзоконтакта) апатит образует линзо- и гнездобразные скопления мелких зерен (0.5—2 мм), реже лучистых агрегатов (до 5 мм). В флогопитовых метасоматитах преобладает радиально-лучистый апатит размером от 1 до 10—15 см, реже присутствует мелкозернистый апатит (1.0×1.5 мм). Для пород железорудного комплекса и карбонатитов характерен мелкозернистый апатит (0.1—1.0 мм). Лишь в карбонатитах Гулинского массива наряду с мелкозернистым апатитом присутствуют тонкоигольчатый, столбчатый и радиально-лучистый. В коре выветривания помимо гипогенного апатита присутствуют гипергенные фосфаты — франколит и вавеллит.

Франколит широко развит в продуктах выветривания всех изученных массивов, за исключением Одихинчи, где кора выветривания отсутствует. Он образует патечные корочки, почковидные агрегаты, либо находится в микротрещинах в виде аморфной железофосфатной массы.

Вавеллит преобладает в продуктах выветривания Ессея, образуя линзовидные и гнездовые обособления игольчатых и волокнистых зерен (Занин и др., 1972).

Рентгеновские исследования показали, что апатит массивов Маймеча-Котуйской провинции имеет следующие параметры элементарной ячейки (табл. 1): $a=9.37$ — 9.40 Å, $c=6.88$ — 6.89 Å; у франколитов — $a=9.33$ — 9.38 Å, $c=6.88$ — 6.89 Å. Эти величины несколько отличаются от рентгеновских констант апатита из апатито-нефелиновых руд Хибинского массива, у которого $a=9.36$ — 9.37 Å, $c=6.91$ — 6.92 Å, но близки параметрам апатита Ковдора (Дудкин и др., 1964; Римская-Корсакова и др., 1968). Показатели преломления апатита изменяются в пределах: $N_o=1.632$ — 1.643 , $N_e=1.630$ — 1.640 ; франколита: $N_o=1.624$ — 1.627 , $N_e=1.618$ — 1.620 . Плотность апатита колеблется в пределах 3.073—3.205 г/см³, франколита — 3.021—3.120 г/см³.

Химические анализы (табл. 2) показали, что апатит Маймеча-Котуйской провинции характеризуется невысокими содержаниями фтора (1.20—

Физические характеристики фосфатных минералов

Номер образца	a, Å	c, Å	Плотность, г/см ³	No	Ne	Порода	Массив
Апатит							
450/1	9.40	6.89	3.121	1.640	1.637	Ийолиты	Маган
118	9.40	6.89	3.124	1.638	1.636	Эгирииниты (фениты)	»
169	9.40	6.89	3.183	1.640	1.637	»	»
32	9.39	6.89	3.166	1.640	1.637	»	Браас
2а	9.40	6.89	3.181	1.642	1.638	Флогопитовые метасоматиты	Гули
О-П	9.40	6.89	3.204	1.640	1.637	То же	Одихинча
1012	9.40	6.89	3.073	1.640	1.637	»	»
511	9.40	6.88	3.176	1.640	1.637	Железорудного комплекса	Ессей
К-29	9.37	6.89	3.189	1.640	1.637	То же	»
8/1	9.39	6.89	3.142	1.638	1.635	»	Браас
712	9.40	6.89	3.205	1.643	1.640	Карбонатиты I стадии (кальцитовые)	Гули
17	9.40	6.89	3.202	1.642	1.638	Карбонатиты II стадии (кальцитовые)	»
730	9.39	6.89	3.177	1.640	1.637	Редкометалльные карбонатиты II стадии	»
735	9.38	6.89	3.167	1.632	1.630	Карбонатиты III стадии (доломитовые)	»
Франколит							
16/1	9.38	6.89	3.021	1.627	1.620	Кора выветривания	Браас
102	9.33	6.88	3.120	1.624	1.618	»	Гули

2.62%), стронция (0.13—0.70%) и TR_2O_3 (0.05—0.75%). В этом отношении он резко отличается от фтористого хибинского апатита, содержащего от 1 до 4% стронция и от 0.84 до 3.18% TR_2O_3 , но имеет большое сходство с апатитом Ковдора (Дудкин и др., 1964; Римская-Корсакова и др., 1968). Лишь в центральных частях флогопитовых жил массива Одихинча содержание Sr в апатите достигает 0.9% и TR_2O_3 — 0.75%. Наименьшее содержание TR_2O_3 и Sr отмечается в апатитах массивов Маган, Браас и Ессей; относительно повышенные — в апатитах массивов Гули и Одихинча (табл. 1, 3). Среди элементов редкоземельной группы в апатитах преобладают La_2O_3 (16.0—33.5), CeO_2 (32.3—49.7), Nd_2O_3 (12.3—24.1%) — табл. 3. Примерно в равных количествах находятся Pr_2O_3 , Sm_2O_3 и Gd_2O_3 . Франколит в отличие от апатита характеризуется повышенным содержанием фтора (2.38—3.10%) и CO_2 (3.50%), по пониженным содержанием P_2O_5 (34.20—37.9%).

По величинам параметров элементарной ячейки, показателей преломления и плотности апатит Маймеча-Котуйской провинции обнаруживает заметные отличия от апатитов других массивов (например, Хибинского), что, безусловно, связано с различиями условий их образования. Новая генетическая информация об апатите может быть получена методом ИК спектроскопии поглощения. ИК спектры апатитов Маймеча-Котуйской провинции получены на приборе UR-20 в интервале частот 400—4000 cm^{-1} . Образцы были приготовлены в таблетках с бромистым калием.

На рис. 1 приведен ИК спектр одного из апатитов. В спектре наблюдаются в основном полосы поглощения комплексных анионов $(PO_4)^{3-}$, $(CO_3)^{2-}$ и OH^- . Из девяти теоретически возможных полос поглощения иона $(PO_4)^{3-}$ (Герцберг, 1949) в спектре апатита появляются шесть: полосы симметричных валентных колебаний (ν_1) у 966 cm^{-1} , симметричных деформационных колебаний (ν_2) у 405 cm^{-1} , асимметричных валентных колеба-

Химический состав апатита (в вес.%) из различных пород массивов Маймеча-Котуйской провинции

Компо- ненты	Перекристалли- зованные магматические породы		Зона фенитов			Флогопитовый комплекс			Железородный комплекс			Карбонаты массива Гули			Кора выветривания	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
P ₂ O ₅	41.10	40.50	41.29	41.5	41.40	39.70	40.55	40.20	41.30	41.54	40.85	40.57	40.80	41.10	37.90	34.20
SiO ₂	0.28	0.22	0.42	0.26	0.19	0.36	0.15	0.24	Следы	0.14	0.11	0.40	0.31	0.11	0.38	0.54
CO ₂	0.51	0.54	0.55	Следы	0.75	0.40	0.30	1.57	0.64	0.51	0.73	0.35	0.52	0.42	3.50	3.52
CaO	54.36	55.55	53.88	55.30	54.58	56.12	56.52	54.60	54.55	54.56	54.47	55.34	54.86	55.30	53.29	53.20
MnO	Сл.	Сл.	Сл.	0.07	Не обн.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	0.03	0.36	Не обн.	Сл.	Сл.	0.07	0.14
MgO	0.50	Не обн.	0.25	0.20	0.35	Не обн.	Не обн.	»	0.60	0.27	0.43	То же	»	»	0.20	0.15
Fe ₂ O ₃	0.67	0.80**	0.40	0.40	0.70	0.20	0.30	0.60	0.60	0.28	0.65	0.64	0.70	0.40	1.50*	3.96*
Al ₂ O ₃	Не опр.	0.53	0.22	Не опр.	Не опр.	0.38	Сл.	0.06	Сл.	Не опр.	Не опр.	0.25	Не опр.	Не опр.	0.51	0.76
Na ₂ O	» »	Не опр.	Не опр.	» »	То же	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0.35	0.20	» »	Не опр.	» »	» »	Не опр.	Не опр.
K ₂ O	» »	» »	» »	» »	» »	» »	» »	» »	0.14	0.12	» »	То же	» »	» »	» »	» »
H ₂ O ⁻	} 0.80	0.25	1.19	0.68	0.55	0.73	0.31	0.68	1.10	0.60	0.97	0.41	0.85	0.61	0.53	0.63
H ₂ O ⁺																
F	1.76	1.82	1.70	1.70	1.58	1.85	1.72	2.08	1.20	2.62	1.67	1.71	1.78	2.03	2.38	3.10
ΣTR ₂ O ₃	0.20	0.75	0.10	0.098	0.10	0.39	0.31	0.23	0.05	Не опр.	0.10	0.46	0.20	0.54	Не опр.	Не опр.
Сумма I	100.18	100.46	100.00	100.21	100.20	100.13	100.16	100.20	100.53	100.87	100.06	100.13	100.02	100.50	100.26	100.20
-O=F ₂	0.74	0.76	0.71	0.71	0.66	0.78	0.72	0.87	0.50	1.10	0.67	0.72	0.74	1.10	1.00	1.30
Сумма II	99.44	99.70	99.29	99.50	99.54	99.35	99.44	99.33	100.03	99.77	99.58	99.41	99.28	99.40	99.35	98.90
Sr	0.151	0.30	0.266	0.32	0.40	0.88	0.68	0.555	0.129	0.292	0.242	0.31	0.53	0.697	0.31	Не опр.
Ba	0.01	0.04	0.01	0.05	Не опр.	0.018	0.025	0.06	0.01	0.022	0.01	Не опр.	Не опр.	0.02	Не опр.	» »

Примечание. 1-16 — номера анализов; 1-2 — из ийолитов (1 — обр. 450/1, Маган; 2 — обр. 1031, Одихинча); 3-5 — из эгиринитов Магана (3 — обр. 118; 4 — обр. 169) и Брааса (5 — обр. 32); 6 и 7 — из флогопитового участка Одихинча-Юрях (6 — обр. О-П, из флогопитовой жилы в ийолитах; 7 — обр. 1012, из флогопитовой жилы в меллитовых породах); 8 — обр. 2а, из I флогопитового участка массива Гули; 9 — обр. 511, из северной части полукольца массива Есей; 10 — из центральной части массива Есей; 11 — обр. 811, из массива Браас; 12 — обр. 712, из карбонатитов I стадии (с реликтами оливина); 13 — обр. 17, из кальцитовых карбонатитов II стадии; 14 — обр. 735, из доломитовых карбонатитов III стадии; 15 и 16 — франколит (15 — обр. 16/1, из массива Браас; 16 — обр. 102, из южного массива Гули). Анализы всех компонентов, кроме 2 TR₂O₃, Sr и Ba, выполнены Н. Селезневой (ГИГХС), определения ΣTR₂O₃ — в ИМГРЭ, Sr и Ba — в ИМГРЭ методом фотометрии пламени Т. А. Абрамовой. Содержания Fe₂O₃, отмеченные звездочкой, обусловлены примесью лимонита, двумя — пылевидными включениями магнетита.

Соотношение редкоземельных элементов в апатите ($\Sigma TR_2O_3=100\%$)
из различных пород

Окислы	Ййолиты		Эгириниты (фениты)		Флогопитовые метасоматиты			Апатито-маг- нетитовые породы		Карбонатиты	
	450/1	1031	118	169	О-П	1012	2а	511	8/1	17	735
La_2O_3	16.4	22.1	21.2	23.5	33.5	32.2	32.1	18.2	19.6	16.0	18.9
CeO_2	39.6	44.8	46.9	37.5	49.7	38.5	32.5	32.3	35.3	44.2	44.2
Pr_2O_3	5.1	4.5	4.9	5.12	3.4	3.0	3.67	5.37	5.8	5.3	5.2
Nd_2O_3	23.3	20.9	17.8	19.8	12.4	13.5	12.3	20.2	19.1	24.1	23.3
Sm_2O_3	4.9	3.4	3.4	4.5	0.6	3.1	2.41	5.08	5.8	3.9	3.3
Eu_2O_3	1.23	0.78	0.90	1.36	0.12	1.2	0.81	1.69	1.81	1.0	0.90
Gd_2O_3	3.5	1.8	2.4	3.21	0.23	3.9	5.28	6.07	4.5	2.4	2.0
Tb_2O_3	0.47	0.24	0.30	—	0.08	0.48	0.33	0.55	—	0.43	0.33
Dy_2O_3	2.8	0.78	1.30	0.99	—	2.2	2.29	2.68	1.54	1.5	1.1
Ho_2O_3	0.46	0.17	0.19	0.17	—	0.40	0.30	0.41	0.23	0.25	0.20
Er_2O_3	1.47	0.26	0.42	0.51	—	0.81	0.65	0.97	0.82	0.56	0.29
Tm_2O_3	0.23	0.04	—	0.02	—	0.13	0.05	0.07	0.06	0.12	0.05
Yb_2O_3	0.48	0.27	0.30	0.11	—	0.50	0.18	0.31	0.27	0.21	0.28
Lu_2O_3	0.07	0.06	—	—	—	0.08	0.06	0.07	—	0.03	0.05
Y_2O_3	—	—	—	3.21	—	—	7.10	6.07	5.16	—	—
ΣTR_2O_3	0.20	0.75	0.10	0.098	0.39	0.31	0.23	0.05	0.10	0.20	0.54

Примечание. Определение проведено спектральным методом Р. П. Баринским (ИМГРЭ).

ний (ν_3) у 1048 и 1100 cm^{-1} , асимметричных деформационных колебаний (ν_4) у 578 и 610 cm^{-1} .

Анион $(CO_3)^{2-}$ дает в спектре полосы с частотами 870, 1430 и 1470 cm^{-1} (Elliott, 1964; Bonnel, 1972).

Полосы поглощения в области 3540—3570 cm^{-1} и 650—670 cm^{-1} принадлежат гидроксильным группам (Кнубовец, Кисловский, 1975).

В ИК спектрах апатитов Маймеча-Котуйской провинции обнаружены также слабые полосы в области 700—800 cm^{-1} , отнесенные к колебаниям мостиковых связей P—O—P (Кисловский и др., 1976).

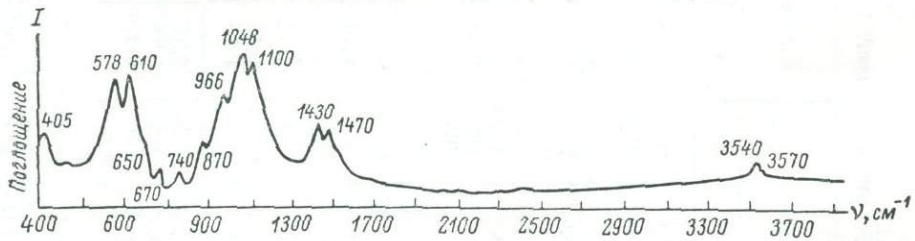


Рис. 1. ИК спектры поглощения апатита (2.5 мг образца на 300 мг KBr).

Изменения формы и относительной интенсивности полос поглощения ортофосфатона в ИК спектрах разных образцов апатитов не было замечено. Поэтому при сравнении образцов внимание было сосредоточено на анализе полос, соответствующих колебаниям групп CO_3 , OH, P—O—P.

При изучении спектров апатитов Маймеча-Котуйской провинции было выявлено различие относительных интенсивностей ИК полос поглощения 1430 и 1470 cm^{-1} (рис. 2) для образцов из разных минеральных комплексов. В ИК спектрах апатитов из ййолитов Магана полоса поглощения карбонат-иона 1470 cm^{-1} более интенсивна, чем полоса 1430 cm^{-1} (рис. 2, а). Такая же картина карбонатного поглощения наблюдается и в спектрах апатитов из зоны фенитов (эгиринитов) массива. Следует отметить, что ИК спектры апатитов из ййолитов и эгиринитов Магана подобны и в других областях поглощения, что свидетельствует о сходстве их кристалло-

химических особенностей. Ранее было установлено, что апатит из эгиринитов и ийолитов Магана имеет и одинаковые температуры кристаллизации ($660-620^{\circ}\text{C}$), судя по температурам гомогенизации расплавных включений (Романчев, Жирова, 1977). По данным ИК спектроскопии, к этой же группе образцов относится также апатит из пироксенитов Одихинчи, из эгиринитов (фенитов) и из магнетито-апатитовых пород массива Ыраас.

В спектрах апатитов из различных пород флогопитового комплекса массивов Гули и Одихинча интенсивность полосы поглощения 1470 см^{-1} карбонат-иона равна или меньше интенсивности полосы 1430 см^{-1} (рис. 2, б, в). Такое разнообразие проявлений поглощения CO_3 -групп, вероятно,

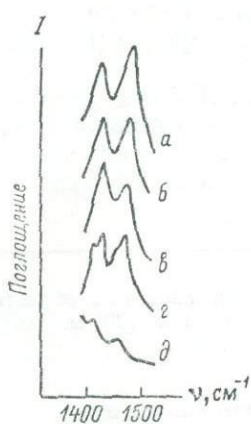


Рис. 2. ИК спектры поглощения апатита в области колебаний карбонат-иона (20 мг образца на 280 мг КВг).

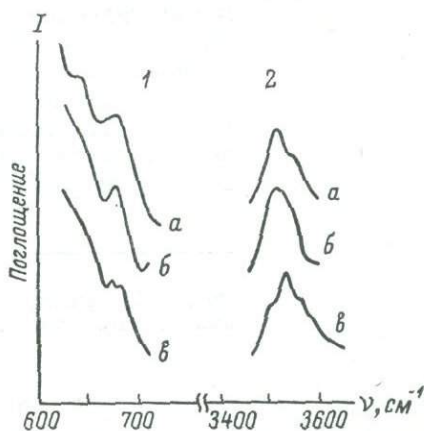


Рис. 3. ИК спектры поглощения апатита в области либрационных (1) и валентных (2) колебаний гидроксильных групп (20 мг образца на 280 мг КВг).

связано с тем, что в метасоматитах апатит неоднократно подвергался перетолжению и перекристаллизации.

Апатит из магнетито-апатитовых пород Ессея имеет отличные от всех других апатитов спектры, но более сходные со спектрами апатитов из флогопитовых метасоматитов Одихинчи. Температура гомогенизации этого апатита равна $320-450^{\circ}\text{C}$ (Романчев, Жирова, 1977). Сопоставление относительных интенсивностей двух полос поглощения карбонат-иона 1430 и 1470 см^{-1} с данными термометрического изучения тех же апатитов показало, что с увеличением температуры кристаллизации минерала возрастает относительная интенсивность более высокочастотной полосы его ИК спектра. Подобное изменение относительной интенсивности полос поглощения в области колебания карбонат-иона при термообработке минералов группы апатита отмечалась в работах ряда авторов (Вейдерма, Кнубовец, 1972; Васильева, Рудницкая, 1976). Следовательно, относительные интенсивности полос поглощения 1430 и 1470 см^{-1} в ИК спектрах апатита могут служить индикатором температурного режима образования минерала.

В ИК спектрах некоторых апатитов Маймеча-Котуйской провинции зафиксированы дополнительные полосы поглощения в области колебаний карбонат-ионов с частотами 1415 и 1450 см^{-1} (рис. 2, з). Из изученных авторами образцов апатита других месторождений такая сложная форма полос карбонатного поглощения характерна для малофористых апатитов Ковдорского массива и месторождения Белая Зима.¹

¹ Причина этого пока неясна, не исключено, например, проявление разного изотопного состава углерода.

В ИК спектрах апатитов из доломитовых карбонатитов Гули (рис. 2, *д*) полосы поглощения CO_3 -групп имеют незначительную интенсивность, что находится в соответствии с малым содержанием карбонат-ионов в этих образцах и подтверждает данные химического анализа.

В ИК спектрах большинства апатитов Маймеча-Котуйской провинции обнаружены полосы поглощения двух видов гидроксильных групп, дающих либрационные колебания 670 и 650 см^{-1} (рис. 3, *1*) и валентные колебания 3540 и 3570 см^{-1} (рис. 3, *2*). Ранее было показано, что полосы у 3540 и 670 см^{-1} обусловлены колебаниями гидроксильных групп, связанных водородной связью со фтором, а полосы 3570 и 650 см^{-1} — колебаниями гидроксильных групп, находящихся в состоянии водородной связи с кислородом (Кнубовец, Кисловский, 1975).

Водородная связь $\text{OH} \dots \text{F}$ более распространена во всех апатитах Маймеча-Котуйской провинции, чем водородная связь $\text{OH} \dots \text{O}$: интенсивности полос поглощения 3540 и 670 см^{-1} всегда больше, чем полос

поглощения 3570 и 650 см^{-1} . Наиболее четко связь $\text{OH} \dots \text{O}$ проявлена в апатитах массива Маган: валентные колебания OH -групп с частотой 3570 см^{-1} и либрационные колебания с частотой 650 см^{-1} (рис. 3, *а*) наблюдаются в спектрах этих апатитов в виде заметных полос. В тех случаях, когда в спектре в явном виде не удастся разрешить двух полос, а видна лишь одна, форма полосы свидетельствует о наличии некоторого вклада со стороны другой полосы (рис. 3, *б*). В то же время среди изученного семейства апатитов встретились и такие, в спектрах которых удалось выделить колебания более двух разновидностей гидроксильных групп (рис. 3, *в*). Возможность существования в апатитах дополнительных гидроксильных групп, кроме находящихся в связях $\text{OH} \dots \text{F}$ и $\text{OH} \dots \text{O}$, была установлена после изучения монокристаллов апатитов в поляризованном свете (Блисковский, Кнубовец, 1975).

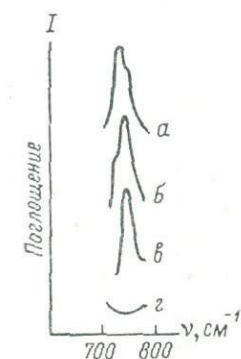


Рис. 4. ИК спектры поглощения апатита в области колебаний мостиковых $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ связей (20 мг образца на 280 мг KBr).

В спектрах исследованных апатитов Маймеча-Котуйской провинции присутствует также полоса средней интенсивности в области $720-750 \text{ см}^{-1}$, которую мы отнесли к симметричным колебаниям мостиковых связей $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ пирофосфатных групп (Кисловский и др., 1976). Наличие полос поглощения пирофосфатных групп в спектрах апатитов отмечалось нами ранее (Кисловский и др., 1976).

Для апатитов рассматриваемой провинции наблюдается три разновидности полос поглощения симметричных колебаний $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ связей: полосы 720 см^{-1} с плечом 740 см^{-1} ; полосы 740 см^{-1} с плечом 720 см^{-1} и одиночные полосы у 745 см^{-1} (рис. 4, *а-в*). В ИК спектрах образцов франколита обр. 16/1 (Браас) и 102 (Гули) полос поглощения $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ групп обнаружить не удалось (рис. 4, *г*).

Для апатитов рассматриваемой провинции наблюдается три разновидности полос поглощения симметричных колебаний $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ связей: полосы 720 см^{-1} с плечом 740 см^{-1} ; полосы 740 см^{-1} с плечом 720 см^{-1} и одиночные полосы у 745 см^{-1} (рис. 4, *а-в*). В ИК спектрах образцов франколита обр. 16/1 (Браас) и 102 (Гули) полос поглощения $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ групп обнаружить не удалось (рис. 4, *г*).

Выводы

1. Апатит массивов ультраосновных—щелочных пород и карбонатитов Маймеча-Котуйской провинции является малофтористым с невысоким содержанием стронция и редкоземельных элементов.

2. Методом ИК спектроскопии поглощения для всех исследованных апатитов установлено существование двух типов гидроксильных групп, находящихся в состоянии водородной связи со фтором и с кислородом.

В некоторых образцах многообразие гидроксильных групп этим не исчерпывается.

3. В ИК спектрах большинства изученных апатитов обнаружены полосы поглощения P—O—P групп, свидетельствующие о конденсации фосфатных тетраэдров.

4. ИК спектры апатитов в области колебаний карбонат-иона могут быть использованы как чувствительный индикатор условий минералообразования и в первую очередь температуры их кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

Блисковский В. З., Кнубовец Р. Г. Фосфаты кальция фосфатных руд. — В кн.: Тр. XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 1, М., «Наука», 1975.

Васильева З. В., Рудницкая Е. С. Изучение природных карбонат-содержащих апатитов методом инфракрасной спектроскопии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 9.

Вейдерма М., Кнубовец Р. Г. Исследование фосфатного вещества оболочек фосфоритов методом инфракрасной спектроскопии. — Изв. АН ЭССР. Сер. хим., геол., 1972, т. 21, № 1.

Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.

Дудкин О. Б., Козырева А. В., Померанцева Н. Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. Л., «Наука», 1964.

Занин Ю. Н., Жирова Л. Т., Сердюкова П. А. Фосфаты в зоне выветривания Ессейского массива. — Геология и геофизика, 1972, № 3.

Кисловский Л. Д., Кнубовец Р. Г., Черенкова Г. И. Признаки конденсации тетраэдров в структуре апатита. — ДАН СССР, 1966, т. 232, № 3.

Кисловский Л. Д., Кнубовец Р. Г., Черенкова Г. И. О роли некоторых межмолекулярных взаимодействий в кристаллохимии апатитов. — В кн.: Межмолекулярное взаимодействие и конформации молекул. Тр. III Всесоюз. симпоз. Пушкино, 1976.

Кнубовец Р. Г., Кисловский Л. Д. Исследование анионных замещений в апатитах методом инфракрасной спектроскопии. — В кн.: Физика апатита. Новосибирск, «Наука», 1975.

Римская-Корсакова О. М., Васильева З. В., Пыжова Р. И., Соколова Е. П. Апатиты Ковдорского массива. — В кн.: Минералогия и геохимия. Вып. 3. Л., Изд-во ЛГУ, 1968.

Романчев Б. П., Жирова Л. Т. Апатитовая минерализация массивов Маган и Ессей. — Геохимия, 1977, № 1.

Wopel G. Contribution a l'étude de la carbonation des apatites. — Ann. Chim., 1972, t. 7, N 3.

Elliot J. C. The interpretation of the infrared absorption spectra of some carbonate-containing apatites. — In: Proc. Internat. Sympos. on the composition, properties and fundamental structure of tooth enamel. London, 1964.

В. Г. КРИВОВИЧЕВ

ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ И АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В БАРИТОВЫХ И БАРИТО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Несмотря на все возрастающее значение сведений о физико-химических условиях формирования гидротермальных месторождений (Геохимия. . . , 1970; Колонин, Птицын, 1974; Павлов, 1976, и др.), в современной литературе сравнительно мало данных по анализу характерных парагенезисов минералов в баритовых и барито-полиметаллических месторождениях. В то же время именно эти образования представляются наиболее благоприятным объектом для комплексного физико-химического исследования гидротермальных месторождений. Это обстоятельство обусловлено простотой их минерального состава, однозначностью возрастных соотношений выделяемых в жилах парагенезисов минералов, наличием

в последних реликтов минералообразующей среды (газово-жидких включений), а также возможностью использовать при анализе имеющиеся в литературе термодинамические константы для твердых фаз и находящихся в растворах ионов.

В гидротермальных баритовых и барито-полиметаллических месторождениях в ассоциации с баритом часто наблюдаются кальцит, флюорит, витерит, галенит, сфалерит, пирит, гематит и некоторые другие минералы.

Литературные (и наши) данные показывают, что во многих месторождениях этого типа минеральные ассоциации сменяют друг друга в определенной последовательности. Так, в баритовых месторождениях Грузии (Багратишвили, 1961) кальцито-сульфидная ассоциация, как правило, сменяется барито-сульфидной или баритовой (с поздним кальцитом). На Беганьском месторождении (Закарпатье) наблюдается (Пизнюр, Платонова, 1972) смена полиметаллической ассоциации барито-полиметаллической, а затем баритовой. Для свинцово-цинковых месторождений Средней Азии, размещающихся в изверженных породах, устанавливается (Лурье, 1969) пять минеральных ассоциаций, сменяющих друг друга в такой последовательности: кварцево-пиритовая, кварцево-карбонатная-сульфидная (полиметаллическая), барито-галенитовая (вместо барита иногда присутствует флюорит), кальцитовая (или баритовая). Подобная закономерность характерна и для Белореченского месторождения барита (Северный Кавказ), где наблюдается такая последовательность минералообразования: кальцит+галенит+сфалерит+пирит, барит+галенит+сфалерит+пирит (с флюоритом), флюорит+галенит+сфалерит+пирит, барит (с поздним кальцитом).

В некоторых барито-сульфидных месторождениях указанные ассоциации сменяют друг друга и в пространстве, обуславливая вертикальную зональность рудных тел. Такая зональность, в частности, устанавливается и в Белореченском месторождении, где отмечается смена карбонато-сульфидной ассоциации, характерной для глубоких горизонтов месторождения, барито-полиметаллической, а затем флюорито-полиметаллической и баритовой (с кальцитом) в верхних разведанных его участках.

Генетическая сопряженность перечисленных выше парагенезисов минералов в большинстве изученных барито-сульфидных месторождений представляется несомненной. Причиной возникновения подобной временной и пространственной последовательности их распределения могло быть лишь закономерное изменение состава и свойств минералообразующих растворов по мере их продвижения по рудоподводящим каналам из глубин к поверхности (Кривовичев, 1975; Павлов, 1976).

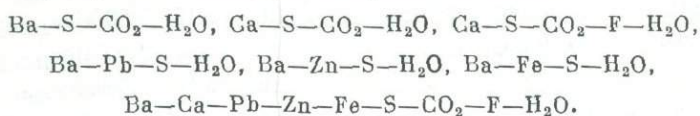
Для оценки возможных вариаций физико-химических параметров минералообразующей среды, определяющих возникновение тех или иных минеральных парагенезисов в рассматриваемых месторождениях и их смену во времени и пространстве, могут быть использованы термодинамические расчеты.

Как известно, химический состав водной фазы, участвующей в процессе рудоотложения, меняется с температурой, давлением и общим составом системы. Последний (концентрации химически активных компонентов в растворе) можно оценить, используя данные изучения состава газовой-жидких включений в минералах (Ермаков, 1972) и расчетные методы (Бартон, 1960; Ходаковский, и др., 1966).

Для водных растворов, содержащих анионы серы и углекислоту, большое влияние на устойчивость минеральных парагенезисов в системе оказывают Eh и pH минералообразующей среды (Барнс, Куллеруд, 1966; Гаррелс, Крайтс, 1968; Барнс, Чаманский, 1970). Влияние общего давления на ионные равновесия (по крайней мере до 1 кбар) незначительно (Harned, Owen, 1958) и, принимая $P_{\text{общ}}$ больше суммы парциальных давлений летучих компонентов, этим параметром при расчетах можно пре-

небрець (Барнс, Куллеруд, 1966). Таким образом, число независимых параметров уменьшается до трех — T , Eh и рН. Воздействие температуры на равновесия в гидротермальных растворах является более непосредственным и выражаются проще, чем влияние Eh и рН. Кроме того, температурный интервал условий образования рассматриваемой группы гидротермальных месторождений можно достаточно точно оценить по температурам гомогенизации газовой-жидких включений в минералах. Так, литературные (Учамейшвили, 1965, 1967) и наши (Кривовичев, 1975) данные показывают, что формирование барито-полиметаллических месторождений Кавказа и Средней Азии происходило при температурах от 200—150 до 100—70° С. Поэтому для рассматриваемых ниже поликомпонентных систем в координатах Eh—рН может быть составлена серия диаграмм, каждая из которых отвечает определенному интервалу температур. Возможность использования таких диаграмм для анализа открытых электрохимических систем показана А. А. Маракушевым (1963).

Для оценки влияния Eh и рН гидротермальных растворов на формирование парагенезисов минералов в баритовых и барито-полиметаллических месторождениях ниже рассмотрены системы:



Условия равновесия реакций, протекающих в этих системах, определялись с помощью термодинамических констант, приведенных в справочнике Г. Б. Наумова и др. (1974). Для вычисления ΔG реакций в условиях повышенных температур использовалось известное уравнение (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961):

$$\Delta G_T = \Delta G_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 (T - 298) + \Delta c_p [(T - 298) - T \ln T - T \ln 298], \quad (1)$$

где ΔG_T — свободная энергия Гиббса реакции при температуре T ; ΔG_{298}^0 и ΔS_{298}^0 — свободная энергия Гиббса и энтропия реакции при температуре 298° С; Δc_p — средняя теплоемкость реакции.

При этом допускается, что величина Δc_p реакции сохраняется постоянной в интервале от 25° С до T . Такое допущение при геохимических расчетах (до температур порядка 200° С) вполне оправданно.

Результаты расчетов приведены в таблице и представлены на диаграммах в координатах Eh—рН (рис. 1, 4—6), построенных по методу Гаррелса (Гаррелс, Крайтс, 1968). Они проведены для условий: $t=25, 100, 200^\circ \text{C}$; $P=1$ атм; величины активностей ионов в растворе приняты согласно сделанным ранее оценкам (Кривовичев, 1975).

Анализ полей устойчивости минералов в системе Ba—S—CO₂—H₂O (рис. 1, а—в) показывает, что в восстановительной обстановке в растворе устойчив катион бария (поле I). Этим, в частности, определяется миграция Ba²⁺ в средах, насыщенных сероводородом и углекислотой, до тех пор, пока не будет достигнута определенная концентрация кислорода, необходимая для образования аниона SO₄²⁻ и осаждения Ba²⁺ в виде барита (поле II), или же величина рН, при которой начнется выделение витерита (поле III). Образование витерита в восстановительной обстановке идет согласно реакции



и зависит лишь от активностей Ba²⁺ и CO₃²⁻ в растворе, поскольку

$$a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} = L_{\text{BaCO}_3}, \quad (3)$$

где L_{BaCO_3} — произведение растворимости витерита.

Реакции	Уравнения
	25° С
1. $\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$\text{pH} = 1.98$
2. $\text{H}_2\text{S} = \text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2e$	$\text{Eh} = 0.144 - 0.02961 \lg a_{\text{H}_2\text{S}} - 0.059 \text{pH}$
3. $\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 6e$	$\text{Eh} = 0.334 + 0.00991 \lg a_{\text{HSO}_4^-} - 0.069 \text{pH}$
4. $\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e$	$\text{Eh} = 0.354 + 0.00991 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - 0.079 \text{pH}$
5. $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e$	$\text{Eh} = 0.302 - 0.074 \text{pH}$
6. $\text{H}_2\text{S} = \text{HS}^- + \text{H}^+$	$\text{pH} = 6.99$
7. $\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8e$	$\text{Eh} = 0.250 - 0.067 \text{pH}$
8. $\text{Ba}^{2+} + \text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{BaSO}_4 + 8\text{H}^+ + 6e$	$\text{Eh} = 0.258 - 0.00981 \lg a_{\text{Ba}^{2+}} - 0.078 \text{pH}$
9. $\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{BaSO}_4 + 10\text{H}^+ + 8e$	$\text{Eh} = 0.230 - 0.00741 \lg a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{S}} - 0.074 \text{pH}$
10. $\text{Ba}^{2+} + \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{BaSO}_4 + 9\text{H}^+ + 8e$	$\text{Eh} = 0.178 - 0.00741 \lg a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{HS}^-} - 0.066 \text{pH}$
11. $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{BaSO}_4 + \text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8e$	$\text{Eh} = 0.215 + 0.00741 \lg a_{\text{HCO}_3^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{S}} - 0.067 \text{pH}$
12. $\text{BaCO}_3 + \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{BaSO}_4 + \text{HCO}_3^- + 8\text{H}^+ + 8e$	$\text{Eh} = 0.163 + 0.00741 \lg a_{\text{HCO}_3^-} \cdot a_{\text{HS}^-} - 0.059 \text{pH}$
13. $\text{Ca}^{2+} + \text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 + 8\text{H}^+ + 6e$	$\text{Eh} = 0.310 - 0.00981 \lg a_{\text{Ca}^{2+}} - 0.078 \text{pH}$
14. $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$	$\lg a_{\text{CO}_3^{2-}} = -8.36 - \lg a_{\text{Ca}^{2+}} (\text{pH} = 5.16)$
15. $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$	$\lg a_{\text{CO}_3^{2-}} = -3.88 + \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} (\text{pH} = 5.91)$
16. $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e$	$\text{Eh} = 0.362 + 0.00741 \lg a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} - 0.059 \text{pH}$
17. $\text{ZnS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e$	$\text{Eh} = 0.339 + 0.00741 \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} - 0.059 \text{pH}$
18. $\text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 14e$	$\text{Eh} = 0.355 + 0.00421 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 - 0.667 \text{pH}$
19. $2\text{FeS}_2 + 19\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_4^{2-} + 38\text{H}^+ + 30e$	$\text{Eh} = 0.385 + 0.00791 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - 0.075 \text{pH}$
20. $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e$	$\text{Eh} = 0.796 - 0.0591 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} - 0.178 \text{pH}$

Примечание. Полужирным указаны твердые фазы.

Минимальная активность CO_3^{2-} , необходимая для образования витерита, будет:

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{L_{\text{BaCO}_3}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} \quad (4)$$

Для оценки величины pH , при которой начинается выделение витерита, воспользуемся зависимостью $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ от валовой концентрации солей угольной кислоты (+растворенный CO_2) и pH раствора (Рыженко, 1965):

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{A_{\text{CO}_2} k_I k_{II}}{a_{\text{H}^+}^2 + a_{\text{H}^+} k_I \gamma_{\text{HCO}_3^-}^{-1} + k_I k_{II} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}, \quad (5)$$

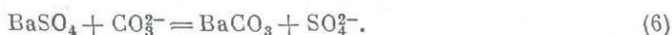
где A_{CO_2} — концентрация солей угольной кислоты (+растворенный CO_2) в растворе; k_I и k_{II} — первая и вторая константы диссоциации угольной кислоты; γ — коэффициенты активности ионов.

По данным анализа состава включений, в минералах Белореченского месторождения величина A_{CO_2} составляет 0.5 моль/л. Зависимость $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ от pH раствора (при $t = 25, 100, 200^\circ \text{C}$) приведена на рис. 2.

Величину pH , при которой начинается отложение витерита, можно оценить следующим образом. Сначала, подставляя численные значения в уравнение (4), определяем величины $a_{\text{CO}_3^{2-}}$, по которым на графике (рис. 2) находим значения pH : при 25°C $\text{pH} = 6.70$, при 100°C $\text{pH} = 6.38$ и при 200°C $\text{pH} = 6.25$.

Уравнения	
100° С	200° С
<p>pH=3.00</p> <p>Eh=0.137-0.0371lga_{H_2S}-0.074pH</p> <p>Eh=0.311+0.0123lg$a_{HSO_4^-}$-0.0861pH</p> <p>Eh=0.348+0.0123lg$a_{SO_4^{2-}}$-0.099pH</p> <p>Eh=0.295-0.0926pH</p> <p>pH=6.49</p> <p>Eh=0.235-0.083pH</p>	<p>pH=4.51</p> <p>Eh=0.133+0.0471lga_{H_2S}-0.939pH</p> <p>Eh=0.295+0.01561lg$a_{HSO_4^-}$-0.109pH</p> <p>Eh=0.365+0.01561lg$a_{SO_4^{2-}}$-0.125pH</p> <p>Eh=0.307-0.117pH</p> <p>pH=7.00</p> <p>Eh=0.225-0.1056pH</p>
<p>Реакции метастабильны. Устойчивость барита и ангидрита определяется нижней границей поля устойчивости сульфат-иона</p>	
<p>lg$a_{CO_3^{2-}}$ = -9.33 - lg$a_{Ca^{2+}}$ (pH=4.61)</p> <p>lg$a_{CO_3^{2-}}$ = -3.29 + lg$a_{SO_4^{2-}}$ (pH=6.86)</p> <p>Eh=0.403+0.0093lg$a_{Pb^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$-0.074pH</p> <p>Eh=0.387+0.0093lg$a_{Zn^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$-0.074pH</p> <p>Eh=0.381+0.0053lg$a_{Fe^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$-0.0846pH</p> <p>Eh=0.410+0.0099lg$a_{SO_4^{2-}}$-0.094pH</p> <p>Eh=0.771-0.0791lg$a_{Fe^{2+}}$-0.222pH</p>	<p>lg$a_{CO_3^{2-}}$ = -11.37 - lg$a_{Ca^{2+}}$ (pH=4.33)</p> <p>lg$a_{CO_3^{2-}}$ = -2.49 + lg$a_{SO_4^{2-}}$ (pH=7.18)</p> <p>Eh=0.479+0.0111lg$a_{Pb^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$-0.094pH</p> <p>Eh=0.471+0.0117lg$a_{Zn^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$-0.094pH</p> <p>Eh=0.382+0.0067lg$a_{Fe^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$-0.107pH</p> <p>Eh=0.422+0.0125lg$a_{SO_4^{2-}}$-0.119pH</p> <p>Eh=0.760-0.0941lg$a_{Fe^{2+}}$-0.282pH</p>

Наибольший интерес в рассматриваемой системе представляет выяснение условий образования барита и витерита, встречающихся во многих баритовых и барито-витеритовых месторождениях совместно (Арпаклен, Беглер, Чорди, Архыз и др.). При детальном изучении барито-витеритовых ассоциаций установлены следующие закономерности (Дыбков и др., 1969): из этих двух минералов первичным является только барит; в баритово-витеритовых рудах часто встречаются псевдоморфозы витерита по бариту; витерит никогда не встречается отдельно от барита. Эти соотношения показывают, что витерит является вторичным минералом и чаще всего образуется в результате замещения барита. Последний процесс обычно выражают уравнением (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961)



При смещении реакции вправо, т. е. в случае образования витерита вместо барита, должно выполняться соотношение

$$\frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{CO_3^{2-}}} < \frac{L_{BaSO_4}}{L_{BaCO_3}} \quad (7)$$

В замкнутых системах даже при высоких содержаниях CO_3^{2-} процесс замещения быстро прекращается вследствие накопления в системе SO_4^{2-} . В открытых системах, когда концентрации SO_4^{2-} и CO_3^{2-} не зависят от условий осаждения, CO_3^{2-} может в неограниченном количестве поступать

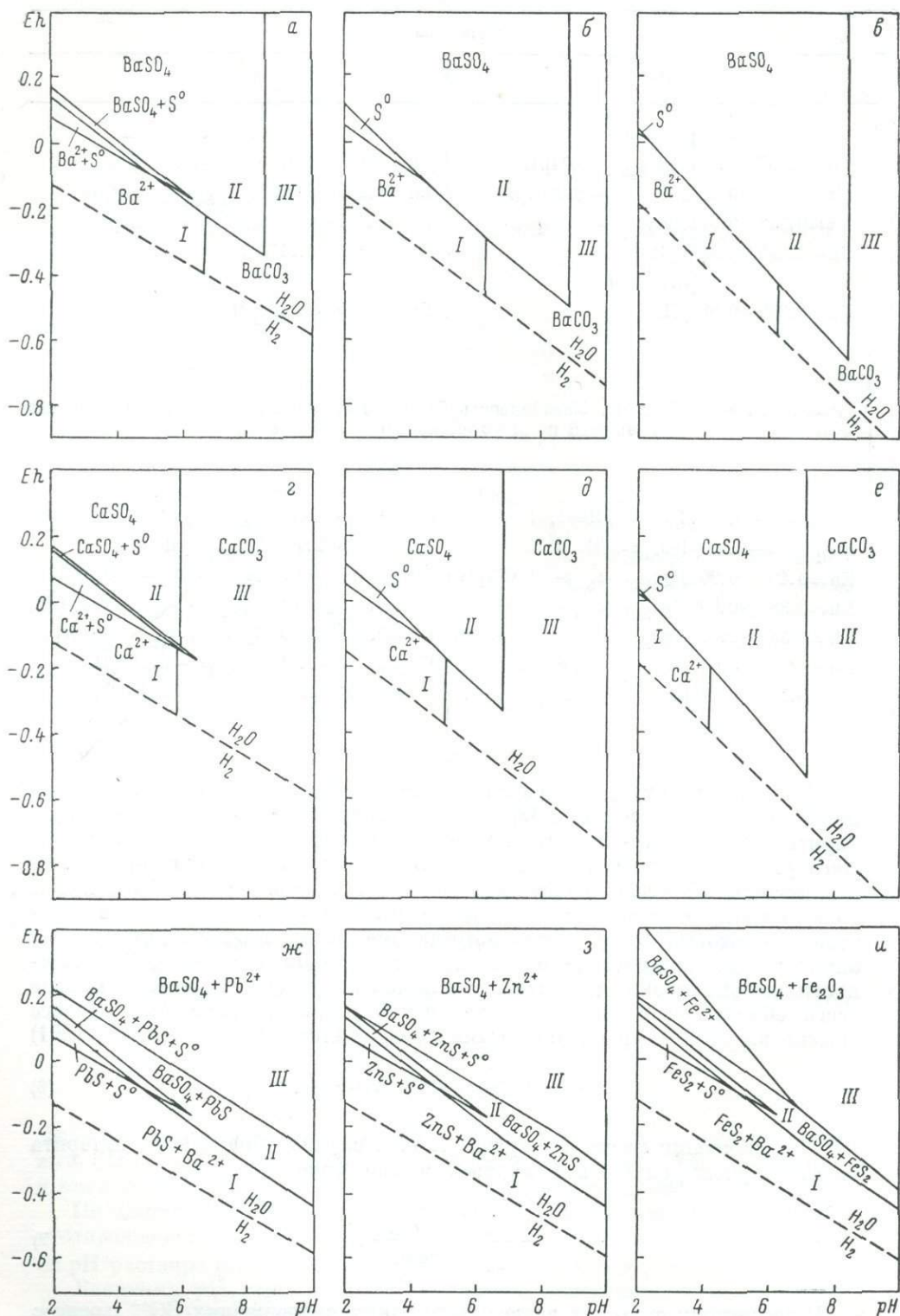


Рис. 1. Система Ba-S-CO₂-H₂O при 25° C (а), 100° C (б), 200° C (в); система Ca-S-CO₂-H₂O при 25° C (г), 100° C (д), 200° C (е); система Ba-Pb-S-H₂O при 25° C (ж); система Ba-Zn-S-H₂O при 25° C (з); система Ba-Fe-S-H₂O при 25° C (и).

в систему, а SO_4^{2-} удаляться из нее. Поэтому равновесие между баритом и витеритом возможно только при

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{L_{\text{BaCO}_3}}{L_{\text{BaSO}_4}} a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (8)$$

Величины рН, при которых равновесна ассоциация барит—витерит, найдены описанным выше методом по кривой зависимости $\lg a_{\text{CO}_3^{2-}}$ —рН (рис. 2): при 25° С рН=8.56, при 100° С рН=8.75 и при 200° С рН=8.43.

Условия замещения барита витеритом экспериментально изучались Н. И. Хитаровым и Н. Е. Учайейшвили (1962), которые показали, что при воздействии 0.1 н раствора NaHCO_3 на барит при $t=200^\circ \text{C}$ и $P_{\text{общ}}=250$ атм (в проточном реакторе) возникает витерит, а отработанный раствор содержит значительные количества SO_4^{2-} .

Приведенные выше данные показывают, что отложение барита происходит в окислительной обстановке при рН < 8.75 (при 100° С). Для выделения витерита благоприятна более щелочная среда. При этом, как видно на рис. 1, б, в, поле устойчивости витерита в восстановительной

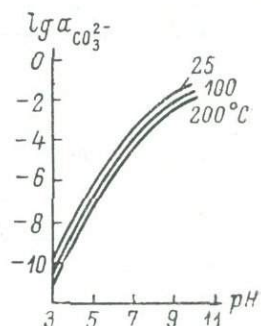


Рис. 2. Зависимость активности аниона CO_3^{2-} от рН раствора (при валовой концентрации солей угольной кислоты $+\text{CO}_2$ в растворе равной 0.5 моль/л).

обстановке смещается в область более низких значений рН, в связи с чем при понижении Eh системы появляется возможность замещения барита витеритом (см. таблицу, реакции 11, 12).

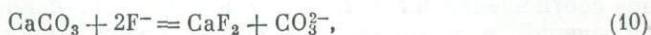
Расположение полей устойчивости минералов в системе $\text{Ca—S—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ аналогично таковым для системы $\text{Ba—S—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 1, г—е). Так, в восстановительной обстановке при низких значениях рН в растворах устойчив Ca^{2+} (поле I), который при увеличении Eh системы связывается с SO_4^{2-} в ангидрит. Возрастание рН приводит к повышению активности CO_3^{2-} в системе и выделению кальцита (поле III).

Условия равновесия $\text{CaSO}_4\text{—CaCO}_3$ и $\text{Ca}^{2+}\text{—CaCO}_3$ оценивались описанным выше методом; соответствующие уравнения и величины рН приведены в таблице.

Для выделения флюорита в поле устойчивости Ca^{2+} (рис. 1, г—е) необходимо соблюдение условия $a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} = L_{\text{CaF}_2}$. Откуда минимальная активность фтора, при которой начинается выделение флюорита, будет:

$$\lg a_{\text{F}^-} = 0.5 \lg L_{\text{CaF}_2} - 0.5 \lg a_{\text{Ca}^{2+}} \quad (9)$$

Равновесие (парагенезис) кальцита и флюорита определяется уравнением



откуда

$$\lg a_{\text{F}^-} = 0.5 \lg \frac{L_{\text{CaF}_2}}{L_{\text{CaCO}_3}} + 0.5 \lg a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (11)$$

Величины рН, при которых CaF_2 и CaCO_3 находятся в равновесии, можно определить, используя зависимость $\lg a_{\text{CO}_3^{2-}}$ —рН (рис. 2) и табличные значения L_{CaF_2} и L_{CaCO_3} .

Дальнейшее повышение активности F в системе $\text{Ca—S—CO}_2\text{—F—H}_2\text{O}$ приводит к замещению ангидрита флюоритом:



Для равновесия $\text{CaSO}_4\text{—CaF}_2$ справедливо условие

$$\frac{a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{L_{\text{CaF}_2}}{L_{\text{CaSO}_4}} \quad (13)$$

откуда активность фтора, необходимая для образования флюорита, определяется уравнением

$$\lg a_{\text{F}^-} = 0.5 \lg \frac{L_{\text{CaF}_2}}{L_{\text{CaSO}_4}} - 0.5 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (14)$$

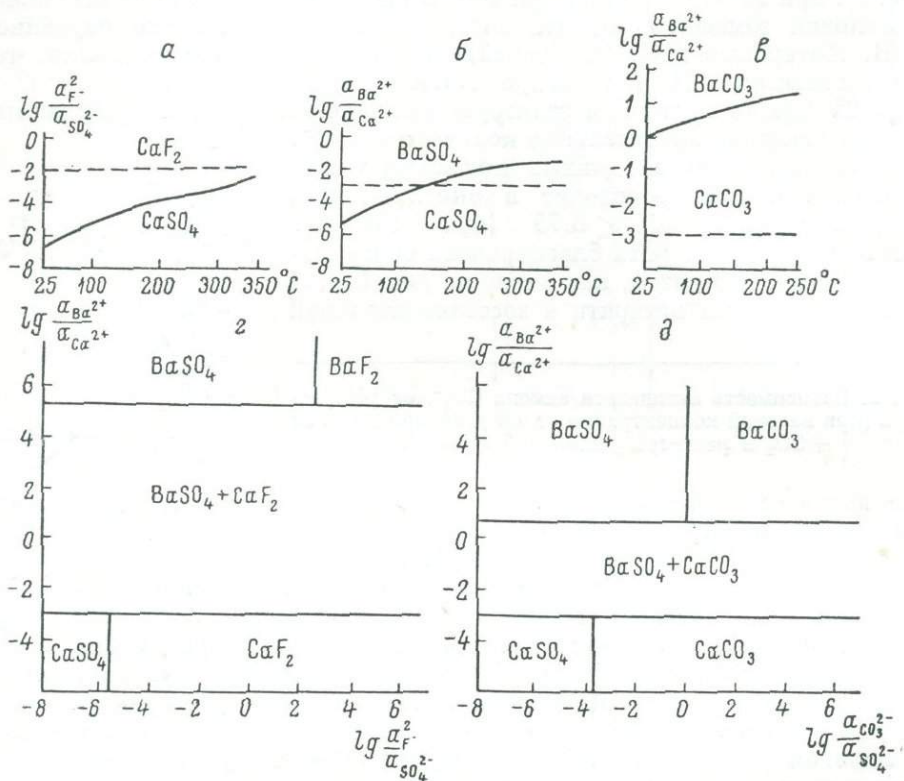


Рис. 3. Условия кристаллизации ангидрита и флюорита (а), ангидрита и барита (б), витерита и кальцита (в), ангидрита, флюорита и барита (г), ангидрита, барита, кальцита и витерита (д) в зависимости от температуры и активностей компонентов в растворе (г, д — при $T=150^\circ\text{C}$).

Устойчивость ассоциации $\text{CaF}_2\text{—CaSO}_4$ в зависимости от температуры и соотношения активностей фтора и сульфат-иона в растворе показана на рис. 3, а, из которого видно, что с повышением температуры поле устойчивости ангидрита увеличивается, а флюорита уменьшается. Среднее соотношение активностей F и SO_4^{2-} , полученное при анализе состава включений в минералах Белореченского месторождения, показано на рис. 3, а пунктирной линией. Оно располагается в поле устойчивости флюорита. Таким образом, одной из причин отсутствия ангидрита в этом и в других подобных месторождениях является повышенная активность фтора в минералообразующей среде.

Приведенные выше данные показывают, что в системе $\text{Ca—S—CO}_3\text{—F—H}_2\text{O}$ возможны три парагенезиса, каждый из которых соответствует определенному диапазону активности фтора в минералообразующей среде:¹

¹ Величины граничных значений активности фтора вычислены при $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-2}$.

- 1) при $a_{F^-} < 10^{-4.43}$ устойчивы Ca^{2+} , $CaCO_3$ и $CaSO_4$ (рис. 1, *г-е*);
- 2) при $10^{-4.43} < a_{F^-} < 10^{-3.68}$ устойчивы CaF_2 , $CaCO_3$ и $CaSO_4$ (рис. 4, *а, б*);
- 3) при $a_{F^-} > 10^{-3.68}$ устойчивы только CaF_2 и $CaCO_3$ (рис. 4, *в, г*).

Поля устойчивости минералов в системе $Ba-Pb-S-H_2O$ (рис. 1, *ж*) впервые были намечены Г. Тишендорфом и Х. Унгетюмом (Tischendorf, Ungethüm, 1965), которые показали влияние окислительно-восстановительного потенциала среды на поведение свинца в гидротермальных условиях. Так, в поле I (рис. 1, *ж*) устойчив галенит (барий присутствует

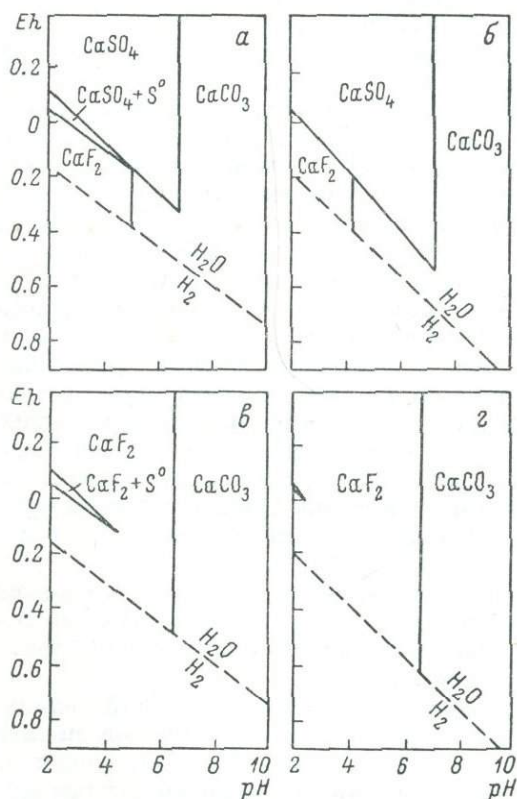


Рис. 4. Система $Ca-S-CO_2-F-H_2O$.

а, в — при $100^\circ C$: *а* — $a_{F^-} = 10^{-4.43}$, *в* — $a_{F^-} = 10^{-3.68}$; *б, г* — при $200^\circ C$: *б* — $a_{F^-} = 10^{-4.8}$ *г* — $a_{F^-} = 10^{-2.97}$.

в растворе в виде Ba^{2+}). В более окислительных условиях (поле II) возможен (и наблюдается во многих случаях) парагенезис барита с галенитом.

При дальнейшем увеличении Eh системы (поле III) галенит становится неустойчивым, в этих условиях кристаллизуется лишь барит.

Таким образом, в поле II Pb^{2+} фиксируется в виде галенита и лишь в ничтожном количестве может входить в решетку барита. Это объясняется тем, что произведение растворимости галенита ($L_{PbS} = 10^{-28.76}$) на много порядков ниже растворимости изоструктурного с баритом англезита ($L_{PbSO_4} = 10^{-7.76}$).

В поле III активность S^{2+} настолько низка, что L_{PbS} не может быть достигнуто. Образование же англезита в качестве самостоятельной фазы из растворов, содержащих Ba^{2+} , также невозможно, поскольку произведение растворимости барита ($L_{BaSO} = 10^{-9.74}$) почти на два порядка ниже, чем англезита. При кристаллизации вещества из растворов такого со-

става будет иметь место соосаждение сульфатов Ba и Pb с образованием смешанных кристаллов (Ba, Pb) SO₄.

Эту особенность геохимии свинца в гидротермальных условиях ранее отмечал акад. А. Г. Бетехтин (1955), указывавший, что в свинцово-цинковых месторождениях бариты из бессульфидных парагенезисов характеризуются повышенной концентрацией свинца. Существуют и другие наблюдения, показывающие, что возникающие в окислительных условиях бариты обогащаются свинцом. Так, в районе вулкана Шибукуро (Япония) из термальных источников в виде корок отлагался барит, содержащий 4.67—16.78% PbO (Ochashi, 1920).

Все эти данные позволяют заключить, что по мере возрастания Eh системы последовательность выделения минералов в барито-полиметаллических месторождениях в общем случае должна подчиняться ряду: галенит, галенит+барит, барит (с повышенным содержанием свинца).

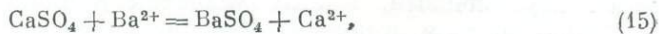
Несколько иначе ведет себя в окислительных условиях цинк (рис. 1, з). Если в восстановительной среде термодинамически устойчивой минеральной фазой для этого элемента является сфалерит, в ассоциации с которым при возрастании Eh появляется барит (поле II), то в окислительных условиях (поле III) цинк образует хорошо растворимые соединения и выносятся гидротермальными растворами за пределы зон рудообразования. С повышением Eh выделение минералов подчиняется последовательности: сфалерит, сфалерит+барит, барит.

Парагенезис барита с минералами железа также широко распространен в природе. При этом в одних случаях барит встречается совместно с сульфидами железа (а также свинца и цинка), в других же — с гематитом. В месторождениях Закавказья, Средней Азии (Франк-Каменецкий, 1961), ГДР и ФРГ (Starke, 1964) широко распространены буро-красные бариты, окраска которых вызвана тонкодисперсной примесью гематита. При появлении в ассоциации с баритом сульфидов эта окраска баритов часто исчезает (Учамейшвили, 1967).

Имеющиеся данные показывают, что с увеличением окислительно-восстановительного потенциала в системе Ba—Fe—S—H₂O минералы выделяются в последовательности: пирит, пирит+барит, барит+гематит (поля I, II, III на рис. 1, и).

Характеристика физико-химических условий, влияющих на формирование минеральных парагенезисов в сложной поликомпонентной системе Ba—Ca—Pb—Zn—Fe—S—CO₂—F—H₂O, может быть дана лишь приближенно, путем построения совмещенных диаграмм в координатах Eh—pH. Для этого нами сначала составлялись схемы-кальки для диаграмм Eh—pH в системах Ba—S—CO₂—H₂O, Ca—S—F—CO₂—H₂O, Ba—Pb—S—H₂O, Ba—Zn—S—H₂O и Ba—Fe—S—H₂O. Затем эти диаграммы совмещались накладкой и определялись поля устойчивости отдельных парагенетических ассоциаций. Этот метод эффективен лишь при том условии, когда совмещаются поля устойчивости минералов, не содержащих общих ионов. Отсюда возникает необходимость анализа условий равновесия следующих пар минералов: BaSO₄—CaSO₄ и BaCO₃—CaCO₃.

Для ассоциации: BaSO₄ (барит)—CaSO₄ (ангидрит) имеем



$$\frac{a_{\text{Ba}^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{L_{\text{BaSO}_4}}{L_{\text{CaSO}_4}}. \quad (16)$$

На рис. 3, б показана теоретическая зависимость устойчивости барита и ангидрита от температуры системы и величины активностей бария и кальция в растворе. Как видно, для отложения ангидрита более благоприятны повышенные температуры процесса. Действительно, гипогенный ангидрит часто кристаллизуется при температурах порядка 250—300° C

(Гриненко и др., 1969; Виноградов и др., 1969), в то время как барит выделяется в более низкотемпературных условиях ($<200^\circ\text{C}$). Последнее дало возможность Н. Е. Учамейшвили (1967) предполагать наличие во многих баритовых месторождениях ранней ангидритовой стадии, что подтверждается отдельными находками ангидрита, законсервированного в виде включений в жильном кварце. Судя по соотношениям активностей Ba^{2+} и Ca^{2+} в растворах из газовой-жидких включений в минералах из Белореченского месторождения (пунктирная линия на рис. 3, б), здесь также можно было бы ожидать выделение ангидрита в раннюю стадию процесса. Реализации этой возможности, однако, препятствовала повышенная активность фтора в растворах (рис. 3, а).

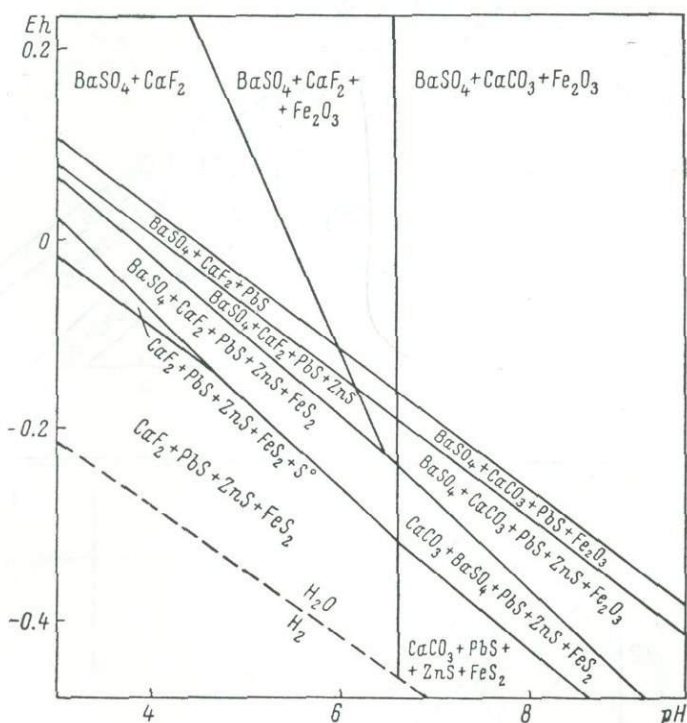
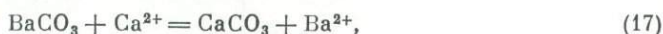


Рис. 5. Система Ba—Ca—Pb—Zn—Fe—S—F—CO₂—H₂O (при $T=100^\circ\text{C}$).

Экспериментально возможность замещения барита ангидритом была изучена Н. Е. Учамейшвили и др. (1966). Ангидрит этими исследователями был получен при воздействии на барит 0.16 н проточным раствором хлорида кальция приблизительно при 200°C .

Для пары BaCO_3 (витерит)— CaCO_3 (кальцит) имеем



$$\frac{a_{\text{Ba}^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{L_{\text{BaCO}_3}}{L_{\text{CaCO}_3}}. \quad (18)$$

Зависимость соотношения активностей Ba^{2+} и Ca^{2+} в растворе при невариантном равновесии от температуры показана на рис. 3, в. Пунктирной линией на этом рисунке приблизительно намечено соотношение активностей Ba^{2+} и Ca^{2+} в гидротермальном растворе, формировавшем руды Белореченского месторождения. Как видно, для образования витерита необходима значительно более низкая относительная концентрация кальция в растворе, чем и объясняется отсутствие витерита в рудах Белореченского месторождения. Такое заключение косвенно подтверждается и

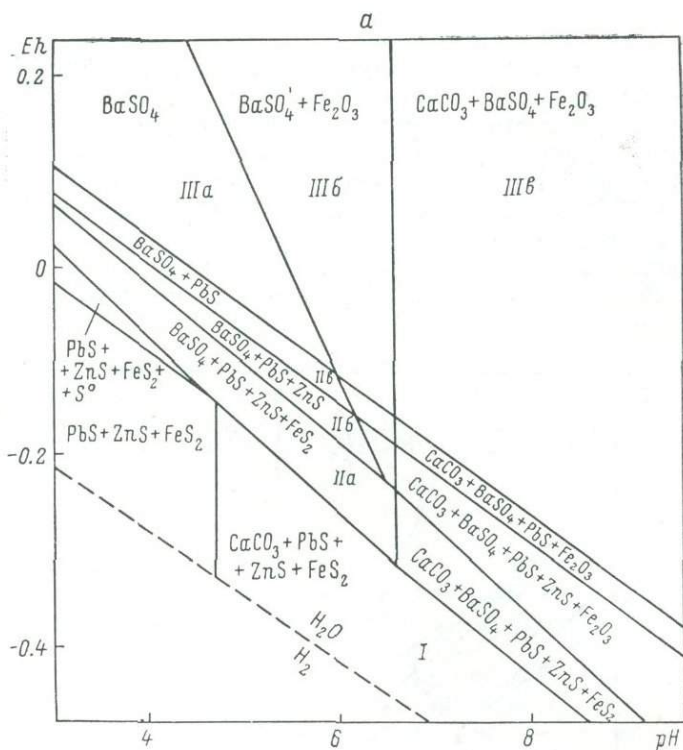


Рис. 6. Система Ва—Са—РЬ—Zn—Fe—S—F—CO₂—H₂O (при низкой активности фтора (а, б), кальция (в) и бария (г) в гидротермальном растворе.

а, в, г — при 100° С; б — при 200° С.

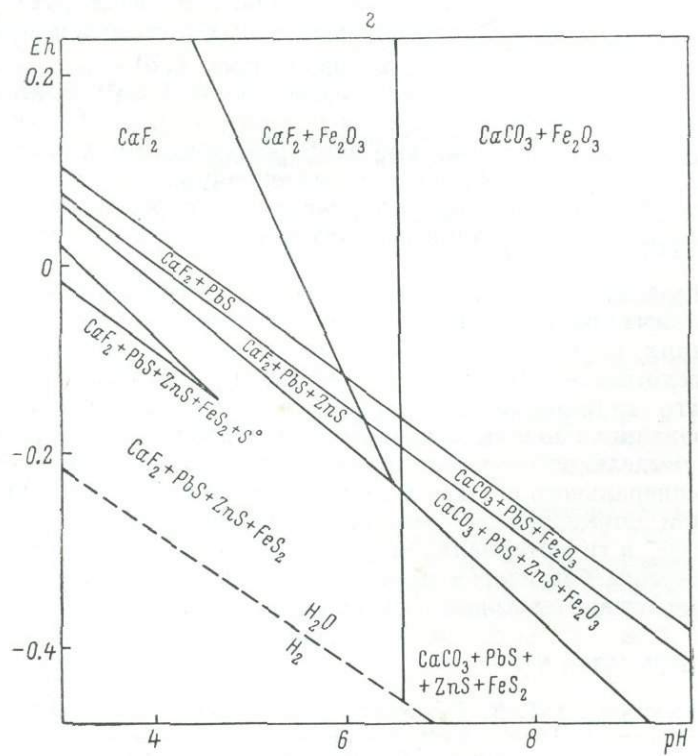
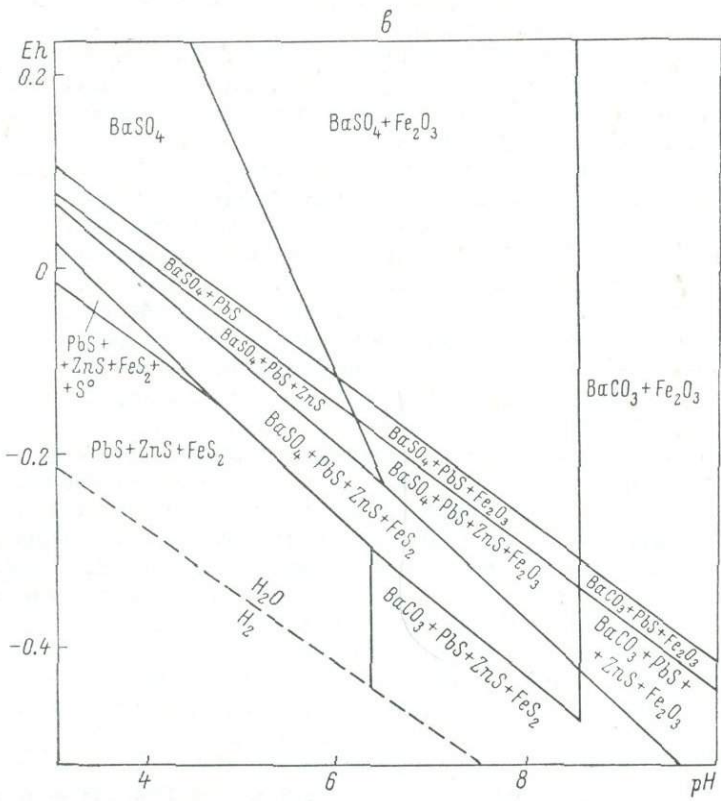


Рис. 6 (продолжение).

данными по составу газовой-жидких включений в минералах витеритсодержащих месторождений. Так, растворы из вакуолей в баритах месторождений Копетдага, где витерит пользуется широким распространением (Сидоренко, 1945а, 1945б), резко обеднены кальцием по сравнению с аналогичными включениями из лишенных витерита баритовых месторождений Закавказья и Северного Кавказа.

Таким образом, парагенезисы жильных минералов (барита, кальцита, флюорита, витерита и ангидрита) в рассматриваемых месторождениях определяются в основном соотношениями активностей катионов (Ba^{2+} и Ca^{2+}) и анионов (F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) в гидротермальных растворах, как это наглядно иллюстрируют диаграммы на рис. 3, г, д.

На основании приведенных выше данных построена серия диаграмм для общей (включающей рудогенные элементы) поликомпонентной системы $\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Pb}-\text{Zn}-\text{Fe}-\text{S}-\text{CO}_2-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5, 6, а—г). Каждая из этих диаграмм соответствует условиям образования определенной группы гидротермальных месторождений.

Так, условия формирования барито-флюорито-сульфидных месторождений иллюстрирует диаграмма на рис. 5. Детально последовательность формирования минеральных парагенезисов в этой системе в зависимости от Eh и pH минералообразующей среды обсуждалась нами ранее на примере Белореченского месторождения барита (Кривовичев, 1975). Выделение минералов в этом и подобных ему месторождениях происходило в ходе эволюции единого гидротермального раствора.

При дефиците фтора в системе возникает характерный для большинства баритовых и барито-сульфидных месторождений порядок смены парагенезисов минералов (рис. 6, а), когда первыми из раствора выделяется кальцит (или кварц) совместно с сульфидами (поле I), затем отлагаются барито-полиметаллические парагенезисы (поле II, а, б, в), последним же, как правило, образуется барит (иногда с гематитом и поздним кальцитом) — поле III, а, б, в. При повышенных температурах ($>200^\circ\text{C}$) и малых $a_{\text{Ba}^{2+}}/a_{\text{Ca}^{2+}}$ и $a_{\text{F}^-}^2/a_{\text{SO}_4^{2-}}$ из гидротермальных растворов в ассоциации с сульфидами может появляться и ангидрит (рис. 6, б).

При дефиците в гидротермальном растворе F^- и Ca^{2+} в ассоциации с сульфидами могут возникать барит и витерит (рис. 6, в), как об этом свидетельствуют барито-витеритовые месторождения Копетдага.

Наконец, высокая для фтора и пониженная для бария активности в гидротермальном растворе будут приводить к парагенезисам минералов, характерных для флюорито-полиметаллических месторождений (рис. 6, г).

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что выделение минеральных парагенезисов в рассматриваемых гидротермальных месторождениях определяются окислительно-восстановительным потенциалом и кислотностью—щелочностью минералообразующей среды. Эволюция единого гидротермального раствора по мере продвижения его по рудопроводящим каналам к поверхности приводит к единой последовательности выделения парагенетических ассоциаций минералов. Специфика же минерального состава и геохимические особенности отдельных месторождений определяются соотношениями активностей Ca^{2+} , Ba^{2+} , F^- , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} в гидротермальном растворе.

Автор искренне благодарен проф. А. А. Кухаренко за большую помощь при подготовке настоящей работы к печати.

ЛИТЕРАТУРА

- Багратишвили Т. Д. Некоторые вопросы минералогии баритовых месторождений Грузии. — Тр. Геолог. ин-та АН Груз. ССР, 1961, 5, с. 45—64.
Барнс Г. Л., Куллеруд Г. Равновесие в системе $\text{Fe}-\text{S}-\text{O}$ в водных растворах, содержащих серу, и их корреляция с рудоотложением. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М., «Мир», 1966, с. 251—314.

Барнс Г. Л., Чаманский Г. К. Растворимость и перенос рудных минералов. — В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М., «Мир», 1970, с. 286—324.

Бартон П. Б. Некоторые пределы возможного состава рудообразующих растворов. — В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., ИЛ, 1960, с. 9—33.

Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 125—278.

Виноградов А. П., Гриненко Л. Н., Гриненко В. А., Столяров Ю. М. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Алексеевского медно-рудного месторождения (Средний Урал) и некоторые вопросы его генезиса. — Геохимия, 1969, № 8, с. 915—926.

Гаррелс Р. М., Крайтс Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968. 367 с.

Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970. 543 с.

Гриненко Л. Н., Гриненко В. А., Загряжская Г. Д., Столяров Ю. М. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов колчеданных месторождений Левихи в связи с вопросами их генезиса. — Геол. рудн. месторожд., 1969, т. 11, № 3, с. 26—39.

Дыбков В. Ф., Карякин А. Е., Никитин В. Д., Татаринев П. М. Курс месторождений неметаллических полезных ископаемых. Л., «Недра», 1969. 472 с.

Ермаков Н. П. Геохимические системы включений в минералах. М., «Недра», 1972. 375 с.

Колонин Г. Р., Птицын А. Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, «Наука», 1974. 103 с.

Кривовичев В. Г. Физико-химические условия формирования некоторых низкотемпературных месторождений (на примере Белореченского месторождения). — ЗВМО, 1975, с. 104, вып. 4, с. 377—388.

Лурье Л. М. Околорудные изменения и некоторые генетические особенности свинцово-цинкового Замбаракского месторождения, М., «Наука», 1969. 145 с.

Маракушев А. А. О влиянии окислительного потенциала и щелочности растворов на образование сульфидов и окислов железа в гидротермальных условиях. — Геол. рудн. месторожд., 1963, № 4, с. 3—17.

Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., «Атомиздат», 1971. 239 с.

Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961. 338 с.

Павлов А. Л. Эволюция физико-химических параметров гидротермальных систем при рудообразовании. Новосибирск, «Наука», 1976. 302 с.

Пизнюр А. В., Платонова Э. Л. Термодинамический режим растворов, формировавших полиметаллические руды Беганьского месторождения (Закарпатье). — В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М., «Наука», 1972, с. 145—149.

Рыженко Б. Н. Ионные равновесия в условиях гидротермального процесса. — В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., «Наука», 1965, с. 96—120.

Сидоренко А. В. К минералогии и геохимии жильных месторождений Западного Копет-Дага. — Изв. Туркм. фил. АН СССР, 1945а, № 2, с. 9—15.

Сидоренко А. В. Бариты Западного Копет-Дага. — Изв. Туркм. фил. АН СССР, 1945б, № 5—6, с. 52—60.

Учамейшвили Н. Е. Геохимическая характеристика баритообразующих растворов. — В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., «Наука», 1965, с. 135—164.

Учамейшвили Н. Е. Вопросы генезиса барита в свете экспериментальных данных. — Автореф. канд. дис. М., 1967. 29 с.

Учамейшвили Н. Е., Калинин С. Д., Хитаров Н. И. Растворимость баритов в концентрированных растворах хлоритов некоторых металлов при повышенных температурах (в связи с вопросами генезиса баритовых месторождений). — Геохимия, 1966, № 10, с. 1223—1235.

Франк-Каменецкий В. А. О природе кирпично-красного пластинчатого барита. — Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1961, № 15, с. 359—361.

Хитаров Н. И., Учамейшвили Н. Е. Экспериментальные данные к геохимии бария в гидротермальных условиях. — В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 145—149.

Ходаковский И. Л., Мишин И. В., Жогина В. В. О температурной зависимости произведений растворимости и некоторых пределах химического состава гидротермальных растворов. — Геохимия, 1966, № 7, с. 861—865.

Harned H. S., Owen B. V. The physical chemistry of electrolyte solutions. Second Edit., N. Y., Reinhold, 1958.

Ohashi R. Note on the plumbiferous barites from Shibukuro, prefecture of Akita, Japan. — Miner. Mag., 1920, v. 19, p. 73.

Starke R. Die Strontiumgehalte der Baryte. — Freib. Forsch., 1964, Hf. C150, S. 86.

Tischendorf G., Ungethum H. Zur Anwendung von Eh-pH-Beziehungen in der geologischen Praxis. — Zs. angew. Geol., 1965, Bd 11, Hf. 2, S. 57—67.

В. Ю. ЭШКИН

ВЛИЯНИЕ ВМЕЩАЮЩИХ И ПОДСТИЛАЮЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД НА ФОРМИРОВАНИЕ ТИПОМОРФНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ МИНЕРАЛОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Проблема типоморфизма минералов на фоне детальных исследований околорудных метасоматически измененных пород приобретает в настоящее время еще более широкое содержание по сравнению с взглядами на этот вопрос А. Е. Ферсмана (1940). Типоморфными должны рассматриваться не только отдельные минералы и их особенности (состав, строение, свойства), но также парагенезисы минералов, возникающие в определенных физико-химических и геологических условиях (Чухров, 1969). Привнос—вынос компонентов при околожильных преобразованиях пород определяет появление в них и часто в самих жилах соответствующих парагенезисов минералов, устойчивость которых способствует возможности использования их в качестве поисковых признаков.

При изучении метасоматитов практически не решается вопрос об источниках привносимых компонентов, но без этого невозможно установить объективные закономерности формирования минерального состава этих образований (Казицын, 1972). Данный вопрос целесообразно рассмотреть на примере хрусталеносных месторождений, где все зависимости минеральных парагенезисов от состава окружающих горных пород проявлены особенно отчетливо (Карякин, Смирнова, 1967) и могут использоваться в качестве поисковых признаков (Прогнозирование, поиски и оценка месторождений. . ., 1975). Кремнезем для образования кристаллов кварца в гнездах обычно извлекается из боковых пород, в связи с чем наиболее благоприятными для хрусталеобразования считаются породы, богатые кремнеземом — кварциты, гранитоиды, кристаллические сланцы. В то же время крупные гнезда были встречены и среди «неблагоприятных» пород — мраморов, амфиболитов, в которых кристаллы росли за счет привнесения растворами кремнезема (Эшкин, 1960, 1975). Более того, иногда в хрустальных гнездах и окружающих измененных породах встречаются минералы, компоненты которых отсутствуют в боковых горных породах или присутствуют в них в виде незначительной примеси (до 1—2%). Все они, несомненно, привнесены растворами. Рассмотрим общие закономерности привноса—выноса компонентов исходя из петрохимических особенностей вмещающих пород.

При изучении хрусталеносных месторождений много внимания уделяется анализу их приуроченности к определенным комплексам пород (Карякин, Смирнова, 1967; Кораго, Римчук, 1971; Евстропов, 1976). Обращает на себя внимание тот факт, что группировка месторождений обычно производится с учетом минерального состава и условий образования вмещающих пород, в то время как парагенезис минералов гнезд и в определенной мере качество кристаллов кварца зависят больше от их химического состава.

Анализ петрохимических особенностей пород, вмещающих хрустальные гнезда, основывается на сопоставлении содержаний компонентов, слагающих минералы исходных пород, хрустальных гнезд и окружающих измененных пород. Эти компоненты наиболее близки к инертным (Коржинский, 1953), хотя в ряде случаев могут испытывать заметные перемеще-

ния. Кремнезем, слагающий все разновидности кварца и входящий в состав породообразующих силикатов, является основным компонентом рассматриваемых систем. Наличие глинозема определяет возможности образования в гнездах таких минералов, как полевой шпат, мусковит и галлуазит, поэтому он должен быть вторым характеристическим компонентом пород. Аналогична роль окиси магния, от которой зависит появление хлорита, а соотношение Al_2O_3 и MgO определяет присутствие в гнездах мусковита или хлорита, или обоих минералов одновременно. С MgO может суммироваться содержание закиси и окиси железа, которое в минералах часто находится в позиции магния, изоморфно замещая его. Хотя трехвалентное железо с кристаллохимических позиций тяготеет к алюминию, но его содержание в породах увеличивается одновременно с магнием, что позволяет объединять их для целей петрохимической классификации пород. К тому же определение содержаний двух- и трехвалентного железа не всегда отвечает истинным их соотношениям в породе за счет окисления этого элемента не только при выветривании, но даже при подготовке проб для исследований.

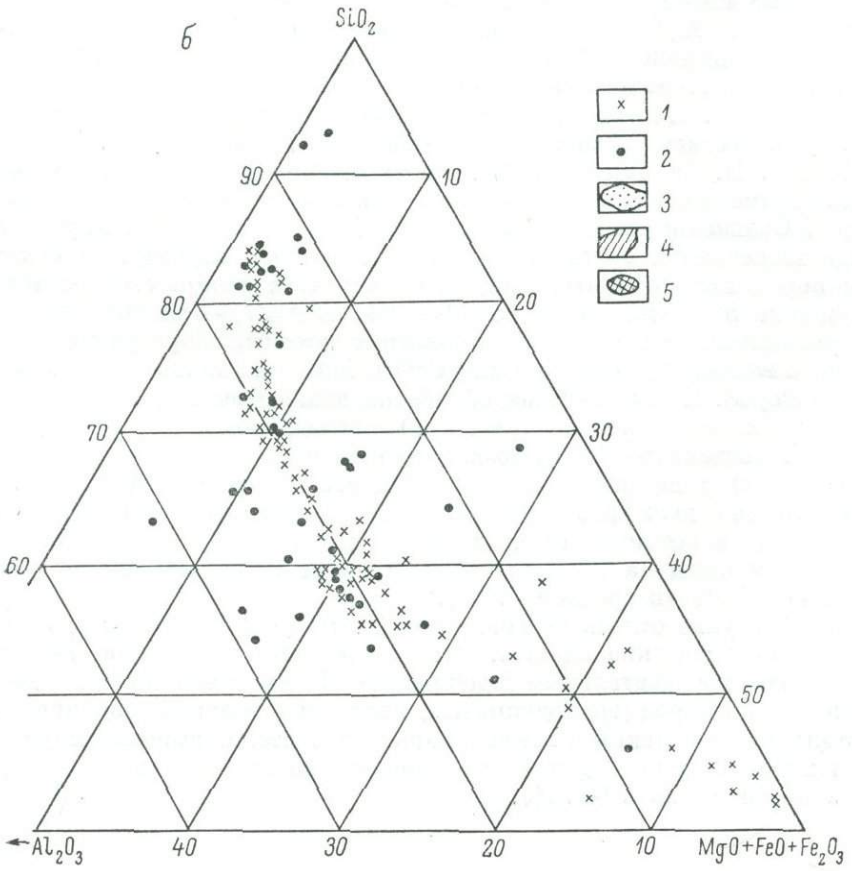
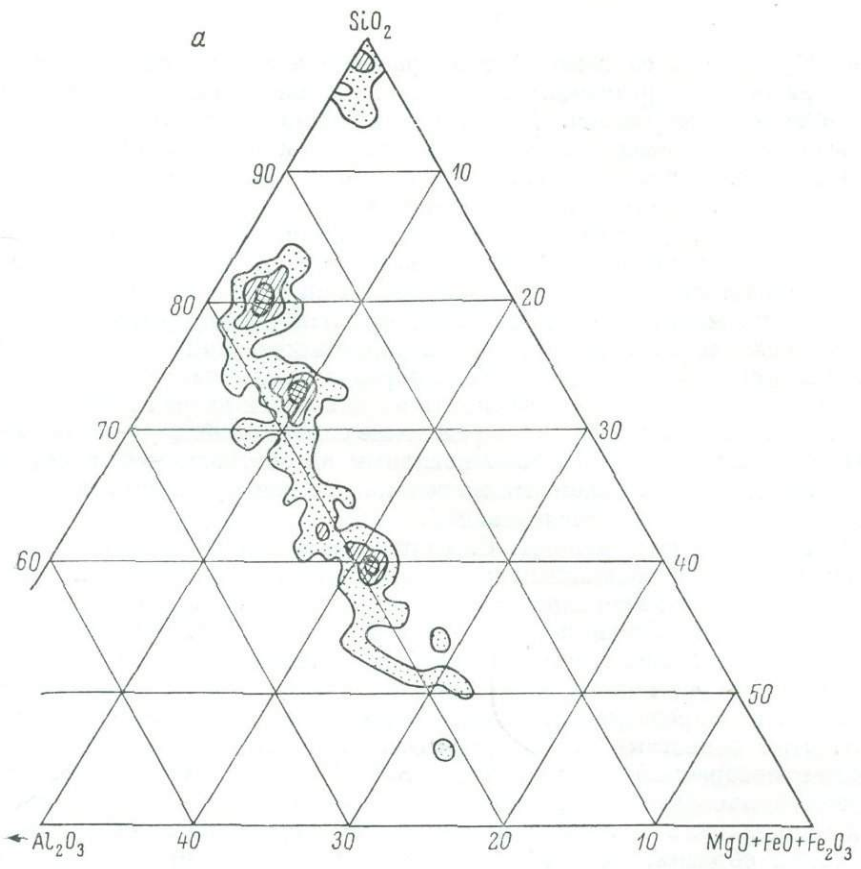
Как было установлено Д. С. Коржинским (1953), K_2O и Na_2O относятся к наиболее подвижным компонентам и влияют на физико-химические особенности минералообразующих растворов. Таково же поведение при хрусталеобразовании различных анионов и CaO . CaO играет существенную роль при формировании хрустальных гнезд в карбонатных породах, иногда входит в состав гнездовых минералов (карбонатов, сфена, апатита), но определяющего влияния на состав парагенезисов не оказывает. При сопоставлении петрохимических особенностей пород можно также пренебречь содержаниями окислов Ti и Mn , которые вместе с рядом других компонентов не превышают 1—3% и входят в состав акцессорных минералов, а в главных присутствуют как изоморфная примесь.

Таким образом, анализ и сопоставление петрохимических особенностей горных пород может осуществляться по трем показателям — содержаниям SiO_2 , Al_2O_3 и суммарному количеству $MgO + FeO + Fe_2O_3$. Подобная трехкомпонентная система наглядно отображается на треугольной диаграмме, составленной для горных пород хрусталеносных месторождений (рис. 1, а) и для метаморфических и магматических пород (рис. 1, б), составы которых заимствованы из работ В. И. Лучицкого (1947) и С. П. Соловьева (1970). Матаморфизованные осадочные породы на диаграмме (рис. 1, б) не отражены, так как среди них гнезда не встречаются. Сравнение приведенных диаграмм показывает, что хрустальные гнезда встречаются практически в любых горных породах, за исключением пород крайне ультраосновного состава, в которых относительное содержание SiO_2 снижается до 40—50%, а Al_2O_3 — до 10% не менее. На диаграммах не отражены карбонатные породы, образующие особую группу с высокими содержаниями CaO и MgO (кальцитовые и доломитовые мраморы). Статистическая обработка диаграммы состава пород хрусталеносных месторождений (рис. 1, а), проведенная с учетом рекомендаций А. Б. Вистелиуса (1957), позволила выделить 4 группы пород (помимо карбонатных) с повышенной концентрацией хрусталеносных жил.

1-я группа включает ультракислые породы кремнистого состава (кварциты), в которых относительное содержание кремнезема достигает 95% и более, а абсолютное содержание компонентов-примесей не превышает 7.5% (в среднем 4.4%).

Ко 2-й группе относятся гранитоиды, гнейсы и близкие к ним по составу кристаллические сланцы. Это существенно глиноземисто-кремнистые породы с относительным содержанием MgO и окислов железа до 5%.

3-я группа пород (гранодиориты, кварцевые диориты, близкие к ним кристаллические сланцы и гнейсы) характеризуется повышенным (до 11%) содержанием окислов Mg и Fe при понижении относительного содержания кремнезема до 70—76%.



4-я группа объединяет породы основного состава (габбро, диабазы, базальты, кварцево-хлоритовые сланцы, амфиболиты, вулканогенные породы и др.). Относительное содержание кремнезема в них составляет 58—61%, глинозема — 18—21%, окислов Mg и Fe — 18—22% (до 30%).

В дополнение к перечисленным в качестве 5-й группы следует назвать карбонатные породы, сложенные кальцитом и доломитом с примесью (до 3—5%) кварца и силикатов.

В пределах каждой хрусталеносной провинции гнезда с промышленным содержанием пьезооптического кварца связаны с определенными группами пород, что обусловлено особенностями геологического развития соответствующего региона, в результате чего отдельные типы пород приобретают максимальное распространение и оказываются благоприятными для процессов хрусталеобразования. Последнее зависит не только от химического, но и от минерального состава пород, который определяет их физико-механические свойства (способность к трещинообразованию) и активность взаимодействия с хрусталеобразующими растворами. Так, на Приполярном Урале основные хрусталеносные месторождения связаны с кварцитами, кристаллическими сланцами (мусковито-хлорито-полевошпато-кварцевыми), гранитами и мраморами. На Южном Урале месторождения тяготеют к гранитоидам и вулканогенным породам основного состава, на Алдане — к кварцитам, на Памире — к кварцито-песчаникам и известнякам. Это, естественно, не исключает возможности образования хрусталеносных гнезд в породах иного состава при благоприятной геологической обстановке.

Парагенезисы главных минералов хрустальных гнезд. Практика поисковых и разведочных работ показала, что хрустальные гнезда могут располагаться как в мощных толщах однотипных пород, так и среди переслаивающихся пород различного состава вблизи протяженных по простиранию и падению тектонических нарушений. Все гнезда в первом случае содержат минералы, компоненты которых извлечены из боковых горных пород, во втором обнаруживаются более широко проявленные процессы привноса компонентов хрусталеобразующими растворами. Как было установлено (Эшкин, 1964), источником таких компонентов служат подстилающие породы. Минералы хрустальных гнезд здесь включают компоненты как выщелоченные из боковых пород, так и привнесенные растворами. При этом парагенезисы минералов в гнездах будут содержать ограниченное число главных минералов (кварца, мусковита, альбита, адуляра, кальцита), отличаясь по существу их комбинациями в различных геологических условиях. Рассмотрим зависимость состава парагенезисов от привноса — выноса компонентов из боковых и подстилающих горных пород.

В кремнистых породах (1-я группа) вокруг обособленных хрустальных гнезд, приуроченных к полостям растворения и расположенных среди мощных (в несколько десятков и сотен метров) однородных пород, наблюдается интенсивный (до 300 кг из 1 м³) вынос кремнезема. В связи с этим происходит разрыхление кварцитов, и внутри гнезд помимо кристаллов кварца присутствует зернистый кварц (кварцевый песок), причем наиболее крупные зерна несут следы регенерации.

В других случаях как внутри гнезд, так и в окружающих их измененных породах наблюдается образование мусковита, количество которого уменьшается по мере удаления от гнезда. Чешуйки мусковита и их сростки метасоматически разрастаются в кварцитах за счет привноса глинозема и калия хрусталеобразующими растворами. Такое явление происхо-

Рис. 1. Диаграммы составов горных пород, вмещающих хрусталеносные месторождения (а), и магматических (1) и метаморфических (2) пород (б).

3—5 — области составов пород при количестве месторождений на единицу площади диаграммы: 3 — от 1 до 3, 4 — от 3 до 5, 5 — более 5.

дит либо при формировании гнезд в малоомощных пластах и линзах кварцитов среди пород, богатых глиноземом, либо около крупных тектонических нарушений, уходящих по падению за пределы кремнистых пород. Если же подстилающие породы богаты магнием или среди кварцитов имеются дайки основных пород, то в гнездах присутствует небольшое (до 5—10%) количество хлорита. Появление мусковита в гнездах свидетельствует о близости глиноземсодержащих пород или о наличии тектонической зоны, обеспечивающей инфильтрационное перемещение обычно малоподвижного глинозема на расстояние до нескольких сотен метров. MgO и FeO способны к более широкому перемещению.

В глиноземисто-кремнистых породах (2-я группа) в хрустальных гнездах постоянно присутствуют кварц и мусковит. Мусковит развивается в результате гидролиза полевых шпатов боковых пород при участии слабощелочных растворов. Под воздействием кислых растворов, вызывающих образование цитрина и аметиста (Цинобер, Самойлович, 1971; Балицкий, 1972), в гнездах и окружающих зонах изменений появляются минералы каолиновой группы (галлуазит, диккит, накрит), не связанные с процессами поверхностного выветривания.

Другой тип изменений пород 2-й группы заключается в альбитизации микроклина и олигоклаза. В окологнездовых породах развивается обычно мелкозернистый агрегат альбита, а внутри гнезд — одиночные кристаллы или друзовые сростки этого минерала. Здесь же присутствует значительное количество мусковита, который слагает рыхлую внутригнездовую массу, нарастает на идиоморфные кристаллы альбита, встречается в пустотках зоны альбитизации пород. В некоторых случаях альбит и мусковит слагают соответственно внешнюю и внутреннюю зоны измененных пород.

Привнос компонентов при формировании гнезд в породах 2-й группы отчетливо фиксируется лишь в случае образования в них хлорита. Однако состав подстилающих пород, влияющий на состав просачивающихся через них растворов, определяет количество компонентов, выщелачиваемых из пород около гнезд. Так, в одних случаях вынос кремнезема из 1 м³ пород составляет 100—200 кг, в других — несколько десятков килограммов. Выщелачивание глинозема составляет от 5 до 45—50 кг.

В магнезиально-глиноземисто-кремнистых породах (3-я группа) парагенезисы минералов гнезд характеризуются совместным присутствием мусковита и хлорита, слагающими чешуйчатые массы, порой пространственно обособленные друг от друга. При этом хлорит концентрируется внутри гнезда или в центральной части зоны изменений. Это свидетельствует о большей по сравнению с глиноземом способности MgO к перемещениям, что иногда приводит к полному выносу ее из области гнезда. Последнее проявляется в том случае, если подстилающие породы бедны этим компонентом. Они же, как и в предыдущем примере 2-й группы, определяют интенсивность выщелачивания соответствующих компонентов.

Глиноземисто-кремнисто-магнезиальные породы (4-я группа) характеризуются более широкими вариациями состава по сравнению с предыдущими группами: он меняется от близкого к среднему (типа габбро-диоритов, порфиритоидов) до приближающегося к ультраосновному (амфиболиты), при этом содержание окислов Mg и Fe возрастает от 15 до 30% и более (наиболее распространенное 19—22%).

Состав пород определяет появление в хрустальных гнездах в качестве основного минерала хлорита, который образуется путем замещения роговой обманки и биотита. При этом высвобождается некоторое количество кремнезема (содержание SiO₂ в хлорите около 30%, в роговой обманке и биотите соответственно около 45 и 40%), который перемещается в полость гнезда и идет для разрастания кристаллов кварца. Количество такого кремнезема невелико, поэтому в обособленных гнездах среди пород основного состава встречаются лишь одиночные кристаллы

кварца. Такое положение не изменяется при наличии в первичных породах полевых шпатов, представленных андезином и более основным плагиоклазом. При альбитизации имеет место поглощение свободного кремнезема (SiO_2 увеличивается до 65—68%), так что изменение полевых шпатов в данном случае отрицательно влияет на хрусталеобразование.

Совершенно иную картину можно наблюдать при образовании гнезд в маломощных телах основных пород или вблизи протяженных тектонических нарушений. Эти условия обеспечивают привнос из нижележащих пород более кислого состава (1—3 групп) кремнезема и глинозема (Эшкин, 1975), что обеспечивает альбитизацию боковых пород с разрастанием кристаллов альбита на стенках гнезд, а также формирование значительных количеств кристаллов кварца вплоть до образования гнезд с промышленными запасами пьезооптического кварца. В ряде случаев количество привносимого кремнезема может быть настолько велико, что полость гнезда оказывается полностью или в значительной мере заполненной кварцем. Отличие таких тел от более ранних кварцевых жил производится путем детальных сопоставлений их минерального состава.

В карбонатных породах (5-я группа) образование хрустальных гнезд полностью зависит от количества привносимых компонентов, так как содержание их в первичных породах невелико. Здесь наиболее контрастно проявляются особенности формирования гнезд, с трудом улавливаемые в других условиях. Так, на одном месторождении Приполярного Урала при образовании гнезд среди кальцитовых и доломитовых мраморов наблюдалась мусковитизация и окварцевание пород. Учитывая также значительное количество кварца в гнездах и соединяющих их прожилковых зонах, не вызывает сомнений значительный привнос кремнезема и в меньшей степени глинозема из подстилающих пород — кристаллических сланцев и гранодиоритов (Эшкин, 1964). При этом характер привноса компонентов с течением времени несколько меняется: в начальный период хрусталеобразования привносятся SiO_2 и Al_2O_3 , позже сохраняется привнос только SiO_2 , а наиболее молодые трещины выполнены только кальцитом, переотложенным из окружающих пород. Так же меняется характер околоснездовых изменений: постепенно исчезает мусковитизация, затем окварцевание, а около наиболее поздних трещин сохраняется лишь перекристаллизация мраморов. Одновременно с этим полости растворения сменяются трещинными полостями, с чем связано уменьшение размеров хрустальных гнезд.

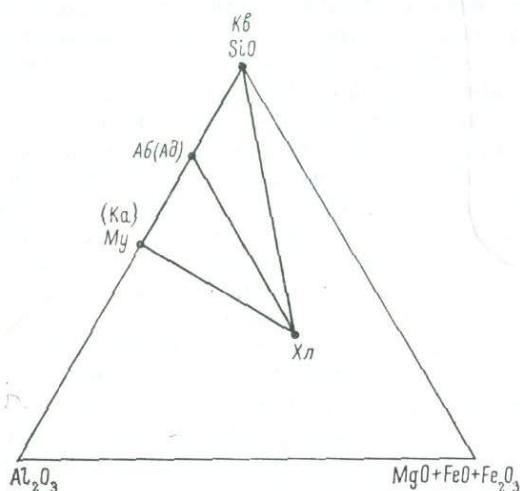
Мощность линзы мраморов не превышает 200 м, причем зона трещиноватости, к которой приурочены гнезда, выходит за ее пределы в подстилающие породы, что, как указывалось, облегчает перенос компонентов.

Аналогичные условия формирования хрустальных гнезд присущи месторождениям Памира, где пласты известняков залегают среди кварцито-песчаников и сланцев. Несколько иная картина наблюдалась на другом месторождении Приполярного Урала, расположенном в толще силурийских битуминозных известняков, мощность которых превышает 1500 м.

Жильные тела этого месторождения имеют кварцево-карбонатный состав и залегают по оперяющим трещинам в блоках пород между протяженными тектоническими нарушениями. Содержание кварца в жилах обычно не превышает 10%. В раздувах трещин наблюдаются свободные полости с кристаллами кварца и кальцита на стенках, причем во всех случаях кальцит образуется после кварца. Источником кальцита были известняки вмещающей толщи, однако компоненты извлекались не из боковых пород, а привносились из нижележащих. В пользу этого свидетельствует отсутствие непосредственно около жил сколь-нибудь существенных и различимых зон изменений. Контакты жил четкие, практически без следов растворения стенок. Кроме того, лишь мелкие обломки известняков внутри жил или небольшие участки между сближенными или пересекающимися трещинами подвергались осветлению и перекристаллиза-

ции. Такие участки легко выделяются светлой окраской на фоне черных первичных пород. Еще реже встречаются пористые зоны выщелачивания, мощность которых обычно не превышает 2—3 см. Низкое содержание в битуминозных известняках кремнезема (1.5—2%) не могло обеспечить высокого содержания кварца в жильных телах. Можно предположить, что SiO_2 выщелачивался из мелких редких прослоев кремнистых известняков, встречающихся в разрезе пород месторождения.

Особый интерес представляет образование хрустальных гнезд в кварцевых жилах, которые могут встречаться в породах любого состава. При этом гнезда могут располагаться в зальбандах жил, на их выклинивании по падению и простиранию, а также внутри жил, т. е. там, где в жильных телах развивалась более поздняя, наложенная трещиноватость. Благодаря этому гнезда в одних случаях соприкасаются с вмещающими горными породами и их минеральный состав определяется рассмотренными выше закономерностями, отражающими влияние боковых и подстилающих горных пород. Хрусталеносные жилы в большинстве



соприкасаются с вмещающими горными породами и их минеральный состав определяется рассмотренными выше закономерностями, отражающими влияние боковых и подстилающих горных пород. Хрусталеносные жилы в большинстве

Рис. 2. Возможные парагенезисы минералов в системе $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}+\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (для хрусталеносных месторождений): $\text{Kв}+\text{Аб}$ (Ад), $\text{Kв}+\text{Му}$ (Ка), $\text{Kв}+\text{Хл}+\text{Аб}$ (Ад), $\text{Kв}+\text{Хл}+\text{Му}$ (Ка).

Кв — кварц; Аб — альбит; Ад — адуляр; Му — мусковит, Ка — минералы каолиновой группы, Хл — хлорит.

своим представляют мономинеральные кварцевые тела, сравнительно редко в них появляются в качестве первичных минералов полевые шпаты, андалузит и ряд других минералов, обычно концентрирующихся в зальбандах или на выклинивании жил. Гнезда внутри жил содержат кварц и минералы, компоненты которых привнесены растворами. Содержание таких минералов невелико, так как жильный кварц отфильтровывает примеси из просачивающихся через него растворов. Эти примеси осаждаются среди жильного кварца в виде серии вторичных минералов (мусковита, рутила, хлорита, карбонатов и др.), типоморфных для хрустальных гнезд.

Степень заполнения кварцем гнезд, приуроченных обычно к полостям растворения, не превышает 50—60%, что свидетельствует о выносе SiO_2 при формировании гнезд внутри жил и может объяснить наблюдаемое порой окварцевание горных пород (вплоть до кварцитов), не связанное с особой стадией хрусталеобразования (Буканова, Буканов, 1969). Полости растворения в зальбандах жил и на их выклинивании формируются за счет растворения жильного кварца или вмещающих пород, или тех и других одновременно. Определяющими в этом случае являются соотношения содержаний кремнезема в горной породе и в жильном теле, а также различия в составах боковых и подстилающих горных пород. Так, среди пород 4-й и 5-й групп чаще всего растворяется жильный кварц, среди кварцитов полости растворения развиваются как в сторону жильного тела, так и боковых горных пород, хотя последние за счет более мелкозернистого строения легче поддаются растворению. Лишь высокая степень раздробленности жильного кварца может повысить его проницаемость для растворов, ускорит растворение и создаст предпосылки для преимущественного развития гнезда за счет жильного тела. Если вблизи от жилы подстилающие породы были представлены богатыми

кремнеземом разновидностями, то среди карбонатных и основных пород полости развиваются за счет их растворения, практически не затрагивая саму жилу.

Таким образом, рассмотрев особенности формирования минеральных парагенезисов хрустальных гнезд в зависимости от состава боковых и подстилающих горных пород, можно наметить некоторые общие закономерности этого процесса.

1. Состав минеральных парагенезисов хрустальных гнезд и окружающих их измененных пород определяется количеством основных компонентов — SiO_2 , Al_2O_3 и MgO (вместе с FeO и Fe_2O_3). По этой причине число парагенетических минералов не превышает трех (рис. 2), что отражает известное правило фаз для систем с подвижными и инертными компонентами (Коржинский, 1953). Существенное повышение содержания железа может привести к необходимости анализа уже четырехкомпонентной системы, в которой появится в качестве главного четвертый минерал — тематит, ильменит или пирит.

2. Минералообразующие компоненты извлекаются из боковых пород либо привносятся растворами из нижележащих пород. Как правило, количество минералов, появившихся за счет привноса компонентов, заметно ниже, чем объем минералов, образовавшихся за счет «местных» материалов. Привнос фиксируется для тех компонентов, которые отсутствуют в боковых горных породах или их содержание значительно ниже по сравнению с подстилающими породами.

Просачивающиеся растворы выщелачивают компоненты по пути следования из горных пород, осуществляя тенденцию к выравниванию их химических потенциалов в твердой и жидкой фазах системы, что является условием равновесия, установление которого требует значительного времени. По этой причине скорость перемещения раствора существенно влияет на выщелачивание компонентов: при просачивании по порам раствор наиболее обогащается компонентами породы, при наличии зон трещиноватости взаимодействие раствор—порода практически сводится до минимума. Отсюда, подстилающими породами, роль которых при гидротермальном минералообразовании подчеркивал В. Д. Никитин (1959), следует считать не только породы, залегающие непосредственно ниже рудного тела, но также расположенные на значительно большей глубине при наличии сквозных подводящих каналов — тектонических нарушений.

3. Установленный привнос — вынос компонентов при изучении метасоматически измененных пород показывает не специфичность состава минералообразующих растворов, а особенности их взаимодействия с горными породами. Так, выщелачивание компонента из породы свидетельствует не об отсутствии его в растворе, а лишь о недостаточной его концентрации для установления равновесия раствора и породы. При одном и том же составе растворов в одних условиях будет иметь место привнос (отложение), а в других — вынос (растворение, выщелачивание) одних и тех же компонентов.

4. Переход растворов из одних пород в другие с резко меняющимся химическим составом активизирует процесс минералообразования, способствует усилению рудообразования, развиваются наиболее крупные полости растворения и приуроченные к ним хрустальные гнезда.

5. Состав минеральных парагенезисов обнаруживает зависимость от содержания и активности легко подвижных компонентов (K , Na , H_2O), что наиболее наглядно можно видеть на диаграммах химический потенциал—парагенезис (рис. 3), составленных с учетом реакций перехода одних минералов в другие (Годлевский, 1965). Повышение потенциала Na приводит к появлению альбита, в то время как рост потенциала K сопровождается последовательной сменой минералов каолинитовой группы мусковитом и далее адуляром (рис. 3, а). Вместе с этим нельзя не учитывать роль воды по сравнению с суммой щелочей K и Na (рис. 3, б). По-

казанные смены минералов в парагенезисах зависят от «степени разбавления» щелочного раствора, что может рассматриваться как повышение его кислотности. Оценка кислотности—щелочности хрусталеобразующих растворов, проводимая по результатам исследования газовой-жидких включений или по косвенным общегеологическим соображениям (Бочкарев, 1971), не отражает всей изменчивости этого показателя при переходе от одной стадии минералообразования к другой и тем более при выяснении эволюции раствора в течение одной стадии (Эшкин и др., 1975).

Закономерности, рассмотренные на примере хрусталоносных месторождений, присущи поведению минералообразующих компонентов многих рудных месторождений, образованию которых сопутствует интенсификация

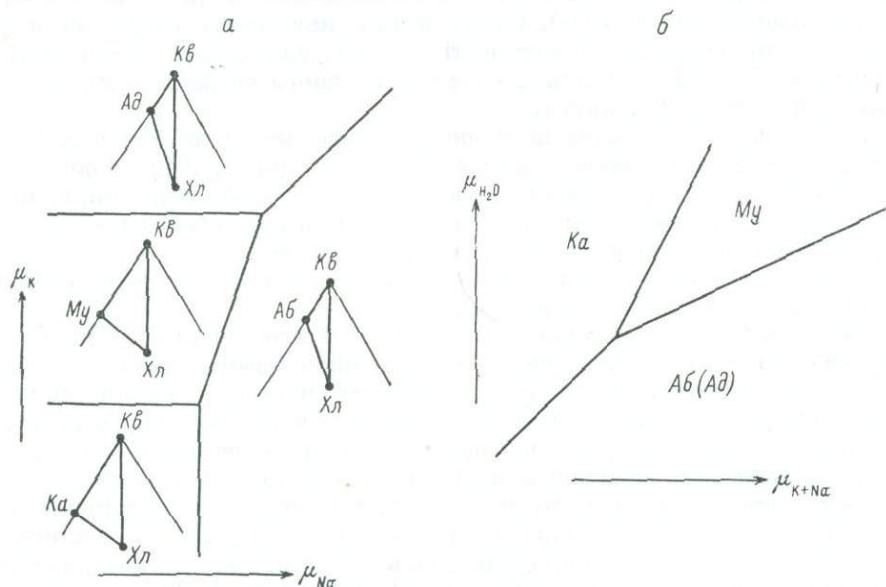


Рис. 3. Диаграммы химический потенциал—парагенезис.

Условные обозначения см. на рис. 2.

ная метасоматическая переработка боковых горных пород, свидетельствующая об активном взаимодействии растворов с горными породами. Особенно наглядно это проявлено на гидротермальных жильных месторождениях (Барсуков и др., 1963), где отмечается активный обмен компонентами между породами кислого (по нашей классификации относящиеся к 2-й группе) и основного (4-я группа) состава. По этой причине в измененных кислых породах помимо кварца, мусковита и альбита появляются хлорит, эпидот, гематит, а в основных — кварц, мусковит и альбит.

На ряде золоторудных месторождений Урала при хлоритизации серпентинитов глинозем привносится из расположенных поблизости плагиогранитов и кварцевых диоритов и, наоборот, при околорудных изменениях кислых пород за счет привноса окислов магния и железа в них появляется хлорит.

Во многих других случаях привнос осуществляется для тех компонентов, которые присутствуют в породе в относительно меньшем количестве по сравнению с типами пород, встреченными на том же участке. Одновременно выщелачиваются компоненты, присутствующие в данной породе в повышенном количестве по сравнению с окружающими. Этим обусловлены разнообразные сочетания привносимых и выносимых компонентов, дополняемые легко подвижными компонентами (Коржинский, 1966).

Таким образом, для объективного представления о своеобразии природного процесса постмагматического минералообразования требуется сопоставление метасоматических явлений околожильных тел и вдоль зон трещиноватости в различных горных породах и желательна на различных гипсометрических уровнях.

ЛИТЕРАТУРА

- Балицкий В. С. Структурно-морфологические особенности кристаллов кварца как индикаторы физико-химических условий минералообразования. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., «Недра», 1972, с. 131—138.
- Барсуков В. Л., Наумов Г. Б., Соколова Н. Т. Поведение урана в процессах образования гидротермальных жильных месторождений. — В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 139—219.
- Бочкарев А. И. Значение состава вмещающих пород и материнских интрузий в образовании эндогенных месторождений горного хрусталя. — В кн.: Условия образования и закономерности размещения полезных ископаемых. Л., Изд-во ЛГУ, 1971, с. 200—204.
- Буканова В. А., Буканов В. В. Два типа околосредовых метасоматитов хрусталеносных жил Приполярного Урала. — В кн.: Проблемы метасоматизма (материалы к симпозиуму 15—20 декабря 1969 г.). Л., ВСЕГЕИ, 1969, с. 191—199.
- Вистелиус А. Б. К статистике микроструктурных диаграмм. — ЗВМО, 1957, ч. 86, вып. 6, с. 691—703.
- Годлевский М. Н. Методика составления физико-химических диаграмм. М., «Недра», 1965. 89 с.
- Евстропов А. А. Петрохимические особенности пород, вмещающих промышленно-хрусталеносные жилы. — В кн.: Минералогия и петрография Урала. Свердловск, 1976, с. 36—40. (Тр. Свердл. горн. ин-та, вып. 124).
- Казницын Ю. В. Метасоматизм гидротермальных месторождений. Л., «Недра», 1972. 145 с.
- Карякин А. Е., Смирнова В. А. Структуры хрусталеносных полей. М., «Недра», 1967. 239 с.
- Кораго А. А., Римчук Н. Г. Зависимость качества кристаллов горного хрусталя от состава вмещающих пород. — Изв. вузов. Геол. и разв., 1971, № 8, с. 148—149.
- Коржинский А. Ф. Движение петрогенных компонентов в процессах метасоматоза пород на примере некоторых месторождений редких металлов. — В кн.: Материалы ко II конференции по околорудному метасоматизму (29 ноября — 4 декабря 1966 г.). Л., ВСЕГЕИ, 1966, с. 50—52.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 335—456.
- Лучицкий В. И. Петрография. Т. 2. М.—Л., Госгеолиздат, 1947. 332 с.
- Никитин В. Д. К дискуссии о влиянии вмещающих пород на тип минерализации эндогенных месторождений. — ЗВМО, 1959, ч. 88, № 5, с. 604—609.
- Прогнозирование, поиски и оценка месторождений пьезооптического минерального сырья (методические рекомендации). М., ВНИИСИМС, 1975. 149 с.
- Соловьев С. П. Химизм магматических горных пород и некоторые вопросы петрохимии. Л., «Наука», 1970. 311 с.
- Ферсман А. Е. Пегматиты. Т. I. Гранитные пегматиты. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940. 282 с.
- Цинбер Л. И., Самойлович М. И. Структурные дефекты в кристаллах кварца как чувствительные индикаторы особенностей процесса минералообразования. — В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск, 1971, с. 179—187.
- Чухров Ф. В. Типоморфизм — важнейшая проблема современной минералогии. — В кн.: Типоморфизм минералов. М., «Наука», 1969, с. 3—14.
- Эшкин В. Ю. Некоторые особенности генезиса и минералогии месторождения горного хрусталя в мраморах Приполярного Урала. — Тр. ВНИИП, 1960, т. 3, вып. 2, с. 29—36.
- Эшкин В. Ю. Об источниках минералообразующих компонентов на примере одного из хрусталеносных месторождений Приполярного Урала. — ЗВМО, 1964, ч. 93, вып. 6, с. 672—681.
- Эшкин В. Ю. Парагенезисы минералов метасоматитов околосредовых жил и хрустальных гнезд в амфиболитах (Южный Урал). — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов метасоматических и метаморфических горных пород. Л., «Наука», 1975, с. 34—44.
- Эшкин В. Ю., Карякина Т. А., Богданова Г. Н. Эволюция и типоморфизм кристаллов кварца на одном из хрусталеносных полей Южного Урала. — ЗВМО, 1975, ч. 104, вып. 4, с. 413—421.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КЛИНОПИРОКСЕНОВ ПОРОД ЩЕЛОЧНО-ГАББРОИДНОЙ ФОРМАЦИИ (НА ПРИМЕРЕ АЛДАНСКОГО КОМПЛЕКСА)

Массивы щелочно-габброидной формации калиевого ряда пользуются широким распространением в пределах Алданского щита, где они рвут осадочные отложения чехла раннекембрийского возраста или породы архейского кристаллического фундамента. Возраст массивов определяется как позднерурский—раннемеловой на основании геологических данных и геохронологических определений. Появление их связывается с мезозойской эрой тектоно-магматической активизации Алданского щита (Билибина и др., 1967). Среди массивов, относимых к названной формации, установлены типичные вулкано-интрузивы центрального типа: Ыллымахский, Джекондинский, Томмотский (гора Батько), Якокутский и др., детальное описание которых приведено в ряде работ (Билибин, 1947; Кравченко, Власова, 1962; Билибина и др., 1967; Максимов, Угрюмов, 1971; Шнай, Орлова, 1977, и др.). Эти массивы имеют сложную историю формирования, которая начиналась с излияния эффузивов щелочного состава (лейцитовых базальтов, фонолитов, трахитов и их туфов), сменившихся интрузивными образованиями.

Становление интрузий происходило в следующей последовательности: щелочные габброиды, нефелиновые и псевдолейцитовые сиениты, щелочные сиениты (пуласкиты) и пегматиты нефелино-сиенитового и щелочно-сиенитового составов. С массивами щелочно-габброидной формации часто ассоциируют породы монцонито-сиенитовой (монцониты, сиениты, трахиты) и щелочно-гранитовой (щелочные граниты, граносиениты) формаций. В отдельных случаях (Инаглинская структура) со щелочными породами пространственно совмещены ультрамафиты, возраст и формационная принадлежность которых до сих пор остаются дискуссионными (Максимов, Угрюмов, 1971; Ельянов, Моралев, 1974; Орлова, Шнай, 1976, и др.).

Изучение клинопироксенов проведено главным образом на материале по Инаглинской структуре, полученном авторами в процессе работ 1973—1977 гг. с привлечением данных по Томмотскому и Ыллымахскому массивам. Последний является наиболее типичным представителем щелочно-габброидной формации калиевого ряда на Алданском щите (Шнай, Орлова, 1977). Инаглинская структура представляет собой, по мнению К. Г. Шнай, полиформационное образование.¹ В центре ее находится крупное тело дунитов предположительно докембрийского возраста. Собственно Инаглинский массив щелочных пород представлен неполнокольцевыми телами щелочных габброидов и щелочных сиенитов (пуласкитов) и тесно связанных с последними пегматитов. Нефелиновые и щелочные пегматиты прорывают дуниты, а также щелочные породы и пироксениты, развитые в контакте дунитов с щелочными габброидами в виде зон мощностью до 150—200 м или жил хромдиопсидитов в самом дунитовом теле.

Моноклинные пироксены являются главными породообразующими минералами большинства интрузивных пород щелочно-габброидной формации. В щелочных габброидах (малиньтах, шонкинитах) он составляет 25—40% объема породы, находясь в парагенезисе с оливином, биотитом, калинатровым полевым шпатом, фельдшпатоидами и титаномagnetитом. В нефелиновых сиенитах клинопироксен устанавливается в количестве 18—23%, здесь он ассоциирует с фельдшпатоидами, калинатровым полевым шпатом и титаномagnetитом. В пуласкитах клинопироксен состав-

¹ По мнению М. П. Орловой, Инаглинский массив аналогичен Кондерскому и представляет собой многофазную интрузию центрального типа.

ляет 15—25%; порода сложена, кроме того, калинатровым полевым шпатом, щелочным амфиболом, альбитом и магнетитом с гематитом, изредка встречаются сульфиды. В пегматитах количество клинопироксена постоянно, здесь он ассоциирует со щелочным амфиболом, фельдшпатоидом и калинатровым полевым шпатом. Рудные минералы редки. Для сопоставления приведены данные по клинопироксенам пироксенитов и щелочных гранитов. В пироксенитах клинопироксен составляет до 70—90% объема породы и ассоциирует с оливином. В щелочных гранитах (Былдымахский массив) клинопироксен встречается в количестве 5—15%, находясь в парагенезисе с микроклином, кварцем и магнетитом.

Впервые изучение клинопироксенов пород алданского комплекса было проведено Ю. А. Билибиным (1958). Он установил эволюцию пироксенов в процессе кристаллизации щелочных магм, главным образом на материале из эффузивных пород. В обобщающих сводках по химизму пироксенов (Дир и др., 1966; Гинзбург, 1970; Перчук, 1971; Добрецов и др., 1971) клинопироксены рассматриваемой формации не нашли полного отражения. Авторами проведено комплексное изучение клинопироксенов интрузивных пород нескольких массивов щелочно-габброидной формации калиевого ряда. Для большинства из них определены оптические константы, проведены полные химические анализы, в единичных случаях Э. А. Багдасаровым выполнены микронзондовые исследования и определены параметры элементарной ячейки. Хотя определение химического состава по величине параметров элементарной ячейки носит приблизительный, ориентировочный характер, однако информация, которую несут параметры структуры, может служить критерием не только достоверности химического анализа или другого метода, но в ряде случаев дополняет эти сведения, как в частности микронзондовые и мессбауэровские исследования. В выявлении особенностей структуры и состава, отражающих специфику условий образования минерала, и заключается задача структурного типоморфизма.

Клинопироксены различных пород Инаглинской структуры по кристаллохимическим характеристикам близки между собой (за исключением клинопироксенов щелочных сиенитов и пегматитов). В то же время клинопироксены пироксенитов имеют наиболее крупную элементарную ячейку, поскольку характеризуются высоким содержанием диоксидового минала (табл. 1 и 2, обр. 1—5). Заметно меньшее количество магния и кальция содержится в клинопироксенах щелочных габброидов, в которых увеличивается количество акмитовой составляющей, что нашло отражение в несколько меньших величинах параметров их элементарной ячейки (табл. 1 и 2, обр. 6—11). Пироксен щелочных габброидов Томмотского массива существенно отличается от пироксенов из тех же пород Инаглинского массива большей железистостью и щелочностью и соответственно большими размерами элементарной ячейки (табл. 1 и 3, обр. 563). Клинопироксены щелочных сиенитов (табл. 1—3, обр. 12, 99, 110 и 97), нефелиновых сиенитов (табл. 1 и 3, обр. 89) и щелочных гранитов (табл. 1 и 3, обр. 504) заметно отличаются как друг от друга, так и от клинопироксенов вышеупомянутых типов пород; они в разной степени обогащены акмитовым миналом.

Ввиду отсутствия в литературе единой классификации пироксенов и единых условных пределов в содержании даже основных компонентов у минеральных видов и разновидностей затруднительно производить их однозначное определение. Отнесение изученных пироксенов к тому или иному минералу (разновидности) проведено на основе представлений В. С. Соболева (1949), А. А. Кухаренко и др. (1965) и частично классификаций А. Полдерваарта и Н. Н. Хесса (Poldervaart, Hess, 1951), А. Н. Винчелла и Г. Винчелла (1953), А. Г. Бегехтина (1956), Х. Штрунца (Strunz, 1970), Н. Л. Добрецова и др. (1971). Согласно их данным, клинопироксены пироксенитов и щелочных габброидов могут быть отнесены к диоксидам, салитам и авгитам (рис. 1 и 2). В то же время по устойчивому дефициту

Химические анализы клинопироксенов из

Окислы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	50.74	50.28	50.96	51.68	51.64	50.95	50.36	49.80	50.64	50.44
TiO ₂	0.53	0.59	0.33	0.24	0.25	0.55	0.53	0.61	0.55	0.62
Al ₂ O ₃	1.60	1.80	1.50	1.40	1.55	2.40	2.03	1.61	1.40	1.72
Fe ₂ O ₃	1.98	3.22	2.77	1.50	1.88	3.83	3.68	5.06	4.04	4.15
FeO	3.59	4.31	4.55	3.90	3.47	3.85	4.19	4.07	3.71	3.83
MnO	0.23	0.28	0.35	0.27	0.25	0.33	0.31	0.33	0.26	0.28
MgO	15.40	14.44	14.36	15.67	15.60	13.06	13.58	13.46	14.51	14.09
CaO	25.10	23.68	24.02	24.38	24.38	23.31	23.89	21.86	23.08	22.91
Na ₂ O	0.29	0.82	0.62	0.56	0.56	1.21	0.57	2.00	0.72	0.70
K ₂ O	0.14	0.21	0.21	0.21	0.21	0.23	0.20	0.34	0.35	0.22
П. п. п.	0.72	0.80	0.78	0.68	0.69	0.73	0.77	0.75	0.59	0.59
Сумма	100.32	100.43	100.45	100.49	100.48	100.45	100.11	99.89	99.85	99.55

Компонентный										
Ди	83	80	81	82	85	75	78		76	75
Гед	11	12	12	11	9	13	13		13	13
Ак	1	3	3	3	2	7	3		5	4
Черм	5	5	4	4	4	5	6		6	5
FeSi										
MgSi										3
NaTi										
Жад										

Примечание. Обр. 1—15 — Инаглинский массив: 1—5 — из пироксенов, 6—11 — из щелочных магнезитов, 12 — из щелочных сениитов, 13 — из перматитов, 14 и 15 — из хромдиопсидитов; обр. 563, обр. 89 и 504 — Бильмакский массив: 89 — из нефелиновых сениитов, 504 — из щелочных гранитов. В CO₂; обр. 15 — 0.10 H₂O, 0.40 Sr₂O₃, 0.48 CO₂; обр. 563 — 0.06 H₂O, 0.29 P₂O₅; обр. 110 — 0.10 H₂O; обр. ратории ВСЕГЕИ Ж. Ф. Вьсоцкой, Н. А. Михайловой, Г. В. Щербович, Г. Ф. Петровой.

в них кремния и кальция (табл. 1—3, обр. 1—11, 563 и 77) все они являются авгитами в том понимании, которое было определено для авгитов первоначально (Strunz, 1970). Содержание трехвалентных катионов в тетраэдрических позициях превышает 0.07 (Добрецов и др., 1971) атомн. кол-в (при шести атомах кислорода в формуле), что соответствует приблизительно $\Sigma R_2O_3 = 5-6$ вес.%, являющейся верхним пределом границы между диопсидами и авгитами. Изученные клинопироксены по содержанию трехвалентных элементов в четверной координации являются своего рода начальными членами серии авгитов, так как количество этих элементов в общем-то довольно небольшое: 0.07—0.11 атомн. кол-в (на шесть атомов кислорода). Однако это количество оказалось достаточным, чтобы повлиять на параметры их элементарной ячейки даже при наличии в их составе геденбергитового минала, вызывающего обратную деформацию кристаллической решетки по сравнению с влиянием молекулы Чермака. По содержанию закисного железа или геденбергитового минала изученные клинопироксены представляют собой серию составов, занимающих на номенклатурной схеме А. Полдерварта и Н. Н. Хесса (рис. 1) пограничное положение между диопсидами и салитами, а поэтому некоторые из них можно рассматривать как железистые (конечные) диопсиды, а другие — как магнезиальные (начальные) салиты, за исключением истинных салитов из пород Томмотского массива (табл. 3, обр. 563, 99, 110 и 97). Существенно отличаются изученные клинопироксены по содержанию авгита (NaFe³⁺Si₂O₆) и в соответствии с классификацией Н. Л. Добрецова и др. (1971) среди них можно различать диопсиды, натрийсодержащие диопсиды и эгирины (рис. 2). Таким образом, изученные клинопироксены поликомпонентны; в них проявлено одновременно несколько типов изоморфных замещений: изовалентное между магнием и железом в структурной пози-

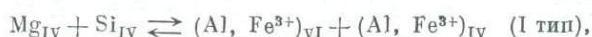
11	12	13	14	15	563	99	110	97	89	504
50.54	52.62	52.96	55.94	56.00	50.20	50.36	49.65	49.13	49.36	51.50
0.55	0.26	1.28	0.01	0.01	0.56	0.52	0.66	0.52	1.02	0.92
1.70	0.99	2.68	0.15	0.20	2.74	1.87	2.73	2.25	1.92	0.85
5.20	7.71	25.25	1.29	1.95	4.42	3.75	4.54	6.00	21.90	24.36
3.59	1.43	1.19	1.09	0.95	4.82	5.90	6.70	6.03	3.69	3.19
0.30	0.15	0.42	0.05	0.06	0.32	0.50	0.48	0.53	0.66	0.63
14.06	13.06	0.56	18.00	16.15	14.05	13.07	12.60	11.85	5.20	2.62
22.75	19.60	2.32	22.50	22.00	20.99	20.95	18.80	19.60	5.78	3.93
0.82	3.43	12.50	0.43	1.13	1.06	1.26	1.40	2.05	8.70	11.00
0.24	0.18	0.28	0.06	0.37	0.28	0.10	0.20	0.16	0.77	0.13
0.46	0.42	0.13	—	—	0.63	1.29	1.64	1.21	0.90	0.87
100.24	99.85	99.57	100.22*	99.80*	100.42*	99.57	99.50*	99.51*	100.03*	100.17*

состав, мол. %

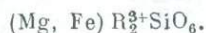
78	76	4	85	86	63	62	59	62	29	21
11	4	7	5	4	16	21	22	21		
5	17	70	2	6	6	8	8	11	60	66
6				7	7	4	6	6	4	6
			8	4	8	5	5		7	
	3	12								4
										3

габброидов (6 и 7 — из шонкинитов, 8 — из меланократовых сиенитов, 9—11 — из псевдолейцитовых 99, 110 и 97 — Томмотский массив; 563 — из щелочных габброидов, 99, 110 и 97 — из щелочных сиенитов; суммы, отмеченные звездочкой, включены следующие компоненты: обр. 14 — 0.10 H₂O, 0.48 Cr₂O₅, 0.12 97 — 0.18 P₂O₅; обр. 89 — 0.13 P₂O₅; обр. 504 — 0.04 P₂O₅, 0.13 H₂O*. Анализы выполнены в химической лабо-

рии М1 и два гетеровалентных с одновременной заменой катионов в двух структурных единицах по схемам:



Комплексно взаимосвязанные замещения по типу I в структуре пироксенов были подтверждены экспериментально и послужили основой для выражения их с помощью теоретических молекул или компонентов Чермака (Цветков, 1951). На основании экспериментальных данных и природных наблюдений предполагается существование нескольких гипотетических кальциевых и некальциевых типов молекул Чермака. Кристаллохимические формулы некоторых из них можно представить в виде: CaAl₂SiO₆, CaFe₂³⁺SiO₆, CaAlFe³⁺SiO₆, CaTi₂³⁺SiO₆, CaFe³⁺Ti³⁺SiO₆ и др. Формула общего вида для некальциевого типа молекул Чермака следующая:



где R³⁺ = Al, Fe³⁺, Ti³⁺, Cr³⁺, V³⁺ и др.

С целью сведения многокомпонентного состава природных пироксенов к меньшему числу переменных результаты химического анализа пересчитаны на миналы (компоненты), что облегчает их сопоставление по составу, а также позволяет изобразить состав пироксена графически на плоскости. Подходов к пересчету химических анализов клинопироксенов на миналы несколько, и все они страдают серьезной произвольностью и допущениями (Hess, 1949; Перчук, 1962, 1964; Костюк, 1964, 1967; Кухаренко и др., 1965; Essene, Fyfe, 1967; Добрецов и др., 1971). При пересчете химических анализов изученных клинопироксенов мы исходили из их кристаллохими-

Таблица 2

Кристаллохимические характеристики клинопироксенов массива Инагли

Структурная позиция	Катионы	1	2	3	4	5	6	7	8*	9	10	11	12	13	14	15
T ₂	Si	1.90	1.90	1.91	1.92	1.92	1.91	1.90	1.9	1.90	1.90	1.91	2.02	2.00	2.00	2.02
	Al	0.07	0.08	0.07	0.06	0.06	0.09	0.09	0.1	0.06	0.07	0.07				
	Fe ³⁺	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02		0.01		0.04	0.03	0.02				
M1	Cr															
	Al						0.01						0.05	0.12	0.01	0.01
	Fe ³⁺	0.02	0.07	0.05	0.02	0.04	0.11	0.10	0.1	0.07	0.09	0.12	0.22	0.72	0.03	0.01
	Ti	0.01	0.02	0.01			0.02	0.01		0.01	0.02	0.02	0.01	0.03		0.05
	Fe ²⁺	0.11	0.14	0.14	0.12	0.10	0.11	0.13	0.1	0.12	0.12	0.11	0.04	0.04	0.03	0.02
Mg	0.86	0.81	0.80	0.87	0.86	0.73	0.77	0.8	0.81	0.79	0.77	0.75	0.03	0.96	0.89	
Mn		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01			
M2	Ca	1.00	0.96	0.96	0.97	0.98	0.93	0.96	0.9	0.93	0.92	0.90	0.81	0.08	0.86	0.88
	Na	0.02	0.05	0.04	0.04	0.02	0.08	0.04	0.1	0.05	0.06	0.06	0.26	0.92	0.02	0.08
<i>a</i> sin β, Å		9.374	9.373	9.374	9.370	9.371	9.365	9.367	9.366	9.367	9.368	9.371	9.338	9.229	9.372	9.364
<i>a</i> , Å		9.749	9.749	9.756	9.747	9.746	9.740	9.743	9.745	9.742	9.744	9.749	9.722	9.667	9.744	9.744
<i>b</i> , Å		8.925	8.923	8.928	8.925	8.920	8.916	8.917	8.910	8.913	8.916	8.911	8.892	8.810	8.922	8.918
<i>c</i> , Å		5.256	5.260	5.260	5.258	5.257	5.258	5.254	5.251	5.255	5.255	5.258	5.257	5.299	5.250	5.258
β		105°57'	106°03'	106°04'	106°00'	105°57'	106°00'	105°59'	106°02'	105°59'	106°00'	106°09'	106°09'	107°19'	105°58'	105°58'
<i>N_g</i>		1.707	1.708	1.713	1.702	1.707	1.713	1.713	1.713	1.713	1.715	1.715	1.713	1.790	1.696	1.698
<i>N_m</i>		1.692	1.689	1.692	1.680	1.689	1.693	1.693	1.693	1.693	1.695	1.693	1.691	1.767	1.675	1.674
			1.692								1.712					
<i>N_p</i>		1.685	1.683	1.685	1.674	1.683	1.688	1.688	1.687	1.689	1.690	1.690	1.686	1.749	1.670	1.668
			1.686	1.682					1.697	1.705	1.679		1.697	1.754		1.672

Примечание. Определения показателей преломления в большинстве образцов выполнены в минералогической лаборатории ВСЕГЕИ М. И. Хотинной. Номера образцов те же, что и в табл. 1.

Кристаллохимические характеристики клинопироксенов
из пород массивов Томмот и Ыллымах

Структурная позиция	Катионы	Томмот				Ыллымах						
		563	99	110	97	77	89	504				
T ₂	Si	1.88	1.92	1.90	1.89	2.00	1.92	2.00				
	Al	0.12	0.08	0.10	0.11							
M1	Al	0.01	0.01	0.02	0.02	0.06	0.01	0.03				
	Ti			0.02			0.02					
	Fe ³⁺			0.12			0.10	0.13	0.17	0.12	0.02	0.02
	Fe ²⁺			0.15			0.19	0.22	0.19		0.62	0.72
	Mg			0.78			0.74	0.72	0.68		0.89	0.30
Mn	0.01	0.02	0.02	0.02	—	0.02	0.02					
M2	Ca	0.84	0.85	0.78	0.81	0.83	0.24	0.16				
	Na	0.08	0.10	0.12	0.14				0.07	0.66	0.82	
$a \sin \beta, \text{ \AA}$		9.374	9.383	9.381	9.383	9.368	9.246	9.246				
$a, \text{ \AA}$		9.748	9.755	9.750	9.754	9.741	9.661	9.662				
$b, \text{ \AA}$		8.917	8.920	8.922	8.919	8.920	8.826	8.813				
$c, \text{ \AA}$		5.254	5.258	5.253	5.269	5.250	5.287	5.283				
β		105°55'	105°53'	105°49'	105°59'	105°55'	106°59'	106°51'				
Ng		1.713	1.713	1.717	1.713	1.720	1.779	1.813				
		1.723	1.741	1.725	1.745	1.728	1.790	1.786				
Nm		1.692	1.691	1.700	1.692							
		—										
Np		1.685	1.685	1.693	1.686	1.694	1.741	1.760				
		1.696	1.717	1.699	1.710	1.698	1.749	1.742				

Примечание. Анализ обр. 77 выполнен на микрозонде «Камака» в лаборатории ВСЕГЕИ Э. А. Багдасаровым.

ческих характеристик (табл. 2 и 3). Так, судя по кристаллохимическим формулам и значениям параметров элементарной ячейки клинопироксенов пироксенитов и щелочных габброидов, минералы содержат молекулы Чермака. По этой причине эти пироксены имеют повышенные значения c и β , особенно в тех образцах, в которых акмитовая составляющая присутствует в незначительном количестве (табл. 2, обр. 1—5). Эти данные согласуются с дефицитом кремния в кристаллохимических формулах, характерным для клинопироксенов пород Инаглинской структуры. В этих случаях разнообразна и до некоторой степени неопределенна химическая природа молекулы Чермака. В большинстве изученных пироксенов Инагли молекула Чермака, очевидно, кальциевая, но в клинопироксенах Томмотского массива кальция не хватает даже для образования диопсидового и геденбергитового мишалов, а геденбергит присутствует в минералах в значительном количестве, о чем свидетельствуют высокие значения параметров $a \sin \beta$ и a , а также несколько заниженные величины c и β . Акмитовый мишал в изученных клинопироксенах устанавливается однозначно по увеличенному значению параметра c (в противоположность влиянию жадеитового мишала), что особенно эффектно видно при значительных содержаниях акмита (табл. 1—3, обр. 13, 89 и 504), а также по ограниченному содержанию алюминия, которого в большинстве изученных образцов не хватает даже на компенсацию дефицита кремния. Весьма небольшое количество тетраэдрического железа, а возможно и титана, не противоречит кристаллохимии этой группы минералов, но в нашем случае несомненно носит фор-

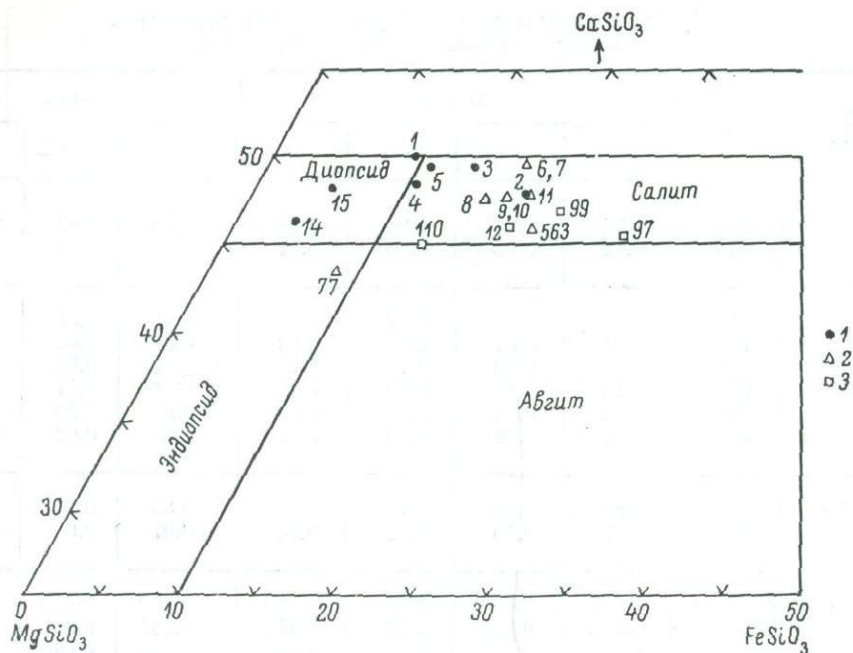


Рис. 1. Диаграмма составов пироксенов по классификации А. Полдерваарта и Н. Н. Хесса (Poldervaart, Hess, 1951).

1 — из пироксенитов; 2 — из щелочных габброидов; 3 — из щелочных сиенитов. Числа у фигуративных точек — номера образцов в табл. 1 и 2.

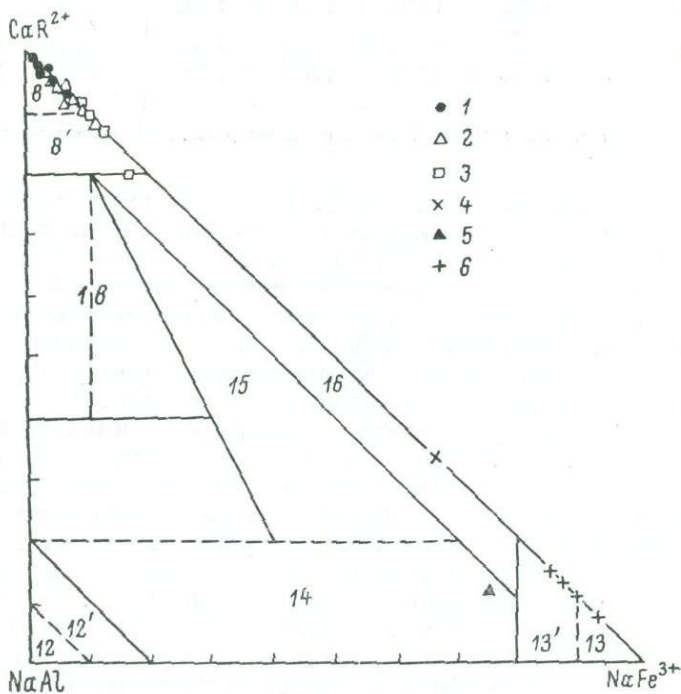


Рис. 2. Диаграмма составов натриевых пироксенов по классификации Н. Л. Добрецова и др. (1971).

1 — из пироксенитов; 2 — из щелочных габброидов; 3 — из щелочных сиенитов; 4 — из нефелиновых сиенитов; 5 — из пегматитов; 6 — из щелочных гранитов. Поля составов: 8 — диопсид, 8' — натрийсодержащий диопсид-геденбергит; 12 и 13 — жадеит и эгирин с повышенным содержанием элементов-примесей; 14 — эгирин-жадеит; 15 — хлормеланит; 16 — эгирин-геденбергит (салит); 18 — омфациит.

мальный характер. Об относительных масштабах и направленности изменения величины параметров элементарной ячейки при различных изоморфных замещениях представляется возможным судить по разности в величинах параметров изоморфно смешивающихся компонентов, в частности диоксида с конечными членами клинопироксенов (табл. 4).

Таблица 4

Разность между величинами параметров элементарной ячейки диоксида и соответствующими параметрами конечных членов (компонентов) клинопироксенов (по литературным данным)

Компоненты	Разность величин параметров			
	a, Å	b, Å	c, Å	β
Акмит	0.090	0.129	-0.043	-1°51'
Жадеит	0.330	0.362	0.032	-1 37
Клиноэнстатит	0.127	0.100	0.062	-2 32
Клиноферросилит	0.036	-0.162	0.020	-2 33
Геденбергит	-0.096	-0.102	0.001	1 00
Йохансенит	-0.167	-0.182	-0.033	-0 40
NaCrSi ₂ O ₆	0.198	0.212	-0.022	-2 35
CaAl ₂ SiO ₆	0.129	0.265	-0.027	-0 17
CaFe ₂ ³⁺ SiO ₆ *	↗	↘	↗	→

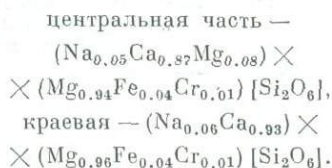
Примечание. Для минала, отмеченного звездочкой, даны направления изменения параметров у состава: диоксида 69 мол. % и CaFe₂³⁺SiO₆ 31 мол. % (Huckenholz e.a., 1966—1967). Минус перед цифрой обозначает, что на эту величину параметр компонента больше соответствующего параметра диоксида.

Пересчет на компонентный состав показал, что клинопироксены пироксенитов и щелочных габброидов в основе своей четырехкомпонентны. Компонент Чермака в них не превышает 6 мол. %. Остальные 94 мол. % от суммы компонентов составляют в основном диоксид, акмит, геденбергит. Эта трехкомпонентная система детально изучена экспериментально, в результате чего установлены аналитические зависимости между составом, показателями преломления и параметрами элементарной ячейки для трех независимых изоморфных рядов: диоксид—акмит, геденбергит—акмит и салит (в котором CaMg : CaFe²⁺ ≈ 1 : 1)—акмит (Nolan, Edgar, 1963; Nolan, 1969). Аналитические зависимости состав—свойство для N_p , a, b, c и β этих изоморфных рядов пироксенов представлены нами на одном графике (рис. 3). Для каждого параметра имеются три аналитические линии, которые отражают его динамику в зависимости от содержания акмитового минала и диоксида (Ди) или салита (Mg ≈ Fe), или геденбергита (Гед). Изученные клинопироксены с небольшим содержанием акмита имеют четкую приуроченность к аналитическим линиям диоксид—акмит. Любопытно, что по величине всех параметров они расположились преимущественно выше этих линий, что представляется возможным объяснить суммарным воздействием на величины параметров геденбергитового минала и молекулы Чермака.

Диоксида из жил хромдиоксидитов в дунитовом теле Инаглинской структуры (табл. 1 и 2, обр. 14 и 15), судя по двум химическим анализам и микронзондовым исследованиям нескольких зональных кристаллов, имеют переменный химический состав и существенно отличаются от диоксидов пироксенитов. Для пироксенов хромдиоксидитов характерны: отсутствие дефицита кремния, высокая магнезиальность и дефицит кальция. При обычных для диоксида значениях величин a и c (табл. 2, обр. 14) наблюдаются пониженные величины $a \cdot \sin \beta$, b и увеличенный параметр β , что возможно объяснить наличием в этом пироксене магния в крупном кальциевом полиэдре (в форме клиноэнстатитового минала). Кристаллохими-

ческой особенностью другого жильного диопсида является повышенная щелочность, обусловленная входением акмитового минала в его структуру, чем объясняются пониженные значения параметров $a \cdot \sin \beta$, a , b , а также повышенные размеры параметров c и β (табл. 2, обр. 15). Диопсиды из жил характеризуются высокими содержаниями магния, что иллюстрируется результатами микронзондовых исследований одного из зональных кристаллов:

лов:



В соответствии с имеющимися классификациями диопсид с дефицитом кальция и повышенной магниезильностью (диопсид центральной части и обр. 14 из табл. 2) определяется как эндиопсид (Poldervaart, Hess, 1951), а диопсид с повышенным содержанием акмитового минала (табл. 2, обр. 15) — как натрийсодержащий диопсид (Добрецов и др., 1971).

Более богатые акмитом клинопироксены щелочных сиенитов, щелочных гранитов и пегматитов (табл. 1—3, обр. 12, 13, 99, 110, 97, 89 и 504) еще более поликомпонентны, чем рассмотренные выше клинопироксены. Основными компонентами в них являются акмит и диопсид, а в отдельных

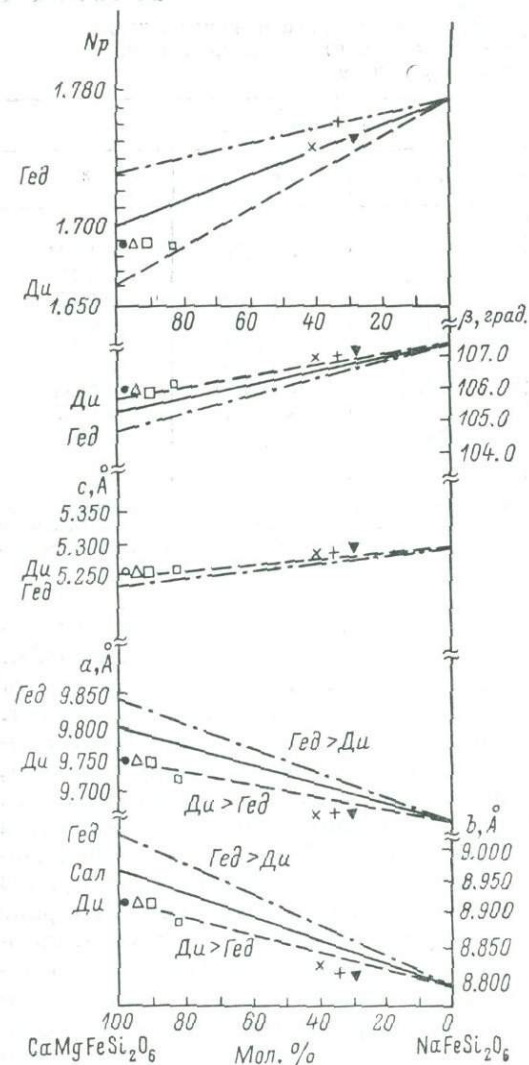


Рис. 3. Зависимость химический состав—параметры элементарной ячейки пироксенов.

Условные обозначения те же, что и на рис. 2. Скопления точек одного состава пироксенов из одного типа пород показаны более крупными знаками.

случаях — акмит, жадеит и гипотетический титаноакмит (табл. 1 и 2, обр. 13). По данным химических анализов пироксенов щелочных пород рассматриваемой группы в соответствии с известными классификациями (Poldervaart, Hess, 1951; Добрецов и др., 1971) среди них можно выделить: начальные члены эгирино-салито-авгитов (табл. 3, обр. 97), эгирино-диопсиды (табл. 2, обр. 12), сильнощелочные жадеито-эгирины (табл. 2, обр. 13), эндиопсидо-эгирины (табл. 3, обр. 89 и 504) и салиты (табл. 3, обр. 99 и 110).

Величины параметров элементарной ячейки этих пироксенов хорошо согласуются с их компонентным составом, если оставшийся натрий после расчета акмитового минала соединить с алюминием в форме жадеита и с титаном, минал которого, очевидно, подобен акмиту ($\text{NaTi}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$). В таком случае, например, сумма щелочных компонентов (Ак) в одном из образцов

(табл. 1 и 2, обр. 13) будет равна 89%. По параметрам элементарной ячейки этот пироксен содержит около 90 мол.% Ак (рис. 3), в то время как по данным химического анализа акмит в нем определяется в количестве 70 мол.%; 19 мол.% составляют жадеитовый и титаноакмитовый миналы, которые по суммарному воздействию на параметры элементарной ячейки этих пироксенов имеют, очевидно, сходство с изменениями структуры вследствие вхождения акмитового минала. Пониженные значения параметров a и b и несколько повышенные величины β ряда пироксенов позволяют в соответствии с кристаллохимической формулой рассматривать их как эндиопсид-агирины и обуславливать специфику метрики элементарной ячейки наличием в них магнезиально-железистого минала (табл. 3, обр. 89 и 504).

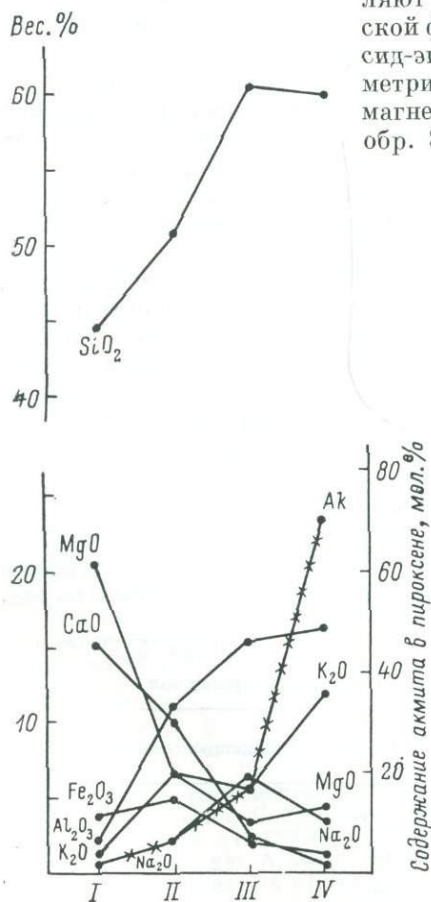


Рис. 4. Вариационная диаграмма химического состава пород и клинопироксенов из этих пород Инаглинского массива.

I — пироксениты; II — щелочные габброиды; III — щелочные сиениты; IV — пегматиты; Ак — акмит.

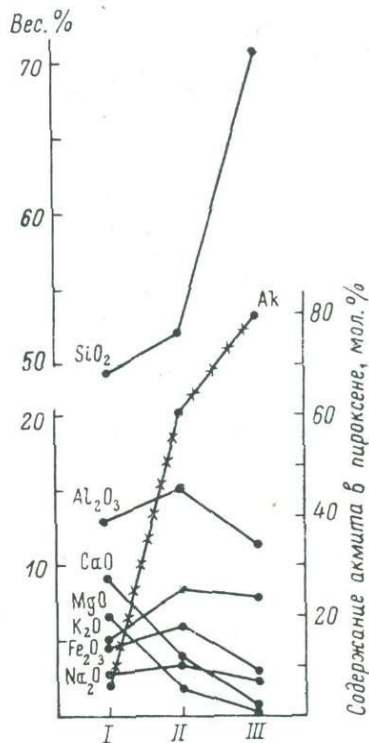


Рис. 5. Вариационная диаграмма химического состава пород и клинопироксенов из пород Ыллымахского массива.

I — щелочные габброиды; II — нефелиновые сиениты; III — щелочные граниты. Ак — акмит.

Проведенное исследование клинопироксенов позволяет высказать некоторые соображения об условиях образования пород изученных массивов. Формирование пород в рядах щелочные габброиды—нефелиновые сиениты—щелочные сиениты (Ыллымахский массив), щелочные габброиды—щелочные сиениты—пегматиты (Инаглинский массив) и щелочные габброиды—щелочные сиениты (Томмотский массив) происходило в условиях возрастающей щелочности среды, о чем свидетельствует обогащение клинопироксена из пород этих рядов акмитовой составляющей. Этой причиной, по-видимому, обусловлен и характер зональности зерен клинопироксена в щелочных сиенитах Инаглинского и Томмотского массивов,

краевые части которых обогащены эгириновым компонентом (вплоть до чистого акмита) или замещены щелочными амфиболами. Подобная особенность отмечалась уже в пироксенах куналейского комплекса щелочных пород в Забайкалье (Варганова и др., 1976).

Как видно на рис. 4 и 5, рост количества акмитового компонента в составе клинопироксенов коррелируется положительно с содержаниями SiO_2 и суммы щелочей во вмещающих их породах. Существенное влияние на состав клинопироксена оказывает также величина окислительного потенциала, о которой можно судить по соотношениям значений железистости пород и железистости клинопироксенов (табл. 5). Близкие величины железистости пород и клинопироксенов устанавливаются только для пироксенитов и щелочных гранитов. Такое соотношение этих параметров может свидетельствовать о низком потенциале кислорода в процессе минералообразования: все железо входит в состав силиката, и в этом случае значения железистости породы и минерала оказываются близкими. По-видимому, в таких условиях происходило формирование пироксенитов. Что же касается щелочных гранитов, то на их кристаллизацию существенное влияние оказала повышенная щелочность среды при высоком потенциале кислорода, о чем можно судить по ассоциации эгирина с магнетитом. Существенное различие железистости остальных пород и клинопироксенов из них при наличии в них магнетита и изредка сульфидов может свидетельствовать о формировании их в условиях повышенного потенциала кислорода и иногда серы. В таких условиях железо связывается в первую очередь в окислы и сульфиды, что влечет за собой понижение железистости пироксенов по сравнению с железистостью породы (Добрецов и др., 1974). Своеобразный переменный состав клинопироксенов в жилах хромдиоксидитов, характеризующийся высоким содержанием магния и переменным количеством щелочей, отражает условия неравномерной переработки дунитов в зонах повышенной проницаемости метасоматическими растворами повышенной щелочности, связанными со становлением щелочных пород.

Т а б л и ц а 5

Средняя железистость (в мол.%) пород и клинопироксенов

Породы	Породы	Клинопироксены
Иваглинская структура		
Пироксениты	12	12
Щелочные габброиды	34	13
Щелочные сиениты	32	17
Хромдиоксидиты		3
Томмотский (гора Батько) массив		
Щелочные габброиды	28	16
Щелочные сиениты	40	21
Билымахский массив		
Щелочные габброиды	37	41
Нефелиновые сиениты	41	27
Щелочные граниты	87	84

Таким образом, формирование большинства пород щелочно-габброидной формации происходило в условиях повышенного потенциала кислорода при эволюции расплава в сторону обогащения щелочами и железом, как это устанавливается и для пород других щелочных формаций (Кухаренко и др., 1965; Козырева, Филатова, 1974; Костюк, 1974). Отличия составов

клинопироксенов из щелочных гранитов и их пироксенитов свидетельствуют о различных условиях их образования, а следовательно, о генетической самостоятельности этих двух типов пород.

Величина кислородного потенциала определяется в значительной степени глубиной становления массивов. Исходя из химического состава пород и клинопироксенов из них, по возрастанию глубины формирования намечается следующий ряд: Ыллымахский массив—Томмотский массив—Инаглинский массив.

ЛИТЕРАТУРА

Билибин Ю. А. Петрология Ыллымахского интрузива. М.—Л., Госгеолтехиздат, 1947. 240 с.

Билибин Ю. А. Эволюция пироксенов в процессе кристаллизации щелочных магм. Избранные труды. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 87—95.

Билибина Т. В., Дашкова А. Д., Донаков В. И., Титов В. И., Щукин С. И. Петрология щелочного вулканогенно-интрузивного комплекса Алданского щита (мезозой). Л., «Недра», 1967. 263 с.

Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1956. 539 с.

Вартанова Н. С., Завьялова И. В., Щербакова З. В. Мезозойские щелочные гранитоиды западного Забайкалья. Новосибирск, «Наука», 1976. 176 с.

Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1953. 561 с.

Гинзбург И. В. Обзор систематики пироксенов. — В кн.: Минералы базисов в связи с вопросами петрогенезиса. М., «Наука», 1970, с. 5—39.

Глаголев А. А., Корчагин А. М., Харченко А. Г. Щелочно-ультраосновные массивы Арбарастах и Инагли. М., «Наука», 1974. 175 с.

Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 3. М., «Мир», 1966. 317 с.

Добрецов Н. Л., Кочкин Ю. Н., Кривенко А. П., Кутонин В. А. Породообразующие пироксены. М., «Наука», 1971. 454 с.

Ельянов А. А., Моралев В. М. К вопросу о глубинном строении Ыллымахского вулканоплутона (Центральноалданский район). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 1, с. 134—137.

Козырева Л. В., Филатова Р. А. Породообразующие минералы нефелиносодержащих пород массива Гремяха-Вырмес. — В кн.: Щелочные породы Кольского полуострова. Л., «Наука», 1974, с. 89—104.

Костюк В. П. Дополнение к диаграмме диопсид—геденбергит—эгирип. — ДАН СССР, 1964, т. 156, № 3, с. 571—574.

Костюк В. П. О диаграмме состав—свойства для клинопироксенов. — ЗВМО, 1967, ч. 96, вып. 4, с. 475—481.

Костюк В. П. Минералогия и проблемы генезиса щелочных изверженных пород Сибири. Новосибирск, «Наука», 1974. 245 с.

Кравченко С. М., Власова Е. В. Щелочные породы Центрального Алдана. М., Изд-во АН СССР, 1962. 190 с.

Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г., Багдасаров Э. А., Римская-Корсакова О. М., Нефедов Е. И., Ильинский Г. А., Сергеев А. С., Абакумова Н. Б. Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. (Геология, петрология, минералогия, геохимия). М., «Недра», 1965. 772 с.

Максимов Е. П., Угрюмов А. Н. Мезозойские магматические формации Алданского щита. — Сов. геол., 1971, № 7, с. 107—119.

Орлова М. П., Шнай Г. К. Ассоциация ультрабазитов и щелочных габброидов Алданского щита. — Матер. V Всесоюз. петрограф. совещ. Т. I. Алма-Ата, «Наука», 1976, с. 242—245.

Перчук Л. Л. Эффект кислотно-основного взаимодействия в системе эгирип—геденбергит—диопсид. — ДАН СССР, 1962, т. 147, № 6, с. 1461—1464.

Перчук Л. Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий центрального Туркестано-Алая. М., «Наука», 1964. 243 с.

Перчук Л. Л. Сосуществующие минералы. Л., «Недра», 1971. 424 с.

Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949. 328 с.

Цветков А. И. Изоморфные замещения в группе бесщелочных пироксенов. — Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. петрограф., 1951, вып. 38, № 41. 106 с.

Шнай Г. К., Орлова М. П. Новые данные о геологии и золотоносности Ыллымахского массива (Центральный Алдан). — Геол. и геоф., 1977, № 10, с. 57—65.

Essene E. J., Fyfe W. S. Omphacite in Californian metamorphic rocks. — Contrib. Miner. Petrol., 1967, v. 15, N 1, p. 1—23.

Hess H. H. Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes. — Amer. Miner., 1949, v. 34, N 9—10, p. 621—666.

Huckenholz H. G., Schairer J. F., Yoder H. S. Synthesis and stability of ferridiopside. — Carneg. Inst. Wash. Geoph. Lab., Year book 66, 1966—1967.

Nolan J. Physical properties of synthetic and natural pyroxenes in the system diopside—hedenbergite—acmite. — Miner. Mag., 1969, v. 37, N 286, p. 216—229.

Nolan J., Edgar A. D. An X-ray investigation of synthetic pyroxenes in the system acmite-diopside-water at 1000 kg/cm² water-vapour pressure. — Miner. Mag., 1963, v. 33, N 263, p. 625—634.

Poldervaart A., Hess H. H. Pyroxenes in the crystallization of basaltic magma. — J. Geol., 1951, v. 59, N 5, p. 472—489.

Strunz H. Mineralogische tabellen. S. Auflage, 1970. 621 p.

И. Я. ЦЕНТЕР, А. Г. СЫСОВ

О ЗОНАЛЬНЫХ И СЕКТОРИАЛЬНЫХ ПИРОКСЕНАХ В ОЛИГОЦЕНОВЫХ БАЗАЛЬТАХ ЗАПАДНОГО АЙОЦДЗОРА (МАЛЫЙ КАВКАЗ)

Изменение состава моноклинного пироксена в процессе кристаллизации расплава обсуждается во многих работах, посвященных как тренду пироксенов в широко развитых интрузивных и вулканических сериях, так и в пределах одной породы от фенокристаллов к микролитам основной массы. Одним из аспектов этой проблемы является исследование зональности пироксенов, которое стало возможным лишь с применением методов локального анализа.

Авторами были изучены пироксены из олигоценовых лав свиты палеотипных андезитов-базальтов, ранее описанных А. С. Остроумовой, и из силлов того же возраста среди эоценовых вулканогенно-осадочных пород в Западном Айоцдзоре. К опубликованному анализу базальтов из этой свиты (Остроумова, Румянцева, 1967, с. 25, № 430) добавим еще несколько новых анализов (табл. 1).

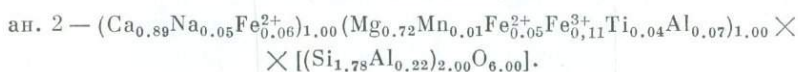
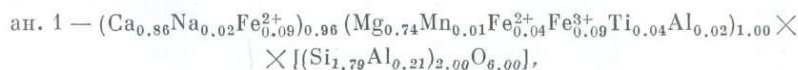
Таблица 1

Химический состав изученных базальтов

Компоненты	Анализы			
	1	2	3	4
SiO ₂	47.94	47.90	49.10	45.10
TiO ₂	0.84	1.04	1.05	0.79
Al ₂ O ₃	16.66	17.38	16.90	16.41
Fe ₂ O ₃	4.22	3.57	4.19	4.39
FeO	5.33	6.66	5.61	9.04
MnO	0.14	0.16	0.22	0.21
MgO	4.24	5.66	5.02	6.91
CaO	8.70	8.60	7.88	9.75
Na ₂ O	4.12	3.76	3.24	3.14
K ₂ O	3.40	2.48	3.64	0.83
P ₂ O ₅	0.77	0.67	0.74	0.08
H ₂ O	0.52	0.39	0.75	0.43
П. п. п.	1.73	0.72	0.95	2.72
CO ₂	0.98	0.90	0.60	0.22
B ₂ O ₃	0.010	0.001	0.012	0.0060
F	0.11	0.10	0.12	0.04
Σ	99.71	99.99	100.03	100.07
—F ₂ =O	0.05	0.04	0.05	0.02
Σ	99.66	99.95	99.98	100.05

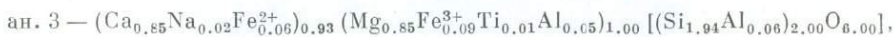
Примечание. 1 — обр. 3052 а, лавовый поток, падь Козульджа, правый борт; 2 — обр. 3052 б, там же, поток выше по разрезу; 3 — обр. 3054, обломок в туфобрекчии, там же, ниже по разрезу; обр. 1—3 — из колл. И. Я. Центер; 4 — обр. 1456, базальт из силла близ с. Кабахлу, верховье р. Элегис, образец из колл. А. С. Остроумовой. Аналитики Н. М. Мамзякова, Т. А. Снегирева.

Изучение выделенных из лав мономинеральных фракций пироксенов¹ показало, что в каждой пробе содержатся две разноокрашенные разновидности: темная зеленовато-бурая ($Ng=1.732-1.730$)² и светлая травяно-зеленая ($Ng=1.706$) с отчетливым преобладанием первой. Кроме того, наблюдались обломки различных промежуточных оттенков, что не дало возможности даже вручную под биноклем разделить названные разновидности. Рентгеноструктурный анализ,³ проведенный Е. П. Соколовой, показал присутствие в каждом образце трех и более пироксеновых фаз. Методика рентгенометрического исследования многофазных пироксеновых смесей в настоящее время отсутствует, поэтому можно с уверенностью привести лишь параметры элементарной ячейки пироксена преобладающей фазы (табл. 2). Химические анализы этих смесей (табл. 2, ан. 1 и 2), которые приблизительно отражают состав главной фазы, рассчитаны на кристаллохимические формулы:



Приведенные формулы позволяют определить преобладающий в лавах пироксен как авгит. Характерная для описанных пироксенов многофазность связана, очевидно, с заметной концентрической зональностью и секториальностью, дающей в определенных разрезах зерен структуру типа «песочных часов».

Пироксены из силлов представлены почти бесцветными авгит-диопсидами (табл. 2, ан. 3 и 4) без секториальности и с весьма слабо выраженной зональностью. Химические анализы пересчитаны на кристаллохимические формулы:



Пироксены из силлов по сравнению с авгитами лав существенно обеднены Fe, Al, Ti и обогащены Si и Mg.

Зональность пироксенов из лавовых потоков проявляется в изменении окраски от зеленой до бесцветной, что соответствует наблюдавшимся в искусственных шлихах разновидностям — темно- и светло-зеленой. Показатели преломления пироксена зеленой и бесцветной зон соответственно $Ng=1.732$, $Np=1.706$ и $Ng=1.700$, $Np=1.673$. Зеленый пироксен в отличие от бесцветного содержит многочисленные мельчайшие включения апатита и рудного минерала, ориентированные вдоль зон роста. Зоны имеют четкие плоскости раздела, поддающиеся установке на столике Е. С. Федорова. Зональность повторяющаяся: в большинстве кристаллов присутствует одна или две, а иногда более светлых зон, чередующихся с зелеными. При этом трудно установить, с какого состава начинался рост (мы никогда не можем быть уверены, что наблюдаемый в шлифе срез проходит через ядро кристалла).

В большинстве зерен фиксируется зеленое ядро с неориентированными включениями, а иногда со следами растворения, затем бесцветная почти лишенная включений зона наиболее мощная из всех светлых, а дальше

¹ Мономинеральные фракции выделены в лаборатории ВСЕГЕИ Л. И. Ужиновой под руководством К. П. Капрановой.

² Показатели преломления определены М. И. Хотиной теодолитно-иммерсионным методом.

³ Исследование проведено на УРС 50-ИМ, УРС-70 и ДРОН-0.5 в Si отфильтрованным излучении, 10 мА, 4 кВ, с внутренним стандартом NaCl. Скорость записи 0.5 град./мин. При расчете использовались отражения 024, 311, 311, 002, 510, 510, 150, 531, 600, 060 и 531.

Химический состав и физические свойства моноклирных пироксенов из исследованных базальтов

Компоненты, константы	Анализы			
	1	2	3	4
SiO ₂	47.85	47.66	53.10	51.70
TiO ₂	1.54	1.54	0.50	0.45
Al ₂ O ₃	6.65	6.54	2.55	3.07
Fe ₂ O ₃	3.34	3.86	3.31	4.66
FeO	4.20	3.49	1.83	3.90
MnO	0.19	0.18	0.11	0.20
MgO	13.12	13.00	15.80	15.40
CaO	21.55	22.14	22.00	20.00
Na ₂ O	0.60	0.73	0.24	0.39
K ₂ O	0.04	0.07	0.03	0.05
H ₂ O	0.04	0.04	0.16	0.12
П. п. п.	0.32	0.31	0.42	0.59
Σ	99.53	99.56	100.05	100.53
<i>N_g</i>	1.730	1.732	1.709	1.706
<i>N_m</i>	1.707	1.709	1.690	1.686
<i>N_p</i>	1.698	1.703	1.684	1.680
<i>a</i> ·sin β (±0.006 Å)	9.363	9.364	9.363	9.352
<i>a</i>	9.743	9.747	9.739	9.746
<i>b</i>	8.880	8.895	8.904	8.900
<i>c</i> ·sin β	5.068	5.058	5.037	5.039
<i>c</i>	5.273	5.264	5.240	5.250
β (±5')	106°04'	106°05'	105°59'	106°20'

Примечание. Физические свойства приведены для преобладающей в образце пироксеновой фазы. 1 — обр. 3052, 2 — обр. 3052 а, аналитики Т. М. Белопольская и Н. Ю. Бунакова; 3 — обр. 1456, 4 — обр. 1458, аналитики Н. Ю. Бунакова, Л. Б. Герман и М. П. Филатова.

чередование зеленых зон с ориентированными включениями и бесцветных почти без включений. Краевая зона всегда сложена зеленым пироксеном. В гломеропорфировых и крестообразных сростках во всех индивидах наблюдается упомянутая выше наиболее заметная светлая зона, переходящая из одного индивида в другой (рис. 1). Общий объем зеленого пироксена в каждом кристалле всегда значительно больше, чем бесцветного. В зеленом пироксене в свою очередь наблюдается едва заметная зональность, но зоны отличаются лишь интерференционной окраской.

Сектора в отличие от зон не имеют четких границ и различаются лишь интерференционной окраской. Сочетание этих двух явлений (зональности и секториальности), на первый взгляд, демонстрирует большое разнообразие, однако, воспользовавшись столиком Е. С. Федорова, легко установить, что это лишь результат различных сечений кристалла. При наклонах шлифа на столике Е. С. Федорова и зональность, и секториальность наблюдаются во всех кристаллах; зоны прослеживаются из сектора в сектор (рис. 2). К аналогичному выводу ранее пришел Р. И. Лопес (Lopes, 1970).

С помощью столика Е. С. Федорова нами установлены следующие факты. Мощность бесцветной зоны, образовавшейся на гранях {111} и {001}, в два-три раза больше, чем на гранях {100}, {010} и {110} (соответственно 0.1 и 0.03 мм). Суммарные мощности зеленых и бесцветных зон в гранях «головки» относятся приблизительно как 5 : 1, в гранях вертикальной зоны соотношения близки к указанным выше. В ряде случаев в процессе роста изменялась форма кристалла: сначала в «головке» были развиты лишь грани {111} или {221}, при образовании бесцветной зоны к ним добавлялся третий пинакоид, сохранившийся и после образования новой зеленой зоны; в вертикальном поясе сначала имели равное развитие грани призмы и второго пинакоида, при образовании светлой зоны преобла-

дающее развитие получила призма, а затем кристалл вернулся к прежнему габитусу. Иногда в лавах наблюдаются обломки зональных и секториальных кристаллов пироксена, которые имеют тонкую кайму зеленого пироксена второй генерации, образовавшегося уже в эффузивную стадию кристаллизации.

Все приведенные факты свидетельствуют о том, что осцилляторная зональность и секториальность возникли в пироксенах в интрателлурическую стадию, что светлые зоны появлялись во всех кристаллах и сростках одновременно, их образование фиксировало какие-то общие для всех кри-



Рис. 1. Гломеропорфировый сросток зональных кристаллов пироксена. Без анализатора. Увел. 25.

Светлая зона прослеживается из одного индивида в другой.

сталлов изменения условий кристаллизации, причем скорость роста граней, пересекающих третью ось, заметно больше, чем граней вертикального пояса.

Анализ литературы показывает, что существует два разных генетических типа секториальности. Первый — секториальные кристаллы, в которых пироксен разных секторов выделялся в разное время: первоначально образовавшиеся скелетные формы в виде «песочных часов» в дальнейшем залечены пироксеном второй генерации. Причиной возникновения таких структур является быстрое образование скелетных кристаллов в условиях закалки (Strong, 1969; Wass, 1973) или абсорбция механических примесей определенными гранями кристалла, что также приводит к образованию скелетных (но более крупных) форм (Strong, 1969). В том и другом случае сектора должны иметь резкую границу, легко устанавливаемую на федоровском столике. Второй генетический тип секториальности — структура «песочных часов», в которой сектора возникают одновременно. В таком случае на разницу состава секторов влияет различие скоростей роста граней (Schörer, 1970; Wass, 1973; Григорьев, Жабин, 1975).

Рассмотренные нами секториальные кристаллы относятся ко второму типу: границы секторов на столике Е. Ф. Федорова не устанавливаются, кроме того, наблюдавшиеся сочетания секториальности с концентрической зональностью отчетливо доказывают, что сектора образовались одновременно. Если причиной возникновения секториальности такого типа считать различие в скоростях роста граней, то наиболее заметно должны отличаться по составу сектора, прилежащие к граням «головки» и к граням, параллельным третьей оси. Определение состава секторов и зон с помощью микроанализатора, несомненно, желательно производить в сечении, пер-



Рис. 2. Гломеропорфировый сросток зональных кристаллов пироксена. Никели скрещены. Увел. 25.

В левом верхнем индивидуе видно, что светлая зона прослеживается из сектора в сектор с изменением мощности.

пендикулярном кристаллографическим осям (I или II). Мы были лишены такой возможности и смогли исследовать только один кристалл не совсем в удачном сечении (рис. 3),⁴ поэтому А. Г. Сысоевым на рентгеноспектральном микроанализаторе MS-46 «Камека» определены состав зеленых и светлой зон в секторе $\langle 111 \rangle$, а для сектора $\langle 010 \rangle$ лишь средний состав зеленого пироксена (табл. 3).

Анализ данных табл. 3 позволяет сделать следующие выводы.

1. Состав зеленого пироксена в секторе $\langle 111 \rangle$ не меняется существенно от ядра кристалла к внешним зонам (ан. 1—3).

2. Средний состав зеленого пироксена в секторе $\langle 010 \rangle$ (ан. 5) в общем близок среднему составу зеленого пироксена в секторе $\langle 111 \rangle$ (ан. 4), отличаясь незначительно меньшим содержанием Mg и большей концентрацией Al, что не приводит к изменению окраски.

⁴ Наличие светлой зоны в секторе $\langle 010 \rangle$ обнаруживается лишь при наклоне шлифа на федоровском столике.

Химический состав пироксена в различных зонах
и секторах одного кристалла

Компоненты	Анализы					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	45.99	47.06	49.35	47.47	45.41	54.39
TiO ₂	2.67	1.89	1.73	2.10	2.30	0.75
Al ₂ O ₃	8.88	7.07	5.67	7.21	8.32	2.83
FeO	8.41	7.65	7.55	7.87	7.75	4.41
MgO	13.02	14.59	12.93	13.51	11.94	18.35
CaO	20.99	20.99	22.82	21.60	21.18	20.85
Σ	99.96	99.25	100.05	99.76	96.90	101.58
Si ⁴⁺	1.72	1.77	1.83	1.77	1.75	1.94
Al ³⁺	0.28	0.23	0.17	0.23	0.25	0.06
Al ³⁺	0.11	0.08	0.08	0.09	0.13	0.06
Ti ³⁺	0.08	0.05	0.05	0.06	0.07	0.02
Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.09	0.09	0.15	0.11	0.14	—
Mg ²⁺	0.72	0.79	0.72	0.74	0.66	0.92
Ca ²⁺	0.84	0.85	0.91	0.87	0.88	0.80
Fe ²⁺	0.17	0.17	0.09	0.14	0.11	0.13
Mg ²⁺	—	—	—	—	—	0.05

Примечание. Условия анализа: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток образца 15 нА, диаметр зонда 1.5 мкм; эталон — пироксен известного химического состава. Расчет концентраций проводился методом последовательных приближений по алгоритму Данкамба—Филибера—Рида с использованием массовых коэффициентов поглощения К. Хенриха. При анализе определялось суммарное Fe, затем оно пересчитано на FeO. 1 и 2 — зеленый пироксен в секторе <111> ближе к ядру кристалла (до светлой зоны); 3 — зеленый пироксен в том же секторе ближе к краю кристалла (после светлой зоны); 4 — средний состав зеленого пироксена в секторе <111>, 5 — средний состав зеленого пироксена в секторе <010>, 6 — светлый пироксен в секторе <111>.

3. Зеленый пироксен (ан. 1—5) представлен типичным авгитом с небольшим дефицитом кальция. Состав зеленых зон близок к валовому составу пироксенов из этих лав (табл. 2, ан. 1 и 2).

4. Пироксен светлой зоны (ан. 6) резко обогащен кремнием, магнием, обеднен алюминием, титаном и железом и является эндиопсидом. Обращает на себя внимание тот факт, что изменение состава от авгита зеленой зоны к эндиопсиду светлой имеет точно ту же направленность: Fe, Ti, Al → Mg, Si, как от пироксена лав к пироксену силлов.

Базальты изученных силлов по сравнению с лавами несколько более основные, а главное заметно менее щелочные (табл. 1). Это позволяет нам предполагать, что различие состава пироксенов в них связано главным образом с различной щелочностью расплава. При аналогичном, еще более резком изменении состава пироксена в одном кристалле от зоны к зоне трудно предполагать многократное пульсационное изменение щелочности расплава в процессе кристаллизации и считать это единственной причиной наблюдаемых явлений. Скорее, образование осцилляционной зональности должно объясняться пульсационным изменением условий кристаллизации — повышением температуры, уменьшением скорости остывания расплава и роста кристаллов, приведшим к неоднократному образованию эндиопсида. Названные перемены могли происходить при погружении кристаллов в более глубокие горизонты промежуточной камеры, при поступлении в нее новых горячих порций расплава. Высказанное предположение хорошо согласуется с тем, что эндиопсидовые зоны в отличие от авгитовых свободны от включений. На наш взгляд, это не просто случай конвергенции, а скорее, пример еще раз подтверждающей мысль о том, что состав расплава, температура и скорость кристаллизации не являются независимыми переменными. Вероятно, не только состав порций магмы,

внедрившихся в виде силлов, был менее щелочной, но и температура кристаллизации пироксена в интрателлурическую стадию в этом случае была выше, а скорость остывания меньше, чем в других порциях, впоследствии излившихся на поверхность. Зональность и секториальность проявлялись в последнем случае в более щелочных расплавах и в условиях более быстрого роста кристаллов.

Следует отметить, что секториальность, судя по анализу обширной литературы, характерна именно для авгитов щелочных базальтов. При этом в большинстве случаев ⁵ сектора различаются по цвету — более темные обогащены Fe, Ti, Al и иногда Na ⁶ при уменьшении содержания

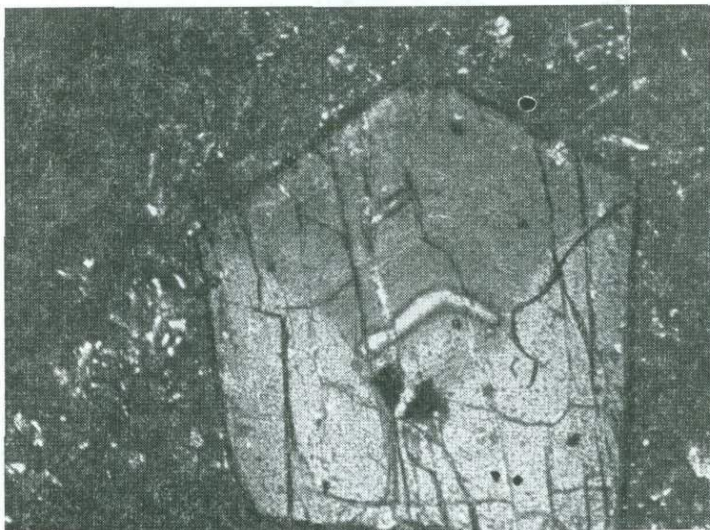


Рис. 3. Кристалл пироксена, исследованный на микроанализаторе. Никели скрещены. Увел. 50.

Кристалл (в данном сечении) ограничен плоскостями форм $\{111\}$ — головка и $\{010\}$ — грани вертикального пояса.

Mg и Si (Strong, 1969; Lopes, 1970; Schörer, 1970; Gray, 1971; Hollister, Gancarz, 1971; Wass, 1973). Однако нет кристаллографической закономерности максимального обогащения железом, титаном и алюминием всегда какого-либо одного сектора, например, прилежащего к граням (001), (100) или (111) и т. д. (Strong, 1969; Hollister, Gancarz, 1971). Полученные нами данные по изменению состава пироксена от сектора к сектору (Mg \leftrightarrow Al) не противоречат общей закономерности, но амплитуда различия секторов значительно меньше, чем в известной литературе. Возможно, степень различия секторов зависит от щелочности расплава. Проверить это предположение мы не могли, так как в перечисленных работах не приводится состав щелочных базальтов, из которых изучены пироксены.

Примеры различного химического состава пирамид роста разных граней широко известны не только для пироксенов (Григорьев, Жабин, 1975). Появление секториальности может быть объяснено «изменением коэффициента распределения примесей между раствором и кристаллической фазой» в зависимости от скорости роста граней, «соотношением скорости роста индивида, скорости диффузии к поверхности растущих граней и скорости установления химического равновесия между поверхностями растущих

⁵ Лишь в одном случае описано различие секторов по содержанию Ca (за счет Mg и Fe) в авгитах из оливиновых толеитов (Preston, 1966).

⁶ Содержание Na в пироксене фиксируется не во всех работах, нами при исследованиях на микрозонде оно также не определялось.

граней» (Григорьев, Жабин, 1975, с. 97 и 95). Моделировать процессы, приведшие в каждом конкретном случае к образованию секториальных кристаллов, практически невозможно. Следует отметить лишь, что само наличие пироксенов с секторами, возникшими одновременно, является признаком особых условий кристаллизации, при которых кинетика роста индивидов играла заметную роль. Такие условия для пироксенов возникают при кристаллизации щелочных базальтовых расплавов. Однако в нашем примере все-таки, несомненно, значительнее на состав пироксена влияют изменения общих условий кристаллизации (скорость остывания, состав расплава), что приводит к возникновению резкой концентрической зональности.

Авторы выражают глубокую признательность Е. П. Соколовой, М. И. Хотиной, К. П. Капрановой и аналитикам, определившим состав пород и пироксенов.

ЛИТЕРАТУРА

- Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогенез минералов (индивиды). М., «Наука», 1975. 339 с.
- Остроумова А. С., Румянцева Н. А. Щелочные вулканические формации складчатых областей. Л., «Недра», 1967. 278 с.
- Grau N. H. A parabolic hour-glass structure in titanite. — Amer. Miner., 1971, v. 56, N 5—6, p. 952—958.
- Hollister L. S., Gansarz A. J. Compositional sector zoning in clinopyroxene from Narce area. Italy. — Amer. Miner., 1971, v. 56, N 5—6, p. 959—979.
- Lopes R. J. Sobre la génesis de las augitas zonadas y con estructura en «reloj de arena». — Estud. geol., 1970, v. 26, N 3, p. 237—243.
- Preston J. An unusual hour-glass structure in augite. — Amer. Miner., 1966, v. 51, N 7, p. 1227—1233.
- Schörrer G. Sanduhrbau und Optik von Titanitalkalibasaltischer Gesteine des Vogelsberge. — Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1970, N 7, S. 310—325.
- Strong D. F. Formation of the hour-glass structure in augite. — Miner. Mag., 1969, v. 37, N 288, p. 472—479.
- Wass S. Y. The origin and petrogenetic significance of hour-glass zoning in titanium-bearing clinopyroxenes. — Miner. Mag., 1973, v. 39, N 302, 133—144.

В. К. ГАРАНИН, Г. П. КУДРЯВЦЕВА, А. И. ПОНОМАРЕНКО

ИЛЬМЕНИТО-КЛИНОПИРОКСЕНОВЫЕ СРОСТКИ ИЗ КСЕНОЛИТОВ В КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБКАХ «МИР» И «СЫТЫКАНСКАЯ» И ВОПРОСЫ ИХ ГЕНЕЗИСА

В связи с интенсивными комплексными исследованиями строения земной коры и верхней мантии внимание геологов привлекли оригинальные графические сростания ильменита и клинопироксена из ксенолитов пород ультраосновного состава в кимберлитовых трубках. Ильменито-клинопироксеновые сростки с графической структурой были обнаружены в кимберлитовых трубках «Монастери» и «Франк Смит» (Южная Африка) А. А. Вагнером (Wagner, 1909) и А. Ф. Вильямсом (Williams, 1932). На территории Восточной Сибири подобные образования установлены И. П. Илудиным и др. (1961) в кимберлитовой трубке «Мир». К настоящему времени «биминеральные» ильменито-клинопироксеновые сростки описаны для кимберлитовых трубок Южной Африки («Монастери», «Франк Смит», «Мотэе»), Восточной Сибири («Мир») и Северной Америки («Стокдейл»). По мнению большинства исследователей, они являются глубинными мантийными образованиями (Dawson, Reid, 1970; Ringwood, Zovering, 1970; Wyatt et al., 1975; Владимиров и др., 1976, и др.) и, следовательно, несут важную информацию о составе мантии и физико-химических условиях ее образования. Однако существует и другая точка

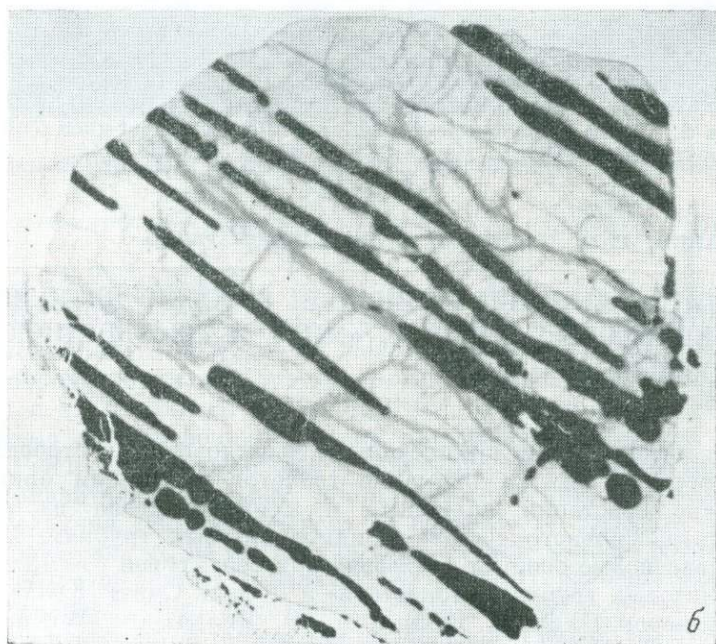
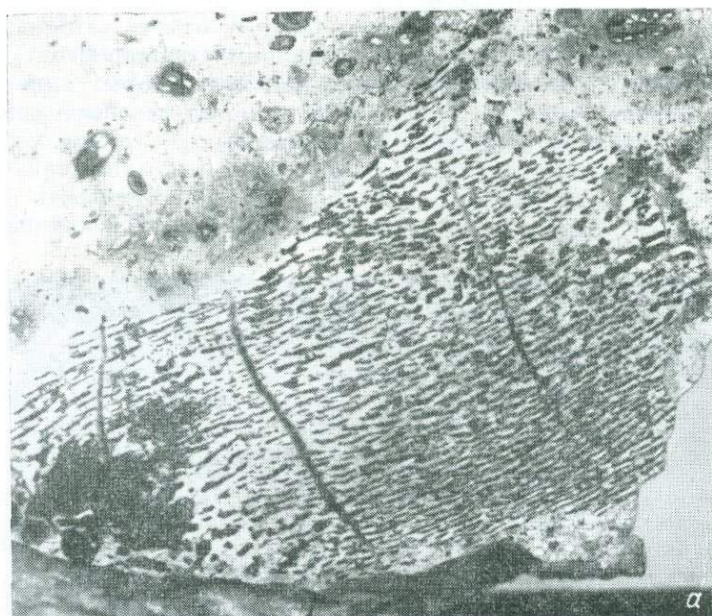


Рис. 1. Характер графических сростаний ильменита (черный) и «клинопироксена».
Фото под оптическим микроскопом.

а — обломок ксенолита (обр. А-911) в кимберлите из трубки «Мир», разрез, параллельный длинной оси ксенолита, увел. 1.5; *б* — разрез ксенолита (обр. А-834) из кимберлитовой трубки «Мир», параллельный длинной оси, увел. 7; *в* — ксенолит (обр. 99/488) из кимберлитовой трубки «Сытыканская», произвольный разрез, увел. 4; *г* — ксенолит (обр. ГС-2) из кимберлитовой трубки «Сытыканская», разрез, перпендикулярный длинной оси, увел. 7.

зрения: ильменито-клинопироксеновые сростки формируются при давлениях 10—15 кбар на глубине до 30 км, т. е. в самых верхних частях верхней мантии или же в нижних горизонтах земной коры (Илупин и др., 1973).

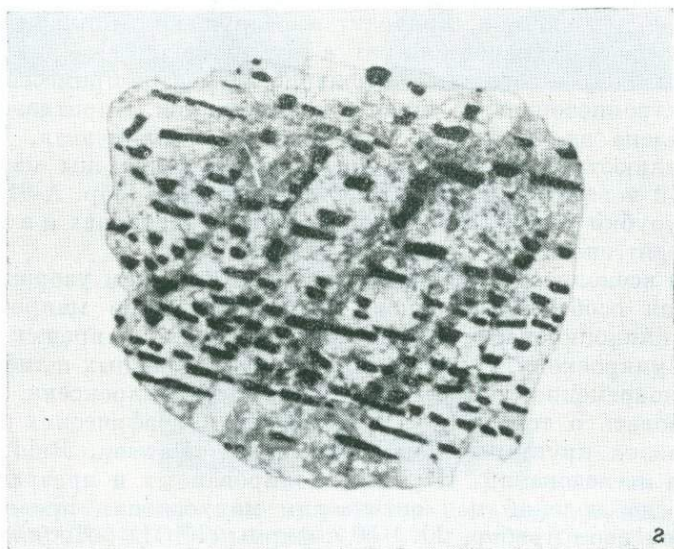
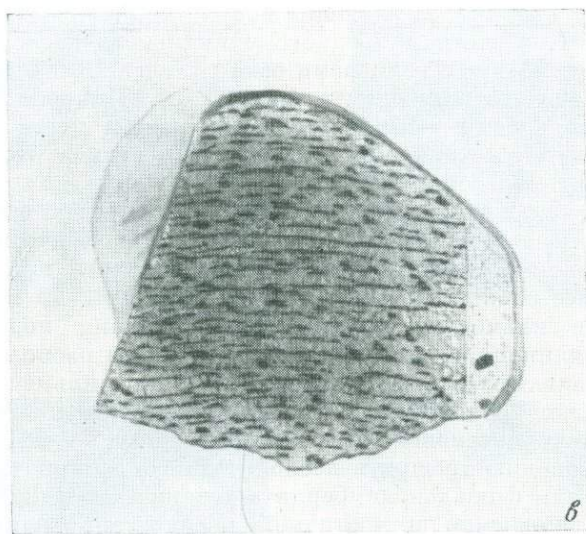


Рис. 1 (продолжение).

Объект исследований. Актуальность вопроса о генезисе специфических ксенолитов ультраосновных пород требует проведения всестороннего минералогического и петрографического изучения этих образований. Объектом настоящих исследований явились «биминеральные» ильменито-клинопироксеновые срастания с графической структурой из представительной коллекции ксенолитов из кимберлитовой трубки «Мир» (Мало-Ботуобинское поле), а также подобные образования из трубки «Сыты-

канская» (Далдыно-Алакитское поле), по-видимому, впервые¹ описываемые для этой трубки.

Ксенолиты характеризуются эллипсоидной формой, их размеры обычно колеблются от 1 до 5 см, однако встречаются и более крупные (до 10 см по длинной оси). Контакт с вмещающими породами отчетливый, резкий (рис. 1, а, в). Как правило, вмещающий нодулы кимберлит не несет следов изменений (рис. 1, в), хотя для одного уникального ксенолита из кимберлитовой трубки «Мир» с размерами осей эллипса 10 и 5 см отмечается изменение вмещающего кимберлита (рис. 1, а). Макроскопически оно выражается в появлении зоны голубовато-зеленого цвета шириной до 1.5 см около нодуля, которая по окраске резко отличается от основной массы кимберлита серого цвета.

Удлинение нодулей совпадает с направлением длинной оси кристаллов ильменита. В поперечном сечении ильменит из графических сростков с клинопироксеном характеризуется треугольными, прямоугольными и несколько более сложными формами размером до 2—3 мм (рис. 1, в). Микровключения ильменита нередко ориентированы под углом 120° друг к другу в клинопироксене. Иногда правильное расположение зерен нарушается и появляются ксеноморфные выделения ильменита размером до 1 см, тяготеющие к периферии ксенолитов и к трещинам в нем (рис. 1, а). Ильменито-клинопироксеновые сростки подверглись деформации, что привело к образованию трещин в ксенолитах и благоприятствовало проникновению по ним флюидов кимберлита-хозяина. Воздействие флюидов выразилось в замещении и частичной перекристаллизации основных минералов сростков. Клинопироксен подвергся замещению, вплоть до образования полных псевдоморфоз, мелкозернистым агрегатом, состоящим преимущественно из кальцита и серпентина. Воздействие растворов, богатых серой и щелочами, приводит к разрушению ильменита, железо которого связывается с серой в пирит, а титан выделяется в виде самостоятельной фазы TiO_2 — рутила. Содержание элементов-примесей в рутиле методом электроннозондового анализа не отмечается. Пиритизация интенсивно проявлена вдоль трещин и границ зерен ильменита. Изменения ильменита иллюстрирует рис. 2, на котором приведены изображения полированной поверхности микроучастка ксенолита (обр. А-911) из кимберлитовой трубки «Мир» в обратнорассеянных электронах и в характеристических рентгеновских лучах.

Участкам ксенолитов с правильным геометрическим узором присуща отличительная особенность: одновременное погасание микровключений ильменита в клинопироксене в скрещенных николях при вращении столика оптического микроскопа. В таких участках в прозрачных шлифах наблюдается и одновременное погасание реликтов клинопироксена, что может свидетельствовать о том, что клинопироксен в графических сростаниях был представлен крупными монокристаллами (Dawson, Reid, 1970).

Методика исследований. Изучение полированных и прозрачных шлифов помимо наблюдений под оптическим микроскопом проводилось на электроннозондовом приборе JXA-50 А фирмы «JEOL» («Япония»). Качественный анализ с целью выявления основных элементов-примесей и характера их распределения в минералах выполнялся по программе для качественного экспресс-анализа и по изображениям в обратнорассеянных электронах, весьма чувствительных к вариациям состава минералов (Крутов и др., 1975; Krutov e. a., 1976).

Количественный анализ проводился на микроанализаторе JXA-50 А, имеющем автоматическую систему управления и обработки результатов измерений посредством компьютера РДР-8f и специально разработанного

¹ В работе А. И. Пономаренко (1977) упоминаются, но не описываются, находки «биминеральных» ксенолитов из кимберлитовой трубки «Сытыканская», представляющих собой ориентированные сростания ильменита и клинопироксена.

стыкующего устройства с прибором (Osudega e. a., 1974). Измерения выполнялись при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе электронного зонда $\approx 2 \cdot 10^{-8}$ А, диаметре зонда ≈ 1 мкм при анализе ильменита и диа-

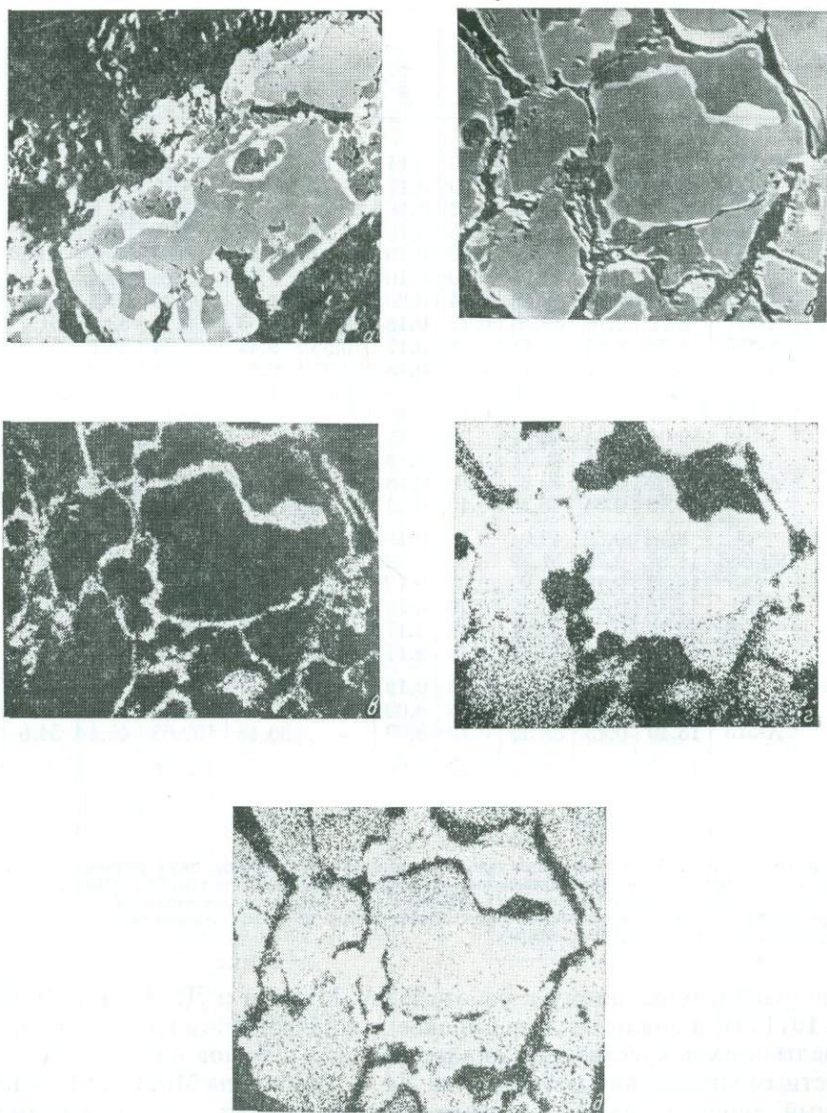


Рис. 2. Замещение ильменита (серый) из графических сростков этого минерала с клинопироксеном агрегатом, состоящим из пирита (белый) и рутила (темно-серый). Черное — нерудные минералы. Увел. 300.

a — изображение в обратнорассеянных электронах, распределение по среднему атомному номеру Z ; *b* — то же, другой микроучасток полированного шлифа; *в* — распределение серы в образце, изображение в рентгеновских лучах $S_{K\alpha}$; *г* — распределение железа в образце, изображение в рентгеновских лучах $Fe_{K\alpha}$; *д* — распределение титана в образце, изображение в рентгеновских лучах $Ti_{K\alpha}$.

метре 10 мкм при анализе клинопироксена. При анализах ильменита в качестве эталонов использовались чистые металлы: Mg, Al, Ti, Cr, Mn и Fe; введение поправок в результаты измерений при расчете концентраций элементов по относительным интенсивностям на атомный номер (по методу Данкамба—Рида), на поглощение (по методу Данкамба—Шилдса) и флуоресценцию (по методу Кастена—Рида) проводилось по методу

Состав ильменита из ксенолитов ультрабазитов
в некоторых кимберлитовых трубках Якутии

Номер анализа	Номер образца	Компоненты								Миналы, мол. %		
		MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	Сумма	MgTiO ₃	FeTiO ₃	Fe ₂ O ₃
1	C-25	9.30	0.68	48.90	0.06	0.14	27.78	12.28	99.14	34.5	59.5	6.0
2	A-174	8.80	0.41	48.03	0.10	0.17	28.96	13.97	99.72	30.6	62.6	6.8
3	A-203	8.72	0.66	47.98	0.22	0.16	28.02	14.51	100.27	32.6	60.4	7.0
4	A-265	10.04	0.48	48.83	0.15	0.13	26.30	13.41	99.34	37.5	56.1	6.4
5	A-834	9.15	0.69	49.21	0.09	0.19	28.29	11.98	99.60	33.8	60.4	5.8
6	A-833	8.11	0.71	49.16	0.20	0.10	30.31	9.69	98.28	30.0	65.3	4.7
7	A-877	8.02	0.62	48.46	0.14	0.20	29.60	11.25	98.29	30.2	64.3	5.5
8	A-911	8.72	0.78	48.30	0.27	0.18	28.40	12.53	99.18	32.5	61.4	6.1
9	A-835	8.98	0.64	50.18	0.31	0.17	29.55	9.21	99.04	33.1	62.5	4.4
10	A-836	8.50	0.77	49.79	0.13	0.18	30.07	9.88	99.32	31.2	64.1	4.7
11	A-837	8.35	0.03	49.66	0.13	0.13	28.67	11.47	99.04	33.8	60.7	5.5
12	A-841	8.57	0.80	49.94	0.13	0.12	30.16	9.46	99.18	31.3	64.1	4.6
13	A-846	9.04	0.84	49.61	0.24	0.13	29.07	11.39	100.32	33.0	61.6	5.4
14	A-847	8.57	0.74	48.34	0.48	0.16	28.79	12.09	99.20	32.1	62.0	5.9
15	A-849	8.52	0.77	49.87	0.13	0.18	30.10	10.48	100.05	31.1	63.9	5.0
16	A-180	9.13	0.34	48.33	0.15	0.21	27.30	12.77	98.23	34.8	59.0	6.2
Среднее		8.78	0.62	49.04	0.18	0.16	28.84	11.65	99.26			
17	99/488	11.87	0.79	51.59	0.81	0.22	25.96	8.29	99.53	43.0	53.2	3.8
18	C-5	10.33	0.76	50.99	0.94	0.19	28.24	7.19	98.64	37.8	58.8	3.4
19	ГС-1	11.46	0.60	53.27	0.79	0.19	28.02	4.92	99.25	41.0	56.8	2.2
20	ГС-2	10.25	0.71	50.21	1.42	0.17	27.89	7.68	98.33	38.0	58.3	3.7
21	ГС-4	11.00	0.85	51.44	1.48	0.17	27.55	7.55	100.24	40.0	56.4	3.6
Среднее		10.98	0.74	51.50	1.09	0.19	27.53	7.17	99.20			
22	A-613	13.09	0.11	57.72	0.26	0.09	—	30.40	101.67	44.9	55.1	—
23	A-513	13.40	0.13	58.36	0.19	0.09	—	30.48	102.65	45.4	54.6	—
Среднее		13.25	0.12	58.04	0.23	0.09	—	30.44	102.16			

Примечание. Результаты каждого из анализов — среднее из двух независимых определений. 1—16 — из ильменито-клинопироксеновых графических сростков (трубка «Мир»); 17—21 — из ильменито-клинопироксеновых графических сростков (трубка «Сытыканская»); 22—23 — из пластинчатых вростков в гранате и клинопироксене соответственно из гранато-клинопироксено-ильменитовых графических сростков (трубка «Мир»).

ZAF-поправки, описанному в работе П. А. Мартин и Д. М. Пула (Martin, Poole, 1974). При анализе клинопироксена в качестве эталонов применялись минералы (и их искусственные аналоги) класса окислов и класса силикатов с известным химическим составом: на Na — альбит, на Mg, Ca, Si — искусственный диопсид, на Al — искусственный корунд, на Ti — рутил, на Cr, Mn — хромит, на Fe — гематит. Введение поправок при расчете концентраций элементов по относительным интенсивностям характеристического рентгеновского излучения осуществлялось по методу А. Е. Бенс и А. Л. Алби (Bence, Albee, 1968). Во всех случаях в качестве аналитических линий использовались линии К-серии рентгеновского спектра.

Результаты исследований. Результаты электроннозондовых анализов ильменита и клинопироксена из изученных графических сростаний этих минералов приведены в табл. 1 и 3. Ильменит из графических сростаний в кимберлитовых трубках «Мир» и «Сытыканская» характеризуется высокими содержаниями в твердом растворе FeTiO₃—MgTiO₃—Fe₂O₃ гейкилитовой составляющей (до 37.5 мол. % MgTiO₃ в трубке «Мир» и 43.0 мол. % — в «Сытыканской») при относительно небольших вариациях гематитовой компоненты (до 7.0 мол. % Fe₂O₃ в трубке «Мир» и до 3.8 мол. % — в «Сытыканской»).

Как видно из табл. 1, состав ильменита из сростков в пределах каждой кимберлитовой трубки довольно постоянен. Однако существуют специфические особенности состава ильменита из ксенолитов с графической структурой в рассматриваемых трубках. Ильменит из кимберлитовой трубки «Сытыканская» существенно более магнезиальный и характеризуется пониженными содержаниями в твердом растворе гематитовой компоненты. Кроме того, замечательной особенностью этого ильменита является постоянное присутствие окиси хрома (до 1,48 вес. % Cr_2O_3), тогда как содержания хрома в ильмените из подобных сростаний с графической структурой из ксенолитов в трубке «Мир» не превышают 0,48 вес. % Cr_2O_3 . Средним повышенным содержанием хрома в ильмените из трубки «Сытыканская» соответствуют более высокие средние содержания алюминия (0,74 вес. % Al_2O_3). Содержания последнего в ильмените из кимберлитовой трубки «Сытыканская» более выдержаны (от 0,60 до 0,85 вес. % Al_2O_3) и не испытывают таких колебаний, которые отмечаются для ильменита из ксенолитов в кимберлитовой трубке «Мир» (от 0,03 до 0,84 вес. % Al_2O_3).

Анализы ильменита из графических сростаний этого минерала с клинопироксеном из кимберлитовых трубок «Мир» и «Сытыканская» отчетливо обособливаются на треугольнике составов (рис. 3). К составам ильменита из трубки «Мир» тяготеют и анализы этого минерала из графических сростаний с клинопироксеном из нодулей в трубке «Монастери» (Dawson, Reid, 1970; Ringwood, Lovering, 1970), также нанесенные на диаграмму.

Таблица 2

Состав клинопироксена из ксенолитов ильменито-клинопироксеновых гнейсов с графической структурой в кимберлитовых трубках Якутии
и Южной Африки

Номер анализа	Номер образца	Компоненты, вес. %										Минералы, мол. %					
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	сумма	диопсид	геденбергит	клиноэпистатит	жидент	эгирин
1	A-833	56,86	0,47	3,35	0,04	—	5,43*	0,09	16,23	15,09	2,69	100,25	46	12	21	14	5
2	A-835	55,35	0,26	2,82	0,02	—	4,73*	0,06	17,35	16,81	1,73	99,13	51	14	22	12	—
3	A-837	56,14	0,47	3,56	0,03	—	5,56*	0,05	15,92	15,55	2,70	99,98	47	13	19	15	5
4	A-846	56,59	0,32	2,79	0,06	—	5,07*	0,08	16,66	15,97	2,42	99,96	51	10	19	12	5
5	ИЛ-527	53,80	0,50	4,67	0,32	3,29	4,02	0,17	17,73	16,29	1,70	99,59	51	13	24	4	8
6	ИЛ-528	55,1	0,09	2,26	0,03	—	5,88*	He обн.	17,4	15,1	1,5	97,36	45	17	27	10	1
7	ИЛ-528	55,9	0,09	5,25	0,04	—	5,78*	»	16,9	14,6	4,5	100,06	42,6	18,1	27,6	11,7	—
8	RL	54,41	0,17	2,62	0,03	—	6,36*	0,07	16,60	17,52	1,76	99,51	51	17	20	10	2
9	RL'	54,42	0,30	2,74	0,06	4,72	5,18	0,07	18,09	16,34	1,71	100,63	45	17	26	9	3
10	DR	55,19	0,38	2,76	He обн.	—	5,76*	0,17	17,10	17,03	1,28	99,67	50,0	18,3	22,5	9,2	—

Примечание. Звездочкой указано вес железа в пересчете на FeO; K₂O на обнаружена, кроме ан. 1 (0,1 вес. % K₂O); 1—4 — среднее из двух определенных клинопироксена из трубки «Мир» (наши данные); 5 — из трубки «Мир», по данным В. С. Ровина и др. (1971); 6, 7 — из трубки «Мир», по данным И. П. Игулина и др. (1973); 8, 9 — из трубки «Монастери», по данным А. Е. Рингвуда и Дж. Ф. Ловеринга (Ringwood, Lovering, 1970); 10 — из трубки «Монастери», по данным Дж. Б. Давсона и А. М. Райда (Dawson, Reid, 1970).

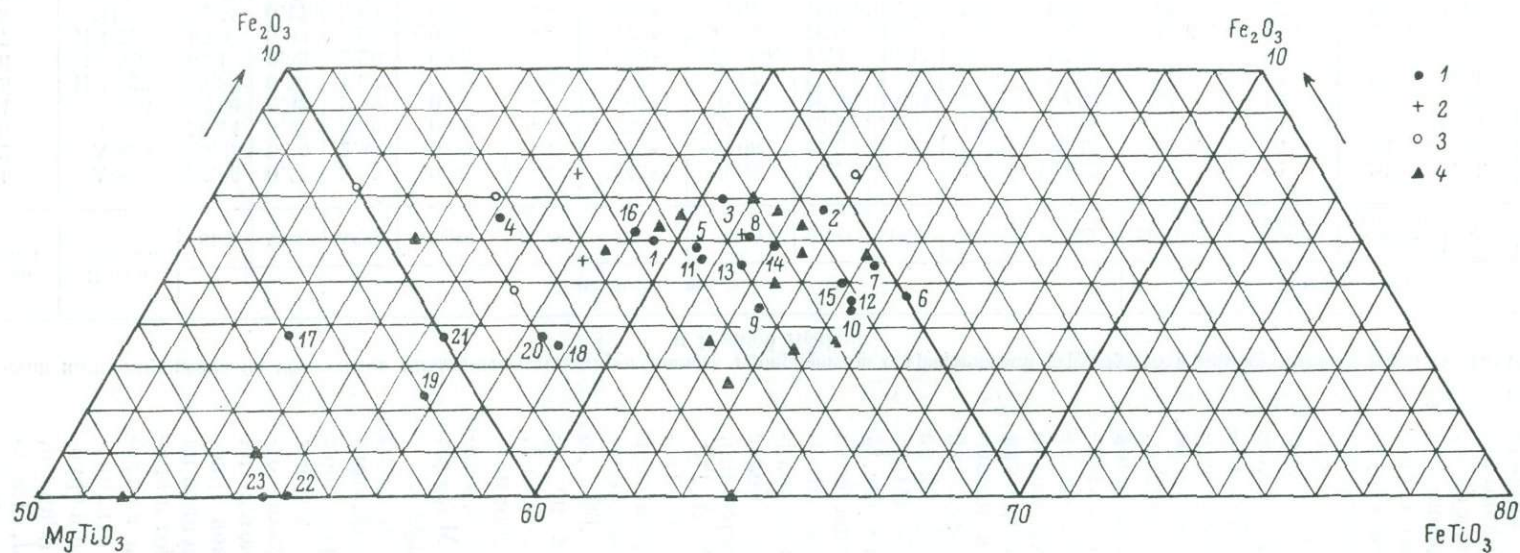


Рис. 3. Вариации состава ильменита из ксенолитов гипербазитов, представляющих ильменито-клинопироксеновые сростания с графической структурой. Цифры у фигуративных точек — номера анализов в табл. 1.

1 — из ильменито-клинопироксеновых сростков в кимберлитовых трубках «Мир» и «Сытыканская»; 2 — из сростков в трубке «Мир», по данным И. П. Илупина и др. (1973); 3 — из сростков в трубке «Монастери», по данным Дж. Б. Даусона, А. М. Райда (Dawson, Reid, 1970) и А. Е. Рингвуда, Дж. Ф. Ловеринга (Ringwood, Lovering, 1970); 4 — из ильменитовых желваков из кимберлитовых трубок Якутии, по данным В. К. Гаранина и др. (1978).

Присутствие повышенных содержаний хрома в ильмените из сростков в кимберлитовой трубке «Сытыканская», сравнимых с содержаниями этого элемента в мономинеральных ильменитовых желваках из кимберлитовых трубок (Гаранин и др., 1978), дает основание рассматривать ильменито-клинопироксеновые гипербазиты как один из источников мономинеральных выделений ильменита в кимберлитовых трубках. Это предположение также подтверждается тем, что области составов ильменита из желваков этого минерала и микровключений в клинопироксене из ильменито-клинопироксеновых ксенолитов с графической структурой обнаруживают перекрытие на треугольной диаграмме $FeTiO_3-MgTiO_3-Fe_2O_3$ (рис. 3).

Как указывалось выше, клинопироксен из сростков сильно изменен и сохраняется в виде реликтов в центральной части нодулей некоторых образцов. Поэтому нам удалось проанализировать клинопироксен из графических сростков с ильменитом только в кимберлитовой трубке «Мир» (табл. 2); «свежих» зерен в ильменито-клинопироксеновых сростках трубки «Сытыканская» не обнаружено ни в одном из изученных образцов.

Как видно из табл. 2, составы клинопироксена в образцах из трубки «Мир», проанализированные нами, весьма близки к тем, что получены для этого минерала из подобных образований в кимберлитовой трубке «Мир» (Ровша и др., 1971; Илупин и др., 1973) и относятся к серии твердых растворов энстатит—диопсид—авгит. Наши данные подтверждают вывод И. П. Илупина с соавторами (1973) о сходстве состава клинопироксена из сростков с графической структурой в кимберлитовой трубке «Мир» и в южноафриканской кимберлитовой трубке «Монастери». Однако резкое отличие в составе ильменита из трубки «Сытыканская» не позволяет распространить вывод на составы клинопироксена во всех кимберлитовых трубках, где ильменито-клинопироксеновые нодули с графической структурой уже найдены или будут найдены.

Обсуждение результатов. Химизм минералов из графических ильменито-клинопироксеновых сростков весьма специфичен, что дало основание большинству из исследователей рассматривать эти ксенолиты из кимберлитовых трубок как мантийные образования. Что касается процесса формирования графических сростаний, то мнения исследователей разделились. Одни из них рассматривают эти сростки как продукт распада высокобарической мантийной фазы — резко обогащенных титаном граната (Ringwood, Lovering, 1970) или клинопироксена (Dawson, Reid, 1970). Эта гипотеза была выдвинута на основании детального изучения морфологии и минерального состава сростков. Правильная геометрическая ориентировка включений ильменита в клинопироксене, одновременность их погасания в скрещенных николях при вращении столика оптического микроскопа, сходство отношения числа анионов к числу катионов в ильмените и пироксене (3 : 2) с этим отношением для пироксена и граната, а также учет гибкости катионного распределения в кристаллической структуре граната потребовали постановки соответствующих экспериментов. А. Е. Рингвуд и Дж. Ф. Ловеринг (Ringwood, Lovering, 1970) произвели переплавление ксенолита из кимберлитовой трубки «Монастери», представляющего сростание ильменита и клинопироксена с графической структурой, при контроле за $P-T$ -условиями и наблюдали его раскristаллизацию при различных величинах параметров P и T . В опытах при $P=60$ и 90 кбар и $T=1000^\circ C$ кристаллизовались ильменито-клинопироксеновые сростки, идентичные по характеру выделений исходному материалу. Причем в опытах при $P=103$ кбар и $T=1000^\circ C$ были обнаружены следы граната; при увеличении давления до $P=110$ кбар кристаллизовалось до 85 об. % граната, 15 об. % клинопироксена и ильменита. Дальнейшее увеличение давления приводило к еще большему увеличению доли граната. В результате проведенных экспериментов авторы пришли

к выводу об образовании перидотитовых эклогитов на глубине более 300 км.

Другая группа исследователей на основе изучения минералогии сростков (Boyd, Nixon, 1973; Gurney e. a., 1973; Илупин и др., 1973; Wyatt e. a., 1975, и др.) и в результате постановки экспериментальных работ (переплавление сростков в аппарате поршень—цилиндр при $P=38$ кбар и охлаждении от $T=1570$ до 1200°C) выдвигает гипотезу эвтектической кристаллизации ильменито-клинопироксеновых сростков. Сторонники этой гипотезы приводят в ее пользу следующие доводы: низкое содержание TiO_2 ($<1.5\%$) во всех изученных до настоящего времени гранатах и клинопироксенах из кимберлитов Якутии и Южной Африки; наблюдаемое уменьшение TiO_2 в этих фазах с увеличением равновесного давления; низкие содержания Cr_2O_3 в ильмените из сростков относительно ильменита из мономинеральных желваков этого минерала в кимберлитовых трубках.

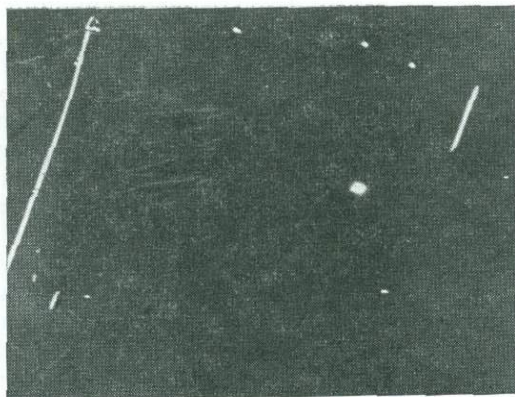


Рис. 4. Пластинчатые ориентированные в одном направлении микровключения ильменита (белый) ряда FeTiO_3 — MgTiO_3 в гранате (темно-серый) из ильменитового гипербазита. Трубка «Мир» (обр. А-513). Анализ ильменита приведен в табл. 1 (ан. 23). Изображение в обратнорассеянных электронах, характеризующее состав образца — распределение по среднему атомному номеру Z . Увел. 120.

Условия, при которых образовались ильменито-клинопироксеновые сростания, сторонники гипотезы эвтектической кристаллизации трактуют по-разному. Так, например, исследователи кимберлитов Южной Африки считают эти минеральные ассоциации продуктом эвтектической кристаллизации из магматических расплавов в условиях мантии (Boyd, Nixon, 1973; Gurney e. a., 1973; Wyatt e. a., 1975, и др.) при давлениях несколько выше 20 кбар (возможно 50—60 кбар). Ф. Р. Бойд и П. Х. Никсон полагают, что образование рассматриваемых сростаний происходит при эвтектической кристаллизации дифференцированной магмы, поднимающейся с глубины 150—190 км ($P=50$ —60 кбар; $T=1200^\circ\text{C}$), которая соответствует зоне «титанового» обогащения мантии. И. П. Илупин с соавторами (1973), ссылаясь на эксперименты Ж. Д. Мак-Грегора (MacGregor, 1969) по исследованию системы MgO — SiO_2 — TiO_2 , приходит к выводу об образовании графических ильменито-клинопироксеновых сростаний в резко отличных условиях при $P < 10$ —15 кбар на глубине менее 30 км, т. е. в верхних частях верхней мантии или в нижних горизонтах земной коры.

Проведенные нами исследования ильменито-клинопироксеновых сростаний на обширной коллекции ксенолитов из трубок «Мир» и «Сытыканская» указывают на недостаточную их изученность. Так, обнаружение повышенных содержаний Cr_2O_3 в ильмените из клинопироксенов снимает серьезные возражения, которые приводятся сторонниками эвтектической кристаллизации против гипотезы распада высокобарических титанистых фаз. Кроме того, другое возражение сторонников гипотезы эвтектической

кристаллизации — наличие областей с сидеронитовой структурой — также можно объяснить с позиций гипотезы распада твердого раствора. Переход графических структур в сидеронитовые и существование отдельных доменов в ксенолитах с различной ориентацией микровключений (рис. 1, а) могут быть интерпретированы как следствие более поздних процессов, возникающих при выносе ксенолитов с графической структурой из глубин мантии и приведших к деформации ильменито-клинопироксеновых образований. Образование ксеноморфных включений ильменита размером до 1 см, по-видимому, является продуктом перекристаллизации при интенсивном воздействии внешних факторов. Отсутствие в кимберлитовых породах Сибири и Африки гранатов с высокими содержаниями титана — факт, который приводится в пользу гипотезы эвтектической кристаллизации, также не может быть однозначным аргументом. В последнее время в кимберлитовых трубках «Мир» и «Сытыканская» описаны ксенолиты гранато-ильменито-клинопироксенового состава с подобной графической структурой (Пономаренко, 1977). Кроме того, при изучении ксенолитов ильменитовых гипербазитов из кимберлитовой трубки «Мир» (обр. А-513) нами обнаружены ориентированные в одном направлении пластинчатые микровключения ильменита в гранате (рис. 4) и клинопироксене, состав которых приведен в табл. 1. Эти микровключения, по-видимому, можно рассматривать как продукт распада высокотитанистой фазы — граната или клинопироксена. Таким образом, в условиях мантии не исключена возможность нахождения высокобарических титанистых фаз.

Выводы

1. Получены новые данные о морфологии и составе минералов из ильменито-клинопироксеновых сростаний с графической структурой из обширной коллекции ксенолитов ультрабазитов из кимберлитовых трубок «Мир» и «Сытыканская».

2. Области составов ильменита из «биминеральных» ильменито-клинопироксеновых сростаний трубок «Мир» и «Сытыканская» отчетливо обособлены. Ильменит и клинопироксен из трубки «Мир» по составу близки к составам этих минералов из южноафриканской трубки «Монастери».

3. Впервые установлены повышенные содержания Cr_2O_3 (до 1.48 вес.%) как макропримеси в ильмените из сростаний этого минерала с клинопироксеном в кимберлитовой трубке «Сытыканская».

4. Ильменито-клинопироксеновые гипербазиты с графической структурой могут рассматриваться как один из источников мономинеральных включений ильменита в кимберлитах.

5. Необходимо проведение дополнительных исследований ксенолитов ультрабазитов для решения вопроса об их генезисе. В настоящее время гипотеза образования графических сростаний при распаде высокотитанистой высокобарической фазы представляется более обоснованной.

ЛИТЕРАТУРА

Владимиров Б. М., Волянюк Н. Я., Пономаренко А. И. Глубинные включения из кимберлитов, базальтов и кимберлитоподобных пород. Л., «Наука», М., 1976. 273 с.

Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П., Лапин А. В. Типоморфные особенности ильменита из кимберлитов и массивов щелочных—ультраосновных пород и карбонатов. — Геол. рудн. месторожд., 1978, т. 20, № 4. с. 3—32.

Илупин И. П., Каминский Ф. В., Тронева Н. В. Пироксен-ильменитовые графические включения из кимберлитовой трубки «Мир» (Якутия) и их генезис. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 6, с. 85—93.

Илупин И. П., Козлов И. П., Панкратов А. А. К вопросу о генезисе минералов-спутников алмаза в кимберлитах Якутии. — ЗВМО, 1961, ч. 90, вып. 4, с. 488—492.

Крутов Г. А., Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П., Сошнина Л. Т. Изучение фазовой неоднородности минералов на микроанализаторе JXA-50A. — В кн.: Vorträge der III. Arbeitstangung Microsonde. Berlin, 1975, S. 147—154.

Пономаренко А. И. Происхождение ильменит-клинопироксеновых сростков (ксенолиты из кимберлитовых трубок). — ДАН СССР, 1977, т. 235, № 5, с. 1162—1165.

Ровша В. С., Илупин И. П., Телешова Р. Л. О составе моноклинных пироксенов из кимберлитов. — В кн.: Кимберлитовый вулканизм и перспективы коренной алмазности северо-востока Сибирской платформы. Л., 1971, с. 81—84.

Венсе А. Е., Албее А. Л. Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. — *Geol.*, 1968, v. 76, p. 382—403.

Boyd F. R., Nixon P. H. Origin of ilmenite-silicate nodules in kimberlites from Lesotho and South Africa. — In: Lesotho kimberlites. Maseru: Lesotho National Develop. Corp., 1973, p. 254—268.

Dawson J. B., Reid A. M. A pyroxene-ilmenite intergrowths from Monastery Mine, South Africa. — *Contr. Mineral. Petrol.*, 1970, v. 26, p. 296—301.

Gurney J. J., Fesq H. N., Kable E. J. D. Clinopyroxene-ilmenite intergrowths from kimberlite. A re-appraisal. — In: Lesotho kimberlites. Maseru: Lesotho National Develop. Corp., 1973, p. 238—253.

Krutoy G. A., Garanin V. K., Kudrjajtseva G. P., Soshkina L. T. Feasibility of studying ore minerals under microanalyzer JXA-50A with computer. — *JEOL News*, 1976, v. 13, N 2, p. 24—28.

MacGregor J. D. The system MgO—SiO₂—TiO₂ and its bearing on the distribution of TiO₂ in basalts. — *Amer. J. Sci.*, 1969, v. A267, p. 342—363.

Martin P. M., Poole D. M. Electron-probe microanalysis: the relation between intensity ratio and concentration. — *Metals and Materials*, 1971, v. 5, N 3, p. 19—46.

Ocudera S., Ohyi H., Harada Y. Computer-controlled electron-probe analyzer system. — *JEOL Ltd.*, Tokyo, 1974, p. 17.

Ringwood A. E., Lovering J. F. Significance of pyroxene-ilmenite intergrowths among kimberlite xenoliths. — *Earth and Planetary Science Letters*, 1970, v. 7, p. 371—375.

Wagner P. A. Studien an den diamantführenden Gesteinen Südafrikas. Berlin, 1909. 379 S.

Williams A. F. The genesis of the diamond. V. 2. Ernest Benn Ltd., London, 1932. 636 p.

Wyatt B. A., McAllister R. H., Boyd F. R., Ohashi Y. An experimentally produced clinopyroxene-ilmenite intergrowths. — *Carneg. Inst. Wash. Yearbook*, 1975, v. 74, p. 536—539.

А. Ф. СВИРИДЕНКО, В. С. КОВАЛЕНКО, А. А. СМЕРНОВ, И. В. КОВАЛЕНКО,
Л. Ю. ТЕРПИЛОВСКИЙ

ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ И ЮВЕЛИРНО-ПОДЕЛОЧНЫЕ ЖАДЕИТЫ ПРИБАЛХАШЬЯ И ПОЛЯРНОГО УРАЛА

Изучены жадеиты месторождений Итмуруды в Прибалхашье и Левокечельского на Полярном Урале. Месторождение Итмуруды и рудопроявление Архарсу размещены в гипербазитовых массивах габбро-перидотитовой формации (Михайлов, 1971) Прибалхашья. Массивы сложены апогарцбургитовыми антигоритовыми серпентинитами с редкими линзами серпентинизированных дунитов, пироксенитов и горнблендитов. Широко распространены здесь малые интрузии плагиогранитов и жильобразные тела метасоматитов: альбититов, амфиболо-альбитовых пород и жадеититов. Левокечельское месторождение приурочено к западной части Войкаро-Сыньинского гипербазитового массива, сложенного преимущественно гарцбургитами с довольно крупными линзами дунитов. Вдоль многочисленных тектонических нарушений породы превращены в серпентиниты, причем в минерализованных разломах с телами жадеитов они перекристаллизованы и представлены, как и в Прибалхашье, слюдястыми антигоритовыми серпентинитами. В этой части массива размещено большое количество тел амфиболо-альбитового, альбитового и жадеитового состава.

Тела жадеититов в обоих районах имеют в плане изометричную, чаще линзовидную или жильобразную форму размером до нескольких десятков

метров, обладают брекчеевидными текстурами, нередко разбиты трещинами, выполненными цеолитами, анальцимом, альбитом, а более мощные из них — хлорито-флогопито-актинолитовыми милонитами, которые геологи называют глинами. Милониты такого же состава с обломками жадеитов в виде каймы мощностью до 2 м облекают почти все тела жадеитов. Образование их связано с дроблением метасоматических зон актинолититов и слюдитов, фрагменты которых в виде притертых глыб наблюдаются в зальбандах жадеитовых тел.

Основная масса тел сложена белым или серым жадеитом. На периферии тел или в зальбандах крупных трещин образуются зоны мощностью от первых сантиметров до 15—20 см, редко 40 см, в которых преобладают зеленые разновидности жадеитов. Как правило, это прожилки, неправильные по форме участки, отдельные пятна, замещающие белые или серые жадеиты. Образование их происходило после дробления жадеитов, что позволяет выделить два этапа формирования жадеитовых тел: собственно жадеитовый и этап образования зеленых разновидностей, составляющих первые проценты от общей массы тел. Наиболее ярко-окрашенные изумрудно-зеленые просвечивающие образцы относятся к ювелирным камням II порядка (Киевленко, Сенкевич, 1976).

Взаимоотношения разноокрашенных жадеитов Прибалхашья позволили В. Н. Москалевой (1962, 1973) выделить три их генерации: 1 — темно-серый, по составу приближающийся к омфациту; 2 — белый и светло-серый жадеит; 3 — зеленый диоксид-жадеит. По Н. Л. Добрецову и Л. Г. Пономаревой (1965), первой генерацией считается наиболее распространенный белый жадеит. По нашим данным (Свириденко, Смирнов, 1975), на месторождении Итмурунды существует четыре генерации этого минерала. На первом этапе формирования жадеитовых тел образуются темно-серые (генерация I), светло-серые и белые (генерация II) жадеиты. На втором этапе образуются травяно-зеленые жадеитовые хлормеланиты (генерация III) и бутылочно-зеленые, иногда с изумрудным оттенком омфациты и омфацитовые хлормеланиты (генерация IV). На Левокечпельском месторождении устанавливаются только три генерации минерала: I — белый и светло-серый жадеит, II — травяно-зеленый диоксид-жадеит и минерал, по составу переходный между диоксид-жадеитом и жадеитом, III — серовато-темно-зеленый, зеленый, иногда с бирюзовым оттенком омфацит и омфацитовый хлормеланит.

Известные трудности диагностики пироксенов, связанные с широким изоморфизмом в них катионов, привели к созданию множества классификаций и систематик, в которых один и тот же минеральный вид нередко получает различные названия. Одна из систематик пироксенов жадеитовой группы, которой мы пользовались для определения минеральных видов жадеитов, предложена Н. Л. Добрецовым и Л. Г. Пономаревой (1964).

Химические анализы мономинеральных фракций жадеитов (табл. 1) были пересчитаны на кристаллохимические формулы и на миналы (Булах, 1967). Однако при обработке данных химических анализов трудно учитывать механические примеси других минералов и тем более разделить моноклинные пироксены разного состава, слагающие один образец. Согласно полученным соотношениям жадеитового, эгиринового и диоксидового миналов в составе пироксена, по диаграмме Н. Л. Добрецова и др. (1964) определялось его название.

Как видно из табл. 1, белые и серые всех оттенков пироксены относятся к собственно жадеитам. Пироксены, окрашенные в различные тона травяно-зеленого цвета, являются жадеитовыми хлормеланитами или находятся на границе между ними и жадеитами. Так, на Левокечпельском месторождении отмечен травяно-зеленый диоксид-жадеит с содержанием жадеитовой составляющей 54 мол.%. Наиболее яркие травяно-зеленые разновидности, довольно широко распространенные на месторождения Итмурунды и Левокечпельское, попадают в поле несмесимости между

Таблица 1

Химический состав, формулы, миналы и оптические константы породообразующих и ювелирно-поделочных жадеитов

Номер образца	Название и цвет минералов, месторождение	Генерация	Химический состав, вес. %													П. п. п.	Сумма
			SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O			
Ит-82 П/18	Жадеит темно-серый, Итмурунды	I	58.35	0,11	21.77	0.01	0.86	0.18	Сл.	0.01	1.90	3.05	12.51	0.30	0.75	99.80	
	Жадеит светло-серый, кристалл, Архарсу		58.85	0.07	24.68	Не обн.	0.21	0.18	»	Не обн.	0.49	0.14	13.89	0.17	1.10	99.68	
Ит-967	Жадеит белый, акцессорный, Итмурунды		57.70	0.10	24.24	0.005	0.37	0.18	0.05	Сл.	1.87	0.82	10.85	1.69	1.65	99.53	
Ит-30	То же	II	58.90	0.07	23.50	0.002	0.43	0.10	Сл.	Не обн.	1.40	0.83	13.00	0.65	0.60	99.48	
Ит-32	» »	II	58.65	0.07	23.98	.0002	0.44	0.10	»	0.01	1.20	0.97	12.81	0.67	0.60	99.50	
Ит-55с	Жадеит светло-серый, зеленоватый	II	56.25	0.09	21.92	0.01	0.84	0.34	»	0.02	2.19	2.78	12.23	0.45	2.50	99.62	
Ит-80	Жадеит серый	II	57.75	0.07	24.00	0.001	0.36	0.17	Не обн.	0.005	1.01	1.66	13.65	0.28	0.75	99.70	
Ит-116	Жадеит светло-серый	II	58.38	0.06	23.79	Не обн.	0.55	0.07	Сл.	0.005	1.40	0.97	13.62	0.16	0.60	99.60	
Ит-188	Жадеит серый	II	57.55	0.04	24.05	» »	0.49	0.11	Не обн.	0.005	1.20	1.11	12.89	0.18	2.30	100.52	
Ит-227	Жадеит светло-серый	II	58.70	0.17	24.30	0.001	0.66	0.27	Сл.	Не обн.	0.80	0.97	11.48	1.19	0.95	99.49	
Ит-957	Жадеит светло-серый с фиолетовым оттенком	II	57.95	0.11	22.50	0.07	0.57	0.28	»	0.005	2.37	2.19	11.81	0.18	1.60	99.65	
74/13	Жадеит белый, сахаровидный	II	57.80	0.11	22.72	Сл.	0.47	0.28	»	0.005	1.58	1.64	12.07	0.12	2.75	99.54	
Ит-51в	Жадеит светло-травяно-зеленый, близкий к жадеитовому хлормеланиту	III	58.45	0.12	20.95	0.06	1.51	0.20	»	0.006	2.20	3.05	12.19	0.12	0.70	99.55	
Ит-115	То же	III	58.10	0.18	20.26	0.10	1.11	0.18	»	0.01	3.20	3.47	11.84	0.17	1.10	99.72	
Ит-55з	» »	III	56.85	0.11	21.42	0.10	0.93	0.34	»	0.01	2.50	3.19	12.19	0.31	1.65	99.60	
Ит-48	Жадеитовый хлормеланит, зеленый	III	57.15	0.24	21.34	0.002	1.76	0.41	»	0.01	3.00	3.61	11.70	0.24	0.95	100.41	
Ит-51	То же	III	59.90	0.12	20.49	0.10	1.39	0.21	»	0.01	2.74	2.83	10.79	0.05	0.95	99.58	
Ит-187	Хлормеланит (?) травяно-зеленого цвета	III	56.90	0.24	18.16	0.10	1.30	0.39	0.05	0.01	4.74	5.88	10.74	0.16	0.95	99.62	
Ит-955	Омфацитовый хлормеланит изумрудно-зеленый (ювелирный)	IV	56.80	0.20	22.72	0.10	1.81	0.72	0.09	0.01	7.87	10.26	6.88	0.14	0.97	99.70	
Ит-979	Омфацитовый хлормеланит, тускло-серо-зеленого цвета	IV	55.95	0.86	11.94	0.08	3.42	2.37	0.12	0.001	6.40	10.12	7.48	0.54	1.10	100.38	
Ит-190	Омфацит темно-зеленый	IV	55.20	0.24	12.47	0.05	1.49	0.93	0.10	0.01	8.89	11.38	7.71	0.14	1.10	99.71	
Ит-195	То же	IV	55.80	0.23	11.14	0.01	1.71	1.21	0.11	0.01	9.78	12.63	6.74	0.11	0.50	99.98	
К-188	Жадеит белый, Левый Кечпель	I	59.40	0.04	25.48	0.003	0.13	0.06	Не обн.	Не обн.	0.09	1.24	12.76	0.10	1.00	100.30	
К-129	Диоксид-жадеит серовато-зеленый	II	55.90	0.15	16.02	0.05	1.12	0.67	0.04	0.02	5.69	8.68	8.40	0.34	2.50	99.58	
К-160	Хлормеланит (?) травяно-зеленый	II	57.40	0.14	17.62	0.23	2.07	0.28	0.03	Сл.	4.63	5.85	9.86	0.10	1.30	99.51	
2048	Омфацитовый хлормеланит серовато-темно-зеленый	III	55.40	0.20	13.69	0.36	1.85	0.68	0.06	0.05	7.36	10.74	7.67	0.24	1.70	99.98	
2065	Омфацитовый хлормеланит бирюзовый	III	55.30	0.25	18.56	0.21	1.76	0.28	0.02	Сл.	5.80	5.37	9.09	0.12	2.80	99.56	
2016	Омфацит густо-зеленый	III	55.20	0.36	9.90	0.88	1.39	0.61	0.02	0.15	10.56	13.70	5.70	0.10	1.00	99.57	

Таблица 1 (продолжение)

Количество ионов в пересчете на четыре катиона											Минералы			Оптические константы				
Si	Al	Ti	Fe ²⁺	Cr	Mg	Fe ³⁺	Mn	Na	Ca	K	жадеит	диопсид	эгирин	+2V, град.	N _g	N _p	N _g -N _p	cN _g , град.
2.02	0.89	—	0.02	—	0.40	0.01	—	0.84	0.11	0.01	87	11	2	68	1.667	1.654	0.013	—
2.02	1.00	0.002	0.004	—	0.02	0.01	—	0.93	0.01	0.01	98	2	—	62	1.669	1.653	0.016	—
2.03	1.00	0.002	0.01	—	0.40	0.01	0.002	0.74	0.03	0.08	94	4	2	—	1.669	1.653	0.016	—
2.03	0.96	—	0.01	—	0.07	—	—	0.87	0.03	—	96	3	1	70	1.667	1.654	0.013	46
2.03	0.98	—	0.01	—	0.06	—	—	0.86	0.03	0.03	96	3	1	—	1.667	1.654	0.013	—
1.98	0.91	—	0.02	—	0.12	0.01	—	0.83	0.11	0.02	85	13	2	—	1.676	1.654	0.022	38
1.98	0.98	—	0.01	—	0.05	—	—	0.91	0.06	0.01	94	5	1	69	1.667	1.654	0.013	46
2.00	0.96	—	0.01	—	0.07	—	—	0.91	0.04	0.01	95	4	1	70	1.670	1.654	0.016	—
2.02	0.98	—	0.01	—	0.06	—	—	0.88	0.04	0.01	99	1	—	—	1.671	1.652	0.019	—
2.06	1.00	—	0.02	—	0.04	0.01	—	0.78	0.04	0.05	93	5	2	—	1.676	1.654	0.022	38
2.03	0.93	0.002	0.02	—	0.12	0.01	—	0.80	0.08	0.01	88	10	2	—	1.670	1.653	0.017	—
2.05	0.45	0.002	0.01	—	0.08	0.01	—	0.83	0.06	0.01	90	9	1	78	1.669	1.654	0.015	—
2.04	0.86	—	0.04	—	0.12	0.01	—	0.82	0.11	—	84	12	4	—	1.676	1.658	0.018	—
2.03	0.83	—	0.03	—	0.16	0.01	—	0.80	0.13	0.01	84	14	3	—	1.677	1.654	0.023	—
1.99	0.88	—	0.03	—	0.13	0.01	—	0.83	0.12	0.01	83	14	3	—	1.676	1.658	0.018	—
1.98	0.87	0.01	0.05	—	0.15	0.01	—	0.79	0.13	0.01	80	14	6	—	1.682	1.667	0.015	—
2.11	0.85	—	0.04	—	0.14	0.01	—	0.74	0.11	—	82	13	5	—	1.678	1.655	0.023	—
1.99	0.75	0.01	0.03	—	0.25	0.01	—	0.73	0.22	0.01	74	23	3	74	1.686	1.656	0.030	40
2.04	0.58	0.01	0.05	—	0.42	0.02	0.002	0.48	0.39	0.01	55	39	6	78	1.690	1.669	0.021	—
2.02	0.51	0.02	0.09	—	0.35	0.07	—	0.52	0.40	0.02	49	41	10	—	1.704	1.679	0.025	—
1.96	0.52	0.01	0.04	—	0.47	0.03	—	0.53	0.43	0.01	51	45	4	66	1.694	1.670	0.024	—
1.98	0.46	0.01	0.05	—	0.52	0.04	—	0.46	0.48	—	44	51	5	—	1.694	1.670	0.024	—
2.05	1.04	—	0.002	—	0.01	—	—	0.85	0.05	0.002	99	1	—	64	1.669	1.654	0.015	—
2.02	0.68	0.01	0.03	—	0.30	0.02	—	0.59	0.34	0.01	54	42	4	—	1.695	1.671	0.024	—
2.04	0.74	—	0.05	0.01	0.25	0.01	—	0.68	0.22	—	69	26	5	67	1.690	1.664	0.026	—
1.99	0.58	0.01	0.05	0.01	0.39	0.02	—	0.53	0.41	0.01	47	47	6	71	1.692	1.670	0.022	—
1.99	0.78	0.01	0.05	0.01	0.31	0.01	—	0.63	0.21	—	58	34	8	72	1.682	1.663	0.019	—
1.97	0.42	0.01	0.04	0.03	0.56	0.05	—	0.40	0.52	—	39	57	4	—	1.694	1.671	0.023	—

жадеитом и диопсид-жадеитом и условно названы нами хлормеланитами.¹ Минералы, окрашенные в темно-, густо-, грязно-зеленые, иногда изумрудно-зеленые тона, соответствуют омфацитовым хлормеланитам или омфацитам.

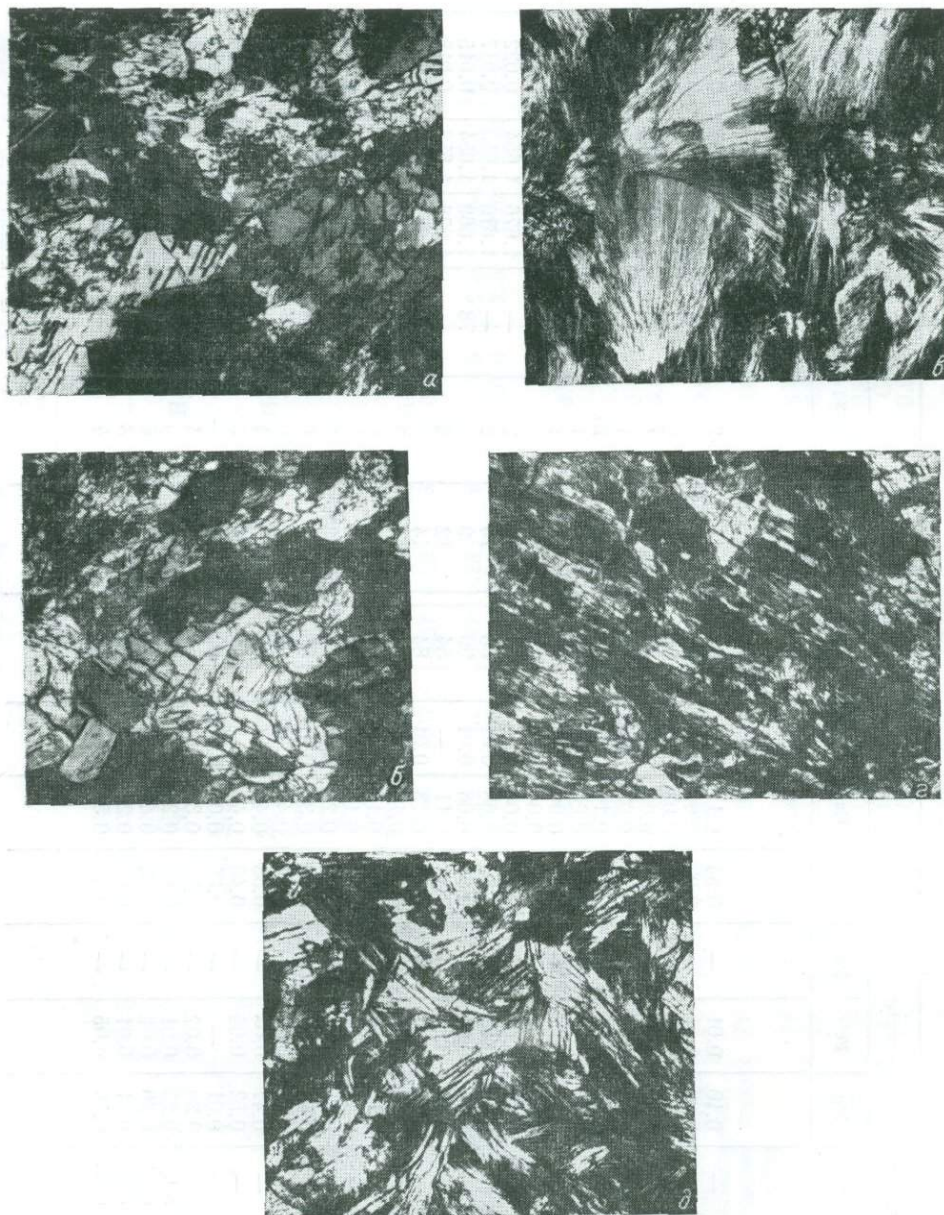


Рис. 1. Структуры жадеитов. Прозрачные шлифы, увел. 30, николи скрещены.

а — жадеит темно-серый I генерации; *б* — белый II генерации; *в* — жадеитовый хлормеланит III генерации; *г* — омфацит IV генерации; *д* — ювелирный омфацитовый хлормеланит IV генерации.

— Каждая из выделенных групп минералов отличается пространственным размещением в телах жадеититов, окраской, особенностями структуры

¹ Как отмечают авторы используемой систематики, в это поле несмесимости попадает целый ряд образцов, химический состав которых приводится в зарубежной литературе.

агрегатов, оптическими свойствами, химическим составом и рентгеноструктурными характеристиками.

Жадеит I месторождения Итмурунды слагает небольшие тела на Восточном участке и отмечен в виде глыб-ксенолитов до 1.5 м в поперечнике среди белых и светло-серых жадеитов Центрального участка. Макроскопически он выделяется темно-серым и стально-серым цветом, брекчеевидным строением и трещиноватостью кристаллов и агрегатов. Обломки, сложенные жадеитом (величиной до первых сантиметров), обычно с несколько закругленными краями погружены в массу того же состава более темного цвета. Многочисленные трещины всевозможных направлений также фиксируются темными полосами. В свежем изломе разницы в цвете и строении обломков и основной массы почти незаметно. Под микроскопом выявляется ярко выраженная катакластическая или цементная структура агрегатов с участками, имеющими облик роговика (рис. 1, а), сложенными раздробленными более мелкими индивидами.

Темная окраска породы, по Н. Л. Добрецову (Добрецов, Пономарева, 1965), обусловлена тонкодисперсным магнетитом, распыленным в пиро-

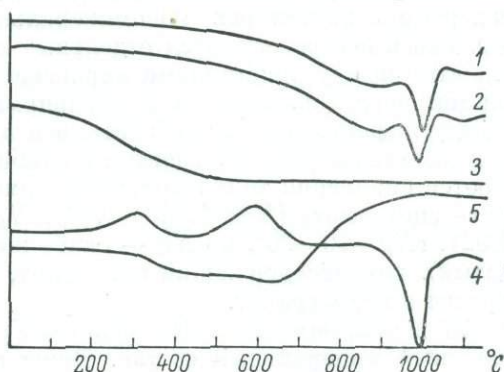


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГ различных образцов жадеита.

ксене. Для уточнения этого предположения были проведены термогравиметрические исследования пироксенов на дериватографе СД-103 (скорость нагрева 2.5°С/мин, тигель платиновый). На рис. 2 представлены дериватограммы белого (обр. 74/13), светло-серого с фиолетовым оттенком (обр. Ит-957) и темно-серого жадеитов (обр. Ит-984). На термограммах двух первых образцов отмечен только эндотермический эффект плавления (кривые 1 и 2). Оба расплава имеют белый цвет. Потери веса происходят в них постепенно с начала нагревания до 600°С, достигая 2 вес.% (кривая 3). Термограмма темно-серого жадеита (кривая 4) отличается наличием двух экзотермических эффектов около 300 и 600°С с плавными очертаниями, характерными для процесса выгорания рассеянного графита, типичного для метаморфизованных пород (Алексеев, Красавина, 1968). Суммарная потеря веса в соответствующем диапазоне температур (кривая 5) составила 0.7%. Дальнейшее нагревание образца сопровождается увеличением веса на 1.85%, что может быть связано с окислением примеси магнетита в интервале 600—1000°С (Иванова и др., 1974). Расплав темно-серого жадеита окрашен в бурый цвет.

Жадеиты II Прибалхашья и соответствующие им по цвету, составу и распространенности жадеиты I Полярного Урала слагают основную массу тел жадеититов. Это белые, светло-серые, грязно-светло-серые, иногда с бледно-зеленым оттенком, плотные, мелко- и среднезернистые породы. Процессы дробления в них проявлены менее интенсивно и фиксируются слабо выраженными брекчеевидными текстурами и трещинами. Образование трещин разорвано во времени: одни из них залечены таким же белым жадеитом, более мелкозернистым или хорошо ограненными тонкопризматическими кристаллами; вдоль других трещин отмечаются прожилки и пятна зеленых разновидностей жадеита и, наконец, наиболее поздние трещины выполнены альбитом (тонкопластинчатым клевеландитом), цеолитами и анальцимом. Мощные трещины выполнены флогопито-хлорито-актинолитовыми милонитами с обломками зеленых хлормеланитов. Иногда

вдоль зон трещиноватости в жадеититах, особенно на Лвокечпельском месторождении, отмечается милонитизация, и порода в этом случае расщеплена до тонкозернистой глиноподобной массы с множеством мелких обломков исходного материала. Агрегаты жадеита этой группы характеризуются гранобластовой структурой: изометричные близкие по величине (0.1—0.4 мм) зерна плотно прилегают друг к другу. Иногда среди них отмечаются участки или отдельные кристаллы пироксена призматической формы, длина их превышает ширину в 2—3 раза. Реже агрегаты жадеита имеют гетеробластовую структуру, которая обусловлена наличием разных по величине зерен. Нередко они возникают в результате метасоматического замещения первичного пироксена минералами последующих генераций, которые образуют скопления более крупных зерен или пучков призматических кристаллов (рис. 1, б).

Для жадеититовых тел Прибалхашья, сложенных минералами этой генерации, характерен мономинеральный состав породы. Лишь спорадически в ней встречаются отдельные зерна реликтового альбита, как бы зажатые между кристаллами пироксенов, и более поздние тончайшие прожилки цеолитов, альбита и анальцима. При наличии переходной зоны между жадеититами и альбититами и в телах жадеито-амфиболо-альбитового состава наряду с жадеитом и альбитом в разных соотношениях встречаются скопления тонкоиглового амфибола типа рихтерита или рихтерит-сдехейнита ($N_g=1.640-1.637$, $N_p=1.618-1.616$, $N_g-N_p=0.020-0.021$, $cN_g=10-20^\circ$, по N_g — слабо желтоватый, по N_p — слабо голубоватый), натрийсодержащий актинолит, пумпеллиит, иногда сфен, рутил, пренит и гидрогранат.

Жадеититовые тела Полярного Урала имеют, как правило, более сложный минеральный состав. Даже в блоках относительно мономинеральных пород среди зерен жадеита присутствуют реликты альбита, чешуйки флогопита, отмечается довольно интенсивная цеолитизация и альбитизация породы. В переходных зонах между альбититами и жадеититами с жадеитом и альбитом ассоциируют цоизит, флогопит, натрийсодержащий актинолит, сканолит, а ближе к альбиту, кроме названных минералов, широко распространены пумпеллиит, отмечаются сфен, циркон и единичные зерна калиевого полевого шпата.

Пироксены III месторождения Итмурунды и соответствующие им по цвету, составу, геологическому положению пироксены II Лвокечпельского месторождения представляют собою минералы всех оттенков травяно-зеленого цвета, среди которых образцы с яркой окраской и полупросвечивающие относятся к ювелирно-поделочному сырью первого сорта. В отличие от чистых, без посторонних примесей, жадеитовых хлормеланитов Прибалхашья зеленые разновидности Полярного Урала почти всегда ассоциируют с флогопитом. Флогопит или развивается вдоль спайности пироксенов, или образует прожилки и скопления между его зернами.

В шлифах минералы этой генерации в отличие от совершенно бесцветных жадеитов первых генераций окрашены в зеленоватый цвет. Наряду с участками гранобластовой структуры и лейстовидными агрегатами большая часть из них имеет облик метельчатых лучей, сферолитовых пучков, похожих на развернутый веер (рис. 1, в). В Лвокечпельских пробах такие ярко выраженные метельчатые или метельчато-лучистые структуры не встречаются, но и в них агрегаты имеют лейстовидный или метельчатый облик. Нередко между крупными веерообразными скоплениями пироксена располагаются его мелкопластинчатые агрегаты такого же облика, скопления мелких лейстовидных зерен или же участки с гранобластовой структурой. В отдельных зернах под микроскопом наблюдается зональность, фиксирующаяся неоднородностью окраски и различной оптической ориентировкой центральной и внешней зон. Обычно периферическая часть более зеленая, а внутренняя — бесцветная.

Зональность зерен, вероятно, связана с пульсирующим характером минералообразующих растворов, обусловившим и разнообразный состав пироксенов этой генерации, среди которых наблюдаются хлормеланитовые жадеиты, жадеитовые хлормеланиты, диопсид-жадеиты, а также переходные разновидности между двумя последними группами (хлормеланиты?).

К пироксенам IV месторождения Итмурунды и пироксенам III Левокчельского месторождения отнесены темно-гускло-зеленые разновидности, которые в виде изометричных или неправильных по форме участков, а также ветвящихся и прямолинейных прожилков довольно широко распространены в Прибалхашье и очень редко встречаются на Полярном Урале. Локализуются они в тех же участках, что и травяно-зеленые жадеитовые хлормеланиты предыдущей генерации, взаимоотношения их с другими группами свидетельствуют о более позднем их формировании.

По химическому составу и оптическим свойствам эти пироксены соответствуют омфацитам или омфацитовым хлормеланитам. В шлифах минералы этой группы почти бесцветны, с едва заметным зеленоватым оттенком. Омфациит представлен длиннопризматическими, веретенообразными зернами, образующими сноповидные агрегаты (рис. 1, з). Омфациты Полярного Урала характеризуются метельчато-призматической структурой. Наблюдаются также участки, сложенные неправильной формы и лейстовидными мелкими зернами.

Омфацитовые хлормеланиты сложены зернами неправильной и лейстовидной формы, реже метельчатыми агрегатами. Ювелирные разновидности представляют собою довольно равномерно мелкозернистую породу, сложенную пластинчатыми зернами с листоватой структурой (рис. 1, д).

Крупные кристаллы жадеита в Архарсу крайне редки и на обоих исследованных нами месторождениях ранее не встречены. Они обнаружены в рудопроявлении жадеитов Архарсу, расположенном в 15 км от месторождения Итмурунды, в тех же гипербазитах. В антигоритовых серпентинитах этого массива отмечено несколько мелких тел жадеитов и одно крупное, изометричной формы тело около 17 м в диаметре. Оно сложено белым и светло-серым жадеитом с прожилками и неправильными по форме скоплениями ярко-зеленых жадеитовых хлормеланитов на периферии. Почти в центре тела на площади 3×3 м² выделяются прожилки и гнезда, выполненные крупными кристаллами, достигающими в длину 8 см. Рост кристаллов происходил перпендикулярно стенкам прожилка или гнезда, отмечен только один короткий прожилок, в котором кристаллы расположены параллельно зальбандам. Наибольшая мощность этих образований 15—18 см, протяженность до 40—50 см.

Кристаллы жадеита светло-серого цвета, длиннопризматического габитуса с блестящими поверхностями (рис. 3). В шлифах выявляется их двойниковое строение по 2—3 индивида. Они формировались, вероятно, в результате перекристаллизации мелкозернистых жадеитов в закрытых трещинах.

Акцессорный жадеит, впервые установленный в исследуемых массивах, распространен в серпентинизированных гипербазитах, а главным образом в зонах минерализованных разломов, где его содержание достигает 120 г/т. Минерал выделяется в виде призматических зерен с хорошо выраженной спайностью размером 0.2—0.3 мм, полупрозрачных, белого или слабозеленоватого цвета.

Из элементов-примесей во всех группах жадеитов определены Ва, У, Сu, Sn, Cd и Zr — обычно тысячные и десятитысячные доли процента. Только омфациты несколько отличаются от других разновидностей появлением в них бериллия (десятые доли процента) и увеличением до 0.1% примеси кадмия. По содержанию никеля минералы также практически не отличаются друг от друга. Концентрация хрома в окрашенных разновидностях жадеитов на порядок больше, чем в белых и серых пироксенах

(табл. 1), чем, видимо, обусловлены различные окраски исследуемых минералов (Никольская и др., 1975).

Для уточнения фазового состава пироксенов были проведены рентгенометрические исследования их мономинеральных фракций (дифрактометр ДРОН-1, CuK_α излучение, Ni фильтр, табл. 2). Результаты дифрактометрических исследований показали, что крупные кристаллы жадеита и темно-серый жадеит (генерация I) из Прибалхашья представляют собой практически чистый $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ с $d_{221} = 2.921 - 2.925 \text{ \AA}$ и $d_{310} = 2.817 - 2.831 \text{ \AA}$ (Yotogo Seki e. a., 1960). К этим образцам примыкает и аксессуарный жадеит, дифрактограмма которого, кроме отражений жадеитов, содержит ряд линий (9.980, 4.983 и 3.326 \AA и др.), характерных для слоистых силикатов (слюд и гидрослюд).



Рис. 3. Друза и кристаллы жадеитов из массива Архарсу.

Образцы светло-серого и белого жадеитов (генерация II) Прибалхашья представляют собою смесь жадеита и анальцима. Причем количество анальцима (отражения 6.852, 5.616, 4.879, 3.672 и 3.427 \AA и др.; Сендеров Хитаров, 1970) в образцах белого жадеита значительно больше, чем в образцах светло-серого. Кроме того, слабые отражения 4.026, 3.181 \AA , и др. на дифрактограмме белого жадеита указывают на возможность присутствия в смеси небольшой примеси альбита.

Дифрактограммы образцов окрашенных разновидностей жадеита Прибалхашья отличаются от рассмотренных выше заметным увеличением межплоскостных расстояний и несколько иными распределениями интенсивностей отражений: значения d/n закономерно увеличиваются от ярко-зеленого пироксена III, условно отнесенного к хлормеланиту ($d_{221} = 2.931 \text{ \AA}$, $d_{310} = 2.843 \text{ \AA}$, отношение интенсивностей этих отражений $\approx 9:10$), к омфациту IV ($d_{221} = 2.982 \text{ \AA}$, $d_{310} = 2.899 \text{ \AA}$, отношение интенсивностей $\approx 10:7$). Следует отметить также, что на дифрактограммах серых и белых жадеитов Прибалхашья $d_{110} = 6.219 \text{ \AA}$, а на дифрактограммах окрашенных разновидностей оно увеличивается до 6.344 \AA и вовсе исчезает на дифрактограмме омфацита, что является характерным признаком дифрактограмм Са-пироксенов (Nolan e. a., 1963).

Фазовый состав образцов жадеитов Полярного Урала оказался значительно сложнее и разнообразнее, чем образцов Прибалхашья. Только

Таблица 2

Результаты расчета дифрактограмм ($2\theta=14-32^\circ$, $\text{Cu K}\alpha$ излучение) разноокрашенных жадеитов Прибалхашья и Полярного Урала

Номер образца	hkl															
	110		200		011		020		021		220		221		310	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
П-18	6.219	20	4.493	4	4.353	13	4.299	50	3.255	12	3.100	43	2.921	90	2.817	100
Ит-957	6.219	19	4.520	3	—	—	4.303	30	3.260	9	3.100	32	2.925	80	2.831	100
Ит-967	6.219	19	4.493	6	4.353	7	4.303	32	3.250	8	3.100	40	2.916	65	2.831	100
Ит-188	6.219	11	4.502	2	4.353	9	4.283	28	3.250	10	3.100	22	2.921	90	2.845	100
74/13	6.219	13	4.484	2	—	—	4.270	26	3.250	8	3.104	23	2.921	100	2.831	100
К-188	6.193	22	4.493	4	4.336	9	4.283	45	3.246	11	3.108	53	2.936	78	2.828	100
2065	6.237	9	4.497	2	4.357	11	4.299	23	3.253	7	3.110	25	2.927	65	2.840	100
К-129	6.211	4	—	—	—	—	4.383	16	3.302	6	3.171	29	2.965	100	2.883	97
							4.299	8			3.102	6	2.931	70	2.833	45
Ит-187	6.220	16	—	—	—	—	4.311	28	3.269	8	3.169	12	2.931	93	2.843	100
											3.121	25				
К-160	6.254	20	4.515	2	—	—	4.370	16	3.307	4	3.171	24	2.961	45	2.888	45
							4.315	31								
Ит-955	6.254	8	—	—	—	—	4.383	21	3.300	8	3.164	26	2.957	100	2.870	83
2016	6.362	5	4.520	1	—	—	4.404	34	3.312	9	3.182	47	2.961	100	2.908	56
															2.875	65
2048	6.307	5	—	—	—	—	4.396	26	3.297	8	3.186	33	2.967	100	2.875	93
Ит-979	6.344	12	—	—	—	—	4.387	20	3.302	7	3.164	40	2.978	100	2.892	80
Ит-190	—	—	—	—	—	—	4.439	22	3.326	10	3.191	32	2.982	100	2.899	67

белый жадеит (обр. К-188) здесь представляет собой практически чистый $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Дифрактограмма омфацитового хлормеланита с бирюзовым оттенком содержит слабые отражения, характерные для хлоритов и флогопита (14.20, 10.025, 2.571 Å и др.), а линии моноклинного пироксена имеют несколько большие, чем для белого жадеита, межплоскостные расстояния. Появление на этой рентгенограмме относительно слабых, но четко фиксируемых отражений 3.162, 2.462, 2.102 Å и др. указывает на присутствие в составе пироксена эгириновой (акмитовой) составляющей.

Существенно иным оказался фазовый состав образцов пироксена II зеленовато-серого диопсид-жадеита (обр. К-129) и травяно-зеленого минерала, условно отнесенного к хлормеланиту (обр. К-160). В первом из них обнаружена значительная примесь анальцима. Основная особенность обоих образцов — присутствие на дифрактограммах четко фиксируемых отражений двух моноклинных пироксенов. В травяно-зеленом образце преобладает пироксен, имеющий рентгенограмму (6.254, 4.315, 3.358, 3.132, 2.935, 2.850 Å и др.), совпадающую с дифрактограммой яркого травяно-зеленого хлормеланита (?) Прибалхашья. В подчиненном количестве в нем присутствует пироксен с заметно большими межплоскостными расстояниями. В зеленовато-сером образце соотношение этих пироксенов обратное: преобладает пироксен с большими d/n на дифрактограмме, а в подчиненном количестве присутствует практически чистый $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

На дифрактограмме серовато-зеленого омфацитового хлормеланита (обр. 2048) четко фиксируются отражения, указывающие на небольшую примесь в образце анальцима и пироксена, по составу аналогичного зеленовато-серому образцу минерала предыдущей генерации. Такой же состав пироксена по данным дифрактометрии имеет место и в образце густозеленого омфацита (обр. 2016), хотя появление на его дифрактограмме сильного отражения 2.908 Å указывает на заметное увеличение в пироксеновом твердом растворе диопсидовой составляющей.

Таким образом, в образцах жадеитов Прибалхашья и Полярного Урала устанавливается широкий диапазон изоморфных замещений — $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, характерных для моноклинных пироксенов. Все окрашенные разновидности исследованных жадеитов представляют собою твердые растворы жадеитовой, диопсидовой и эгириновой (акмитовой) составляющих. Имеет место увеличение в пироксеновом твердом растворе долей эгириновой и особенно диопсидовой составляющих в ряду жадеиты—жадеитовые хлормеланиты, хлормеланиты (I)—омфацитовые хлормеланиты—омфациты.

Сравнительно низкое содержание жадеитового минерала, получающееся при пересчетах данных химических анализов некоторых изученных образцов пироксенов, объясняется присутствием в пробах примесей магнетита, графита, анальцима и альбита. Яркие травяно-зеленые пироксены, попадающие по систематике Н. Л. Добрецова в поле несмесимости между жадеитами и диопсид-жадеитами (хлормеланиты?), по рентгенометрическим данным мономинеральны, что ставит под сомнение существование в природе этого поля несмесимости. Красивый пироксен с бирюзовым оттенком из Левокочельского месторождения, который по химическому составу вошел в группу омфацитовых хлормеланитов, судя по дифрактограммам, оказался практически чистым жадеитом, а его окраска, видимо, обусловлена существенной механической примесью хлоритов и флогопита.

Приведенные данные подтверждают точку зрения В. Н. Москалевой (1962, 1973) о метасоматической природе образования жадеититов в благоприятных геолого-тектонических условиях. Наличие аксессуарного жадеита в массивах свидетельствует о сравнительно невысоких давлениях, необходимых для формирования этого минерала.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеев Л. М., Красавина Т. Н. Стратиграфическая и структурная корреляция на основе термического анализа пород, содержащих углисто-графитовое вещество. — Сов. геол., 1968, № 4, с. 33—47.
- Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М., «Недра», 1967. 143 с.
- Добрецов Н. Л., Пономарева Л. Г. О пироксенах эклогитовой фации, жадеитовых пород и глаукофановых сланцев. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. II, вып. 30. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 56—96.
- Добрецов Н. Л., Пономарева Л. Г. Сравнительная характеристика полярно-уральских и прибалхашских жадеитовых и ассоциирующихся с ними пород. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. III. Новосибирск, «Наука», 1965, с. 178—243.
- Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л., «Недра», 1974. 398 с.
- Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. Н. Геология месторождений поделочных камней. М., «Недра», 1976. 280 с.
- Москалева В. Н. К минералогии Прибалхашских жадеитов. — ЗВМО, 1962, сер. 2, ч. 91, вып. 1, с. 38—49.
- Москалева В. Н. Жадеититы. — В кн.: Драгоценные и цветные камни как полезное ископаемое. М., «Наука», 1973, с. 81—87.
- Михайлов Н. П. Габбро-перидотитовая формация. — В кн.: Петрография Центрального Казахстана. Т. II. М., «Недра», 1971, с. 30—39.
- Никольская Л. В., Свириденко А. Ф., Смирнов А. А., Самойлович М. И. О природе окраски и структурных особенностях прибалхашских жадеитов. — В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев, 1975, с. 64—70.
- Свириденко А. Ф., Смирнов А. А. К вопросу об условиях образования породобразующих и ювелирных жадеитов (по геологическим и экспериментальным данным). — Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений ювелирных, поделочных и декоративно-облицовочных камней. Тез. докл. М., 1975, с. 22—23.
- Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., «Недра», 1970. 284 с.
- Nolan J., Edgar A. D. An X-ray investigation of sintetic pyroxenes in the sistem acmit—diopsid—water at 1000 kg/cm² watervapour pressure. — Miner. Mag., 1963, v. 33, N 263, p. 625—635.
- Yotaro Seki, Mizuo Aiba, Chigusa Kato. Jadeite and associated minerals of metagabbroic rocks in the Sibukawa district, central Japan. — Amer. Miner., 1960, v. 45, p. 668—679.

Ж. А. ФЕДОТОВ, М. Г. ФЕДОТОВА

ЗАМУТНЕННЫЕ ПЛАГИОКЛАЗЫ В ОСНОВНЫХ ИНТРУЗИВНЫХ ПОРОДАХ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

В интрузивных породах основного состава на Кольском полуострове широко распространены плагиоклазы, замутненные примесью темного пылевидного вещества. В шлифах такие плагиоклазы неравномерно окрашены в желтовато-бурые, серовато-бурые или серые цвета различной интенсивности. В зернах они темно-серые до черного с красноватым оттенком. Описываемые плагиоклазы в отличие от выветрелых и гидротермально измененных магнитны.

Замутненные (бурые) плагиоклазы широко распространены в природе и давно привлекают к себе внимание исследователей. Большое значение изучению «запыленных» бурых плагиоклазов придавал А. А. Полканов. Он считал, что пылевидное вещество в них имеет первичную природу и представляет продукт распада твердого раствора, происходившего при охлаждении пирогенного плагиоклаза (Полканов, 1928). А. Г. Мак-Грегор (MacGregor, 1931) показал, что распад твердого раствора в плагиоклазах происходит под воздействием термального метаморфизма, т. е. за-

мутнение имеет вторичное происхождение. Такое представление во многих случаях хорошо объясняет нахождение замутненных плагиоклазов в породах и поэтому получило широкое признание. Позднее А. Полдерваарт и А. К. Гилки (Poldervaart, Gilkey, 1954) пришли к выводу, что распад твердого раствора может обусловить лишь слабую замутненность плагиоклазов, интенсивное же ее проявление связано с диффузией постороннего вещества. Все перечисленные исследователи дали детальное микроскопическое описание замутненных плагиоклазов, но их выводы не опирались на количественные данные о распределении элементов-примесей в этом минерале.

В настоящей статье приведены материалы по геологическим условиям нахождения, минералогии и геохимии замутненных плагиоклазов и обсуждаются геологические причины этого явления.

Геологические условия нахождения замутненных плагиоклазов. Авторами проведены наблюдения над распространенностью бурых плагиоклазов в северной части Печенгского района. М. Г. Федотовой выполнены исследования в породах дайковой формации среднего протерозоя и постгиперборейской графовой формации (Федотова, Федотов, 1972); Ж. А. Федотовым — в интрузивах Печенгского синклиория, в габбро-норитах массива горы Генеральской, в породах габбро-перидотитового комплекса Нясюкки (Федотов и др., 1974), а также в некоторых интрузивных породах Мончегорского района и Кейв.

Геологическое строение Печенгского района хорошо изучено (Загородный и др., 1964; Гилярова, 1967). В общих чертах район имеет двухъярусное строение. Нижний структурный ярус представлен смятыми в складки интенсивно мигматизированными гнейсами кольской серии. Верхний структурный этаж образуют среднепротерозойские осадочно-вулканогенные толщи, слагающие Печенгский синклиорий. Эти породы претерпели зональный региональный метаморфизм зеленосланцевой и амфиболитовой фаций.

Бурые плагиоклазы широко распространены в интрузивных телах, прорывающих гнейсы кольской серии, и неизвестны в интрузивах Печенгского синклиория. Такие плагиоклазы являются неотъемлемым признаком пород трех интрузивных комплексов: габбро-норитов горы Генеральской, диабазов среднепротерозойских даек и пород Нясюкского габбро-перидотитового комплекса. Эти породы объединяют практически все интрузивные образования района, внедрившиеся в гнейсы кольской серии после их метаморфизма и гранитизации и испытавшие среднепротерозойский метаморфизм.

За пределами Печенгского района на Кольском полуострове замутненные плагиоклазы встречаются в Мончегорском никеленосном плутоне, в интрузивных массивах Панских высот и Федоровой тундры, в массиве Застейд-2 и в других дифференцированных габбро-норит-перидотитовых интрузивах (Козлов, 1973). Широкое развитие бурых плагиоклазов отмечено в интрузивных массивах Главного хребта и р. Цаги, относящихся к нижнепротерозойской габбро-анортозитовой формации (Юдин, 1960). Такие плагиоклазы характерны для пород габбровой серии крупной трещинной интрузии Гремяха-Вырмес, представляющей на Кольском полуострове щелочно-габброидную формацию (Полканов и др., 1967). В дайковых диабазах и габбро-диабазх бурые плагиоклазы отмечены в районе Кольского залива (Полканов, 1928) и в среднем течении р. Иоканги (Юдин, 1958).

Перечисленные интрузивные образования так же, как и в Печенгском районе, представляют интрузии кратогена, внедрившиеся в складчатые толщи нижнего структурного этажа после их метаморфизма и гранитизации. Более древние интрузивные образования, испытавшие метаморфизм вместе с вмещающими их гнейсами и превращенные в амфиболиты и другие метаморфические породы, не содержат замутненных плагиокла-

зов. Чистый бесцветный плагиоклаз характерен также для долеритов Кольского полуострова, появившихся после среднепротерозойского метаморфизма. Дайки таких долеритов прорывают рифейские толщи полуострова Среднего, гнейсы кольской серии и породы Печенгского синклиория, известны они также в полосе кристаллических сланцев Кейв. По данным И. Д. Батиевой (устное сообщение), такие дайки прорывают щелочные граниты Кейв. Л. А. Виноградовым (устное сообщение) дайка долеритов обнаружена в гранулитах Сальных тундр. Так как на Кольском полуострове молодые породы с бесцветным плагиоклазом встречаются только в виде маломощных даек и силлов, то дополнительно были привлечены материалы В. К. Степанова по Талнахской интрузии габбро-долеритов Сибирской платформы. Породы этой мощной дифференцированной интрузии, как и долериты Кольского полуострова, содержат бесцветный немагнитный плагиоклаз. Определения возраста долеритов с бесцветным плагиоклазом из разных районов Кольского полуострова калий-аргоновым методом дают цифры порядка 360—525 млн. лет, а для аналогичных по составу и условиям кристаллизации диабазов, содержащих бурый плагиоклаз, — 1550 и более млн. лет (Синицын, Кушев, 1968; Федотова, Федотов, 1972; Федотов, Петров, 1974). Этим методом на Кольском полуострове фиксируется древний возраст всех интрузивных пород основного состава с замутненным плагиоклазом.

Интрузивные комплексы, в которых встречается бурый плагиоклаз, всегда обнаруживают признаки частичного и неоднородного метаморфизма. Наряду со слабо измененными породами, в которых находятся в основном замутненные плагиоклазы, в этих комплексах присутствуют породы, полностью утратившие первичный минеральный состав и магматические структуры. Метаморфизованные разности при этом слагают приконтактовые части тел, развиваются в линейных тектонических зонах, а также вдоль границ среднепротерозойских структур. В последнем случае наблюдается даже своеобразная метаморфическая зональность, которая наиболее детально изучена в Мончегорском районе в предгорьях Выручайвенч. Здесь буровыми скважинами вскрыты интрузивные нориты с перекрывающими их осадочно-вулканогенными толщами среднепротерозойского имандра-варзугского комплекса. Породы комплекса метаморфизованы в условиях фации зеленых сланцев с полной альбитизацией плагиоклаза и амфиболизацией темноцветных силикатов. В норитах на контакте со среднепротерозойскими толщами установлены следующие зоны метаморфического преобразования:

- 1) зона шириной около 600 м полностью амфиболизированных норитов с сосюритизированным плагиоклазом;
- 2) зона мощностью около 300 м амфиболизированных пород с бурым плагиоклазом основного состава;
- 3) зона слабо измененных норитов с основным плагиоклазом, замутненным только во внешних частях зерен, мощность ее около 100 м;
- 4) неизменные нориты с чистым бесцветным плагиоклазом, слагающие большую часть массива; замутненные плагиоклазы встречаются в них только на отдельных участках, причем всегда несколько раскислены по сравнению с неизменными бесцветными плагиоклазами.

Такая же метаморфическая зональность наблюдается в интрузивных породах обрамления Печенгского синклиория. Здесь с удалением от границы синклиория в них устанавливаются: зона полностью метаморфизованных пород, зона амфиболизированных пород с бурым плагиоклазом и зона почти неизменных пород, также содержащих замутненный плагиоклаз. Зона пород с бесцветным плагиоклазом в Печенгском районе не обнаружена и на большой площади севернее Печенгского синклиория развиты относительно слабо измененные породы с бурым плагиоклазом.

К метаморфическим явлениям относятся и своеобразные келифитовые структуры, характерные для пород с бурым плагиоклазом. Реакционные

келифитовые каемки амфиболового состава образуются вокруг зерен оливина и магнетита на границе с плагиоклазом. Замутнения в плагиоклазах нередко тесно связаны с реакционными келифитовыми образованиями. Около келифитовых каемок замутненность плагиоклаза наиболее интенсивная. В окружении зерен пироксена плагиоклаз в этих породах не замутнен вообще.

Микроскопическое описание замутненности плагиоклазов. Одной из характерных особенностей бурых плагиоклазов является неравномерное распределение в них замутняющего вещества и, как следствие, неравномерность их окраски. Последняя определяется чередованием участков неокрашенного, желтовато-бурого и серого плагиоклаза. Неокрашенные участки, очевидно, лишены замутняющего вещества, желтовато-бурые пигментированы мельчайшими частицами, неразличимыми с помощью микроскопа, и, наконец, серые содержат относительно крупные видимые включения постороннего вещества.

Неравномерность окраски плагиоклаза имеет разный масштаб. Ее характер изменяется от района к району, от формации к формации, а в интрузивных телах от участка к участку, нередко даже в пределах одного шлифа. В пределах отдельных зерен плагиоклаза замутняющее вещество, как правило, бывает распределено зонально. Для плагиоклаза основных интрузий Печенгского района характерна двухчленная зональность — замутненная внутренняя часть и бесцветная узкая внешняя каемка. В поритовых дайках района Кейв наблюдается такая же зональность, но внешняя незамутненная зона сопоставима по площади с внутренней окрашенной частью зерен плагиоклаза.

В Мончегорском районе часто встречается трехчленная зональность — бесцветная внутренняя часть, замутненная промежуточная зона и вновь бесцветная узкая наружная каемка. Границы между различно окрашенными зонами нерезкие и неправильные по форме. Зональность постоянно нарушается замутнениями, развивающимися вдоль трещин в центральной незамутненной части зерен. В замутненных зонах также вдоль трещин развиваются осветления, вследствие чего зональное распределение окраски нередко переходит в пятнистое. Неравномерность распределения окраски в плагиоклазе тесно связана с изменчивостью его общего состава, причем зональному по составу плагиоклазу отвечает зональное распределение замутнений, пятнистому — пятнистое.

Постепенное изменение состава, неправильная форма зон, переходящая в пятнистую, свидетельствуют о наложенности процессов раскисления плагиоклазов и связанного с ними образования замутнений. Незамутненный бесцветный плагиоклаз в центральных частях зерен, по-видимому, представляет остатки неизмененного первично-магматического плагиоклаза, так как трехчленная зональность встречается на участках, ассоциирующих с наименее измененными породами с незамутненным плагиоклазом, и можно проследить все переходы от зонально замутненных плагиоклазов к незамутненным. Внешняя бесцветная зона в зонально замутненных плагиоклазах охватывает самые бедные аортитовым компонентом части плагиоклазовых зерен. В нее попадают кислый плагиоклаз гранофилов, каемки кислого состава и внешние части зерен плагиоклаза основного состава. Эти последние могут отличаться от плагиоклаза внутренних зон всего на несколько процентов аортитового компонента.

Частицы вещества, замутняющего плагиоклаз, чаще всего настолько малы, что неразличимы при самых больших увеличениях микроскопа. В редких случаях, когда их величина достигает тысячных долей миллиметра, можно увидеть их форму. В этом случае различается два вида включений — изометрические, нанизанные на линии двойниковых швов и плоскостей спайности, словно четки, и игольчатые (рис. 1). Игольчатые частицы обнаруживают одинаковую ориентировку в пределах одного зерна плагиоклаза. При этом в одном зерне часто наблюдается несколько

систем ориентированных частиц. В сдвойникованных зернах ориентировка иголок подчиняется двойниковой симметрии, что свидетельствует о закономерном их расположении по отношению к главным кристаллографическим направлениям плагиоклаза.



Рис. 1. Микровключения замутняющего вещества (серое, темно-серое) в плагиоклазе (белое). Обр. K430. Увел. 1200. Проходящий свет.

В отраженном свете при увеличении в 2000 раз видно, что игольчатые включения представляют полиминеральные выполнения трубчатых пустот. На рис. 2 различаются по крайней мере два рудных минерала с разной отражательной способностью, а пунктирное строение включений определяется чередованием зерен рудных минералов с неотражающим заполнителем трубчатых пустот в плагиоклазе. Возникновение самих пустот, по-видимому, связано с предшествующим процессом выщелачивания, приведшим к раскислению плагиоклаза.

Минералогия замутняющего вещества. Включения вещества, замутняю-



Рис. 2. Строение игольчатых микровключений (белое, серое) в плагиоклазе (черное). Обр. M1284. Увел. 2000. Отраженный свет.

щего плагиоклаза, даже самые крупные, настолько малы, что установить их состав оптическими методами не представляется возможным. Рентгенофазовый анализ также не дает желаемых результатов из-за низкого содержания примеси. По магнитности бурых плагиоклазов можно считать, что часть замутняющего вещества представлена магнетитом.

П. Л. Кацеблиным были определены и интерпретированы магнитные свойства мономинерального шлифа типичного замутненного плагиоклаза (обр. Л138): его удельная магнитная восприимчивость составляет

$3 \cdot 10^{-4}$ СГС/г; поле насыщения — 2—2.5 КЭ; удельная остаточная намагниченность насыщения — $68 \cdot 10^{-3}$ СГС/г; коэрцитивная сила — 250 Э; температура (точка) Кюри — 560—580° С. Многократное нагревание пробы до 600° С практически не изменило магнитных параметров. Полученные данные свидетельствуют о том, что магнитные свойства плагиоклаза обусловлены примесью магнетита. Высокие значения коэрцитивной силы и поля насыщения объясняются чрезвычайно малыми размерами ферромагнитных частичек. Содержание магнетита в плагиоклазе обр. М138, по данным магнитометрии, около 0.3%. Суммарное содержание железа в плагиоклазе, по данным спектрометрии, составляет 0.86% (в форме FeO). Разница в полученных цифрах может быть связана с присутствием в замутняющем веществе очень мелких суперпарамагнитных частиц магнетита, не фиксирующихся магнитным методом, с вхождением железа в решетку плагиоклаза в виде изоморфной примеси. Вместе с тем не исключено, что магнетит не является единственной железистой фазой в замутняющем плагиоклазе веществе.

Исследование включений в обр. М1284 на рентгеноспектральном микроанализаторе (РСМА), выполненное Л. И. Полежаевой, установило существенно железистый их состав. Преобладают частицы, в которых на сто частей железа приходится одна часть магния. Реже встречаются включения, состоящие из магния и железа, в отношении 1 : 10. Сера в исследованном плагиоклазе не установлена. На участках плагиоклаза между включениями обнаружено лишь железо (FeO, 0.15%). Сравнивая эти цифры со спектрометрическими данными, приведенными в табл. 1, можно видеть, что большая часть примеси железа и магния в плагиоклазе обр. № 1284 находится в виде самостоятельных фаз, образующих замутнения. Достоверно определен магнетит, в подчиненном количестве присутствует недиагностируемая вторая фаза.

Железо и магний в плагиоклазах. В природных плагиоклазах постоянно присутствуют микропримеси железа и магния. Экспериментально получен анортит, содержащий 14 ат. % Fe (Вальтер и др., 1970), что свидетельствует о принципиальной возможности вхождения трехвалентного железа в решетку плагиоклаза. Но фактические условия образования и распада твердых растворов железа и магния в плагиоклазах в системах, приближающихся по составу к природным, не изучены, так как такие растворы по содержанию не выходят за пределы микропримесей.

По-видимому, пока вопрос об условиях образования и распада твердых растворов этих элементов в плагиоклазе может решаться только на основании данных о распределении железа и магния в природном минерале. Поэтому нами были выделены мономинеральные фракции бесцветных и замутненных плагиоклазов из 35 образцов различных горных пород основного состава (табл. 1). Основываясь на резком различии содержаний железа и магния в плагиоклазах магматических и метаморфических пород, можно утверждать, что при прогрессивном региональном метаморфизме плагиоклазы магматических горных пород освобождается от избытка примесей железа и магния. Следовательно, в более высокотемпературном магматическом процессе в решетку плагиоклаза входит больше железа и магния, чем в метаморфическом. В замутненных магматических плагиоклазах содержания железа и магния выше, чем в незамутненных. Но при этом большая часть железа и магния содержится в виде включений самостоятельных минералов, а в решетке плагиоклаза сохраняются ничтожные концентрации этих элементов (см. выше результаты исследования обр. М1284 на микроанализаторе). Следовательно, и в замутненном плагиоклазе имел место процесс его самоочистки, а выделившиеся из решетки плагиоклаза железо и магний отложились в микропустотках этих же зерен плагиоклаза в виде замутняющих механических примесей.

Повышение содержания железа и магния в замутненных плагиоклазах как будто бы свидетельствуют о привносе этих элементов при обра-

Содержание железа и магния (в вес.%) в плагиоклазах основных пород

Замутненные магнитные плагиоклазы интрузивных пород				Незамутненные плагиоклазы интрузивных пород				Плагиоклазы метаморфических пород			
образец	порода	FeO	MgO	образец	порода	FeO	MgO	образец	порода	FeO	MgO
Л132	Плагиоперидотит	1.80	2.08	П1184	Диабаз	0.86	0.35	594Ф	Плагиопроксеновый сланец	0.26	0.30
Л138	Оливиновое габбро	0.85	0.65	П1276	»	1.03	0.34	150-3	То же	0.44	0.30
Л206	Плагиопроксенит	1.33	0.96	К30	»	0.92	0.30	К308	Амфиболит	0.30	0.22
ДЛ211	Диабаз	1.42	0.36	К616	»	0.72	0.39	К310	»	0.28	0.20
1-68	»	1.35	0.83	Л213	Диабазовый порфирит	0.75	0.39	П1642	»	0.30	0.24
П1003	Габбро-норит	1.14	0.92	743	То же	0.47	0.54	П1657	»	0.46	0.22
К430	»	0.53	0.50	В1	Габбро-долерит	0.90	1.24	П1674	»	0.22	0.15
1104	Норит	0.96	0.80	В2	»	0.97	1.03	П1261	»	0.23	0.17
1107	»	1.39	1.38	В3	»	1.20	0.55	1027/6	»	0.30	0.24
1284	Диорит	1.16	0.14	В4	»	0.90	0.30	1024/1А	»	0.17	0.15
				В5	»	1.19	0.44	1024/7А	»	0.18	0.13
				В6	»	1.06	0.89	1024/27	»	0.52	0.34
								1024/28Б	»	0.19	0.20
	Среднее	1.19	0.85		Среднее	0.92	0.56		Среднее	0.30	0.22

Примечание. Здесь и в табл. 2 FeO — сумма железа в виде FeO. Железо и магний определены спектральным методом из навесок 20—40 мг с ошибкой 10 отн.‰ аналитиками В. В. Ильичевой и А. А. Шестаковой (ГИ КФАН СССР). Обр. 1-68 — из колл. Е. С. Антонюка; обр. 743 — из колл. В. П. Петрова; обр. В1 — В6 — из колл. В. К. Степанова; обр. 150-3 из колл. М. М. Ефимова; обр. 1024, 1027 — из колл. В. А. Григорьевой.

зовании замутнений. Для проверки такого предположения из норитов с зонально замутненным плагиоклазом (обр. 1104, 1107) были выделены и проанализированы отдельно магнитная фракция плагиоклаза из внешних замутненных зон и немагнитная фракция чистого бесцветного плагиоклаза из центральных частей зерен, представляющая реликты неизмененного магматического плагиоклаза. В обоих образцах магнитная фракция обогащена железом и магнием (табл. 2). Видимо, частичный привнос этих элементов при образовании замутнений следует считать явлением вполне реальным. В выделенных таким же способом фракциях плагиоклаза из габбро-норитов Кейв (обр. К430), в которых ядра зерен замутнены, а внешние зоны бесцветны, значительные различия в содержаниях железа и магния не установлены.

Таблица 2

Содержание примесей (в вес.%) в магнитной и немагнитной фракциях плагиоклазов

Номер образца	Фракция плагиоклаза	Состав плагиоклаза		
		FeO	MgO	An, мол. %
1104	Замутненная внешняя зона	0.96	0.80	66
1104	Бесцветное ядро	0.55	0.52	73
1107	Замутненная внешняя зона	1.39	1.38	53
1107	Бесцветное ядро	0.70	0.92	67
К430	Бесцветная внешняя зона	0.46	0.57	47
К430	Замутненное ядро	0.53	0.50	52

Обсуждение результатов. А. А. Полканов, считая происхождение замутненности первично-магматическим, исходил из факта нахождения бурых плагиоклазов на Кольском полуострове исключительно в интрузивных породах. Действительно, большинство интрузивных основных пород региона содержит бурый плагиоклаз, но здесь же имеются молодые интрузивные образования, в которых замутненные плагиоклазы не встречаются. По-видимому, замутненность не присуща изначально всем интрузивным породам основного состава. Вместе с тем невозможно выделить какие-то общие особенности кристаллизации или последующего остывания интрузивных тел, ведущие к появлению замутнений, — настолько разнообразны интрузивные образования как с бурым, так и с бесцветным плагиоклазом по своей формационной принадлежности, форме и размерам тел, степени раскристаллизации и составу пород. К тому же и замутненные, и бесцветные плагиоклазы встречаются в породах абсолютно тождественных по своим первично-магматическим признакам, например, бурый плагиоклаз — в среднепротерозойских дайках диабазов, бесцветный — в аналогичных по составу и структуре пород пострифейских дайках долеритов в Печенгском районе.

Все это не позволяет принять точку зрения о первично-магматическом происхождении замутнений в плагиоклазах. И, наоборот, весь изложенный материал свидетельствует в пользу представления о метаморфическом происхождении данного явления. Но не всякий метаморфизм приводит к образованию замутнений. Прогрессивный метаморфизм определяет полную перекристаллизацию плагиоклаза и освобождение его от примесей, поэтому бурые плагиоклазы не встречаются в метаморфических породах. Нахождение бурых плагиоклазов в частично метаморфизованных интрузивных породах, постоянная их ассоциация с частично раскисленными плагиоклазами, участие в метаморфической зональности свидетельствуют об их образовании в условиях неравномерного метаморфизма на участках тектонически ненарушенных наименее измененных

пород. Слабое изменение пород на этих участках обусловлено дефицитом воды и проявляется в частичном раскислении плагиоклаза, образовании реакционных келифитовых каемок, распаде твердых растворов при почти полной сохранности главных породообразующих минералов и магматических структур. Келифитовые образования служат прямым доказательством дефицита воды, так как представляют продукт сухой реакции на границе двух сред. Дефицит воды, скорее всего, обусловлен тем, что магматические формации с бурым плагиоклазом на Кольском полуострове прорывают глубокометаморфизованные обезвоженные породы нижнего структурного этажа, а сами испытали более молодой среднепротерозойский метаморфизм.

Таким образом, широкое развитие бурых плагиоклазов на Кольском полуострове является следствием неоднократного проявления регионального метаморфизма, а присутствие бурых плагиоклазов в интрузивной породе может служить признаком повторного метаморфизма вмещающих ее пород. Так как последний интенсивно проявленный региональный метаморфизм на Кольском полуострове среднепротерозойский, то явление замутнения плагиоклазов можно использовать для расчленения некоторых интрузивных образований по возрасту. Нам представляется, что это самая реальная возможность различать среднепротерозойские дайки диабазов и палеозойской дайки долеритов, прорывающие древние породы кольской серии в северной части Кольского полуострова.

Приведенные материалы позволяют судить и о механизме образования замутнений. Раскисление плагиоклаза метаморфогенными растворами приводит к образованию в нем микроскопических пустот, в которых кристаллизуется замутняющее плагиоклаз вещество. Основная масса его заимствуется из решетки самого плагиоклаза, содержащего изоморфную примесь железа и магния. Об этом свидетельствует тот факт, что замутнения постоянно присутствуют в магматических плагиоклазах, содержавших в решетке значительное количество железа и магния, и не образуются в утративших большую часть примесей плагиоклазах метаморфических пород, хотя они подверглись повторно тому же самому метаморфизму, который привел к образованию бурого плагиоклаза в залегающей рядом интрузивной породе.

В ы в о д ы

1. Образование замутнений в плагиоклазах основных интрузивных пород на Кольском полуострове обусловлено неравномерным региональным метаморфизмом в условиях дефицита воды.
2. Замутняющее вещество представлено магнетитом, выполняющим микропустоты в плагиоклазе.
3. Замутняющее вещество образуется в основном за счет железа и магния, находящихся в исходном магматическом плагиоклазе в виде изоморфной примеси, и лишь частично возможно привнесено в плагиоклаз извне.
4. Явление замутненности плагиоклаза заслуживает специального обсуждения при петрографическом описании интрузивных пород, так как дает указание на определенный тип метаморфического преобразования породы, а в некоторых случаях и на ее возраст.

ЛИТЕРАТУРА

Вальтер А. А., Горогоцкая Л. И., Чернова В. И. Синтетический железосодержащий анортит. — Минер. сб. Львовск. ун-та, 1970, вып. 4, № 24, с. 392—399.

Гиларова М. А. Стратиграфия и структура Печенги. Л., Изд-во ЛГУ, 1967. 95 с.

Загородный В. Г., Мирская Д. Д., Суслова С. Н. Геологическое строение печенгской осадочно-вулканогенной серии. М.—Л., «Наука», 1964. 208 с.

Козлов Е. К. Естественные ряды пород никеленосных интрузий и их металлогения. На примере Кольского полуострова. 1973, Л., «Наука», 1973. 288 с.

Полканов А. А. Несимметричная дайка диабаз с побережья Кольского полуострова. — Тр. Ленингр. общ. естествоисп., 1928, т. 53, вып. 4, с. 75—163.

Полканов А. А., Елисеев Н. А., Елисеев Э. Н., Кавардин Г. И. Массив Гремяха-Вырмес на Кольском полуострове. М.—Л., «Наука», 1967. 236 с.

Синицын А. В., Кушев В. Г. О девонской трапшовой формации Тимано-Кольского региона. — ДАН СССР, 1968, т. 178, № 5, с. 1168—1170.

Федотов Ж. А., Бакушкин Е. М., Федотова М. Г. Основной и ультраосновной магматизм северного обрамления Печенгского синклиория. — В кн.: Петрология, минералогия и геохимия. Вып. 5, ч. 2. Апатиты, Изд-во Кольск. фил. АН СССР, 1974, с. 3—18.

Федотов Ж. А., Петров В. П. О палеозойских дайках оливинсодержащих диабазовых порфиритов на северо-западе Кольского полуострова. — В кн.: Петрология, минералогия и геохимия. Вып. 5, ч. 2. Апатиты, Изд-во Кольск. фил. АН СССР, 1974, с. 55—62.

Федотова М. Г., Федотов Ж. А. Основные породы района развития свинцово-цинковых жил северо-западной части Мурманского побережья. — В кн.: Материалы по геологии и металлогении Кольского полуострова. Вып. 4. Апатиты, Изд-во Кольск. фил. АН СССР, 1972, с. 98—104.

Юдин Б. А. О метаморфизме основных пород и контактовых явлениях в районе нижнего и среднего течения р. Иоканьги. — В кн.: Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. Вып. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1958, с. 95—110.

Юдин Б. А. Геология и структура Цагинского массива габбро-лабрадоритов. — В кн.: Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. Вып. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960, с. 212—228.

MacGregor A. G. Clouded feldspars and thermal metamorphism. — *Miner. Mag.*, 1931, v. 22, p. 254—269.

Poldergraart A., Gilkey A. K. On clouded plagioklase. — *Amer. Miner.*, 1954, v. 39, N 1—2, p. 75—91.

Р. В. КОЛБАНЦЕВ, Э. А. БАГДАСАРОВ

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АКЦЕССОРНЫХ ХРОМШПИНЕЛИДОВ ПОЛОСЧАТОГО ДУНИТО-ГАРЦБУРГИТОВОГО КОМПЛЕКСА ИДЖИМСКОГО МАССИВА

Необходимость изучения химического состава акцессорных хромшпинелидов и большое значение его для петрогенетических построений неоднократно подчеркивались исследователями хромитовых месторождений и минералогии ультраосновных пород (Павлов, 1949; Прудовский и др., 1972; Смирнова, 1972; Джексон, 1973; Царицын, 1974). За последние годы опубликовано большое количество результатов химических анализов акцессорных хромшпинелидов пород этой магматической формации. Однако характер вариаций состава хромшпинелидов в пределах отдельных гипербазитовых массивов еще слабо изучен. В частности, имеется очень мало данных по акцессорным хромшпинелидам полосчатых дунито-гарцбургитовых комплексов.

В Иджимском гипербазитовом массиве Западного Саяна породами полосчатого дунито-гарцбургитового комплекса сложена значительная часть его северного Орешского блока (Еремеев, Сибилев, 1969; Колбанцев, 1972). Полосчатость комплекса выражена чередованием дунитовых и гарцбургитовых псевдослоев мощностью от долей сантиметра до десятков метров. Соотношения дунитов и гарцбургитов в разных участках блока широко варьируют, но в большинстве случаев преобладают гарцбургиты. Обобщенно сводный разрез полосчатого комплекса северо-западной части Орешского блока имеет следующий вид (снизу вверх): гарцбургиты (иногда с клиноспироксеном) с редкими мелкими обособлениями

дунитов (общая мощность 200 м); полосчатый комплекс с подчиненной ролью дунитов (500 м); полосчатый комплекс с преобладанием дунитов (150 м); полосчатый комплекс с общим преобладанием гарцбургитов, включающий отдельные горизонты гарцбургитов и дунитов (250 м); полосчатый комплекс с преобладанием дунитов (350 м); гарцбургиты с редкими псевдослоями дунитов (350 м); гарцбургиты с отдельными обособлениями клинопироксенсодержащих гарцбургитов (не менее 250 м). Общая мощность разреза составляет более 2000 м.

Ранее (Колбанцев, 1972) по данным измерения отражательной способности было установлено, что хромшпинелиды Орешского блока отличаются по составу (видимо, в основном более высоким содержанием хрома) от хромшпинелидов пород Омутьского и Иджимского блоков, отвечающих предположительно менее глубоко эродированным частям Иджимского массива (Еремеев, Сибилев, 1969; Колбанцев, 1976). Для изучения состава хромшпинелидов отобраны образцы из разных частей охарактеризованного выше сводного разреза. Более детально охарактеризована нижняя часть разреза (400—900 м от его основания) по данным скв. 99.

Химический состав хромшпинелидов изучен на микроанализаторе MS-46 «Камека». Все образцы хромшпинелидов смонтированы в едином держателе. Условия анализ: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 15 нА, диаметр зонда 10 мкм, экспозиция 10 с, ширина окна 2 В, порог чувствительности 0.5 В. В качестве эталона на все определяемые элементы использованы однородные по составу химически проанализированные зерна хромшпинелида. Отсчеты брались не менее чем в 5 участках каждого из 2-х зерен, характеризующих образец. Усредненные значения замеров интенсивностей использовались в расчетах по определению весовых концентраций элементов по программе «ZAF» на ЭВМ «Минск-32», в которой приняты известные поправочные коэффициенты, по К. Хейнриху, П. Данкамбу, С. Риду. Результаты анализов 27 образцов хромшпинелидов, характеризующих различные породы отмеченного выше сводного разреза, приведены в таблице. В нее включены также данные химического анализа мономинеральных фракций хромшпинелидов из 5 образцов.

Анализы выявили значительные вариации химического состава акцессорных хромшпинелидов. Содержания компонентов (в вес. %) в хромшпинелидах дунитов колеблются в следующих пределах:¹

Cr_2O_3 — 46.22—60.15/(53.13 ± 2.55); Al_2O_3 — 6.94—19.28/(12.22 ± 2.28);

Fe_2O_3 — 1.73—9.50/(4.88 ± 1.24); FeO — 16.16—23.96/(18.94 ± 1.24)

и MgO — 5.81—11.10/(9.56 ± 0.99). В хромшпинелидах гарцбургитов

эти колебания составляют: Cr_2O_3 — 39.96—49.23/(45.29 ± 1.61); Al_2O_3 —

16.90—23.81/(21.82 ± 3.91); Fe_2O_3 — 3.80—7.88/(5.20 ± 0.75); FeO —

15.52—21.13/(18.44 ± 0.67) и MgO — 8.72—11.74/(10.48 ± 0.43).

Полученные результаты показывают, что вариации химического состава акцессорных хромшпинелидов дунитов и гарцбургитов полосчатого комплекса Иджимского массива не выходят за пределы известных вариаций составов хромшпинелидов дунито-гарцбургитовой формации в целом. При сравнении соответствующих гистограмм выяснилось, что значения хромистости (K_{Cr} , атомн. %) хромшпинелидов изученных дунитов обладают таким же характером распределения, что и величины хромистости хромшпинелидов дунитов дунито-гарцбургитовой формации в целом (по данным 92 анализов). Гарцбургиты полосчатого комплекса Иджимского массива отличаются преобладанием высокохромистых хромшпинелидов. Дуниты и особенно гарцбургиты Иджимского массива выделяются на фоне сводных данных по формации преобладанием высокожелезистых разновидностей хромшпинелидов. По этому показателю разница между дунитами и гарцбургитами характеризуемого полосчатого комплекса

¹ В скобках — средние арифметические и их доверительные интервалы с вероятностью $P=95\%$.

Химический состав и кристаллохимические формулы

№ п/п	Номер образца	Порода, минерал	MgO	MnO	FeO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	128п-1	Дунит, мелкозернистый хромшпинелид	5.81	0.33	23.96	7.64	2.70
2	128п-2	То же	7.05	0.65	21.64	6.94	3.49
3	432п	Дунит, крупнозернистый хромшпинелид	8.98	0.72	19.38	13.15	6.86
4	99п/242.5	То же	9.76	0.71	18.16	11.30	7.26
5	99п/428.2 ₁	Дунит, мелкозернистый хромшпинелид	8.60	0.70	19.63	9.34	9.50
6	99п/482.2 ₂	То же, крупнозернистый хромшпинелид	11.10	0.74	16.85	16.18	6.23
7	99п/428.3	То же	10.57	0.37	18.51	18.99	4.60
8	99п/428.5	» »	10.59	0.39	18.58	19.28	5.03
9	99п/524.2	Дунит	11.00	0.22	16.50	11.90	4.48
10	99п/324.7	То же	10.90	0.23	16.16	11.14	4.66
11	99п/525.3	» »	10.90	0.23	17.38	10.30	2.56
12	99п/526.4	» »	11.00	0.27	19.30	13.80	1.73
13	70п	То же, мелкозернистый хромшпинелид	8.16	0.70	20.14	8.01	4.32
14	195п	Гарцбургит, крупнозернистый хромшпинелид	10.46	0.73	17.93	17.27	4.55
15	407п	То же, крупнозернистый хромшпинелид	10.03	0.73	18.63	16.90	6.60
16	99п/46	То же	11.22	0.37	18.10	22.64	4.69
17	99п/89 ₁	То же, мелкозернистый хромшпинелид	9.53	0.37	20.33	20.58	4.19
18	99п/89 ₂	То же	10.28	0.37	19.49	22.17	4.23
19	99п/89 ₃	То же, крупнозернистый хромшпинелид	11.74	0.76	15.52	23.06	6.48
20	1039п ₁	То же	11.04	0.77	17.44	19.32	6.31
21	1039п ₂	» »	11.10	0.37	17.92	20.51	6.33
22	99п/303	» »	10.97	0.76	18.07	22.86	4.69
23	99п/421.7 ₁	» »	10.91	0.75	17.59	17.22	7.88
24	99п/421.7 ₂	» »	11.27	0.76	17.80	23.81	6.44
25	99п/428.5 _{а-1}	То же, мелкозернистый хромшпинелид	9.44	0.72	19.80	18.80	4.16
26	99п/428.5 _{а-2}	То же, крупнозернистый хромшпинелид	10.67	0.37	18.67	20.75	3.80
27	99п/482	То же, мелкозернистый хромшпинелид	8.72	0.36	21.13	17.66	6.16
28	99п/494.7	То же, крупнозернистый хромшпинелид	9.30	0.75	18.83	19.73	4.59
29	500п/11	Гарцбургит	11.00	0.26	17.73	15.88	2.07
30	135п ₁	Лерполит, мелкозернистый хромшпинелид	11.64	0.39	16.90	22.08	11.52
31	135п ₂	То же,	10.84	0.39	19.75	29.63	6.13
32	478п ₁	То же, крупнозернистый хромшпинелид	14.12	0.94	13.61	27.20	6.65

Примечание. № 9—12 и 29 — химические анализы мономинеральных фракций из протоколов, (в вес. %): No — 0.18 (№ 9), 0.14 (№ 10), 0.19 (№ 11), 0.19 (№ 12) 0.11 (№ 29); CoO — 0.07 (№ 9), 0.05 (№ 29). В зернах хромшпинелидов ан. № 3, 19 и 28 микронзондовым методом обнаружен CaO (в вес. %) соот из валового количества железа по соотношению Fe²⁺ и Fe³⁺ в кристаллохимической формуле минера

значительно менее существенна, чем в целом для дунито-гарцбургитовой формации.

Отмеченные различия в составе хромшпинелидов полосчатого дунито-гарцбургитового комплекса Иджимского массива и альпинотипных гипербазитов в целом сопровождаются и подчеркиваются некоторыми различиями состава силикатов из сравниваемых пород. Оливин и ортопироксен исследованных дунитов и гарцбургитов несколько магниезальнее, чем средние составы этих минералов для всей формации. По средней железистости акцессорного хромшпинелида гарцбургитов Иджимский массив наиболее близок Калнинскому (Западный Саян) и Войкаро-Сынь-

аксессуарных хромшпинелидов

Cr ₂ O ₃	Сумма	Кристаллохимические формулы	$K_{Cr} = \frac{Cr}{Cr+Al}$ ат. %	$f = \frac{Fe}{Fe+Mg}$ ат. %
59.45	99.96	(Mg _{0.39} Fe _{0.69} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{1.62} Al _{0.31} Fe _{0.07}) _{2.00} O ₄	83.9	71.7
60.15	99.92	(Mg _{0.36} Fe _{0.62} Mn _{0.02}) _{1.00} (Cr _{1.63} Al _{0.28} Fe _{0.09}) _{2.00} O ₄	85.3	66.4
50.70	100.07	(Mg _{0.44} Fe _{0.53} Mn _{0.02}) _{1.00} (Cr _{1.32} Al _{0.51} Fe _{0.17}) _{2.00} O ₄	72.1	61.4
52.82	100.01	(Mg _{0.48} Fe _{0.50} Mn _{0.02}) _{1.00} (Cr _{1.38} Al _{0.44} Fe _{0.18}) _{2.00} O ₄	75.8	58.6
52.27	100.06	(Mg _{0.43} Fe _{0.55} Mn _{0.02}) _{1.00} (Cr _{1.39} Al _{0.37} Fe _{0.24}) _{2.00} O ₄	79.0	64.8
48.94	100.04	(Mg _{0.53} Fe _{0.45} Mn _{0.02}) _{1.00} (Cr _{1.24} Al _{0.61} Fe _{0.15}) _{2.02} O ₄	67.0	53.1
46.98	100.02	(Mg _{0.50} Fe _{0.49} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{1.18} Al _{0.71} Fe _{0.11}) _{2.00} O ₄	62.9	54.5
46.92	100.09	(Mg _{0.50} Fe _{0.49} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{1.16} Al _{0.71} Fe _{0.12}) _{2.00} O ₄	61.7	55.0
52.90	100.47	(Mg _{0.46} Fe _{0.54}) _{1.00} (Cr _{1.49} Al _{0.46} Fe _{0.05}) _{2.00} O ₄	76.4	56.2
53.66	100.38	(Mg _{0.47} Fe _{0.53}) _{1.00} (Cr _{1.43} Al _{0.48} Fe _{0.09}) _{2.00} O ₄	74.9	56.0
56.38	100.45	(Mg _{0.43} Fe _{0.57}) _{1.00} (Cr _{1.57} Al _{0.42} Fe _{0.01}) _{2.00} O ₄	78.9	57.4
51.00	100.45	(Mg _{0.44} Fe _{0.56}) _{1.00} (Cr _{1.42} Al _{0.56} Fe _{0.02}) _{2.00} O ₄	71.7	56.9
58.63	99.96	(Mg _{0.41} Fe _{0.57} Mn _{0.02}) _{1.00} (Cr _{1.57} Al _{0.37} Fe _{0.11}) _{2.00} O ₄	83.1	62.4
49.23	100.17	(Mg _{0.50} Fe _{0.48} Mn _{0.02}) _{1.00} (Cr _{1.35} Al _{0.64} Fe _{0.11}) _{2.00} O ₄	66.1	54.1
47.14	100.03	(Mg _{0.48} Fe _{0.50} Mn _{0.02}) _{1.00} (Cr _{1.20} Al _{0.64} Fe _{0.16}) _{2.00} O ₄	65.2	57.9
43.03	100.05	(Mg _{0.52} Fe _{0.47} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{1.06} Al _{0.83} Fe _{0.11}) _{2.00} O ₄	56.1	52.7
44.97	99.97	(Mg _{0.45} Fe _{0.54} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{1.13} Al _{0.77} Fe _{0.10}) _{2.00} O ₄	59.5	58.7
43.49	100.03	(Mg _{0.48} Fe _{0.51} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{1.08} Al _{0.82} Fe _{0.10}) _{2.00} O ₄	56.8	56.0
41.30	100.06	(Mg _{0.54} Fe _{0.40} Mn _{0.02} Cr _{0.04}) _{1.00} (Cr _{1.01} Al _{0.84} Fe _{0.15}) _{2.00} O ₄	54.6	50.5
45.16	100.04	(Mg _{0.52} Fe _{0.46} Mn _{0.02}) _{1.00} (Cr _{1.12} Al _{0.72} Fe _{0.15}) _{2.00} O ₄	61.1	54.0
43.80	100.03	(Mg _{0.52} Fe _{0.47} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{1.09} Al _{0.76} Fe _{0.15}) _{2.00} O ₄	58.9	54.4
42.95	100.30	(Mg _{0.51} Fe _{0.47} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{1.06} Al _{0.83} Fe _{0.11}) _{2.00} O ₄	56.1	53.2
45.77	100.10	(Mg _{0.52} Fe _{0.47} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{1.16} Al _{0.65} Fe _{0.19}) _{2.00} O ₄	64.1	55.9
39.96	100.04	(Mg _{0.52} Fe _{0.46} Mn _{0.02}) _{1.00} (Cr _{0.98} Al _{0.87} Fe _{0.15}) _{2.00} O ₄	53.0	54.0
47.03	99.95	(Mg _{0.45} Fe _{0.53} Mn _{0.02}) _{1.00} (Cr _{1.19} Al _{0.71} Fe _{0.10}) _{2.00} O ₄	62.6	58.3
45.77	100.03	(Mg _{0.50} Fe _{0.49} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{1.14} Al _{0.77} Fe _{0.09}) _{2.00} O ₄	59.7	53.7
46.08	100.12	(Mg _{0.42} Fe _{0.57} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{1.18} Al _{0.67} Fe _{0.15}) _{2.00} O ₄	63.8	63.2
45.67	100.05	(Mg _{0.44} Fe _{0.50} Mn _{0.02} Cr _{0.04}) _{1.00} (Cr _{1.15} Al _{0.74} Fe _{0.11}) _{2.00} O ₄	60.8	58.1
53.29	99.97	(Mg _{0.52} Fe _{0.48}) _{1.00} (Cr _{1.35} Al _{0.60} Fe _{0.05}) _{2.00} O ₄	69.2	51.0
37.36	99.89	(Mg _{0.54} Fe _{0.44} Mn _{1.00}) _{1.00} (Cr _{0.92} Al _{0.81} Fe _{0.27}) _{2.00} O ₄	53.2	56.8
33.30	100.04	(Mg _{0.49} Fe _{0.50} Mn _{0.01}) _{1.00} (Cr _{0.80} Al _{1.06} Fe _{0.14}) _{2.00} O ₄	43.0	56.6
37.54	100.06	(Mg _{0.63} Fe _{0.34} Mn _{0.03}) _{1.00} (Cr _{0.89} Al _{0.96} Fe _{0.15}) _{2.06} O ₄	48.1	43.8

аналитики Н. А. Михайлова и М. П. Филатова (ВСЕГЕИ). Кроме указанных окислов определены (№ 10), 0.11 (№ 11), 0.11 (№ 12), 0.06 (№ 29); TiO₂ — 0.12 (№ 9), 0.09 (№ 10), 0.20 (№ 11), 0.20 (№ 12), 0.15 соответственно: 0.28, 1.20 и 1.18 (учтены в сумме анализа). Содержания Fe₂O₃ и FeO определялись исходя из. В номере образца число после косой черты — глубина отбора образца в скважине.

инскому (Урал) массивам альпинотинных гипербазитов. Отношение средней железистости хромшпинелидов дунитов к средней железистости хромшпинелидов гарцбургитов для Иджимского массива наиболее близко к значению этой величины для массивов Бульчизского (Балканы), Кемпирсайского (Урал), Блю Ме Даун (Ньюфаундленд) и Эргакского (Западной Саян). По величине отношения средней хромистости хромшпинелидов дунитов к средней хромистости хромшпинелидов гарцбургитов породы Иджимского массива сходны с породами массивов Бульчизского и Вулкан Пик (Орегон). Хромшпинелиды гарцбургитов Иджимского массива и массивов Рай-Из (Урал), Эргакского, Блю Ме Даун, Вулкан Пик ха-

рактизируются близкими средними значениями коэффициента хромистости.

Диаграмма, построенная по методу Н. В. Павлова (см. рисунок), также подтверждает отмеченное выше соответствие исследованных хромшпинелидов по их химическому составу акцессорным хромшпинелидам альпинотипных гипербазитов. Поля концентраций фигуративных точек хромшпинелидов из дунитов и гарцбургитов практически не перекрывают друг друга. Исключения составляют лишь хромшпинелиды из дунитов обр. 99 и /428.3 и 99 и /428.5, отвечающие по составу магнезиальным алюмохромитам гарцбургитов.

Хромистость хромшпинелидов четко коррелируется с их железистостью: возрастанию хромистости сопутствует снижение железистости, что характерно для хромшпинелидов альпинотипных гипербазитов в отличие от хромшпинелидов ультраосновных пород расслоенных плутонов, для которых типичны обратные соотношения этих величин (Царицын, 1974). В ряду дуниты—гарцбургиты—переходные разновидности между гарцбургитами и лерцолитами (гарцбургитами с 3—7% клинопироксена и повышенным содержанием ортопироксена) наблюдается снижение хромистости акцессорных хромшпинелидов. Средние значения хромистости хромшпинелидов (в %) составляют для этих пород соответственно: 74.7 ± 4.0 , 59.8 ± 2.5 и 48.3 ± 7.6 . Сопряженно со снижением хромистости уменьшается и общая железистость хромшпинелидов (в %): 59.6 ± 3.1 , 55.4 ± 1.7 и 52.4 ± 11.1 . Таким образом, в полосчатом дунито-гарцбургитовом комплексе Иджимского массива отчетливо устанавливается общая тенденция изменения химического состава акцессорных хромшпинелидов с увеличением кремнекислотности пород, характерная для альпинотипных гипербазитов (Джексон, 1973; Павлов, Григорьева-Чупрынина, 1973; Царицын, 1974). Отчетливые различия между акцессорными хромшпинелидами различных пород Иджимского массива устанавливается по содержанию шпинелевого минала (в мол. %): в минерале дунитов — 14—30.9 (исключая упоминавшиеся выше нехарактерные для дунитов обр. 99 и /428.3 и 99 и /428.5), в хромшпинелидах гарцбургитов — 32.3—44.1, в минерале гарцбургитов с клинопироксеном — 48.2—49.5.

Намечается определенная зависимость между составами акцессорных хромшпинелидов и сосуществующих с ними силикатов. Увеличение железистости оливина и ортопироксена сопровождается уменьшением железистости и хромистости хромшпинелида, что характерно для альпинотипных гипербазитов (Павлов, 1949; Павлов, Григорьева-Чупрынина, 1973). Как известно, в ультраосновных породах расслоенных плутонов увеличение железистости оливина сопровождается возрастанием железистости и снижением хромистости хромшпинелидов (Царицын, 1974).

Железистость оливина исследуемых пород более четко коррелируется не с общей железистостью хромшпинелида, а с содержанием закисного железа. Коэффициент распределения Fe между сосуществующими хромшпинелидами и оливином

$$K_{f.} = \left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}} \right)_{\text{Хр}} : \left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}} \right)_{\text{Ол}}$$

равен 7.4—9.8 для дунитов, 6.0—6.4 для гарцбургитов и 5.1—5.7 для гарцбургитов с клинопироксеном. Величина коэффициента распределения отчетливо положительно коррелируется с содержанием хрома в хромшпинелиде.

Значимой связи состава хромшпинелидов с их содержанием в породе не устанавливается. Намечается тенденция к снижению хромистости, железистости и величины коэффициента распределения железа и магния между хромшпинелидом и оливином по мере увеличения содержания пироксена в породе.

При рассмотрении общих вариаций состава хромшпинелидов по разрезу полосчатого комплекса не удается установить какой-либо четкой общей тенденции. Намечается возрастание хромистости и железистости с глубиной в нижней половине разреза (в частности по скв. 99). В верхней половине, несмотря на недостаток данных, эта тенденция не продолжается. Выявление общей закономерности затруднено частными вариациями в отдельных участках разреза, иногда значительными, а также влиянием на состав хромшпинелидов мощности элементарных псевдослоев, густоты их переслаивания и положения образца относительно контактов псевдослоя. В пределах общего разреза полосчатого комплекса намечается чередование зон мощностью 100—200 м с возрастанием или снижением хромистости хромшпинелидов с глубиной (Колбанцев, 1972). Такие зоны в свою очередь состоят из пачек псевдослоев, в каждой из которых наблюдается возрастание хромистости хромшпинелидов гарцбургитов вниз по разрезу. Ограниченное количество данных о химическом составе хромшпинелидов не позволяет учесть отмеченные вариации для выявления общей тенденции по разрезу полосчатого комплекса.

Гарцбургиты крупных обособлений содержат более высокохромистый хромшпинелид, чем маломощные псевдослоя этих пород. В маломощных дунитовых псевдослоях состав хромшпинелида приближается к составу хромшпинелидов гарцбургитов соседних псевдослоев. Подобное сближение составов наблюдается и в приконтактных частях псевдослоев дунитов и гарцбургитов. В частности, обр. 99 и /526.4 из приподошвенной части дунитового псевдослоя мощностью 4.3 м и обр. 99 и /524.2 из прикровлевой части этого тела содержат более низкохромистый хромшпинелид, чем обр. 99 и /525.3 из центральной его части. При этом в прикровлевой части по сравнению с внутренними зонами наблюдается снижение величины коэффициента распределения железа и магния для пары хромшпинелид—оливин. Заметное снижение хромистости хромшпинелида к приподошвенной части псевдослоя дунита мощностью 30 см устанавливается также по обр. 99 и /428.3 и 99 /428.5. Резко возрастает хромистость хромшпинелида в прикровлевой части псевдослоя гарцбургита мощностью 1.7 м (обр. 99 м /421.2).

Значительные вариации химического состава хромшпинелидов наблюдаются также в пределах образца. Разница по величине коэффициента хромистости отдельных зерен в пределах образца дунита (обр. 128 и 99/428.2) составляет 1.0—1.4%, по величине коэффициента железистости — 8.1—11.6%, по содержанию шпинелевого минала — 1.6—12.1%. В гарцбургитах (обр. 1039, 99 и /89 и 99 и /428.5а) величины соответствующих колебаний равны последовательно 2.2—4.8, 0.4—8.1 и 1.8—5.2%, а в гарцбургитах с клинопироксеном (обр. 135 и) — 10.0, 0.8 и 1.3%. Во всех случаях мелкие зерна более высокохромисты, высокожелезисты и содержат меньше нормативной шпинели. В дунитах эти зерна размером 0.05—0.2 мм в поперечнике обычно обладают четкими кристаллографическими очертаниями. Отличающиеся от них составом крупные зерна (диаметром 0.5—1.5 мм) также обладают особо выраженным идиоморфизмом, а в гарцбургитах они нередко ксеноморфны по отношению к оливину.

Зерна для анализа отбирались из маленьких сколков с образцов. Следовательно, можно говорить о совместном нахождении зерен разного состава в породе, а не о вариациях от одного участка образца к другому. В большинстве образцов определен состав только одного типа зерен — крупных или мелких. При сопоставлении среднего химического состава крупных и мелких зерен выясняется, что в каждой из этих групп имеется отчетливая тенденция к снижению хромистости и железистости в ряду дунит—гарцбургит—клинопироксеносодержащий гарцбургит. Следует отметить, что подобные соотношения составов устанавливаются и для зерен различного размера рудообразующих хромшпинелидов (Павлов и др., 1968). Очевидно, есть основания предполагать, что в исследованных

породах присутствуют по крайней мере две генерации хромшпинелида. Правомерность такого предположения подкрепляется результатами гранулометрических исследований (Прудовский и др., 1972), которые свидетельствуют о существовании в альпинотипных гипербазитах нескольких генераций хромшпинелида.

В некоторых образцах дунитов и гарцбургитов обнаружены зерна оливина различного состава. Разница в железистости оливинов в пределах образца составляет около 1%. Это дает основание предполагать, что с высокохромистыми и высокожелезистыми хромшпинелидами мелких зерен сосуществует более магнезиальный оливин, чем с хромшпинелидами крупных зерен. В таком случае связь между составом хромшпинелидов и оливинов оказывается более четкой.

Проведенные исследования показали, что для получения надежных петрогенетических выводов с использованием данных о химическом составе акцессорных хромшпинелидов различных гипербазитовых массивов требуется получение более подробных сведений по минералу из пород каждого массива, чем это делается обычно. Основные результаты изучения состава акцессорных хромшпинелидов Иджимского массива могут быть сведены к следующему.

1. Акцессорным хромшпинелидам полосчатого дунито-гарцбургитового комплекса Иджимского массива свойственны значительные вариации химического состава. Эти вариации не выходят за пределы области составов хромшпинелидов альпинотипных гипербазитов, но отвечают преимущественно наиболее высокохромистым и высокожелезистым ее разновидностям, а акцессорный хромшпинелид гарцбургитов полосчатого комплекса Иджимского массива ближе по химическому составу к минералу из дунитов, чем в большинстве массивов формации. Отсюда следует, что представление об Орешком блоке как о наиболее глубоко эродированной части массива справедливо.

2. Установлена статистически значимая связь состава акцессорных хромшпинелидов с кремнекислотностью пород и с железистостью сосуществующих оливина и ортопироксена, в частности четкая положительная корреляция между содержанием хрома в хромшпинелиде и величиной коэффициента распределения железа и магния для пары хромшпинелид—оливин.

3. Выявлена тенденция возрастания хромистости и железистости хромшпинелидов вниз по разрезу полосчатого комплекса (по крайней мере для нижней половины разреза), затушеванная частными вариациями.

4. Установлены значительные различия в состав екрупных и мелких зерен хромшпинелидов, позволяющее предполагать присутствие в исследованных породах по крайней мере двух поколений хромшпинелидов, из которых более раннее представлено мелкими зернами.

5. Результаты изучения особенностей состава акцессорных хромшпинелидов не позволяют связывать образование полосчатого дунито-гарцбургитового комплекса с процессами гравитационной дифференциации магматического расплава или с метасоматическими преобразованиями первоначально однородного субстрата. Более вероятным представляется происхождение комплекса в результате кинетической дифференциации пластичного, но в значительной степени закристаллизованного материала. В ходе формирования полосчатого комплекса образование псевдослоев разновидностей пород не было одновременным, а происходило последовательно в ряду дунит—гарцбургит—гарцбургит с клинопироксеном. В пределах псевдослоев последовательность кристаллизации расплава была направлена от центра к кровле и в меньшей степени к подошве тела.

6. Значительная разница составов крупных и мелких зерен хромшпинелидов указывает на то, что химический анализ мономинеральных фракций хромшпинелида дает информацию преимущественно о составе только

одного поколения хромшпинелида — крупных его зерен (их масса резко преобладает). Следовательно, для детальных минералогических исследований необходимо применение локальных методов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

Д ж е к с о н Е. Д. Вариации химического состава сосуществующих хромита и оливина в хромитовых зонах комплекса Стиллуотер. — В кн.: Магматические рудные месторождения. М., «Недра», 1973, с. 43—66.

Е р е м е е в В. П., С и б и л е в А. К. Иджимский гипербазитовый плутон (Западный Саян). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1969, № 8, с. 14—24.

Е р е м е е в В. П., С и б и л е в А. К. Геологические особенности и генезис Саянского месторождения хризотил-асбеста. — Геол. рудн. месторожд., 1972, т. 14, № 2, с. 78—86.

К о л б а н ц е в Р. В. Сопоставление ультраосновных массивов по отражательной способности аксессуарных хромшпинелидов. — Геол. и геофиз., 1972, № 11, с. 112—115.

К о л б а н ц е в Р. В. Внутренняя структура Иджимского массива. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 6, с. 48—59.

П а в л о в Н. В. Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов. — Тр. ИГН АН СССР. Сер. рудн. месторожд., 1949, вып. 103, № 13, 87 с.

П а в л о в Н. В., Г р и г о р ь е в а - Ч у п р ы н и н а И. И. Закономерности формирования хромитовых месторождений. М., «Наука», 1973. 198 с.

П а в л о в Н. В., К р а в ч е н к о Г. Г., Ч у п р ы н и н а И. И. Хромиты Кемпирсайского плутона. М., «Наука», 1968. 177 с.

П р у д о в с к и й Э. Л., Г р у д и н и н М. И., Л е т я г и н В. С. Морфогенетические особенности аксессуарных хромшпинелидов из дунитов некоторых ассоциаций Средне-Витимской горной страны. — В кн.: Вопросы минералогии горных пород и руд Восточной Сибири. Иркутск, 1972, с. 172—186.

С м и р н о в а Т. А. Геохимия ультрабазитов и типоморфизм хромшпинелидов Кемпирсайского плутона. Автореф. канд. дис. М., 1972.

Ц а р и ц ы н Е. П. Состав хромшпинелидов в различных типах гипербазитов как индикатор условий их образования. — В кн.: Магматизм, метаморфизм и оруденение в геологической истории Урала. Свердловск, 1974, с. 50—54.

А. Г. МИРОНОВ, А. М. ГОФМАН

БАРИЕВЫЙ БЕТАФИТ В ПЕГМАТИТАХ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Бариевый бетафит и ассоциирующая с ним редкометалльная и редкоземельная минерализация обнаружены в двух различных телах гранитных пегматитов Забайкалья, залегающих среди кристаллических доломитов и прорывающих их гранитов предположительно верхнепротерозойского возраста. Пегматиты по ряду геологических признаков (территориальная общность, приуроченность к апикальным частям и экзоконтактам гранитных массивов) генетически связываются с этими гранитами.

Наиболее полно исследована одна жила мощностью от 15 до 70 м. Она залегает среди кристаллических доломитов, а также в апикальной части гранитного массива и имеет субширотное простирание. В связи с плохой обнаженностью контакты жилы не прослежены и общая длина ее не установлена. Пегматитовая жила пересекается зоной интенсивного дробления и милонитизации и двумя дайками диоритовых порфиритов, залегающих в краевых частях этой зоны. В пределах зоны породы несут признаки гидротермальных изменений.

Во вскрытых частях жилы концентрическая зональность нехарактерна. Преимущественным распространением в жиле пользуется кварцево-плагиоклазо-микроклиновый пегматит розовато-красного цвета. Около 30% этой породы составляют неправильные по форме скопления светло-серого кварца, находящиеся в тесном прорастании с более идиоморфными зернами микроклина и олигоклаза, что и определяет пегматоидную

структуру агрегата. Местами среди этих агрегатов появляются участки с графоподобной или графической структурой, ихтиоглипты кварца имеют размеры 0.5—1.5 см. В пегматитах встречаются также кристаллы биотита размером до 1 см, мелкие и крупные зерна ортита.

Участками пегматиты в жиле альбитизированы, что придает им более светлую (до белой) окраску. Белый сахаровидный альбит (№ 3—7) развивается в виде агрегатов неправильной формы, линзочек и прожилков, иногда нацело замещая кристаллы микроклина, но чаще всего пегматиты альбитизированы лишь частично.

Пегматит, подвергшийся гидротермальным изменениям в зоне дробления и милонитизации, имеет характерную зеленоватую окраску, которую ему придает широкое развитие серицита, зеленого мелкочешуйчатого мусковита и кальцита. Серицит развивается преимущественно по плагиоклазу и микроклину. При этом наблюдаются все переходы от слабо серицитизированных кристаллов (только по трещинам спайности) до полных псевдоморфоз. Кальцит в виде мелких выделений неправильной формы локализуется главным образом на границе зерен кварца и полевых шпатов, реже внутри последних. Количество его не превышает 10—15% объема породы.

Редкометаллическая акцессорная минерализация в пегматитах (титонантало-ниобаты, силикаты и карбонаты тория, циркония и редких земель) встречается в двух различных парагенезисах. В альбитизированных участках пегматитов акцессорная минерализация представлена самарскитом, колумбитом, ортитом, торогуммитом и бастнезитом. В зонах нарушения и гидротермального изменения пегматитов развиты преимущественно зеленый, коричнево-зеленый бариевый бетафит, циртолит, алмосиликат тория и редких земель, редко колумбит и бастнезит.

Бетафит встречается преимущественно в интенсивно измененных (серицитизированных и карбонатизированных) блоках микроклина в виде гнезд изометричной формы размером от 0.5 до 6 см в поперечнике или реже в виде октаэдрических кристаллов размером до 1.0—1.5 см, иногда этот минерал наблюдается в делювиальных обломках совместно с самарскитом и ортитом.

Окраска бетафита оливково-зеленая, участками зеленовато-желтая до желтой и зеленовато-бурая с коричневым оттенком до коричневой. Желтая окраска наблюдается вдоль трещин или имеет пятнистое распределение. Блеск минерала восковой до жирного, на выветрелой поверхности матовый, черта от буровато-зеленой до зеленовато-желтой. Удельный вес бетафита колеблется от 3.6 (у желтой разновидности) до 3.8 (у зеленой), твердость минерала 4.5—5.5. Минерал метамиктный, оптически изотропный, показатель преломления варьирует от 1.880 (у светлоокрашенных бетафитов) до 1.890 (у темных).

Радиографическое исследование показало, что радиоактивное вещество распределено в минерале равномерно, т. е. высокая радиоактивность свойственна самому бетафиту, а не является результатом включений других радиоактивных минералов. По данным рентгеноструктурного анализа (табл. 1), после прокалывания бариевого бетафита при 900° в течение 1 ч обнаруживается структура пирохлора с параметром элементарной ячейки 10.31. Иногда на рентгенограммах фиксируется еще фаза типа самарскита. Электронографические исследования (электронограф ЭР-100) также показали фазовую неоднородность бетафитов. Многократными съемками выявлено несколько дифракционных картин, свидетельствующих о наличии в минерале не менее двух различных кристаллических фаз.

Под электронным микроскопом (ЕМ-59) в бетафите морфологически обнаруживаются два типа частиц: рыхлые агрегаты мелких частиц (<50Å) неправильной формы (преобладают) и пластинчатые тонкие частицы размером 100 Å и более.

Результаты расчета дебаеграмм самарскита и бетафита

Данные авторов				По С. А. Горжевской и др., (1974)			
самарскит		бетафит		самарскит		титан-бетафит	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
2	3.95	—	—	—	—	—	—
1	3.51	—	—	6	3.66	—	—
5	3.18	—	—	—	—	—	—
3	3.06	3	3.26	—	—	—	—
10	2.96	10	2.96	10	2.97	10	2.975
1	2.73	—	—	5	2.81	—	—
4	2.56	2	2.58	6	2.58	5	2.575
6	2.49	1	2.50	4	2.48	—	—
2	2.02	1	2.01	4	2.41	—	—
4 ш	1.895	1	1.887	3	2.19	—	—
9	1.823	9	1.826	2	2.01	10	1.827
2	1.735	—	—	7	1.894	—	—
3	1.691	—	—	8	1.825	—	—
2	1.665	—	—	7	1.734	—	—
—	—	—	—	2	1.729	—	—
—	—	—	—	3	1.657	10	1.553
10	1.556	9	1.558	3	1.486	3	1.495
4	1.489	1	1.491	6	1.356	—	—
—	—	—	—	1	1.219	—	—
1	1.295	—	—	1	1.209	—	—
—	—	—	—	3	1.180	8	1.187
5	1.185	6	1.186	—	—	8	1.155
10 ш	1.159	4	1.158	2	1.108	—	—
—	—	—	—	1	1.094	—	—
8 ш	1.054	7	1.053	—	—	8	1.053
10 ш	0.995	7 ш	0.993	—	—	9	0.993

Примечание. Условия съемки: Fe-излучение, $D=57.3$ мм, $d=0.4$ мм; оба минерала прокалены при 900° в течение 1 ч. Аналитики А. В. Шаронова (лаборатория ИРГИРЕДМЕТ, Иркутск), С. М. Жмодик и А. В. Огурцов (лаборатория ГИН БФ СО АН СССР, Улан-Удэ).

Методом микродифракции установлено, что частицы первого типа аморфны, вторые представляют собой сростки кристаллов. Химический состав разноокрашенных зон кристаллов изученного минерала довольно постоянен и отвечает в целом гидротированным титано-тантало-ниобатам U, Ca, TR типа бетафита (Бонштедт-Куплетская, 1966; Горжевская и др., 1974). Характерно высокое содержание BaO (до 6%), несколько повышенное количество SiO_2 . Учитывая тщательность отбора анализируемого материала и близкие количества SiO_2 во всех четырех анализах, по-видимому, можно говорить о сорбировании кремнезема в процессе гидротации минерала. Изученный бетафит характеризуется сравнительно низкими содержаниями Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , а также высокой концентрацией TiO_2 . Отношение $(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5) / \text{TiO}_2$ (в вес. %) не превышает 1.5–2.

В катионной группе А преобладающую роль играет уран. Для некоторых элементов наблюдаются колебания содержаний в зависимости от степени изменения бетафита. В составе наиболее измененных разновидностей (желтых) по сравнению с коричневыми в группе А устанавливается увеличение содержаний TR, Ba, а также уменьшение концентраций Ca, Na и в меньшей мере U, а в группе В прослеживается лишь некоторое накопление кремния и уменьшения содержания железа. В анионной группе при этом отмечается вынос F, который, вероятно, замещается на H_2O (содержание воды в сильно измененных бетафитах возрастает).

Термическим анализом установлено, что основная масса воды (потеря веса 8.25–10.6%) выделяется при нагревании бариевого бетафита в интервале $100\text{--}250^\circ$ (максимум 165°), далее обезвоживание происходит при

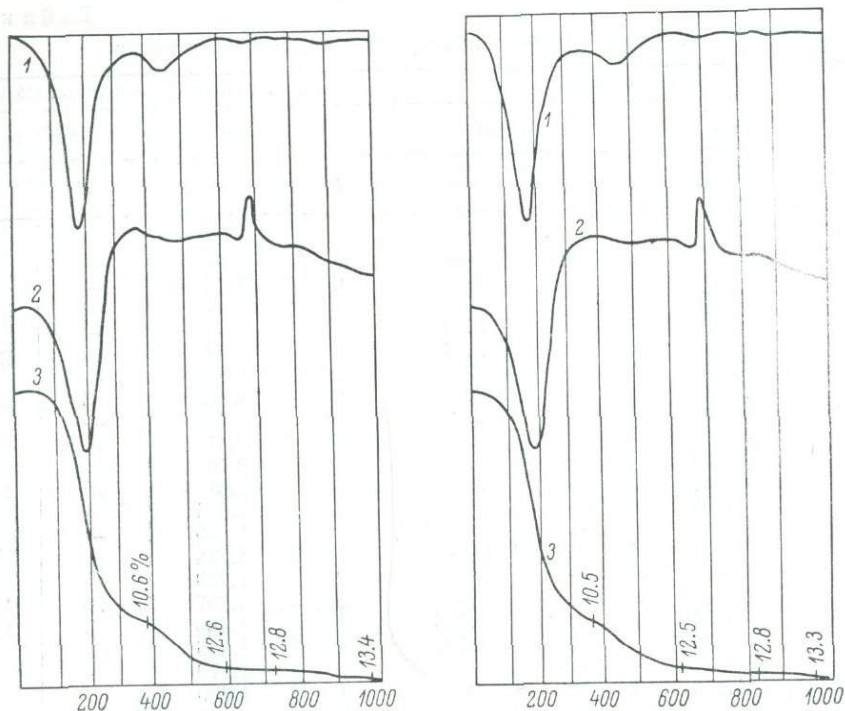


Рис. 1. Дериватограммы бариевого бетафита. Аналитик Т. А. Корнева (лаборатория ИГиГ СО АН СССР).

a — зеленовато-желтого; *b* — буровато-зеленого. 1 — ДТГ; 2 — ДТА; 3 — ТГ.

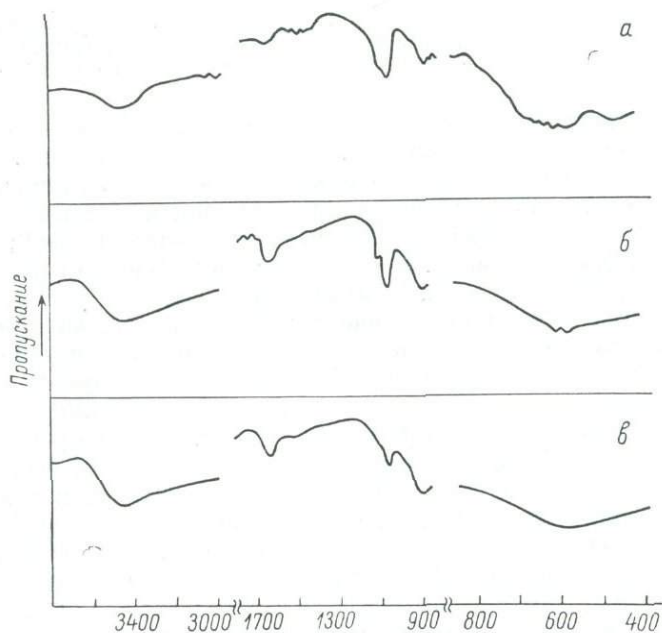


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения бариевого бетафита. Аналитик Б. А. Столповская, лаборатория ИГиГ СО АН СССР.

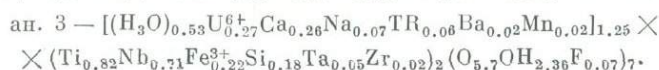
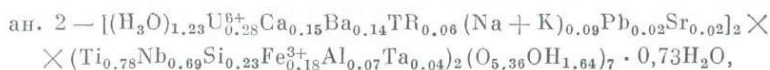
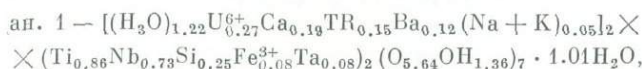
a — зеленого бетафита, прокаленного при 800° в течение 1 ч; *б* — зеленого бетафита, непрокаленного; *в* — желтого бетафита.

Компоненты	Анализы				
	1	2	3	4	5
CaO	2.50	2.24	3.06	4.11	1.12
MnO	0.30	0.32	He опр.	0.44	0.32
K ₂ O	0.15	0.37	0.30	0.13	0.21
Na ₂ O	0.40	0.30	0.94	0.58	0.54
TR ₂ O ₃	4.32	2.00	2.08	2.06	2.0
ThO ₂	0.57	0.10	0.25	0.25	0.01
UO ₂	—	0.71	—	—	0.71
U ₃ O ₈	19.80	—	22.90	21.60	—
UO ₃	—	21.30	—	—	27.4
Nb ₂ O ₅	24.00	24.00	26.00	27.00	22.0
Ta ₂ O ₅	3.60	2.36	2.60	3.30	1.40
TiO ₂	17.18	16.30	19.68	18.66	19.60
ZrO ₂	0.42	0.30	0.72	0.70	0.20
Al ₂ O ₃	0.50	0.82	0.45	0.10	0.68
Fe ₂ O ₃ общ	1.40	4.00	5.59	4.89	4.35
MgO	0.31	0.20	0.16	0.20	0.20
PbO	He опр.	0.80	He опр.	0.75	He опр.
BaO	4.74	6.00	1.0	1.05	1.60
SrO	He опр.	0.50	He опр.	0.05	He опр.
H ₂ O ⁻	—	4.0	—	—	3.0
П. п. п.	15.38	—	10.98	10.15	—
H ₂ O ⁺	—	10.20	—	—	11.5
F	0.02	0.08	0.28	0.39	0.05
P ₂ O ₅	0.02	—	0.04	0.03	—
SiO ₂	3.83	3.64	3.26	3.22	2.90
Сумма	99.34	100.59	99.31	99.66	99.79

Примечание. Бетафит: 1 — желтого, 2 — зеленого, 3 — зеленовато-коричневого, 4 — коричневого и 5 — зеленого цвета; 1—4 — минерал из одной жилы, 5 — из другой. Аналитики: ан. 1,3 — М. И. Фильчакова (ЦЛ БГУ, Улан-Удэ), ан. 2,4,5 — Б. М. Бурдейн (ИРГИРЕДМЕТ, Иркутск).

температуре 440—460° (потеря веса 2—3.6%) и 650° (≈ 1%). Раскристаллизация минерала имеет место при 680—700° — экзотермический эффект на кривой ДТА (рис. 1).

На ИК спектрах (UR-10) всех разновидностей бетафита фиксируются полосы поглощения окисных фаз, а также значительные количества воды (полосы в области 3100—3500 и 1500—1700 см⁻¹ — соответственно валентные и деформационные колебания; рис. 2). Интенсивные полосы поглощения с максимумами 3450 и 1635 см⁻¹ свидетельствуют о преимущественно молекулярной форме вхождения воды в изученные минералы, не исключая возможности наличия в подчиненном количестве ионов гидроксония и гидроксила (слабые полосы в области 1400 и 1530 см⁻¹). Пересчет химических анализов минерала (табл. 2, ан. 1—3) на кристаллохимические формулы по типовой формуле A_{2-x}B₂(O, OH, F)₇ (Бородин, Назаренко, 1957) обнаруживает значительный дефицит в позиции А (x=1.22—1.28), а также большой избыток количества воды. Более целесообразной представляется формула типа A_{2-x}B₂(O, OH, F)_{7-y}·mH₂O (Горжевская и др., 1974) с введением для компенсации недостатка числа катионов в группе А ионов гидроксония H₃O⁺ (Сергеев, 1961):



Вполне допустимо, что количество воды, не входящее в структуру минерала, может быть и несколько больше, чем получено при расчете формул. Учитывая преимущественное развитие бетафита в зоне измененных пегматитов, дефицит катионов в группе А минерала, по-видимому, может быть объяснен воздействием гидротермальных растворов на ранее существующую редкометалльную минерализацию. Показано (Ван-Вамбеке, 1972), что при этом чаще всего селективно выносятся ионы группы А или происходит частичное замещение их новыми катионами, а возможно также О и особенно F на OH^- или H_2O .

Принимая во внимание данные рентгеноструктурного анализа и электронографии, показывающие в некоторых случаях фазовую неоднородность образцов бариевого бетафита и в частности примесь самарскита, представляется, что бетафит образовался в результате замещения первичных титано-тантало-ниобатов типа самарскита и колумбита.

Титано-тантало-ниобиевая и редкоземельная минерализация, вероятно, относится к типу редкометалльно замещенных пегматитов (Борнеман-Старынкевич, 1930; Иовчев и др., 1937). Однако по набору и составу аксессуарных минералов (силикаты и карбонаты редких земель, тория и циркония) рассматриваемые пегматиты специфичны. Кроме того, взаимоотношения титано-тантало-ниобатов указывают на замещение безводных минералов (колумбит) слабогидротированными (самарскит) и далее сильногидратированными и радиоактивными (бариевый бетафит), встречающимися преимущественно в зоне интенсивного гидротермального изменения пегматитовой жилы. Эти особенности минерализации, а также широкое проявление в районе редкометалльно-флюоритового оруденения позволяют предполагать образование рассматриваемой минерализации в результате гидротермального метаморфизма редкометалльных пегматитов.

В заключение авторы выражают благодарность Ф. П. Кренделеву, В. А. Дворкину-Самарскому, сделавшим ряд ценных замечаний, а также Ю. Н. Каперской, С. М. Жмодику, А. М. Огурцову, В. Н. Коломийчуку, Б. М. Бурдейн, М. И. Фильчаковой, А. В. Шароновой, Г. Л. Корневой, Е. А. Столповской, принимавшим участие в выполнении различных анализов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бонштедт-Куплетская Э. М. К вопросу систематики минералов группы пироклора—микрولита. — ЗВМО, 1966, вып. 1, с. 134—144.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Состав и строение менделеевита. — Тр. Радиевого ин-та, 1930, вып. 1, с. 110—156.
- Бороди Л. С., Назаренко И. И. Химический состав пироклора и изоморфные замещения в молекуле $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$. — Геохимия, 1957, № 4, с. 279—295.
- Ван-Вамбеке Л. Процессы изменения сложных титано-тантало-ниобатов и их последствия. — В кн.: Распространенность элементов в земной коре. М., «Мир», 1972, с. 89—122.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А., Гинзбург А. И. Титано-тантало-ниобаты. М., «Недра», 1974, с. 343.
- Иовчев Э. С., Культиасов С. В., Пятнов В. И. Хлопнисты в пегматитах Заганского хребта. — Минеральное сырье, 1937, № 9, с. 6—15.
- Сергеев А. С. Оксониевый пироклор из фенитов Кольского полуострова. — ЗВМО, 1961, ч. 20, вып. 4, с. 400—407.
- Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М., «Наука», 1973, 206 с.

К ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ

Висмутовые сульфосоли присутствуют в рудах различных месторождений, как правило, в микроскопических по размеру зернах. В таких случаях диагностика их весьма затруднена из-за близости оптических свойств минералов этой группы. Из кристаллооптических констант рудных минералов — показатель преломления n , коэффициент поглощения κ и величина отражения R — только R может быть использована для целей диагностики. Несмотря на то что величина отражения измеряется на современных микроспектрофотометрах только для узкой видимой области спектра (400—700 нм), спектральные кривые у большинства минералов достаточно индивидуальны (Определение рудных минералов. . ., 1973).

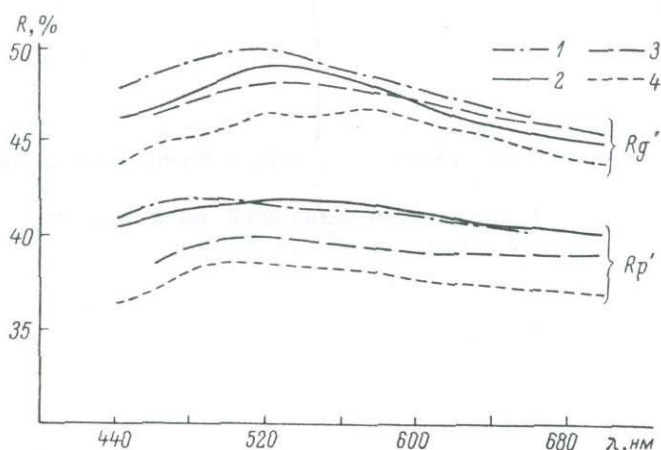


Рис. 1. Спектры отражения айкинита, полученные на различных приборах.

1 — ПООС-1 (наши данные); 2 — «Блеск» (наши данные); 3 — «Блеск» (Определение рудных минералов. . ., 1973); 4 — ПИОР-1 (Л. Н. Вьяльсов, 1973).

Трудности в использовании спектров отражения для диагностики некоторых минералов связаны с отсутствием для них корректных данных, что объясняется ошибками измерения на установках различного типа, а также случайным выбором сечений зерен одного и того же минерала (рис. 1). В связи с этим возникает необходимость в систематическом изучении спектров отражения как отдельных минералов в зависимости от выбора сечений (еще лучше ориентировки среза относительно кристаллографических направлений), так и отдельных групп минералов, трудно диагностируемых в микрозернах вследствие близости их оптических свойств.

Спектры отражения наиболее распространенных разновидностей различных групп висмутовых сульфосолей: свинцовых, серебряных, медных и т. д., полученные нами на приборе «Блеск», достаточно индивидуальны (рис. 2, табл. I). Что касается сравнения форм спектральных кривых минералов, принадлежащих к одной группе висмутовых сульфосолей, то работа в этом направлении только начинается. Одна из трудностей в исследованиях такого рода заключается в составлении по возможности полной коллекции диагностированных минералов. Некоторые из минералов чрезвычайно редки и обнаружены только в отдельных зарубежных месторождениях, другие минералы в процессе повторного изучения оказываются смесью нескольких минералов и так далее. Тем не менее даже в случае неполного набора минералов могут быть получены ценные сведения

Величины отражения наиболее распространенных висмутовых сульфоселей

λ , нм	Матильдит		Виттихенит		Козалит		Айкинит		Берриит	
	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'
440	48.0	42.9	33.2	30.6	50.8	44.8	46.0	40.5	49.2	45.9
460	48.6	43.1	33.1	30.2	50.9	44.7	46.3	40.9	49.9	45.2
480	48.5	43.1	33.4	30.4	50.6	44.0	47.1	41.0	49.9	44.9
500	48.3	42.9	33.9	31.0	50.0	43.3	48.1	41.4	49.8	44.5
520	47.7	42.8	34.4	31.4	49.2	42.8	48.8	41.5	48.9	44.0
540	47.0	42.3	34.6	31.9	47.9	41.9	48.7	41.6	48.0	43.3
560	46.3	42.1	34.8	32.0	47.2	41.6	48.4	41.5	47.2	43.0
580	45.9	41.4	35.0	32.0	45.9	41.0	47.9	41.3	46.5	42.5
600	45.4	41.0	35.0	32.0	45.7	41.0	47.2	41.2	46.3	42.2
620	45.1	40.0	35.0	32.0	45.6	41.0	46.5	40.9	46.2	42.0
640	45.0	40.0	35.0	32.0	45.6	41.0	46.0	40.7	46.2	41.8
660	45.0	40.0	35.0	32.0	45.3	41.0	45.4	40.2	46.0	41.5
680	45.0	40.0	35.0	32.0	45.0	41.0	45.0	40.0	46.0	41.5
700	45.0	40.0	35.0	32.0	44.8	40.9	44.6	40.0	46.0	41.5

о зависимости свойств минералов от их состава и возможности использования установленной зависимости для определения минералов в микровыделениях.

В нашей коллекции находятся минералы ряда висмутинов—айкинит. К этому ряду, согласно У. Мамме и другим (Mumme, e. a., 1976) и Д. Хар-

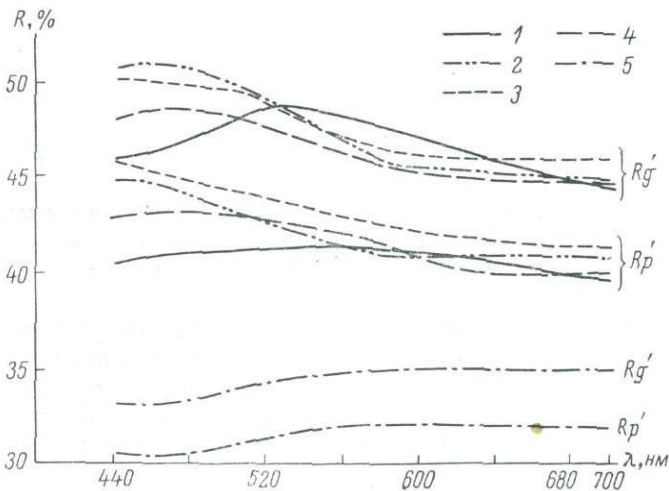


Рис. 2. Спектры отражения висмутовых сульфоселей различного состава. Прибор «Блеск».

1 — айкинит; 2 — козалит; 3 — берриит; 4 — матильдит; 5 — виттихенит.

рису и Т. Чену (Harris, Chen, 1976), относятся висмутинов Bi_2S_3 , пекоит $CuPbBi_{11}S_{18}$, гладит $CuPbBi_5S_9$, линдстремит $Cu_3Pb_3Bi_7S_{15}$, крупкаит $CuPbBi_3S_6$, хаммарит $Cu_2Pb_2Bi_4S_9$ и айкинит $CuPbBiS_3$. Причем крупкаит и пекоит недавно открыты (Zak e. a., 1974; Mumme, Watts, 1976), и находки их в СССР пока неизвестны. Нами были изучены спектры отражения висмутина из Якутии, айкинита из месторождения Тары-Экан (Болдырева, Чернышева, 1972), а также гладита и линдстремита Мироновского месторождения (Минцер и др., 1976). Для всех вышеназванных минералов, исключая висмутинов, методом электроннозондового микроанализа определен химический состав, тогда как состав висмутина проверялся

Величины отражения минералов ряда висмутин—айкинит

λ , нм	Висмутин						Гладит						Линдстремит						Айкинит					
	1 зерно		2 зерно		3 зерно		1 зерно		2 зерно		3 зерно		1 зерно		2 зерно		3 зерно		1 зерно		2 зерно		3 зерно	
	Rg	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'
440	48.4	44.5	49.5	39.3	49.4	45.9	47.7	40.5	45.7	44.1	45.1	40.0	46.3	38.0	44.6	38.5	43.1	38.8	44.0	39.6	43.1	40.3	45.4	40.7
460	48.4	44.1	50.5	39.7	49.6	45.6	47.7	41.0	46.2	44.6	45.6	40.0	46.8	38.5	44.8	39.0	43.6	39.3	45.0	40.6	43.6	40.8	46.3	41.5
480	48.4	44.3	50.8	39.4	49.6	45.3	47.8	41.1	46.5	44.9	45.9	39.9	47.1	38.6	45.3	39.0	44.1	39.4	45.9	40.9	43.8	41.3	47.2	41.8
500	48.2	44.3	51.1	39.2	50.0	45.0	48.1	41.2	46.9	45.0	46.0	39.8	47.8	38.4	45.8	39.0	44.2	39.5	46.9	41.4	44.4	41.9	48.3	42.2
520	48.2	44.1	51.2	39.0	50.0	44.8	48.3	40.9	47.2	45.1	46.1	39.8	48.5	38.3	46.2	38.6	44.9	39.5	47.1	41.5	45.0	42.5	48.9	42.5
640	48.1	43.8	51.0	38.6	49.8	44.5	48.3	40.7	47.2	45.0	46.0	39.5	48.4	38.0	46.1	38.5	45.1	39.1	47.3	41.6	45.1	42.6	48.8	42.5
560	47.5	43.2	50.3	38.2	49.0	44.0	48.2	40.3	47.1	44.6	46.0	39.4	48.3	37.7	46.1	38.1	45.1	38.9	47.1	41.6	45.1	42.9	48.5	42.5
580	47.0	42.6	49.6	37.9	48.1	43.4	48.2	40.1	46.4	44.4	45.3	39.1	48.2	37.3	46.1	37.9	44.6	38.3	46.5	41.5	45.1	42.9	48.0	42.5
600	46.2	42.2	49.2	37.8	47.9	43.4	47.7	39.8	46.3	44.2	45.2	38.9	48.2	37.2	45.6	37.7	44.5	38.2	46.2	41.4	45.0	42.7	47.3	42.2
620	45.5	41.6	48.5	37.5	47.2	43.2	47.1	39.5	45.8	43.7	44.8	38.6	48.1	37.1	45.2	37.2	44.3	38.1	45.6	41.1	44.7	42.4	46.6	41.9
640	45.4	41.2	48.0	37.3	46.8	43.1	46.6	39.3	45.4	43.2	44.5	38.3	47.7	37.0	44.7	37.2	44.0	37.9	45.4	41.0	44.5	42.4	46.4	41.4
660	44.5	41.0	47.4	37.2	46.3	42.7	46.0	39.0	45.0	42.9	44.0	38.0	46.7	36.5	44.3	37.0	43.2	37.6	44.8	40.4	43.7	41.8	45.7	41.0
680	44.0	40.4	46.6	37.1	45.4	42.4	45.6	38.8	44.5	42.6	43.7	37.7	46.2	36.4	43.8	36.7	43.1	37.2	44.1	40.1	43.1	41.2	45.1	40.6
700	43.2	40.0	46.4	37.1	45.4	42.3	44.9	38.2	44.4	42.4	43.4	37.4	45.7	36.4	43.1	36.2	43.1	37.1	44.0	40.0	42.8	40.9	44.6	40.5

только качественным анализом, установившим его однородность и отсутствие заметных количеств каких-либо примесей.

Висмутин Сосукчанского месторождения (Болдырева и др., 1979) находится в тесных сростаниях с жозеитом *A*, жозеитом *B*, и самородным висмутом. Обычно висмутин встречается в ксеноморфных зернах, реже в форме пластинок, а с жозеитом *B* образует субграфические сростания.

Айкинит в рудах Тары-Эканского месторождения наблюдается в ассоциации с матильдитом, берриитом, галенитом, висмутсодержащими блеклыми рудами и халькопиритом. Зерна айкинита обычно имеют пластинчатую без краевых граней форму, реже встречаются агрегаты ксеноморфных зерен, а с галенитом он образует сростания типа графических. Гладит

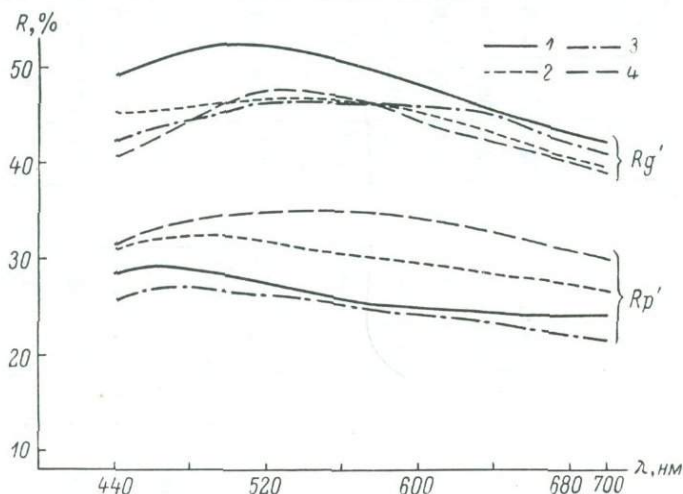


Рис. 3. Спектры отражения минералов ряда висмутин—айкинит.

1 — висмутин; 2 — гладит; 3 — линдстремит; 4 — айкинит.

и линдстремит Мироновского месторождения ассоциируют с сидеритом, халькопиритом, сфалеритом и, как правило, характеризуются ксеноморфизмом зерен.

Висмутин, айкинит, гладит и линдстремит при микроскопическом изучении не различаются: их белый цвет в отраженном свете имеет нежный желтовато-зеленоватый оттенок, двуотражение у них заметно в воздухе, а цветные эффекты анизотропии у всех в коричнево-зеленоватых тонах. Для перечисленных минералов на отечественных приборах были получены спектры отражения. Спектральные кривые Rg' и Rp' записывались для нескольких зерен каждого минерала на двухлучевом микроспектрофотометре «Блеск» (Агроскин и др., 1972) и приборе ПООС-1. Условия записи кривых на «Блеске»: объектив $F=8.4$, $A=0.65$, диаметр светового зонда 20 мкм; на ПООС-1: объектив $21\times$, $A=0.4$, ширина пропускания 12 нм. Эталонном служил металлический кремний. В целях исключения влияния различной полировки на величину отражения все минералы были смонтированы в один полированный шлиф.

Результаты измерения величины отражения на «Блеске» для трех различных сечений, характеризующих колебания значений Rg' и Rp' у каждого минерала, приведены в табл. 2, а спектральные кривые для главных показателей отражения (Rg' и Rp') показаны на рис. 3.

Полученные спектральные кривые имеют различную форму, особенно отличаются по форме кривые Rg' и Rp' висмутина и айкинита. Но каким образом оценивается степень различия в форме спектров отражения? Л. Н. Вальсовым (1973) было предложено использовать для этих целей параметр $F=R_{480}-R_{680}$, который характеризует крутизну спектральной кривой в интервале длин волн 480—680 нм, а знак при F указывает на

нормальный или аномальный характер дисперсии отражения. Параметр F , а также положение максимумов на спектральных кривых позволили Л. Н. Вальсову выделить 12 типов спектров отражения.

Таблица 3






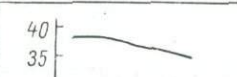


Типы спектров отражения минералов
ряда висмутин—айкинит ($F=R_{480}-R_{680}$)

Минерал	$F_{Rg'}$	$F_{Rp'}$	Тип спектра, по Л. Н. Вальсову
Висмутин	+4.2	+2.3	Второй
Гладит	+2.2	+2.1	Третий для R'_g и
Линдстремит	+0.9	+2.4	второй для Rp'
Айкинит	+2.1	+0.8	Третий

Применение этого способа к анализу формы спектральных кривых для минералов ряда висмутин—айкинит (табл. 3) показало, что спектры отражения висмутина относятся ко второму типу, а айкинита — к третьему, тогда как у гладита и линдстремита кривые Rg' относятся к третьему типу, а кривые Rp' — ко второму. Так как различия в крутизне обсуждаемых кривых максимальны в интервале 460—520 нм (рис. 3), то пред-

Таблица 4

Изменение формы спектральных кривых у минералов
ряда висмутин—айкинит

Минерал	$Rg'_{460-520}$	Форма кривой Rg'	$Rp'_{460-520}$	Форма кривой Rp'
Висмутин	-0.7		+0.7	
Гладит	-0.6		+0.2	
Линдстремит	-1.7		+0.2	
Айкинит	-2.6		-1.0	

лагается для анализа формы спектральных кривых использовать разницу в значениях величины отражения в этом спектральном интервале. Тогда от висмутина к айкиниту $Rg'_{460-520}$ меняется от -0.7 до -2.6 (табл. 4), т. е. возрастает крутизна кривой. Точно так же изменение $Rp'_{460-520}$ от +0.7 у висмутина до -1.0 у айкинита характеризует не только различную крутизну кривой, но и изменение направления ее наклона.

Следовательно, по форме кривых Rg' и Rg'' висмутин и айкинит отчетливо различаются между собой. Они также отличаются от промежуточных членов ряда, у которых кривые Rg' по форме близки к айкинитовой, а форма кривой Rg' аналогична кривой Rg' для висмутина.

По измерениям R для единичных зерен гладит и линдстремит с уверенностью не могут быть различимы. Однако в том случае, когда имеется значительное количество зерен, следует построить диаграмму $Rg-Rp$, на которой поле сечений гладита выделяется и лежит между полем висмутина и айкинито-линдстремитовыми перекрывающимися полями (рис. 4). Так как форма кривой спектрального отражения определяет цвет минерала в отраженном свете, то можно провести сопоставление спектров отражения изученных минералов по их цветовым характеристикам, пред-

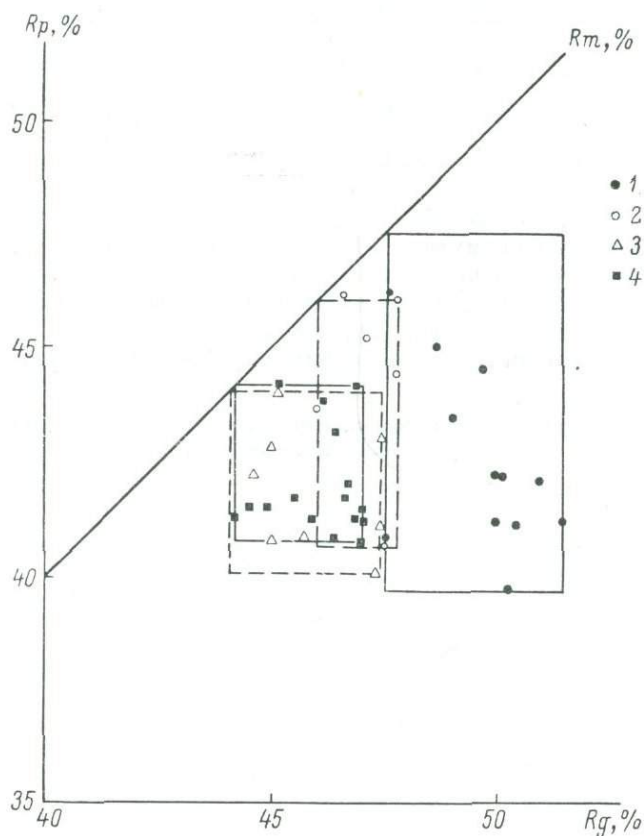


Рис. 4. Диаграмма $Rg \div Rp$ минералов ряда висмутин—айкинит для 520 нм. Прибор ПООС-1.

1 — висмутин; 2 — гладит; 3 — линдстремит; 4 — айкинит.

ставляющим математическое выражение цвета минерала. Методы расчета цветовых характеристик рудных минералов в отраженном свете приведены в работах Х. Пиллера (Piller, 1966), Н. Я. Шумской (1976), Т. Н. Чвилевой и др. (1977).

Характеристики цвета минералов изученного ряда были вычислены для максимального отражения методом 30 выбранных ординат в колориметрической системе X, Y, Z (координаты цвета x, \bar{y}, \bar{z}) и в системе B, λ, p (координаты цветности x, y, z , цветовой тон λ и чистота цвета p , яркость цвета $B = \bar{y}$). Пример таких вычислений для айкинита показан в табл. 5.

Из координат цвета только координата \bar{y} отвечает величине отражения минерала в белом свете или яркости цвета, или, по Х. Пиллеру, «визуальному отражению» ($R_{\text{виз}}$), тогда как два других параметра x и \bar{z} физического смысла не несут.

По координатам цвета (табл. 6) различаются только крайние члены ряда, тогда как колебания координат у промежуточных членов ряда лежат в пределах погрешности измерений величины отражения. Коорди-

Расчет характеристик цвета и цветности айкинита по кривой R_g (3-е зерно) в воздухе относительно источника А

Номера избранных ординат	R_λ для X	R_λ для Y	R_λ для Z
1	46.0	47.6	46.0
2	48.8	48.2	46.0
3	48.6	48.7	46.0
4	48.5	48.8	46.0
5	48.3	48.9	46.0
6	48.2	48.8	46.0
7	48.1	48.8	46.0
8	48.1	48.7	46.0
9	47.9	48.6	46.0
10	47.9	48.5	46.0
11	47.6	48.4	46.05
12	47.4	48.3	46.05
13	47.3	48.2	46.10
14	47.2	48.2	46.2
15	47.10	48.2	46.3
16	47.00	48.1	46.4
17	47.0	48.1	46.3
18	47.0	47.9	46.5
19	46.8	47.5	46.5
20	46.8	47.5	46.6
21	46.7	47.7	46.8
22	46.5	47.2	46.9
23	46.3	47.1	47.0
24	46.3	47.0	47.2
25	46.3	46.8	47.6
26	46.2	46.8	47.6
27	45.9	46.5	48.0
28	45.6	46.3	48.2
29	45.5	46.1	48.9
30	45.1	45.5	
Сумма R_λ	1412.0	1433.0	1397.4
Пропорциональный фактор	0.03661	0.03333	0.01185
Координаты цвета	$\bar{x}=51.69$	$\bar{y}=47.76$	$\bar{z}=16.55$
Координаты цветности	$x=0.446$	$y=0.412$	$\lambda_F=560, p=2\%$

Таблица 6

Характеристика цвета минералов ряда висмутин—айкинит в отраженном свете (относительно источника света А)

Минералы	Координаты цвета			Координаты цветности			Цветовой фон λ , нм	Чистота цвета p , %
	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	x	y	z		
Висмутин	53.7	49.75	18.10	0.442	0.409	0.149	500	1
Гладит	52.12	47.76	16.97	0.446	0.409	0.145	500	1
Линдстремит	52.51	48.28	16.97	0.441	0.411	0.143	510	1
Айкинит	51.69	47.76	16.55	0.446	0.412	0.142	560	2

наты цветности у минералов обсуждаемого ряда очень близки (табл. 6, рис. 5), цветовой тон у айкинита лежит в желто-зеленой области (560 нм), тогда как у всех других минералов он иной — зеленый (500—510 нм).

Обсуждение результатов. Записанные на приборе «Блеск» спектры отражения минералов ряда висмутин—айкинит различаются по форме кривых Rg' и Rp' . При этом у гладита и линдстремита значения Rg' для средневолновой части спектра практически совпадают со значениями Rg' для айкинита, тогда как в других частях спектра эти значения несколько

выше. Это значит, что форма сопоставляемых спектральных кривых различна. В ранее проведенных измерениях величин отражения на установке ПИОР-1 (Бородаев и др., 1970) для минералов ряда висмутин—айкинит было установлено только уменьшение величины отражения от висмутина к айкиниту по всему спектру.

Для анализа формы спектральных кривых и их сопоставления предлагается использовать перепады значений величин отражения в интервале 460—520 нм, так как именно на этом участке наблюдается изменение крутизны кривых. Так, крутизна спектральной кривой Rg' возрастает по мере увеличения содержания в минералах Cu и Pb , в то время как у кривой Rp' происходит изменение направления ее наклона.

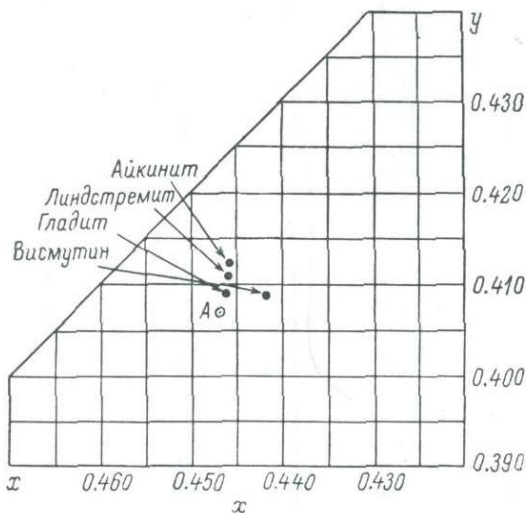


Рис. 5. Увеличенная часть цветовой диаграммы. Точками обозначены координаты цветности минералов ряда висмутин—айкинит для максимального отражения.

А — координаты цветности источника света.

По форме кривых отражения висмутин и айкинит уверенно различаются между собой и отличаются от промежуточных членов ряда — гладита и линдстремита. Оптические различия между двумя последними минералами менее существенны, и для их обнаружения рекомендуется построение $Rg' - Rp'$ -диаграммы, на которой выделяется поле сечений гладита. Анализ формы спектральных кривых по перепадам значений величин отражения в определенном интервале длин волн не является совершенным. Вероятно, для этих целей более перспективным окажется метод выражения формы всей кривой в аналитическом виде, что позволит проводить сопоставление разных кривых с большей точностью.

Цветовые характеристики у минералов ряда висмутин—айкинит мало различаются.

Использование выявленной зависимости состав — свойство у минералов изученного ряда возможно только при измерении величин отражения на приборах одного типа, еще лучше — одной модели. Что касается других минералов этого ряда: пекюита, наиболее бедного Cu и Pb , и хаммарита, наиболее богатого Cu и Pb , то оптические различия в их спектрах отражения по сравнению со спектрами висмутина и айкинита не могут быть установлены на современных микроспектрофотометрах, ошибка измерений на которых еще велика и составляет 2—3 отн. %.

ЛИТЕРАТУРА

Агроскин Л. С., Папаян Г. В., Раутман Л. П. Абсолютный регистрирующий микроспектрорефлектометр «Блеск». — Геол. рудн. месторожд., 1972, № 3, с. 81—90.

Болдырева М. М., Чернышева В. Ф. Айкинит из месторождения Тары-Экан (Восточный Кармазар). — ЗВМО, 1972, ч. 101, № 5, с. 308—319.

Болдырева М. М., Добрецова И. Г., Сорокин Н. Д. Сульфотеллуриды висмута Сосукчанского месторождения (Северо-Восточная Якутия). — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 127—135.

Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н., Вяльсов Л. Н. Изоморфный ряд висмутин—айкинит. — Вестн. МГУ, 1970, № 1, с. 18—34.

Вяльсов Л. Н. Спектры отражения рудных минералов. М., ИГЕМ, 1973. 67 с.

Мицнер Э. Ф., Нечелюстов Г. Н., Манучарянц Б. О., Овчинников В. В., Турсунгадиев Б. Т. Висмутовое оруденение Мироновского месторождения — Геол. рудн. месторожд., 1976, т. 18, № 4, с. 30—41.

Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. М., «Недра», 1973. 219 с.

Чвилева Т. Н., Клейнбок В. Е., Безсмертная М. С. Цвет рудных минералов в отраженном свете. М., «Недра», 1977.

Шумская Н. И. Цветовые коэффициенты в диагностике рудных минералов. — ЗВМО, 1976, ч. 105, вып. 3, с. 387—392.

Harris D. C., Chen T. T. Cristal chemistry and re-examination of nomenclature of sulfosalts in the aikinite—bismuthinite series. — Canad. Miner., 1976, v. 14, N 2, p. 194—205.

Mumme W. C., Watts Y. A. Pekoite, $\text{CuPbBi}_{11}\text{S}_{18}$, a new member of the bismuthinite-aikinite mineral series: its crystal structure and relationship with naturally and synthetically-formed members. — Canad. Miner., 1976, v. 14, N 3, p. 322—333.

Mumme W. G., Welin E., Wuensch R. I. Crystal chemistry and proposed nomenclature for sulfosalts intermediate in the system bismuthinite-aikinite (Bi_2S_3 — CuPbBiSi_3). Amer. Miner., 1976, N 1—2, p. 15—20.

Piller H. Colour measurements in ore microscopy. — Miner. Deposita, 1966, v. 1, N 3, p. 175—193.

Zak Z., Syneček V., Hybler J. Krupkaite, $\text{CuPbBi}_3\text{S}_8$ — a new mineral of the bismuthinite-aikinite group. — Neues Jahrb. Miner. Monatsch., 1974, N 12, p. 533—541.

Т. И. ДОЛГАШЕВА, В. В. ЗУЕВ

О ПРИРОДЕ ПРИМЕСИ ОЛОВА В СОСТАВЕ ГРАНАТОВ КИТЕЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

При минералогическом исследовании некоторых разновидностей скарнов, слагающих рудную залежь Кительского месторождения (Северное Приладожье), авторами в 1974 г. были обнаружены оловоносные гранаты, содержащие до 2% Sn (Долгашева и др., 1976). Р. А. Хазовым (1967) также отмечалось, что гранат в рудных скарнах Кительского месторождения содержит повышенные концентрации олова (иногда до 0.1%). Высокое содержание олова (SnO_2 1.4%) было обнаружено в андрадите из касситерито-полиметаллического месторождения Питкяранта (Saksela, 1951). В. Дадак и Ф. Новак (Dadak, Novak, 1965) описали зеленый андрадит с содержанием SnO_2 1.07% из скарного месторождения в Плавно (Чехословакия). Р. Маллиген и Я. Л. Ямбор (Mulligan, Jambor, 1968) сообщили о зеленом андрадите, содержащем 0.9% SnO_2 , в скарнах Кассиар (Британская Колумбия). М. Шаркави и В. Дирман (Sharkawi, Dearman, 1966) описали андрадит, содержащий 0.14—1.15% SnO_2 и гроссуляр с 0.24% SnO_2 в оловонесущих скарнах (Девоншир, Англия). Наиболее богатый оловом андрадит (5.8% SnO_2) был описан (Mclver, Mihalik, 1975) из «Давиб Ост» (юго-запад Африки). В цитированных работах иностранных авторов высказывается предположение о следующих трех возможных путях изоморфного вхождения в кристаллическую решетку граната: $[\text{Sn}^{2+}] \rightarrow [\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Sn}^{4+}] \rightarrow [\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{SnO}_4]^{4-} \rightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$.

Поскольку ни одна из указанных схем фактически не доказана, наша цель состояла в попытке однозначно решить этот вопрос. Нами были

исследованы гранаты из различных разновидностей оловоносных скарнов Китильского месторождения: калишпатизированных гранато-пироксеновых, магнетитовых, гранато-магнетито-пироксеновых и гранато-пироксеновых, а также из скарноидов. По данным химического анализа мономинеральной фракции и гранатового концентрата (табл. 1) китильские гранаты относятся в основном к гроссуляр-андрадитовому ряду. Рентгенометрическое изучение (выполнено И. В. Михеевой, Механобр) показало, что их состав меняется от андрадита до промежуточного члена изоморфного ряда андрадит—гроссуляр с содержанием 45—70% андрадитового компонента, некоторые образцы граната оказались механическими смесями из 2-х или 3-х гранатов этого ряда.

Таблица 1

Химический состав граната (обр. 1) и гранатового концентрата Китильского месторождения

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	SnO ₂	Сумма
Обр. I Гранатовый концентрат	4.20	36.90	29.64	22.30	1.45	1.30	Сл.	1.84	97.63
	7.90	37.05	32.01	19.50	Не опр.	Не опр.	—	0.59	96.99

Гранат наблюдается в виде сплошных мелкозернистых масс, реже в виде друз более крупных, хорошо ограненных кристаллов размером до 4—5 мм, имеющих форму ромбододекаэдра. Кристаллы и зерна граната, как правило, зональны. Состав смежных зон минерала может быть довольно близким, иногда контрастным, например от 50 до 90% андрадитового компонента. Цвет гранатов также сильно меняется. Гранаты андрадитового состава ($N=1.875-1.884$) обычно зеленые, разновидности, содержащие 71—87% андрадитовой составляющей ($N=1.840-1.861$), бурые, гроссуляр-андрадиты с 47—65% андрадитового компонента ($N=1.801-1.831$) желтовато-розовые, желтые, бледно-зеленые, иногда бурые. Количество олова, связанное с гранатами, резко колеблется. Наибольшая концентрация олова отмечается в гранатах андрадитового состава. Содержание Sn, по данным химического анализа, здесь колеблется от 0.76 до 2 вес. %. В гроссуляр-андрадитах содержание Sn изменяется от 0.19 до 0.59%. Концентрация олова в гранатах одной генерации возрастает с увеличением железистости минерала, но железистость граната не является определяющим признаком при сравнении оловоносности гранатов разных генераций.

Химический состав гранатов изучался также на микрозонде (аналитик И. М. Казеннов) MS-46 фирмы «КАМЕРА». Для исследования выбраны зерна граната без видимых посторонних включений. Установлено в основном относительно равномерное распределение олова в пределах отдельных зерен андрадита при концентрациях SnO₂ 1.4—2.54 вес. % (табл. 2). Сравнительно редко встречаются зерна граната с неравномерным, зональным распределением олова, концентрация которого изменяется от зоны к зоне, от 0 до 2.54 SnO₂ (рис. 1, ∂ , 2), при этом наблюдается обратная зависимость содержания олова и железа, т. е. основная часть олова, входящего в состав граната, по-видимому замещает в нем железо. Кроме того, среди исследованных зерен были обнаружены единичные зерна граната с редкими микровключениями касситерита (рис. 1).

Значительное увеличение a_0 андрадита (до 12.07 вместо 12.04 Å), содержащего до 2 вес. % олова, также свидетельствует о вхождении в решетку граната более крупного Sn⁴⁺ на место Fe³⁺. Поэтому нами по аналогии с изоморфизмом Sn в α -Fe₂O₃ (Schneider e. a., 1977) предполагается следующая схема гетеровалентного изоморфизма: Sn⁴⁺ (0.83)+

Результаты микрозондового анализа зерен граната

Основные компоненты	Зерно		
	1	2	3
Al ₂ O ₃	7.00	2.27	5.67
SiO ₂	29.75	30.39	30.82
CaO	35.28	35.56	36.40
Fe ₂ O ₃	24.31	22.74	19.45
SnO ₂	2.41	1.40	2.54
Сумма	98.75	92.36	94.88

$+Fe^{2+} (0.92) \rightarrow 2Fe^{3+} (0.79)$. В скобках приведены ионные радиусы (в Å) с учетом координационных чисел и электронной конфигурации (Shannon, 1976). Для подтверждения этой схемы изоморфизма методом Мёссбауэра исследовался андрадит, содержащий 1 и 0.89 вес.% Sn, а также андрадит-гроссуляр с примесью 0.59 вес. % Sn (по данным химического анализа).

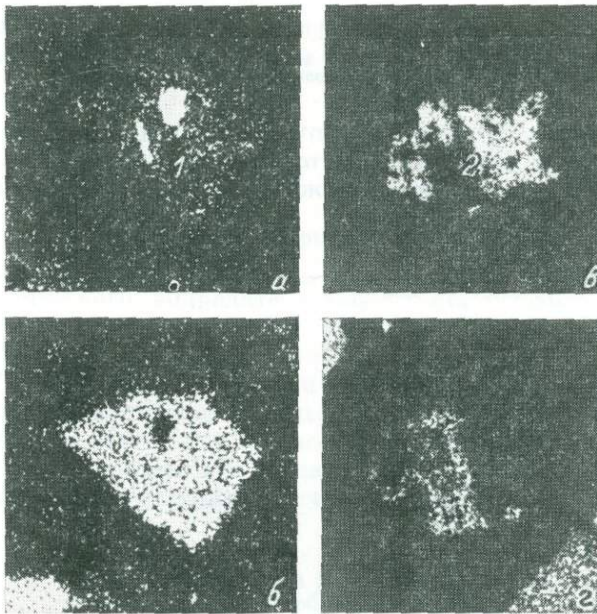


Рис. 1. Картины сканирования зерен граната (1) и (2) в характеристических рентгеновских лучах Sn_{L_α} (а и б) и Fe_{K_α} (б и з). Участок 200×200 мкм.

В зерне граната (1) наблюдаются включения касситерита.

Спектры ядерного гамма-резонанса (ЯГР) снимались на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением при 295° К (рис. 2). Источниками служили: CaSnO₃ для ¹¹⁹Sn и ⁵⁷Co в палладию для ⁵⁷Fe. Параметры спектров приведены в табл. 3. Изомерные сдвиги даны относительно SnO₂ (случай спектров ЯГР ¹¹⁹Sn) и K₄Fe(CN)₆·3H₂O (случай ⁵⁷Fe). Спектры ЯГР трех образцов гранатов в случае ¹¹⁹Sn (рис. 3) представляют собой одиночные, несколько уширенные линии (естественная удвоенная ширина спектров ¹¹⁹Sn 0.66 мм/с, аппаратная ширина 0.80 мм/с). Согласно величине изомерных сдвигов, спектры ЯГР ¹¹⁹Sn

отвечают четырехвалентному шестикоординированному по кислороду олову, причем симметрия локального окружения олова несколько отличается от правильной октаэдрической. Спектры ЯГР трех образцов

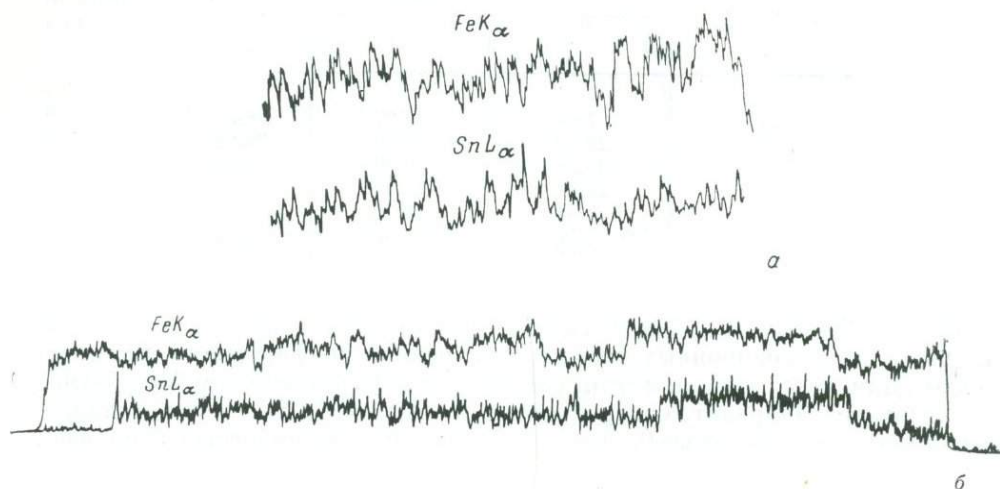


Рис. 2. Концентрационные кривые Sn и Fe в зернах граната.

а — равномерное распределение олова по всему зерну, участок 300 мкм; б — зональное распределение олова в зерне.

в случае ^{57}Fe (рис. 4) представляют собой квадрупольные дублеты. Величина изомерных сдвигов соответствует трехвалентному шестикоординированному железу, причем окружение железа — искаженный октаэдр.

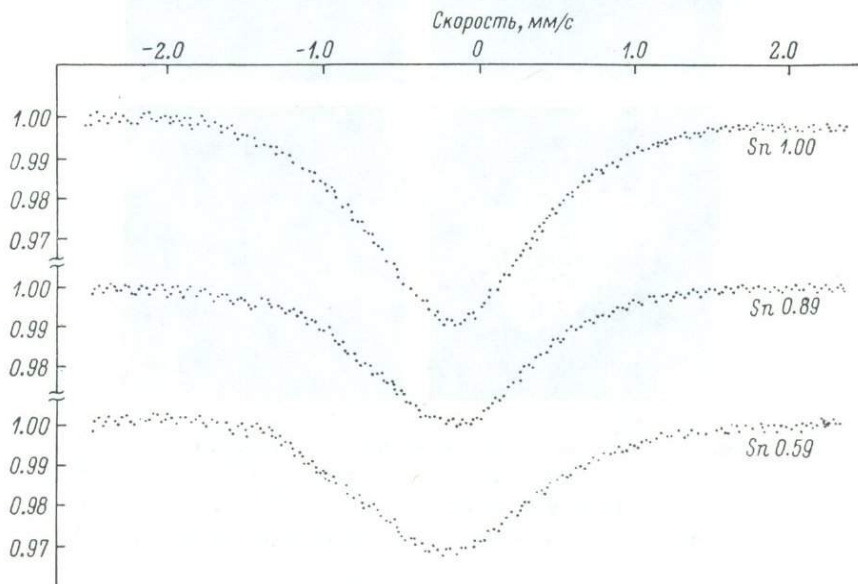


Рис. 3. Спектры ЯГР ^{119}Sn .

Сопоставление спектров ЯГР ^{119}Sn и ^{57}Fe указывает на вероятность изоморфного замещения в структуре граната атомов железа атомами олова. Действительно, отличие изомерного сдвига спектров ЯГР ^{119}Sn от изомерного сдвига спектра ЯГР касситерита указывает на вхождение олова в состав исследованных образцов граната не в виде фазы SnO_2 .

Близость симметрии окружения атомов олова и железа (в обоих случаях — искаженный октаэдр) может быть следствием только указанного взаимного замещения олова и железа.

Для кристаллохимического анализа предлагаемой схемы изоморфного вхождения Sn в кристаллическую решетку граната нами по методике одного из авторов (Куликов и др., 1978) рассчитаны эффективные заряды атомов для следующих соединений:¹

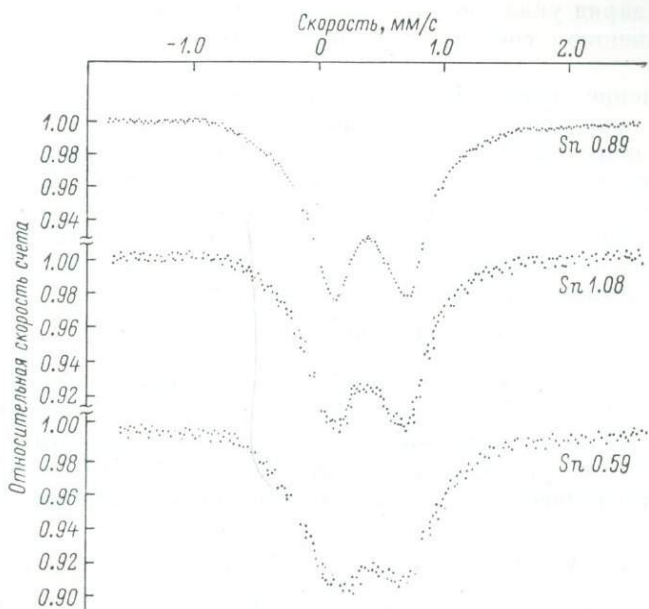


Рис. 4. Спектры ЯГР ⁵⁷Fe.

для стехиометрического андрадита — $\text{Ca}_3^{+1.81} \text{Fe}_2^{+2.34} \text{Si}_3^{+1.72} \text{O}_{12}^{-1.27}$, для гипотетического граната, в котором трехвалентное железо полностью замещено оловом и двухвалентным железом ($\text{Sn}^{\text{IV}} + \text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{III}}$) — $\text{Ca}_3^{+1.81} \text{Fe}^{+1.66} \text{Si}^{+3.10} \text{Si}_3^{+1.72} \text{O}_{12}^{-1.28}$ и для касситерита — $\text{Sn}^{+2.98} \text{O}_2^{-1.49}$.

Вычисленные эффективные заряды олова подтверждаются данными эффекта Мёссбауэра (табл. 3), согласно которым ионность связи олова в гранате несколько выше, чем в касситерите. Этот вывод следует из интерпретации соответствующих величин изомерных сдвигов, по М. Кор-

Таблица 3

Параметры спектров ЯГР ¹¹⁹Sn и ⁵⁷Fe в исследованных образцах граната

Содержание Sn в образцах граната	Параметры спектров, мм/с			
	δ (¹¹⁹ Sn)	2Γ	δ (⁵⁷ Fe)	ΔE_Q
0.59	-0.145	1.20	+0.425	0.56
0.89	-0.119	1.08	+0.439	0.58
1.00	-0.119	1.19	+0.450	0.50
Касситерит	0.000	1.11	—	—
Погрешность	± 0.020	± 0.03	± 0.020	± 0.03

Примечание. δ — изомерный сдвиг, 2Γ — ширина экспериментального спектра на полувысоте, ΔE_Q — квадрупольное расщепление.

¹ Межатомные расстояния аппроксимировались суммой соответствующих ионных радиусов (Shannon, 1976).

ди-Хэйсу (Goldanskii, Herber, 1968), и объясняется эффектом взаимного влияния катионов в сложном минерале, каковым является исследуемый гранат.

Сравнивая средний эффективный заряд пары Fe^{II} и Sn^{IV} (+2.38) с эффективным зарядом Fe^{III} (+2.34), видим, что, во-первых, они достаточно близки, во-вторых, в результате изоморфного замещения имеет место некоторый выигрыш в электростатической энергии связи, поскольку как средний заряд указанной пары, так и кислорода несколько повышаются по сравнению с соответствующими величинами в стехиометрическом андрадите.

В заключение, основываясь на рассмотренной и доказанной схеме изоморфного вхождения Sn в решетку исследованного граната, была предпринята попытка расчета его кристаллохимической формулы. Усреднив имевшиеся в нашем распоряжении данные химического (табл. 1) и микронзондового (табл. 2) анализов и приведя сумму слагающих окислов к 100%, по стандартной методике (из расчета стехиометрического количества 12 атомов кислорода в формульной единице соединения) была получена следующая кристаллохимическая формула:



Согласно обозначению входящих в состав гранатов катионов, по С. Геллеру (Geller, 1967), в изученных нами гранатах в *d*-позиции находятся катионы одного сорта (Si), в *c*-позиции — два сорта (Ca и Mn) и в *a*-позиции — четыре сорта катионов (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{4+} и Al^{3+}). Таким образом, октаэдрическая позиция оказывается наиболее изоморфно-емкой.

ЛИТЕРАТУРА

Долгашева Т. И., Каранетян Е. Т., Михеева И. В., Шурпов В. В. О касситерите и оловоносных гранатах из труднообогатимых руд Кительского месторождения. — Обогащение руд, 1976, № 6, с. 40—43.

Куликов Б. Ф., Зуев В. В., Вайншенкер И. А. Минералогический справочник технолога-обогатителя. Л., «Недра», 1978. 180 с.

Хазов Р. А. Геологические особенности оловянного оруденения Северного Приладожья. Л., «Наука», 1967. 230 с.

Dadak V., Novak F. Tin-containing andradite from Plavno mine in the Krusne Hory MTS, Czechoslovakia. — Miner. Mag., 1965, v. 35, N 270, p. 379—385.

Geller S. Crystal chemistry of garnets. — Zeits. Kristallograph., 1967, Bd 125, S. 1—47.

Goldanskii V. L., Herber R. H. Chemical applications of Mössbauer spectroscopy. New York and London, Academic Press, 1968. 494 p.

Mclver I. R., Mihalik P. Stannian andradite from «David Ost» south west Africa. — Canad. Miner., 1975, v. 13, N 3, p. 217—221.

Mulligan R., Jambor J. Tin-bearing silicates from skarn in the Cassiar District, northern British Columbia. — Canad. Miner., 1968, v. 9, pt 3, p. 358—370.

Saksela M. Zur Mineralogie und Entstehung der Pitkaranta Erze. — Bull. comm. geol. Finlande, 1951, N 154, S. 181—231.

Schneider F., Melzer K., Mehner H., Dehe G. ^{119}Sn hyperfine fields in $\alpha-Fe_2O_3$. — Phys. stat. sol. (a), 1977, v. 39, K115—K117.

Sharkawi M. A., Dearman W. R. Tin-bearing skarns from the north-west border of the Dartmoor granite, Devonshire England. — Econ. Geol., 1966, v. 61, N 2, p. 362—369.

Shannon R. D. Revised effective ionic radii in halides and chalcogenides — Acta Cryst., 1976, A32, p. 751.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Булах А. Г. Термодинамический анализ условий образования высокотемпературных кальцитовых карбонатов	3
Булах А. Г., Искоз-Долинина И. П. Оценка химических условий формирования пород карбонатитовой серии (расчетные данные)	12
Евдокимов М. Д. Минеральные парагенезисы палингенных пироксено-нефелино-полевошпатовых пород Турьего полуострова и некоторые вопросы их образования	27
Кнубовец Р. Г., Жирова Л. Т., Черенкова Г. И., Прокошина С. М., Вировлянский Г. М., Старцев В. К. Кристаллохимические особенности апатита массивов ультраосновных—щелочных пород Маймеча-Котуйской провинции	39
Кривовичев В. Г. Парагенезисы минералов и анализ минеральных равновесий в баритовых и барито-полнметаллических месторождениях	45
Эшкин В. Ю. Влияние вмещающих и подстилающих горных пород на формирование типоморфных парагенезисов минералов гидротермальных месторождений	60
Соколова Е. Ш., Шнай Г. К., Орлова М. П. Типоморфные особенности клинопироксенов пород щелочно-габброндной формации (на примере алданского комплекса)	70
Центер И. Я., Сысоев А. Г. О зональных и секториальных пироксенах в олигоценовых базальтах Западного Айодзора (Малый Кавказ)	82
Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П., Пономаренко А. И. Ильменито-клинопироксеновые сростки из ксенолитов в кимберлитовых трубках «Мир», и «Сытыканская» и вопросы их генезиса	89
Свириденко А. Ф., Коваленко В. С., Смирнов А. А., Коваленко И. В., Терпиловский Л. Ю. Породообразующие и ювелирно-поделочные жадеиты Прибалхашья и Полярного Урала	100
Федотов Ж. А., Федотова М. Г. Замутненные плагиоклазы в основных интрузивных породах Кольского полуострова	111
Колбанцев Р. В. , Багдасаров Э. А. Особенности химического состава акцессорных хромшпинелидов полосчатого дунито-гарцбургитового комплекса Иджимского массива	120
Миронов А. Г., Гофман А. М. Бариевый бетафит в пегматитах Забайкалья	127
Болдырева М. М. К оптической диагностике висмутовых сульфосолей	133
Долгашева Т. И., Зуев В. В. О природе примеси олова в составе гранатов Кительского месторождения	141

**МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ
ГОРНЫХ ПОРОД И РУД**

*Утверждено к печати
Всесоюзным минералогическим обществом*

Редактор издательства Т. Н. Токарева
Технический редактор Л. Н. Чешейко
Корректоры М. А. Горилас и Г. А. Мошкина

ИБ № 8939

Сдано в набор 08.06.79. Подписано к печати 13.11.79. М-25846.
Формат $70 \times 108^{1/16}$. Бумага типографская № 1. Гарнитура
обыкновенная. Печать высокая. Печ. л. $9\frac{1}{2} + 2$ вкл.
($\frac{3}{4}$ п. л.) = 14.35 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 14.3. Тираж 1050.
Изд. № 7195. Тип. зак. 411. Цена 2 р. 20 к.

Издательство «Наука», Ленинградское отделение
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства «Наука»
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

РЕФЕРАТЫ

УДК 552.13

Термодинамический анализ условий образования высокотемпературных кальцитовых карбонатов, Булах А. Г. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 3—12.

На основе расчета и построения диаграмм Скрейнемакера для системы $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 100 МПа рассматриваются условия образования ранних карбонатных разного минерального состава. Наиболее высокотемпературной ассоциацией в принятых при расчетах условиях является Fo+Di+Ca , при понижении температуры устойчивыми становятся диопсидо-тремолито-кальцитовые карбонаты, а затем — термолитосодержащие разновидности форстерито-кальцитовых карбонатов. Оптимальные концентрации CO_2 в водно-углекислом флюиде (x_{CO_2}) колеблются от 0.4 до 0.6. Лит. — 18 назв., ил. — 3, табл. — 3.

УДК 551.25

Оценка химических условий формирования пород карбонатитовой серии (расчетные данные). Булах А. Г., Искоз-Долнина И. П. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука» 1979, с. 12—27.

Рассматриваются условия метасоматического развития апатитоносных пород и кальцитовых карбонатов по ультрамафитам и щелочным породам. Приводятся расчеты для реакций минеральных равновесий с участием апатита, кальцита, доломита и кварца. Устанавливаются оптимальные значения $\lg a_{\text{H}^+}$ для процессов образования разных типов пород карбонатитовой серии. Как показывают расчеты, главными факторами, определяющими степень щелочности—кислотности сред минералообразования, являются активности растворенных веществ и перепады температур. Лит. — 20 назв., ил. — 6, табл. — 3.

УДК 552.161 : 552.33

Минеральные парагенезисы палингенных пироксено-нефелино-полевошпатовых пород Турьего полуострова и некоторые вопросы их образования. Евдокимов М. Д. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 27—39.

Рассматривается геологическое положение палингенных пород, особенности сложения и состав минеральных парагенезисов. Приводятся результаты изучения петрохимии анатектитов и температур плавления нефелиновых фенитов, за счет которых они образуются. Делается вывод о воздействии на фениты агентов палингенеза, находящихся в различном фазовом состоянии: собственно щелочных магматических расплавов и надкритических флюидов. Лит. — 14 назв., ил. — 4, табл. — 4.

УДК 549.753.1 : 539.194 : 548.3

Кристаллохимические особенности апатита массивов ультраосновных—щелочных пород Маймеча-Котуйской провинции. Княубовец Р. Г., Жирова Л. Т., Черенкова Г. И., Прокошина С. М., Вировлянский Г. М., Старцев В. К. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1979, с. 39—45.

Показано, что апатит массивов ультраосновных—щелочных пород и карбонатов Маймеча-Котуйской провинции является малофористым с невысоким содержанием стронция и редкоземельных элементов. Методом ИК спектроскопии обнаружено существование в апатитах нескольких видов гидроксильных групп, а также мостиковых связей P—O—P , свидетельствующих о конденсации фосфатных тетраэдров. ИК спектры апатитов в области колебаний карбонатов могут быть использованы как чувствительный индикатор условий минералообразования и в первую очередь температуры их кристаллизации. Лит. — 13 назв., ил. — 4, табл. — 3.

УДК 553.493

Парагенезисы минералов и анализ минеральных равновесий в баритовых и барито-полиметаллических месторождениях. Кривовичев В. Г. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1978, с. 45—60.

Проведен парагенетический анализ поликомпонентной системы $\text{Ba—Ca—Pb—Zn—Fe—S—F—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$. Показано влияние основных физико-химических параметров минералообразующей среды на последовательность выделения парагенетических ассоциаций минералов в низкотемпературных гидротермальных месторождениях (баритовых, барито-полиметаллических барито-витеритовых, флюорит-полиметаллических и др.). Лит. — 32 назв., ил. — 6, табл. — 1.

УДК 549.24

Влияние вмещающих и подстилающих горных пород на формирование типоморфных парагенезисов минералов гидротермальных месторождений. Эшкин В. Ю. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 60—69.

Парагенезисы минералов хрусталеносных и других гидротермальных месторождений определяются составом компонентов, извлекаемых из боковых пород и привносимых минералообразующими растворами из подстилающих горных пород. Выделено 5 групп пород, отличающихся химическим составом и набором главных метасоматических минералов. Лит. — 23 назв., ил. — 3.

УДК 552.11 : 549.642

Типоморфные особенности клинопироксенов из пород щелочно-габброидной формации (на примере адданского комплекса). Соколова Е. П., Шнай Г. К., Орлова М. П. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 70—82.

Рассмотрен типоморфизм клинопироксенов из мезозойских щелочных пород калиевого ряда массивов Инаги, Томмот, Ыллымах (Алданский щит). Установлены существенные различия клинопироксенов из пироксенитов, щелочных габброидов, нефелиновых сиенитов, щелочных сиенитов, щелочных гранитов, пегматитов по химическому составу, величинами параметров элементарной ячейки и показателей преломления. Установлена эволюция пироксена в сторону обогащения акмито-

Й с с тавляющей в ряду: щелочные габброиды—нефелиновые сиениты—щелочные сиениты (Бллымах), пироксениты—щелочные габброиды—щелочные сиениты—пегматиты (Инагли), щелочные габброиды—щелочные сиениты (Томмот). Сделаны выводы об условиях образования пород и глубине их формирования. Лит. — 30 назв., ил. — 5, табл. — 5.

УДК 549.642 : 552.323.5

О зональных и секториальных пироксенах в олигоценовых базальтах Западного Аюцдзора (Малый Кавказ). Центрер И. Я., Сысоев А. Г. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 82—89.

Исследованы пироксены из олигоценовых базальтовых лав и силлов в Западном Аюцдзоре (Малый Кавказ). В лавах это кристаллы авгита с повторяющимися зонами, близкими к эндиопсиду и со структурами «песочных часов», в силлах пироксены несекториальны, слабо зональны, по составу отвечают авгит-диопсиду. Состав зон и секторов в пироксене из лавы изучен на микрозоне. Изменение состава от зоны к зоне соответствует тренду $Mg, Si \leftrightarrow Al, Ti, Fe$. от сектора к сектору — $Mg \leftrightarrow Al$. Предполагается, что подобное изменение состава — падение содержания Al, Ti, Fe при возрастании Mg, Si — от пироксенов лав к силлам, от зоны к зоне связано с уменьшением щелочности расплава, увеличением температуры и уменьшением скорости кристаллизации. Наличие секториальности показывает влияние на состав пироксена кинетики роста отдельных индивидов. Лит. — 9 назв., ил. — 3, табл. — 3.

УДК 552.11 : 549.642+549.641.23

Ильменито-клинопироксеновые сростки из ксенолитов в кимберлитовых трубках «Мир» и «Сытыканская» и вопросы их генезиса. Гаранн В. К., Кудрявцева Г. П., Пономаренко А. И. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 89—100.

На электроннозондовом приборе JXA-50A фирмы «JEOL» (Япония) изучены составы ильменита и клинопироксена из обширной коллекции «биминеральных» ксенолитов в кимберлитовых трубках «Мир» и «Сытыканская». Установлены повышенные содержания хрома (до 1.48 вес. % Cr_2O_3) и алюминия (до 0.85 вес. % Al_2O_3) в ильмените из кимберлитовой трубки «Сытыканская». Рассмотрены существующие гипотезы образования ильменито-клинопироксеновых сростков (эвтектическая кристаллизация и распад высокобарической обогащенной титаном материнской фазы — граната или клинопироксена). Результаты исследований и литературные данные свидетельствуют о формировании сростков в пределах верхней мантии. Кратко описаны продукты преобразования первичных минералов сростков под воздействием флюидов кимберлита-хозяина (пирит, рутил, серпентин, кальцит). Показано, что ильменито-клинопироксеновые сростки с графической структурой могут рассматриваться как один из источников мономинеральных включений ильменита в кимберлитовых трубках. Лит. — 19 назв., ил. — 4, табл. — 2.

УДК 552.1.12 : 549.642.26

Породообразующие и ювелирно-поделочные жадеиты Прибалхашья и Полярного Урала. Свириденко А. Ф., Коваленко В. С., Смирнов А. А., Коваленко И. В., Терпиловский Л. Ю. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 100—111.

В жадеитовых телах Прибалхашья и Полярного Урала установлено два этапа минералообразования: жадеитовый и этап ювелирно-поделочных пироксенов. На первом этапе формировались темно-серые и белые жадеиты (I и II генерации), на втором — травяно-зеленые жадеитовые хлоромлианиты (III генерации). Приводится характеристика оптических свойств, химического состава и рентгеноструктурные характеристики различных генераций пироксенов жадеитовой группы. Лит. — 14 назв., ил. — 3, табл. — 2.

УДК 552.323+552.121 (470.21)

Замутненные плагиоклазы в основных интрузивных породах Кольского полуострова. Федотов Ж. А., Федотова М. Г. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 111—120.

Приведены результаты исследования геологических условий нахождения замутненных бурых плагиоклазов, распределения в них элементов-примесей и минералогии замутняющего вещества. Показано, что бурые плагиоклазы образуются вследствие неравномерного метаморфизма в условиях дефицита воды. Замутнения обусловлены мельчайшими зернами магнетита, выполняющими трубчатые пустоты в плагиоклазе, подвергшемся частичному раскислению. Изучение распределения элементов-примесей в плагиоклазах свидетельствует об образовании замутнений в основном за счет железа и магния, содержащихся первоначально в решетке плагиоклаза, но при частичном привносе вещества извне. Нахождение бурых плагиоклазов в основных породах Кольского полуострова может дать указание на определенные условия метаморфического преобразования породы, а в некоторых случаях и на их возраст. Лит. — 14 назв., ил. — 2, табл. — 2.

УДК 552.11 : 549.731.11

Особенности химического состава акцессорных хромшпинелидов полосчатого дунито-гарцбургитового комплекса Иджимского массива. [Жолбанцев Р. В.], Багдасаров Э. А. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 120—127.

Выявлены закономерности изменения состава акцессорных хромшпинелидов полосчатого дунито-гарцбургитового комплекса, коррелирующиеся с кремнистостью пород и с железистостью сосуществующих оливина и ортопироксена. Установленное существенное различие составов крупных и мелких зерен хромшпинелидов позволяет выделить не менее двух генераций этого минерала, из которых более ранняя представлена мелкими зернами. С особенностями состава хромшпинелидов согласуется представление о происхождении комплекса в результате дифференциации пластичного, но в значительной степени закристаллизованного материала. Лит. — 9 назв., ил. — 1, табл. — 1.

Бариевый бетафит в пегматитах Забайкалья. Миронов А. Г., Гофман А. И. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 127—132.

Бариевый бетафит преобладает среди акцессорной минерализации пегматитов. Ассоциирует с самарским ортитом, колумбитом, циртолитом, редкоземельным торогумитом и с бастнезитом. Выполнены ИК спектроскопический, рентгеноструктурный, термический, химический и другие анализы бариевого бетафита. Данные химического анализа (в вес. %): UO_3 20—27, Nb_2O_5 24—27, TiO_2 16—19, CaO до 6, Ta_2O_5 2—4, п. п. п. 10—15. Происхождение бариевого бетафита связывается с замещением первичных титано-тантало-ниобатов типа самарскита и колумбита в процессе гидротермального метаморфизма пегматитов. Лит. — 7 назв., ил. — 2, табл. — 2.

УДК 549.12 : 549.354.43(57)

К оптической диагностике висмутовых сульфосолей. Болдырева М. М. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 133—141.

Изучены спектры отражения минералов висмутин-айкинитового ряда: висмутина, гладыта, линдстремита и айкинита на микроспектрорефлектометре «Блеск» и приборе ПООС-1. Форма спектральных кривых Rg' и Rp' отчетливо различна у крайних членов ряда, тогда как кривые Rg' гладыта и линдстремита близки по форме к Rg' айкинита, а их кривые Rp' аналогичны Rp' висмутину. Максимальные различия в форме кривых обнаружены в интервале 460—520 нм. Выявленную зависимость состав—свойство можно использовать для целей диагностики минералов изученного ряда. Лит. — 14 назв., ил. — 5, табл. — 6.

УДК 549.621.9

О природе примеси олова в составе гранатов Кительского месторождения. Долгашева Т. И., Зувев В. В. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л., «Наука», 1979, с. 141—146.

Приведены результаты оптического, химического, рентгенометрического, микронзондового и мёсбауэровского изучения андрадитов Кительского месторождения, показывающие, что четырехвалентное олово замещает находящееся в октаэдрической координации трехвалентное железо. Это замещение, по-видимому, сопровождается частичным восстановлением железа до двухвалентного состояния, т. е. в изученных гранатах имеет место следующая схема гетеровалентного изоморфизма: $Sn^{4+} + Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+}$. Дается кристаллохимическое обоснование установленной схемы изоморфизма. Лит. — 12 назв., ил. — 4, табл. — 3.

**КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»
МОЖНО ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ЗАКАЗАТЬ
В МАГАЗИНАХ КОНТОРЫ «АКАДЕМКНИГА»**

ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КНИГ ПОЧТОЙ
ЗАКАЗЫ ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО АДРЕСУ:

117192 Москва В-192, Мичуринский пр., 12
магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»;
197110 Ленинград П-110, Петрозаводская ул., 7
магазин «Книга — почтой»
Северо-Западной конторы «Академкнига»
или в ближайший магазин «Академкнига», имеющий отдел
«Книга — почтой»:

- 480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97 («Книга — почтой»);
370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13;
320005 Днепропетровск, пр. Гагарина, 24 («Книга — почтой»);
734001 Душанбе, пр. Ленина, 95 («Книга — почтой»);
335009 Ереван, ул. Тумабяна, 31;
664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289;
252030 Киев, ул. Ленина, 42;
252030 Киев, ул. Пирогова, 2;
252142 Киев, пр. Вернадского, 79;
252030 Киев, ул. Пирогова, 4 («Книга — почтой»);
277001 Кишинев, ул. Пирогова, 28 («Книга — почтой»);
343900 Краматорск (Донецкой обл.), ул. Марата, 4;
660049 Красноярск, пр. Мира, 84;
443002 Куйбышев, пр. Ленина, 2 («Книга — почтой»);
192104 Ленинград, Д-120, Литейный пр., 57;
199164 Ленинград, Таможенный пер., 2;
199034 Ленинград, 9 линия, 16;
220012 Минск, Ленинский пр., 72 («Книга — почтой»);
103009 Москва, ул. Горького, 8;
117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7;
630076 Новосибирск, Красный пр., 51;
630090 Новосибирск, Академгородок, Морской пр., 22 («Книга — почтой»);
142292 Пущино (Московской обл.), «Академкнига»;
620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 («Книга — почтой»);
700029 Ташкент, ул. Ленина, 73;
700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43;
700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 («Книга — почтой»);
634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18;
450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 («Книга — почтой»);
450025 Уфа, Коммунистическая ул., 49;
720001 Фрунзе, бульв. Дзержинского, 42 («Книга — почтой»);
310003 Харьков, ул. Чернышевского, 87 («Книга — почтой»).

2 р. 20 к.

3140



«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ