

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

В.А.Буланов, А.И.Сизых

**КРИСТАЛЛОХИМИЗМ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ
МИНЕРАЛОВ**

Учебное пособие

**Иркутск
2005**

УДК 549.01(08)

ББК 26.303
Б 90

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Иркутского государственного университета

Научный редактор: проф. А.И.Сизых

Рецензенты: проф. А.Н.Иванов
 доц. А.А.Белоголов

**Буланов В.А., Сизых А.И. Кристаллохимизм породообразующих минералов: Учеб. пос.
– Иркутск: Иркут. Ун-т, 2005. – 220 с.
ISBN 5-9624-0035-6**

Учебное пособие обобщает существующие методы оценки термодинамических условий формирования магматических, метаморфических и метасоматических образований, выполненные на основе анализа вариаций химического состава и распределения катионов по основным структурным позициям наиболее распространённых породообразующих минералов. Рассматриваются закономерности распределения петрогенных и малых элементов по структурным позициям оливинов, гранатов, пироксенов, амфиболов, слюд и полевых шпатов в зависимости от Р-Т условий и состава среды. Разработаны алгоритмы расчёта кристаллохимических формул и минального состава указанных групп минералов. Полнота описания алгоритмов позволяет достаточно легко реализовать их на любых языках программирования. Приведены конкретные примеры расчёта рассматриваемых групп минералов.

Пособие рекомендуется студентам геологических специальностей по курсам «Минералогия», «Петрография», «Геохимия». Может быть полезным для широкого круга геологов.

© Буланов В.А., Сизых А.И., 2005
© Иркутский государственный
университет, 2005

ISBN 5-9624-0035-6

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ФОРМУЛЫ МИНЕРАЛОВ И ПРИНЦИПЫ ИХ РАСЧЁТА	5
1.1. Химический состав минералов	5
1.2. Основы плотнейшей упаковки компонентов силикатов	7
1.3. Методы расчёта формул минералов	11
1.3.1. Метод расчёта по кислороду	12
1.3.2. метод расчёта Борнеман-Старынкевич	13
1.4. Химические составные части породообразующих минералов	16
1.5. Контрольные вопросы	19
2. КРИСТАЛЛОХИМИЗМ ОЛИВИНОВ	21
2.1. Классификация оливинов	21
2.2. Особенности расчёта кристаллохимических и минального состава оливинов	23
2.3. Распределение петрогенных и малых элементов в оливинах	25
2.4. Задания для самостоятельных работ	35
2.5. Контрольные вопросы	36
3. КРИСТАЛЛОХИМИЗМ ГРАНАТОВ	38
3.1. Классификация гранатов	38
3.2. Особенности расчёта кристаллохимических и минального состава гранатов	40
3.3. Распределение петрогенных элементов гранатов	42
3.3. Распределение малых элементов гранатов	55
3.4. Задания для самостоятельных работ	64
3.5. Контрольные вопросы	65
4. КРИСТАЛЛОХИМИЗМ ПИРОКСЕНОВ	66
4.1. Классификация пироксенов	66
4.2. Особенности расчёта кристаллохимических и минального состава пироксенов	71
4.3. Распределение петрогенных и малых элементов пироксенов	75
4.3.1. Ромбические пироксены (ортопироксены)	77
4.3.2. Моноклинные пироксены (клинопироксены) пироксены (ортопироксены)	90
4.4. Задания для самостоятельных работ	101
4.5. Контрольные вопросы	102
5. КРИСТАЛЛОХИМИЗМ АМФИБОЛОВ	104
5.1. Классификация амфиболов	104
5.2. Особенности расчёта кристаллохимических и минального состава амфиболов	110
5.3. Распределение петрогенных элементов амфиболов	121
5.3.1. Кальциевые амфиболы	122
5.3.2. Железо-магнезиальные амфиболы	129
5.4. Распределение малых элементов амфиболов	132
5.5. Задания для самостоятельных работ	136
5.6. Контрольные вопросы	136
6. КРИСТАЛЛОХИМИЗМ СЛЮД	138
6.1. Классификация слюд	138
6.2. Особенности расчёта кристаллохимических и минального состава	

слюд.....	144
6.3. Распределение петрогенных и малых элементов слюд.....	147
6.3.1. Группа флогопита-биотита (триоктаэдрические слюды)	148
6.3.2. Группа мусковита (диоктаэдрические слюды).....	162
6.3.3. Группа литиевых слюд	169
6.4. Задания для самостоятельных работ.....	174
6.5. Контрольные вопросы	175
7. КРИСТАЛЛОХИМИЗМ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ.....	176
7. Классификация полевых шпатов	176
7.2 Особенности расчёта кристаллохимических и минального состава полевых шпатов.....	184
7.3. Распределение элементного состава и структурное состояние полевых шпатов	186
7.3.1. Щелочные полевые шпаты	187
7.3.2. Плаггиоклазы	196
7.3.3. Бариевые полевые шпаты	204
7.4. Задания для самостоятельных работ	208
7.5. Контрольные вопросы	209
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	210
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	212

ПРЕДИСЛОВИЕ

Понятие кристаллохимизм минералов прочно вошло в практику геологических исследований. Под этим термином понимается способность реальных минеральных индивидов, агрегатов и ассоциаций отражать в характерных особенностях своего состава изменения различных геологических и физико-химических условий, в которых протекали процессы минералообразования и последующее существование минералов в природе.

Необходимость в создании учебного пособия по кристаллохимизму минералов для геологов возникла в связи с отсутствием учебников по этому предмету. За последние 15 – 20 лет опубликованы довольно большое количество работ направленных на выяснение геохимической специфики минералов определённых магматических, метаморфических и метасоматических процессов. Однако в настоящее время они мало доступны большинству студентов-геологов, так как опубликованы в виде отдельных статей и монографий отечественных и зарубежных изданий, нередко представляющих биографическую редкость.

При разработке учебного пособия авторами учтены основные работы по кристаллохимизму минералов. Список этих работ и ряда справочных руководств приведён в конце книги.

В предлагаемом учебном пособии приводится характеристика распределения элементного состава и структурных политипов оливинов, гранатов, пироксенов, амфиболов, слюд и полевых шпатов. При написании данной работы авторы ставили себе следующие задачи:

- дать обзор существующих классификаций основных породообразующих минералов;
- показать особенности расчёта их кристаллохимических формул и минерального состава;
- разработать алгоритмы пересчёта на ЭВМ химического состава названных минералов на кристаллохимические формулы и минеральный состав;
- обратить внимание на различие геохимических характеристик основных породообразующих минералов образовавшихся в разных геологических условиях.

Надеемся, что появление данной работы приведёт к более активному использованию студентами геохимической и кристаллохимической оценки условий минералообразования при изучении курсов кристаллохимии, минералогии, петрохимии, петрографии магматических и метаморфических пород, геохимии, а также в научных исследованиях и дипломном проектировании.

ВВЕДЕНИЕ

Учение о кристаллохимизме, типохимизме и типоморфизме минералов в значительной степени разработанное петрологами и минералогами, сыграло большую роль в развитии генетической минералогии. На основе учения о кристаллохимизме и типохимизме минералов сформированы современные представления о внутреннем строении и химическом составе минералов. Это позволило не только объяснять, но и прогнозировать кристаллохимический состав минералов, устанавливать их генезис, определять поведение в минералообразующих процессах.

Согласно известному определению В.И.Вернадского, минералы представляют собой продукты химических реакций, протекающих в земной коре. Однако реальные минералы далеко не идеальные химические соединения, а кристаллы минералов отнюдь не идеальные кристаллы. Этим и обусловлены явления типохимизма, кристаллохимизма и типоморфизма минералов.

Реальные минералы отличаются от идеальных: микронеоднородностью; непостоянством состава; нестехиометричностью состава; искажением структуры; непостоянством структурных позиций катионов и анионов в кристаллической решетке, явлением полиморфизма, политипии и развитием смешаннослойных образований.

Важнейшим итогом изучения современными прецизионными методами минералов из разных генетических образований стал вывод о том, что многие особенности их состава, формы, внутреннего строения и свойств обнаруживают отчетливо выраженную связь с условиями образования и последующими преобразованиями минералов.

Отсюда следует правомерность постановки обратной задачи – выяснения по кристаллохимическим особенностям минералов специфических условий образования и дальнейшей истории, т.е. извлечения из минералов конкретной генетической информации. Установлено, что в самом минерале, в его составе, кристаллической структуре и парагенетических ассоциациях действительно заключён большой объём генетической информации, которая может быть расшифрована современными методами исследования. При этом для каждого минерала, как справедливо отмечено А.И.Гинсбург, в принципе могут быть наиболее информативными специфические, только ему присущие свойства или их сочетание.

1. ФОРМУЛЫ МИНЕРАЛОВ И ПРИНЦИПЫ ИХ РАСЧЁТА

1.1. Химический состав минералов

Изучение химического состава минералов производится как традиционным химическим способом, так и разнообразными экспрессными методами определения элементов. Результаты этих анализов даются в виде весовых процентов окислов, составляющих минерал. Если для чистых химических соединений состав, выраженный в весовых процентах окислов, является вполне определённой величиной, дающей полную характеристику данного соединения, то в отношении минералов дело обстоит несколько иначе. Дело в том, что химический состав большинства породообразующих минералов может меняться в широких пределах, отражая изменение условий минералообразования. Одни элементы в минералах замещаются другими с образованием, в ряде случаев, непрерывных рядов изменения состава с постепенным переходом от одного крайнего члена к другому. Для породообразующих минералов, в которых особенно широко развиты изоморфные замещения, содержания весовых процентов окислов колеблются в больших пределах и совсем не могут однозначно характеризовать данный образец минерала, так как не дают возможность судить о соотношении количества атомов элементов, входящих в состав элементарной ячейки.

Главной характеристикой минерала является его химическая формула, определяющая кристаллохимическую структуру и вполне определяющая природу минерала, принадлежность к определённому минеральному виду и его химический состав.

В отличие от меняющегося (от образца к образцу) весового процентного состава, тип формулы минерала является величиной постоянной. Для каждого отдельного образца формула имеет свой, отличный от других образцов, состав элементов, но не меняет своего типа и представляет по существу результат количественного химического анализа, выраженный не в весовых, а в атомных отношениях.

Результаты анализа минерала, выраженные в весовых процентах окислов, представляют как бы не вполне законченную работу, ибо не дают самого главного, что должен дать количественный химический анализ минерала, не дают химического состава, выраженного определённой химической формулой, отражающей отношения количества атомов элементов, входящих в состав кристаллической элементарной ячейки. Поэтому одной из очередных задач является вывод химической формулы из полученных данных анализа.

Зная молекулярный вес каждого окисла в химическом соединении (или атомный вес элементов), можно от весовых соотношений количественного анализа перейти к свойственной формуле атомным отношениям. Для этого каждый весовой процент окисла делится на соответствующий ему молекулярный вес и частное умножается на количество данных атомов в формуле окисла (кислорода или катиона). Полученные числа для химически чистого соединения должны быть в простых кратных отношениях.

Чтобы понять разницу между написанием чистых химических соединений и формул минералов, рассмотрим формулы чистого химического соединения - углекислого железа и нескольких образцов минерала - сидерита (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Результаты анализов и расчёт формулы углекислого железа
и трёх образцов сидерита**

Компоненты	Весовой процент	Молекулярный вес	Молекулярные кол-ва	Атомные количества		Коэффициенты
				Анионов	Катионов	
Углекислого железа						
FeO	62,00	71,85	8629	8629	8629	1,00
CO ₂	38,00	44,00	8636	17272	8636	1,00
	100,00			25901		3,00
Сидерит № 1						
FeO	59,12	71,85	8228	8228	8228	0,95
MgO	1,07	40,03	266	266	266	0,03
MnO	0,78	71,00	110	110	110	0,01
CaO	0,61	56,00	109	109	109	0,01
CO ₂	38,25	44,00	8693	17099	8693	1,00
	99,83			28099		3,00
Сидерит № 2						
FeO	42,60	71,85	5929	5929	5929	0,68
MgO	0,22	40,03	0005	5	5	-
MnO	17,58	71,00	2476	2476	2476	0,28
CaO	1,08	56,00	0321	321	321	0,04
CO ₂	38,30	44,00	8705	17410	8705	1,00
	100,50			26141		3,00
Сидерит № 3						
FeO	46,70	71,85	6500	6500	6500	0,69
MgO	11,15	40,03	2767	2767	2767	0,29
MnO	0,30	71,00	0042	42	42	-
CaO	0,85	56,00	0152	152	152	0,02
CO ₂	41,04	44,00	9327	18654	9327	1,00
	100,04			28115		3,00

Минерал сидерит, формула которого тоже обычно пишется FeCO₃ отличается от химического соединения - углекислого железа переменным составом в разных образцах: ионы закисного железа часто замещены ионами Mn²⁺ и Mg²⁺ и формулу сидерита следует писать в общем виде - MCO₃, где M=(Fe²⁺+Mn+Mg).

Сидерит №1, кроме небольшой примеси MgO, почти не отличается по химическому составу от химического соединения углекислого железа: CO₂ -38,25% вместо 38,5%; FeO - 59,10% вместо 62%. Сидерит №2 отличается от химического соединения FeCO₃ и содержит вместо 62% FeO всего 42,6% FeO и, кроме того, 17,6 MnO и является, до некоторой степени, переходом к минералу родохрозиту, т.е. углекислому марганцу MnCO₃, содержащему 62% MnO и не содержащему железа. Сидерит №3 содержит CO₃ -41% вместо 38%, FeO -46,7% вместо 62% и, кроме того, 11% MgO, т.е. является до некоторой степени переходным к магнетиту, содержащему 48% MgO и 52% CO₂.

При попытке рассчитать формулы сидерита по схеме расчёта химического соединения мы видим, что между атомными отношениями не получается простых кратных отношений, но суммируя все атомные отношения металлов, получаем $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Ca}): \text{C}:\text{O} = 8713:8693:26099 = 1:1:3$ и формулу сидерита №1 можно написать так: $(\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,03}\text{Mn}_{0,01}\text{Ca}_{0,10})_{1,00}\text{C}_{1,0}\text{O}_{3,0}$ т. е часть атомов железа в углекислом железе замещена атомами магния, марганца и кальция. Дробные коэффициенты при атомах металлов обозначают их отношение в соединении при сумме, равной единице.

В анализах сидеритов N2 и N3 повторяется та же закономерность. Простыми кратными отношениями являются отношения суммы металлов к углероду и кислороду:

Сидерит №2: $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Ca}): \text{C}:\text{O}=8731:8705:26141=1:1:3$;

Сидерит №3: $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Ca}): \text{C}:\text{O}=9461:9327:28115=1:1:3$.

Таким образом, соответствующие анализам химические формулы пишутся так (в формулах минералов коэффициент за скобками всегда обозначает сумму элементов внутри скобок):

1. FeCO_3
2. $(\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,03}\text{Mn}_{0,01}\text{Ca}_{0,01})_{1,00}\text{CO}_3$
3. $(\text{Fe}_{0,68}\text{Mn}_{0,28}\text{Ca}_{0,04})_{1,00}\text{CO}_3$
4. $(\text{Fe}_{0,69}\text{Mg}_{0,29}\text{Ca}_{0,02})_{1,00}\text{CO}_3$

Они ясно показывают постоянство типа формулы MgO_3 и соответствующее каждому анализу различие количественных соотношений ионов Fe^{2+} , Mg , Mn , Ca . Сидерит сложного состава можно рассматривать как совокупность соединений FeCO_3 , MgCO_3 и MnCO_3 . Соответственно его состав можно представить не в виде одной формулы $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{CO}_3$ (где элементы внутри скобок, разделённые запятыми, могут иметь между собой различные соотношения), а в виде определенных количеств отдельных минералов: сидеритового, родохрозитового и магнезитового, где каждый из них является определенным химическим соединением - карбонатом. Тогда формулы рассматриваемых сидеритов, напишутся так:

1. 100% FeCO_3
2. 95% FeCO_3 +3% MgCO_3 +1% MnCO_3 +1% CaCO_3
3. 68% FeCO_3 +28% MnCO_3 +4% CaCO_3
4. 69% FeCO_3 +29% MgCO_3 +2% CaCO_3

Такой способ написания состава определённого образца является достаточно удобным и широко используется в практике минералогических исследований

Приведенные примеры иллюстрируют непостоянство химического состава минералов; некоторые элементы иногда полностью замещаются другими, и часто наблюдается ряд минералов с изменением состава и переходом от одного крайнего члена к другому. Крайние члены часто носят другое название: сидерит, родохрозит, магнезит. Часто в учебниках, руководствах и справочниках даются вполне определённые формулы, что не соответствует их реальному химическому составу, поэтому формулы таких минералов следует писать в общем виде.

1.2. Основы плотнейшей упаковки компонентов силикатов

Все минералы являются кристаллическим веществом. Кристаллическое вещество состоит из разнородных атомов или ионов, расположенных на строго определенных между собой расстояниях. Их количество, находящееся в единице пространственного закономерного расположения - в элементарной ячейке, отражено в химической формуле минерала. По своей симметрии бесконечные пространственные фигуры группируются в 7 сингоний с 32 видами симметрии.

Явление замещения в кристаллическом веществе атомов или ионов другими, подобными им атомами или ионами, без изменения их расположения в пространстве, без изменения типа химической формулы минерала называется изоморфизмом.

Из сложного состава природного силикатного расплава, в котором присутствуют (в том или ином количестве) почти все химические элементы, не кристаллизуются простые химические соединения, а выделяются индивидуальные сложные кристаллические минералы, химический состав которых широко меняется в пределах одного минерального вида и зависит от состава природного силикатного расплава. При этом минерал остаётся однородным.

В твёрдом кристаллическом растворе (минерале) в противоположность жидкому раствору ионы или атомы химических соединений не подвижны. Они фиксируются в пространстве на строго определенных между собой расстояниях, в соответствии с их величиной и типом химических связей. Ионы могут быть замещены другими ионами, лишь близкими по размерам, ибо ионы различной величины не могут разместиться в кристаллическом веществе на строго определенных между собой расстояниях. Поэтому простые химические соединения (минералы), входящие в состав твёрдого раствора (минерала), должны обладать одинаковым типом формулы с одинаковым числом соответственно равнорациусных ионов. В свободном состоянии, такие соединения могут находиться в различных полиморфных кристаллических фазах. В твёрдом растворе они подчиняются фазе одного из минералов - фазе растворителя.

В основу кристаллического строения, обычных, главным образом минералогических объектов, кладётся принцип плотнейшей упаковки компонентов. Таковой представляется плотнейшая упаковка ионов кислорода в виде (почти) несжимающихся шаров одинакового размера. В промежутках между плотно упакованными, одинаковыми по размеру шарами имеются пустоты геометрически вполне определенных конфигураций (треугольник, тетраэдр, октаэдр), их объёмы зависят от объёмов (радиусов) плотно упакованных шаров (табл.1.2). В этих пустотах могут разместиться в плотнейшей их упаковке с большими шарами (ионами кислорода), соприкасаясь с ними, сравнительно небольшие шары (катионы), занимая соответственно величинам их ионных радиусов различные по объёму пустоты. Пустоты могут быть заселены катионами, или не заселены. Плотнейшая упаковка больших шаров от этого не меняется, оставаясь плотнейшей.

Таблица 1.2

Зависимость координации от отношения радиуса катиона к радиусу кислорода

Координационный полиэдр	$R_k:R_a$	Элемент	Максимальное и минимальное отношение для данной координации
Треугольник	0,155	B^{3+}, C^{4+}	0,20:1,36=0,15
Тетраэдр	0,22	$Mn^{7+}, S^{6+}, P^{5+}, Si^{4+}, Al^{3+}, Be^{2+}$	0,29:1,36=0,21 0,57:1,36=0,42
Октаэдр	0,41	$Mo^{6+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}$	0,57:1,36=0,42 0,90:1,36=0,66
Куб и додекаэдр	0,71	$Th^{4+}, Ce^{3+}, Ca^{2+}, Na^+, Bi^{3+}, Pb^{2+}, K^+, Cs^+$	0,90:1,36=0,66 1,33:1,36=0,98 1,65:1,36=1,21

Из рассмотрения сечения по плоскости, проходящей через диаметры одинаковых шаров в плотнейшей упаковке (рис.1.1,а, в) следует, что в треугольных пустотах между тремя соприкасающимися кругами может быть вписан малый круг с отношением его радиуса r к радиусу большого круга R равным 0,155. В плотнейшей упаковке ионов кислорода ($R(O^{2-})=1,36A$) в таких треугольных пустотах могут поместиться среди трёх ионов кислорода, соприкасаясь с ними ($Kч=3$) самые маленькие катионы (B^{3+}, C^{4+}) с ионным радиусом 0,15-0,2 A (эти ионы не соприкасаются с ионами кислорода в соседних плоских слоях).

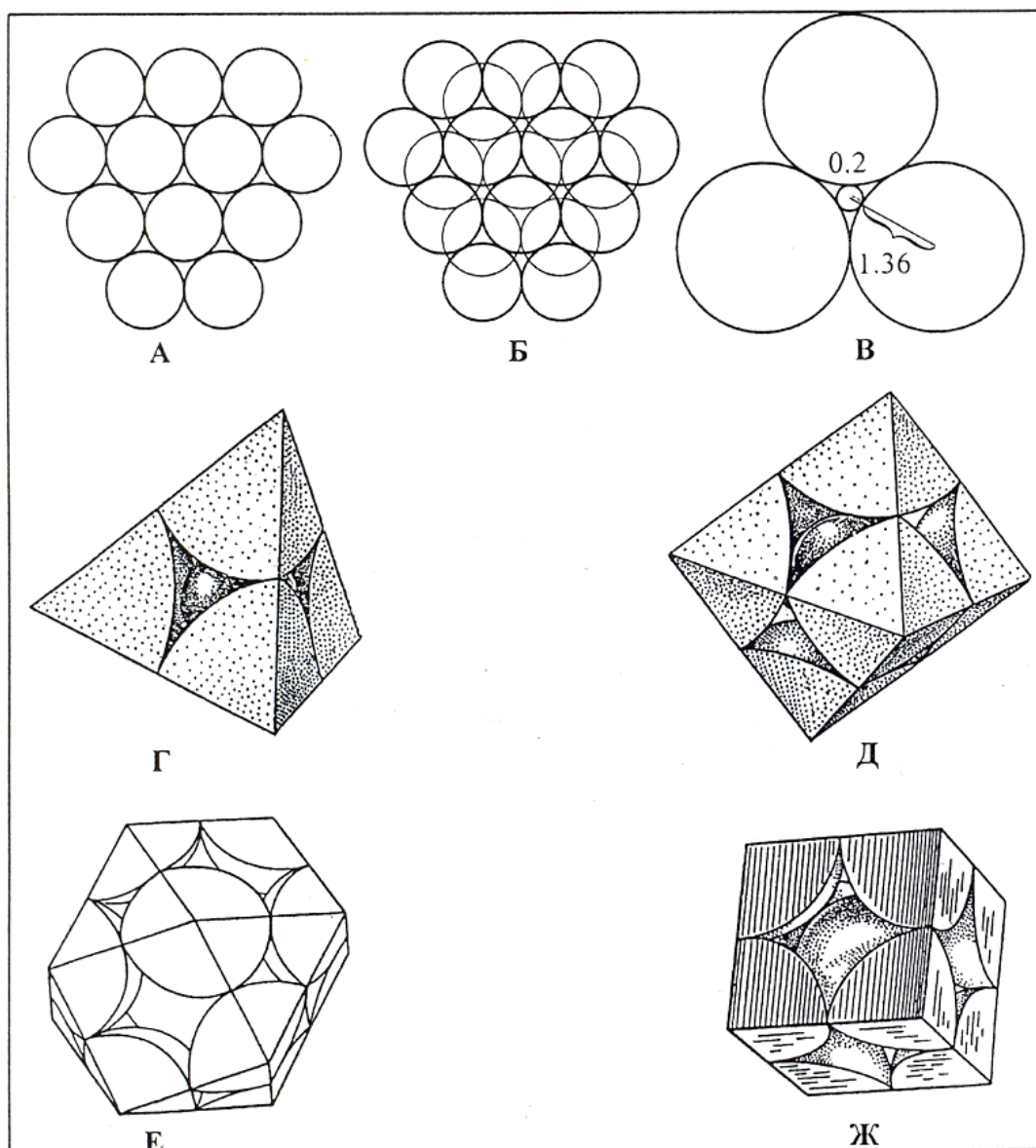


Рис. 1.1. Плотнейшая упаковка шаров в плоском слое (а) и два последовательных плотноупакованных слоя в пространственной плотнейшей шаровой упаковке (б), и-д – катионы в пустотах плотнейшей упаковки анионов (кислорода): в – в треугольной пустоте (К.ч.=3), г – в тетраэдрической пустоте (К.ч.=4), д – в октаэдрической пустоте (К.ч.=6). Крупный катион в окружении 12 анионов (К.ч. 12) (е) и 8 анионов (ж) (К.ч.=8)

Шары следующего плоского слоя плотнейшей упаковки закрывают часть треугольных пустот (см. рис.1.1,б), создавая полости, ограниченные четырьмя шарами, с конфигурацией тетраэдра (рис.1,г). В такую полость, касаясь четырех шаров (по законам стехиометрии), может быть вписан шар радиусом $r=0,22 R=0,30A$. Таким образом, в плотнейшей упаковке ионов кислорода в тетраэдрической полости могут поместиться катионы с радиусом $0,3A$, такие, как Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} , (Кч=4).

Над другой частью пустот располагаются пустоты второго плоского слоя шаров (см. рис.1.1,б). Между тремя шарами первого плоского слоя и тремя шарами второго плоского слоя создается, таким образом, полость с конфигурацией октаэдра, в которую по законам стехиометрии может быть вписан шар с радиусом $r=0,41R=0,56A$ (рис.1.1,д). Между шестью атомами кислорода могут разместиться катионы с радиусом $> 0,56A$, такие как Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} (Кч=6).

Других конфигураций пустот (кроме треугольника, тетраэдра и октаэдра) в плотнейшей упаковке одинаковых шаров не существует. Если размеры катионов близки к размеру иона кислорода, то такие катионы наравне с ионами кислорода создают плотнейшую упаковку

ку равновеликих шаров, и можно себе представить пространственную замену одного из 13 атомов кислорода катионами K^+ , Sr^{2+} с радиусом близким к радиусу атома кислорода. Такой катион окружен в плотнейшей упаковке 12 ионами кислорода, расположенными в трёх соседних параллельных плоских слоях (6 ионов в одном плоском слое, 3 иона в другом соседнем параллельном слое; $Kч=12$ (рис.1.1,е)).

В плотнейшей упаковке ионов кислорода не находят себе место ионы с радиусом между 0,90А и 1,36А, такие как Na^+ , Ca^{2+} , Ce^{3+} , Th^{4+} , для октаэдрических пустот они велики, для додекаэдров - малы. Они, подобно катионам с радиусом 1,36А, близким к радиусу иона кислорода, участвуют в плотнейшей упаковке шаров, но не одного, а двух различных размеров.

Между расположенными друг над другом (в соседних плоских слоях) восемью шарами поместятся меньшие шары с радиусом $r=0,71R$, конфигурация куб (рис,1,ж). В таком расположении больших ионов кислорода в полости с конфигурацией куба с $Kч=8$ смогут разместиться ионы Na^+ , Ca^{2+} , Ce^{3+} , Th^{4+} .

Плотнейшая упаковка ионов кислорода является лишь упрощённой схемой, выявляющей пространственную необходимость закономерного расположения катионов между атомами кислорода. В действительности каждая кристаллическая структура (т.е. расположение атомов или ионов в пространстве) значительно сложнее и является функцией многочисленных и разнообразных переменных, таких как валентность, заряд, тип связи, от которых в известной мере зависит и величина самих ионов или атомов. В структуре отмечается и своеобразное пространственное расположение кислородных радикалов SiO_4^{4-} , $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_9^{6-}$ и т.п. Эти радикалы расположены в пространстве закономерно в виде отдельных групп, колец, цепочек, лент, слоёв, каркасов. Связь между катионами радикала и его кислородом не является чисто ионной. Атомы кислорода в таких анионах прочно связаны с центральным атомом и примыкают друг к другу более плотно, чем это определялось бы расстоянием между их центрами.

При пересчете химических анализов минералов на структурные формулы согласно Р.Н.Соболева и В.И.Фельдмана (1984) необходимо придерживаться следующих правил:

1. В четверной координации (табл.1.3) могут находиться помимо Si^{4+} также Al^{3+} , Ti^{4+} и в виде исключения Fe^{3+} , три последних катиона добавляются к Si^{4+} в количестве, необходимом для образования радикала, соответствующего теоретическим соотношениям. Поскольку в ортосиликатах замещение кремния алюминием в $(SiO_4)^{4-}$ не происходит, добавление Al^{3+} в кремнекислородный радикал следует производить только для силикатов с более сложным строением (цепочечные, ленточные и т.д.). Ti^{4+} входит в радикал всегда, в том числе и в ортосиликатах. Максимально возможное вхождение Al^{3+} в радикал в формуле биотита не может превышать 1, а в формуле амфибола - 2. Поэтому после предельного насыщения в этих минералах радикала Al^{3+} дальнейшая компенсация недостатка Si^{4+} должна идти за счет Ti^{4+} . Существенную роль играет Ti^{4+} и в структуре гранатов, где он изоморфно замещает кремний. Введение в радикал Fe^{3+} можно производить лишь в таких минералах, как полевые шпаты, где не имеется катионов шестерной координации.

2. Катионами обычно находящимися в шестерной координации являются Mg^{2+} , Fe^{2+} , реже Mn^{2+} , Fe^{3+} и находящиеся в избытке после насыщения четверной координации Al^{3+} и Ti^{4+} . Сюда же относятся Ca^{2+} и Na^+ при отсутствии для них (или части их) места в более высокой координации. В щелочных породах в шестерной координации в минералах может частично находиться и Zr^{4+} .

3. Типичными катионами в восьмерной координации являются Ca^{2+} и Na^+ ; а также Mn^{2+} , оставшийся после вхождения в шестерную координацию. Такую же координацию имеют Mg^{2+} и Fe^{2+} в гранатах, а также в пироксенах при избытке этих катионов и в некоторых других минералах горных пород. При отсутствии в минерале катионов с более высоким координационным числом в эту группу относят K^+ , но он всегда имеет подчиненное значение (например, в роговой обманке).

4. Катионами, имеющими координационное число 10, являются K^+ (в щелочном поле-вом шпате), а также Rb^+ , Ba^{2+} , Na^+ и Ca^{2+} . Координационным числом 12 обладают K^+ , Rb^+ и Ca^{2+} (в слюдах), в резкоподчинённом количестве находятся Ba^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} .

Таблица 1. 3

Важнейшие изоморфные ряды в силикатах

Коорди- нация	Совершенный изоморфизм	Ограниченный изомор- физм	Несовершенный изоморфизм	
			Обычный	Редкий
4	Si^{4+}	-	Al^{3+}, Ti^{4+}	Fe^{3+}
4	Zr^{4+}	-	Fe^{2+}, Mn^{2+}	Mg^{2+}
6	Ti^{4+}	-	Fe^{3+}, Zr^{4+}	Al^{3+}
6	Al^{3+}	$Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}$	$Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ti^{4+}$	Mg^{2+}
6	$Mg^{2+}(Ni^{2+}), Fe^{2+}, Mn^{2+}$	Fe^{3+}, Al^{3+}, Li^+	Ti^{4+}	Ca^{2+}
6	Ca^{2+}	Mn^{2+}, Na^+	Fe^{2+}, Mg^{2+}	-
8	Ca^{2+}	Na^+	$TR^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}$	K^+
8	Na^+	Ca^{2+}	-	K^+
8	$Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}$	-	Ca^{2+}	-
8	Zr^{4+}	Sc^{3+}	TR^{3+}	Ca^{2+}
10	$K^+(Rb^+)$	Cs^+	Ba^{2+}, Na^+, Ca^{2+}	-
12	$K^+(Rb^+)$	Ba^{2+}, Na^+	Ca^{2+}	-

Если в анализе имеются и другие катионы, то распределение их по группам производится в соответствии с данными об их координационном числе и способности их к изоморфизму.

1.3. Методы расчёта формул минералов

Основной смысл всех методов вывода формул непосредственно по результатам химического анализа заключается в переводе цифр состава минералов в весовых процентах на новые относительные величины, показывающие в едином масштабе количества тех простейших частиц, из которых построена кристаллическая решетка минерала. В качестве этих относительных величин используются атомные количества. Если для некоторого минерала, например брейнерита (Булах, 1967), подсчитаны атомные количества элементов - $Mg-0,157$, $Fe-0,140$, $O-0,891$, то соотношение чисел атомов в формуле минерала будет выражаться сложной пропорцией $Mg:Fe:C:O=0,157:0,140:0,297:0,891$. Чтобы найти коэффициенты атомов в формуле данного образца брейнерита, остается лишь сократить атомные количества на их общий делитель, который проще всего определить, исходя из теоретической формулы минерала. Приняв согласно стехиометрии карбонатов ряда кальцита RCO_3 атомное количество кислорода равным трем, мы получим величину общего делителя равную $0,891:3=0,297$, и отсюда формулу брейнерита $(Mg_{0,53}Fe_{0,47})_{1,00}CO_3$. Точно также можно найти общий делитель, исходя из числа в идеальной формуле не кислорода, а катионов.

В соответствии со способом нахождения величины общего делителя первый метод расчета формулы будет называться расчетом по кислороду, второй - выводом формул по катионам.

1.3.1. Метод расчёта по кислороду

Среди методов расчета формул наиболее широкое применение в минералогических исследованиях нашел обычный метод расчета по кислороду, особенности применения которого для пересчета отдельных групп порообразующих минералов рассмотрены в данном пособии. При расчёте формулы минерала по этому методу все вычисления выполняются в следующем порядке:

1. Находятся молекулярные количества каждого компонента по формуле - массовый процент, деленный на молекулярный вес, или при помощи специальных таблиц (прил. 1). Для избегания дробных величин эти числа нередко умножаются на 10000 или 1000.

2. Рассчитываются атомные количества катионов умножением молекулярного количества компонентов на число атомов кислорода в его теоретической формуле.

3. Подсчитываются атомные количества кислорода в каждом окисле умножением молекулярных количеств компонентов на число атомов кислорода в их формулах.

4. Подсчитывается сумма атомных количеств кислорода.

5. Вычисляется общий делитель (расчетный фактор) как частное от деления суммы всех атомных количеств кислорода на число атомов в теоретической формуле минерала.

6. Находятся числа каждого катиона в формуле минерала делением соответствующего ему атомного количества на расчетный фактор. Число атомов кислорода, согласно основному условию всех расчётов, приравнивается к теоретическому.

7. Производится проверка точности арифметических вычислений по сумме положительных и отрицательных зарядов. Ввиду неизбежности небольших погрешностей в вычислениях, в силу округления различных величин в большую или меньшую сторону, допустимо незначительное отклонение количества положительных зарядов от суммы отрицательных.

Пример расчета формул граната по обычному кислородному методу приведен в табл.1.4.

Для гранатов общий делитель определяется по равенству 12 числа атомов кислорода в его теоретической формуле $27934/12=2327$. Формула минерала имеет вид:

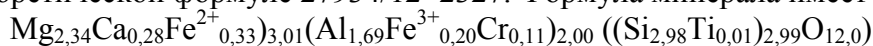


Таблица 1. 4

Расчёт формулы граната по обычному кислородному методу (Булах, 1967)

Компонент	Содержание в весовых процентах	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент
			Анионов	Катионов	
SiO ₂	41,70	6939	13873	6939	2,982
TiO ₂	0,32	0012	24	12	0,006
Al ₂ O ₃	20,13	1975	5925	3950	1,694
Fe ₂ O ₃	3,67	0229	687	458	0,197
Cr ₂ O ₃	2,02	0133	399	266	0,114
FeO	5,47	0762	762	762	0,327
MnO	0,41	0058	58	58	0,025
MgO	22,32	5535	5535	5535	2,374
CaO	3,68	0656	656	656	0282
H ₂ O	-	-	-	-	-
Сумма	99,72		27934/12=2327		

1.3.2. Метод расчёта И.Д.Бордеман-Старынкевич

Возможен, если известны параметры элементарной ячейки и плотность данного образца, еще один путь расчёта формулы минерала. В этом случае можно проверить правильность химической формулы изучаемого минерала и рассчитать коэффициент при каждом ионе, не производя расчёт соотношений между группами равнорADIUSных ионов. Такой путь носит название метода И.Д.Борнеман-Старынкевич.

Знание параметров элементарной ячейки и удельного веса анализируемого образца минерала приближает вывод его формулы к достоверности. Рентгеноструктурным анализом определяют размеры элементарной ячейки в направлениях пространственных осей X, Y и Z (обозначаемых буквами a, b и c) и выраженных в ангстремах $A=10^{-8}$ см.) и углы между положительными направлениями осей Y и Z, X и Z, X и Y, обозначаемых соответственно буквами α, β, λ .

Из этих данных легко вычислить объем элементарной ячейки для каждой из семи кристаллических систем (сингоний), в которых может кристаллизоваться минерал - кубической, тетрагональной, ромбической, гексагональной, тригональной, моноклинной и триклинной (табл.1.5)

Вес элементарной ячейки $W_{э.я.}$ (в гр.) равен ее объёму (в $см^3$), умноженному на удельный вес d минерала ($W_{э.я.} = V \cdot d \cdot 10^{-24}$).

Таблица 1.5

Объёмы элементарной ячейки для различных сингоний

Сингония	α, β, λ	a, b, c	Упрощённые формулы
Кубическая	$\alpha = \beta = \lambda = 90^\circ$	a=b=c	a^3
Тригональная	$\alpha = \beta = \lambda \neq 90^\circ$	a=b=c	$2a^3 \sqrt{(\sin(3/2) \cdot \sin^3(\alpha/2))}$
Тетрагональная	$\alpha = \beta = \lambda = 90^\circ$	a=b \neq c	$a^2 c$
Гексагональная	$\alpha = \beta = 90^\circ; \lambda = 120^\circ$	a \neq b \neq c	$a^2 c \sqrt{(\sin 120^\circ)} = a^2 c \cdot 0,866$
Ромбическая	$\alpha = \beta = \lambda = 90^\circ$	a \neq b \neq c	abc
Моноклинная	$\alpha = \lambda = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	a \neq b \neq c	$abc \sqrt{(1 - \cos^2 \beta)} = abc \cdot \sin \beta$
Триклинная	$\alpha \neq \beta \neq \lambda \neq 90^\circ$	a \neq b \neq c	

Зная из цифр анализа весовой процент данного элемента A (a %) в минерале и вес элементарной ячейки в граммах ($V=10^{-24}d$), мы определяем вес данного элемента A в элементарной ячейке: $W_A = (V \cdot 10^{-24} \cdot d) \cdot (a' \% / 100)$

Известно, что в навеске химического элемента, вес которой равен его атомному весу, выраженному в граммах (грамм-атом), находится $6,023 \cdot 10^{23}$ атомов (число Авогадро). Можно определить число его атомов в любой другой навеске из простого соотношения: вес первой навески (грамм-атома) так относится к весу второй (любой) навески, как $6,023 \cdot 10^{23}$ атомов относится к искомому числу атомов. Нас интересует навеска, равная весу каждого элемента в элементарной ячейке в граммах: зная ее, мы имеем возможность определить число атомов каждого элемента в элементарной ячейке из соотношения: $X / 6,023 \cdot 10^{23} = (V \cdot 10^{-24} \cdot d) \cdot a' \% / [A] \cdot 100$, где: $6,023 \cdot 10^{23}$ - число Авогадро, т.е. число атомов в навеске, равной атомному весу (в гр.); $(V \cdot 10^{-24} \cdot d)$ - вес элементарной ячейки; [A] - вес грамм-атома данного элемента A (атомный вес в гр.); a' % - весовой процент элемента A в минерале.

$$x = (V \cdot 10^{-24} \cdot d) \cdot a' \% \cdot 6,023 \cdot 10^{23} / [A] \cdot 100$$

Определяем весовой процент элемента A (a' %) из определенного в анализах весового процента окисла $A_m O_n$ (a%) и вставляем его в формулу: $a' \% = a \% \cdot [A] / m / A_m O_n$,

где: a % весовой процент окисла $A_m O_n$ по данным анализа; [A] - атомный вес катиона A в окисле; m - число атомов катиона в окисле $A_m O_n$; $[A^m O_n]$ - молекулярный вес окисла ($A_m O_n$), тогда: $x = V \cdot 10^{-24} \cdot d \cdot a \% \cdot [A] \cdot m \cdot 6,023 \cdot 10^{23} / [A] \cdot 100 \cdot [A_m O_n]$. Произведя сокращения, получаем: $x = V \cdot d \cdot 0,006023 \cdot (a \% \cdot m / [A_m O_n])$. Выражение $a \% \cdot m / [A_m O_n]$ - (процент a % окисла

A_mO_n , делённый на его молекулярный вес $[A_mO_n]$, умноженный на число m атомов катиона A в окисле) представляет собой то “атомное отношение”, из которого мы исходили в примерах расчета химических соединений и минералов. Таким образом, мы получили множитель $V*d*0,0060023$, на который следует умножить атомное отношение каждого элемента (из данных химического анализа), чтобы получить его атомное содержание в элементарной ячейке, или его коэффициент в формуле минерала.

Элементарная ячейка может содержать одну или несколько “формульных единиц”, т.е. простейших формул минералов. Число формульных единиц Z в элементарной ячейке дается рентгеноструктурным анализом. Для расчета атомного содержания в формульной единице (а не во всей элементарной ячейке) следует полученные результаты атомного содержания каждого элемента в элементарной ячейке разделить на число Z формульных единиц, или же, проще, полученный множитель разделить на число Z тогда новый множитель будет иметь вид: $K=V*d*0,006023/Z$.

Умножая атомное отношение кислорода на множитель K , мы узнаем реальное содержание атомов кислорода в формульной единице элементарной ячейки (или коэффициент кислорода в формуле минерала). Суммируя, атомные отношения катионов, и умножив их на множитель K , мы узнаем реальное содержание всех катионов в формульной единице элементарной ячейки, а суммируя их по равнорадиусным группам ионов, - реальное содержание ионов каждой равнорадиусной группы или коэффициент при равнорадиусных группах в формуле.

Умножая каждое атомное отношение на множитель K , мы, как правило, получаем дробное содержание каждого отдельного элемента, что невозможно, ибо ионы и атомы неделимы. Дробные коэффициенты при каждом отдельном ионе указывают на равноценность положений в пространстве элементов с близкими размерами ионных радиусов, ибо сумма их равна целому числу. Возможно, что дробные коэффициенты при каждом ионе равнорадиусной группы ионов указывают на статистическое распределение ячеек в кристалле с целым числом тех или иных равнорадиусных ионов, входящих в состав отдельных минералов, о которых было упомянуто выше.

При применении такого метода расчёта химической формулы иногда, для коэффициентов при атомных группировках, получаются несколько пропорционально заниженные или завышенные результаты, благодаря занижению (или завышению) удельного веса природного минерала с включениями, дефектами кристалла, неполному удалению воздуха из мельчайших пор при определении удельного веса и т.д.

В табл.1.6 – 1.8, взятых из работы И.Д.Борнеман-Старынкевич (1970), приводится вывод формул минералов по параметрам элементарной ячейки кубической (гранат), ромбической (оливин) и триклинной (альбит) сингоний.

Кубическая сингония (табл.1.6): $V=a^3$ (см. табл.1.5). Параметры элементарной ячейки: $a=11,735*A$; $Z=8$; уд. вес $(d)=3,89$;

$$V=a^3=11,7533=1623*A.$$

$$\text{Фактор } K=(V*d*0,006023)/Z=(1623*3,89*0,006023)/8= 4,75.$$

$$\text{Содержание всех ионов в элементарной ячейке } (1,6968+2,5416)*4,75=20,13\sim 20$$

$$\text{Содержание катионов: } 1,6968*4,75=8,06\sim 8$$

$$\text{Содержание кислорода: } 5,5416*4,75=12,07\sim 12$$

Формула граната:

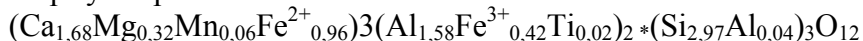


Таблица 1.6

Расчет формулы граната по параметрам элементарной ячейки

Компоненты	Весовой процент	Молекулярное количество	Атомное отношение		Ион	Атомное содержание в формуле минерала
			Катионов	Анионов		
SiO ₂	37,47	6242	6242	12490	Si	2,97
TiO ₂	0,39	0049	49	98	Ti	0,02
Al ₂ O ₃	17,41	1707	3414	5121	Al	1,62
Fe ₂ O ₃	7,15	0447	894	1341	Fe ³⁺	0,42
FeO	14,52	2031	2031	2031	Fe ²⁺	0,96
MnO	0,88	0124	124	124	Mn	0,06
MgO	2,75	0682	682	682	Mg	0,32
CaO	19,76	3529	3529	3529	Ca	1,68
Сумма	100,43		16968	16968	O	12,07

Ромбическая сингония (табл.1.7): $V=a*b*c$ (см. табл.1.5). Параметры элементарной ячейки: $a=4,805$; $b=10,475$; $c=6,056$; $d=4,136$; $Z=4$; $V=a*b*c=4,805*10,475*6,056=304,812$; $K=(V*d*0,006023)/Z=(304,812*4,136*0,006023)/4=1,90$

Содержание всех ионов в элементарной ячейке: $(2,1087+1,5706)*1,909=6,99\sim 7$

Содержание катионов в элементарной ячейке: $1,5706*1,90=2,98\sim 3$

Содержание кислорода в элементарной ячейке: $2,1087*1,9=4,01\sim 4$

Формула оливина: $(Fe_{1,46}Mg_{0,39}Mn_{0,05}Ca_{0,02}Fe_{0,07})_2(Si_{0,97}Al_{0,03})_{1,0}O_4$

Таблица 1.7

Расчет формулы оливина по параметрам элементарной ячейки

Компоненты	Весовой процент	Молекулярное к-во	Атомное отношение		Ион	Атомное содержание в формуле минерала
			Катионов	Анионов		
SiO ₂	30,84	5132	5132	1026	Si	0,97
TiO ₂	0,07	0008	8	16	Ti	-
Al ₂ O ₃	0,75	0073	146	219	Al	0,03
Fe ₂ O ₃	2,77	0173	346	519	Fe ³⁺	0,07
FeO	55,15	7676	7676	7676	Fe ²⁺	1,46
MnO	1,72	0,242	242	242	Mn	0,05
MgO	8,25	2046	2046	2046	Mg	0,39
CaO	0,56	0100	100	100	Ca	0,02
Na ₂ O	0,03	0010	20	10	Na	-
Сумма	100,26		15706	2187	O	4,00

Триклинная сингония (табл.1.8): $V=2a*b*c*\sqrt{(\sin(\rho) * \sin(\rho-\alpha)*\sin(\rho-\beta) * \sin(\rho-\gamma))}$
где: $\rho = 0,5(\alpha+\beta+\gamma)$ (см. табл5). Параметры элементарной ячейки: $a=8,14$; $b=12,79$; $c=7,16$;

$$\alpha=94^{\circ}20'; \quad \beta=116^{\circ}34'; \quad \gamma=89^{\circ}29'; \quad Z=4; \quad d=2,622; \quad \rho=149^{\circ}16';$$

$$V=2*8,14*12,79*7,16\sqrt{(\sin 149^{\circ}16' * \sin(54^{\circ}56') * \sin(32^{\circ}42') * \sin(61^{\circ}37'))}=664,7\text{А}$$

$$K=(V*d*0,006023)/Z=(664,7*2,622*0,006023)/4=2,624$$

Содержание всех ионов в элементарной ячейке: $(3,0433+1,9051)*2,624=13,00$

Содержание катионов в элементарной ячейке: $1,9051*2,624=5,00$

Содержание кислорода в элементарной ячейке: $3,0433*2,624=8,00$

Формула альбита;

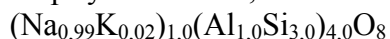


Таблица 1. 8

Расчёт формулы альбита по параметрам элементарной ячейки

Компо- ненты	Весовой процент	Молеку- лярное к- во	Атомное отношение		Ион	Атомное содер- жание в формуле минерала
			Катионов	Анионов		
SiO ₂	68,17	11361	11361	22722	Si	2,98
TiO ₂	0,01	0001	1	2	Ti	-
Al ₂ O ₃	19,62	1923	3847	5771	Al	1,01
Fe ₂ O ₃	0,08	0005	10	15	Fe ³⁺	-
Na ₂ O	11,59	18,76	3758	1879	Na	0,99
K ₂ O	0,28	0030	60	30	K	0,02
CaO	0,08	0014	14	14	Ca	-
H ₂ O ⁺	0,11				O	7,99
H ₂ O ⁻	0,02					
	99,95		19051	30433		

1.4. Химические составные части породообразующих минералов

В составе любого породообразующего минерала находятся все химические элементы, однако роль их различна: одни определяют свойства и тип минерала, другие не играют существенной роли. В соответствии с этим химические элементы можно разделить на две группы: минералообразующие и второстепенные (малые). Вместе с тем следует иметь в виду, что химический состав породообразующих минералов весьма разнообразен, вследствие чего химические элементы, являющиеся минералообразующими для одних породообразующих минералов, будут второстепенными для других и наоборот.

При общем подходе к проблеме химического состава породообразующих минералов естественно к минералообразующим компонентам относить те, которые отражают минералогеохимические особенности всех основных породообразующих минералов.

В практике минералогических исследований обычно используются содержания десяти оксидов и воды. В отдельных случаях определяются и менее распространённые элементы. Содержания минералообразующих элементов обычно представляют в массовых процентах оксидов. При этом наиболее рациональной представляется следующая последовательность записи: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, H₂O⁺, H₂O⁻. Если в анализе приводятся содержания и других элементов, то их помещают рядом с соответствующими по валентности главным минералообразующим элементам (Cr₂O₃ после Fe₂O₃, BaO после MnO и т.д.). Данные о содержании CO₂, Cl, F, S²⁻, S⁶⁺ и т.д. следует помещать перед данными о содержании воды.

Данные о пределах колебаний в основных породообразующих минералах минералообразующих компонентов приведены в табл.1.9.

Кремнезём (SiO_2) является составной частью всех породообразующих силикатов и алюмосиликатов, в которых (не учитывая минералы группы кварца) содержится в пределах от 29,8% в оливинах до 68,6% в альбите. Таким образом, его содержание закономерно увеличивается от островных силикатов к каркасным. В минералах кремнезём находится в виде структурных группировок $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ и т.д., в которых кремний всегда имеет координационное число 4.

Диоксид титана (TiO_2) содержится во всех породообразующих минералах в небольшом количестве (от следов до 6%). В качестве примеси он входит в состав пироксенов (до 5% в титан-авгитах), обыкновенных роговых обманок (до 1,3%), биотитов (до 1,5%), иногда оливинов (до 2%). Максимальные содержания TiO_2 отмечаются в шорломитах (до 22%) и керсунтитах (до 8,5%). Хотя титан, как и кремний, является четырёхвалентным элементом, он входит в кристаллические решетки минералов с координационным числом 6, а не 4. Объединение титана с кремнием при расчетах кристаллохимических формул должно считаться условным, так как кристаллохимически он более сходен с магнием.

Глинозем (Al_2O_3) входит в большинство породообразующих минералов: в ортоклазе - 18,5%, в альбите - 19,6%, в анортите - 36,2%, в биотите - 12% и мусковите - 38% Al_2O_3 . Наиболее высокие содержания глинозема среди рассматриваемых минералов характерны для маргарита - 51,0%. В структуре минералов алюминий обычно замещает кремний. Компенсация заряда при этом достигается вхождением в минерал катионов. Поэтому имеется тесная связь между алюминием и щелочными металлами (K, Na), а затем (при недостатке щелочей) и с кальцием. Помимо алюмосиликатов алюминий входит в состав силикатов, где он также может частично замещать кремний и одновременно двухвалентный катион (например магний). Ионы алюминия, находящиеся в четверной координации, имеют кислотный характер, а в шестерной - щелочной. Так, например, в слюдах ионы алюминия в разной координации играют роль или основания, или кислоты. При этом, если кислотный алюминий требует в качестве компенсации заряда присутствия щелочей или кальция, то для алюминия как основания такой компенсации не требуется. Поэтому при расчётах, если не учитывается его двойственный характер, алюминий в качестве основания оказывается избыточным к количеству компенсирующих ионов.

Таблица 1.9

Пределы колебаний основных компонентов в породообразующих минералах

Компоненты	Оливины	Гранаты	Пироксены		Амфиболы		Слюды	Пол.шпаты	
			Ромб.	Мон.	Ромб	Мон		Щел.	Плаг.
SiO_2	30-42	34-44	48-60	44-59	46-62	36-59	30-60	63-68	43-68
TiO_2	0-2	0-22	0-1,4	0-3	0-1,3	0-8,5	0-8	-	-
Al_2O_3	0-10	0-26	0-12	0-28	0-8	4-15	12-51	19-20	20-36
Fe_2O_3	0-32	0-30	-	0-35	0-27	0-13	0-21	0-2	0-0,6
FeO	1-76	0-36	0-30	0-29	0-33	0-42	0-28	-	-
MnO	0-4	0-40	0-1,5	0-28	0-4	0-3	0-18	-	-
MgO	0-58	0-21	0-40	0-18	0-19	0-36	0-28	-	0-0,4
CaO	0-6	0-36	0-5	0-26	0-6	7-26	0-10	0-0,7	0-19
Na_2O	-	-	-	0-15	0-2,6	0-13	0-7	1-12	0-12
K_2O	-	-	-	-	-	-	1-14	0-17	0-0,6
H_2O^+	-	0-2	0-0,8	0-1,5	-	0,6-3	1,8-6	0-0,8	0-0,6

Секвиоксид железа (Fe_2O_3). Хотя железо и может быть трёхвалентным, как и алюминий, однако, несмотря на это сходство, роль трёхвалентного железа и алюминия различна.

Железо в виде Fe^{3+} входит в основном в состав магнетита, ильменита, гематита - аксессуарных минералов горных пород, а также эгирина. Эгирин и его твердые растворы образуются в горных породах, богатых щелочами, но при недостатке глинозёма, необходимого для образования альбита. Трёхвалентное железо входит в виде примесей в состав авгитов, роговых обманок, биотитов, гранатов и ряда других минералов, замещая алюминий, однако его роль в этих минералах существенно отличается от роли трёхвалентного железа в магнетите. В редких случаях дефицита в системе алюминия и кремния трёхвалентное железо может находиться в четверной координации, частично замещая кремний.

Отношение оксида железа к секвиоксиду (FeO/Fe_2O_3) в минералах изверженных пород существенно зависит от интенсивности проявления вторичных процессов и поэтому мало характерно.

В метаморфических породах величина этого отношения, в общем, коррелирует со степенью метаморфизма породы: по мере повышения параметров метаморфизма уровень восстановленности железа увеличивается.

Оксид железа (FeO). Двухвалентное железо по своим свойствам очень близко к магнию и резко отличается от трёхвалентного. С последним оно входит в состав магнетита, а вместе с четырёхвалентным титаном образует ильменит. Однако в основном двухвалентное железо входит в состав силикатов: оливинов, пироксенов, амфиболов, биотитов и др., где изоморфно замещает магний. При этом чем более кремнекислыми являются породы, тем выше содержание двухвалентного железа по отношению к магнию в этих минералах. Кроме того, в силикатах магнезиальность повышается с ростом температуры образования пород. В магматических породах обе эти зависимости связаны общей: менее кремнекислые минералы являются более высокотемпературными. В метаморфических образованиях (при рассмотрении пород одинакового состава, но разного уровня метаморфизма) связь магнезиальности минералов с температурой формирования выступает более явно.

Среди оливинов существуют чисто железистые разновидности (фаялиты) с содержанием FeO - 76%. Такие оливины, а также более магнезиальные, находятся в равновесии с кварцем в магматических породах. Максимальное содержание FeO в ромбических пироксенах 30%.

Оксид марганца (MnO). В минералах марганец может быть как в двухвалентном (преимущественно), так и в трёхвалентном состоянии, однако в анализах он представляется в двухвалентной форме. По своим свойствам двухвалентный марганец очень близок к двухвалентному железу, которое он изоморфно замещает в минералах. Марганец не образует самостоятельных пороодообразующих минералов, но входит в состав многих из них: в оливинах и пироксенах содержание MnO достигает 0,2-0,4%, в биотитах - 1,0%, в магнетите - 1,5%. Наиболее высокие содержания марганца характерны для марганцовистого граната - спессартина (15-39,8%) и марганцовистого пироксена - иохансенита (12-28%). Для железо-магнезиальных минералов установлено, что чем выше содержание в них марганца (относительно магния и железа), тем ниже относительная температура их образования.

Оксид магния (MgO). Главными носителями магния в магматических горных породах являются оливин и ромбические пироксены, а также моноклинные пироксены, амфиболы и слюды. Существенно, что магнезиальные оливины не встречаются совместно с кварцем. В магматических породах ромбические пироксены не фиксируются совместно с нефелином или лейцитом, в то время как моноклинные пироксены, содержащие CaO , сосуществуют с фельдшпатоидами. При этом в ромбических пироксенах присутствует лишь небольшое количество Al_2O_3 , в то время как в моноклинных пироксенах его количество достаточно велико. Отношение оксида магния к оксиду кальция (MgO/CaO) в моноклинных пироксенах в среднем составляет 1:1, а в амфиболах - 3:1. Магний входит также в состав магнетита, кордиерита, пирропа и некоторых других минералов.

В метаморфических породах магний является важным компонентом (помимо перечисленных минералов) в гранатах, ставролитах, хлоритоидах, кордиеритах, карбонатах, хлоритах и других минералах.

И в магматических, и в метаморфических образованиях существенно магнезиальные силикаты являются более высокотемпературными, чем аналогичные существенно железистые силикаты. В этом отношении характерен ряд $Mg \rightarrow Fe \rightarrow Mn$: увеличение содержания каждого последующего элемента в этом ряду в одном и том же минерале обусловлено более низкотемпературными условиями его образования.

Оксид кальция (CaO). Кальций главным образом входит в состав двух минералов магматических пород: анортита - 20% и диопсида - 26% CaO; в амфиболах, содержание достигает 13%. Отсюда отчётливо видна его двойственная роль: с одной стороны он входит в состав цветных минералов (пироксены, амфиболы), а с другой - в состав алюмосиликатов (анортит). При этом, в отличие от магния и железа, он почти не входит в состав островных силикатов (монтичеллит известен в основном в технических продуктах; ларнит весьма редок в природных объектах). В целом лишь третья часть кальция входит в состав простых силикатов, а около 70% приходится на долю анортита.

В метаморфических породах кальцием богаты также эпидоты (18-24% CaO), гранаты (до 12% в пиральспитах) и карбонаты (до 56% в кальците).

Оксид натрия (Na₂O). Главными минералами горных пород, в которые входит натрий, служат алюмосиликаты: альбит, анальцит, нефелин, содержащие соответственно 11,8, 14,1, 21,8% Na₂O. При этом наиболее распространенным и обычным является альбит, образующий непрерывный ряд твёрдых растворов с анортитом и обладающий ограниченной взаимной растворимостью с щелочными калиевыми полевыми шпатами.

Минералы метаморфических пород отличаются, в общем, более низкими содержаниями натрия, соответствующие магматическим образованиям нормальной щёлочности. Повышение количества натрия в минералах метаморфических пород происходит лишь при его привносе (при аллохимическом метаморфизме и метасоматозе). Продукты изохимического метаморфизма фельдшпатоидных пород нигде достоверно не описаны. В соответствии с этим появление в метаморфических породах щелочных амфиболов и пироксенов следует рассматривать как признак привноса натрия.

Оксид калия (K₂O). Калий это наиболее щелочной элемент. Входит он преимущественно в алюмосиликаты: ортоклаз, лейцит, калиофиллит с содержанием в них 16,9, 21,5 и 29,7% K₂O соответственно. В небольшом количестве калий отмечается в амфиболах, однако характерные минералы калия - слюды, содержания в которых K₂O достигают 14%.

В метаморфических образованиях для калия справедливы все замечания, сделанные выше для натрия.

Вода H₂O. В анализах вода представляется как H₂O⁻ и H₂O⁺. Первая отражает количество воды, выделившейся при нагревании до 110°C, вторая - при нагревании выше этой температуры. Поэтому, первую рассматривают как горную влажность, а вторую - как конституционную воду, входящую в состав минералов (слюды, амфиболы).

Для различных минералов наряду с элементами, определяемыми рядовыми химическими анализами, характерны малые элементы, принадлежащие типично петрогенным элементам (Li, Be, Rb, Cs, Sr, Ba), элементами группы железа (V, Cr, Ni, Co и др.), редкоземельным и другим родственными им элементам (Zr, Th, Sc, La, Nb, Ta), а также элементами группы минерализаторов.

1.5 Контрольные вопросы

1. В чём различие между формулами чисто химического соединения и формулами минералов?
2. Способы представления химического состава минералов?
3. Характеристика пустот плотнейших упаковок?
4. Правила пересчёта химического состава минералов на кристаллохимические формулы?
5. Методы расчёта кристаллохимических формул минералов?

6. Порядок расчёта кристаллохимических формул по кислородному методу?
7. Последовательность записи основных поорродообразующих компонентов?
8. Содержания каких компонентов увеличиваются, а каких уменьшаются при переходе от островных силикатов к слоистым?

2. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОЛИВИНОВ

2.1. Классификация оливинов

Оливины относятся к подклассу островных силикатов с изолированными группами кремнекислородных тетраэдров, связанные между собой только через лежащие между ними катионы. Такие силикаты, кремнекислородные радикалы которых состоят из единичных тетраэдров, называются ортосиликатами. Расположение кремнекислородных тетраэдров в структуре оливинов показано на рис.2.1. В этой проекции вдоль оси элементарной ячейки тетраэдры поочередно направлены вершинами вверх и вниз. Имеются два неэквивалентных набора катионных позиций, связывающих тетраэдры; половина из них расположена между основаниями тетраэдров (они на рис.2.1 помечены звёздочками) - это позиции **M1**, а половина - между вершиной и основанием - это позиции **M2**. Несмотря на то что в позиции каждого типа катионы находятся в шестерной координации по отношению к атомам кислорода, геометрически эти позиции весьма различны. При повышении температуры размеры позиций **M1** и **M2** значительно увеличиваются, но кремнекислородные тетраэдры остаются практически неизменными. Это, возможно, связано с более сильными связями Si - O по сравнению со связями других катионов с кислородом.

В большинстве природных ортосиликатов, имеющих структуру оливинов, катионные позиции заняты Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} . Смесимость фаз в природных системах этих соединений отображена на рис.2.2. В этих системах наиболее полная изоморфная смешимость наблюдается в ряду Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 , имеющему разрыв при высоком содержании Fe_2SiO_4 . Ограничение смешимости фаз ещё более отчётливо проявляется в рядах природных соединений Mg_2SiO_4 - Mn_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 и смешимость практически отсутствует между Mg_2SiO_4 и Ca_2SiO_4 , а также между Ca_2SiO_4 и Mn_2SiO_4 . Из рисунка видно, что магматическому генезису свойственны лишь широко распространённые в природе минералы ряда форстерит - фаялит, все остальные ортосиликаты, имеющие структуру оливина, - редкие кнебелит и тефроит и очень редкие монтичеллит, глаукохроит и кальциоливин - установлены лишь на контактово-метасоматических месторождениях.

Приведённые данные свидетельствуют о разделении в природных ортосиликатах соединений Fe, Mg, Mn, Ca на две серии несмешивающихся твёрдых растворов - группу оливинов и группу монтичеллита. Это разделение происходит потому, что ион Ca^{2+} (ионный радиус 0,99 Å) значительно более чем на 15% крупнее иона Mg^{2+} (0,66 Å) или иногда Fe^{2+} (0,74 Å). Помещение в структуру оливира более крупного иона Ca^{2+} вызывает напряжение и искажение тетраэдров SiO_4 . Эта структура не может допустить избыточного искажения, связанного со случайным заполнением катионных позиций и поэтому даже при высоких температурах изоморфная смешимость между этими группами минералов весьма ограничена. В Ca-содержащих твёрдых растворах ионы Ca^{2+} занимают только позиции **M2**, тогда как Mg^{2+} и Fe^{2+} случайным образом распределены по позициям **M1** и **M2**.

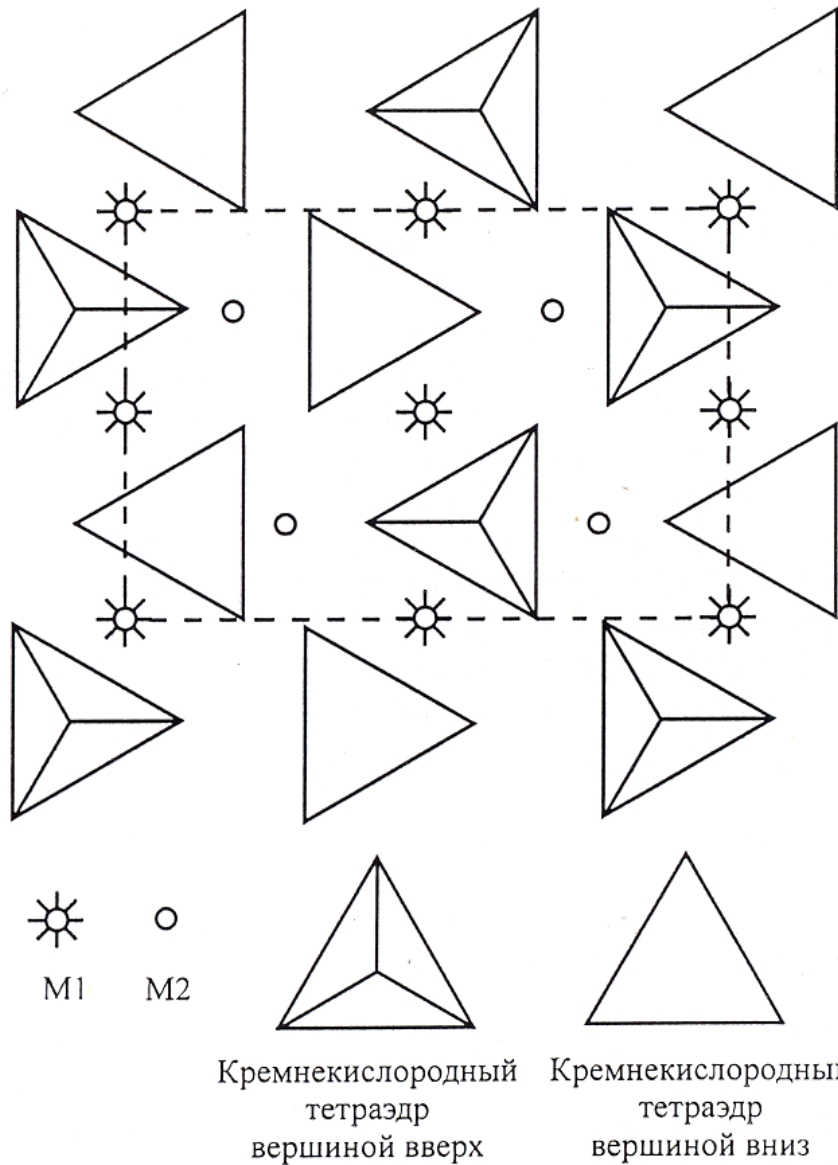


Рис.2.1. Структура оливинов: показано положение октаэдрических позиций M1 и M2 между изолированными кремнекислородными тетраэдрами.

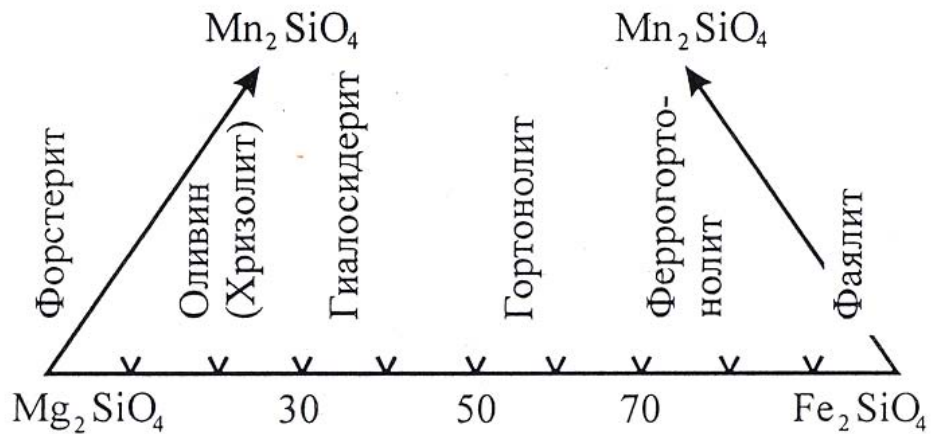


Рис. 2.2. Смесимость фаз в природных системах

К группе оливина относятся минералы с общей формулой $Me_2(SiO_4)$. Главными катионами в них выступают Mg (форстерит), Fe^{2+} (фаялит), Mn (тефролит). Номенклатура промежуточных членов этой серии приведена на рис.2.3. Минералы, содержащие все три катиона в большом количестве (репериты), и промежуточные члены ряда тефроит - форстерит (пикротефроиты) редки. Наиболее часто встречаемые представители ряда форстерит-фаялит промежуточного состава, обычно называют оливинами, без дробного их деления. Реже встречаются представители ряда фаялит-тефроит - кнебелиты.

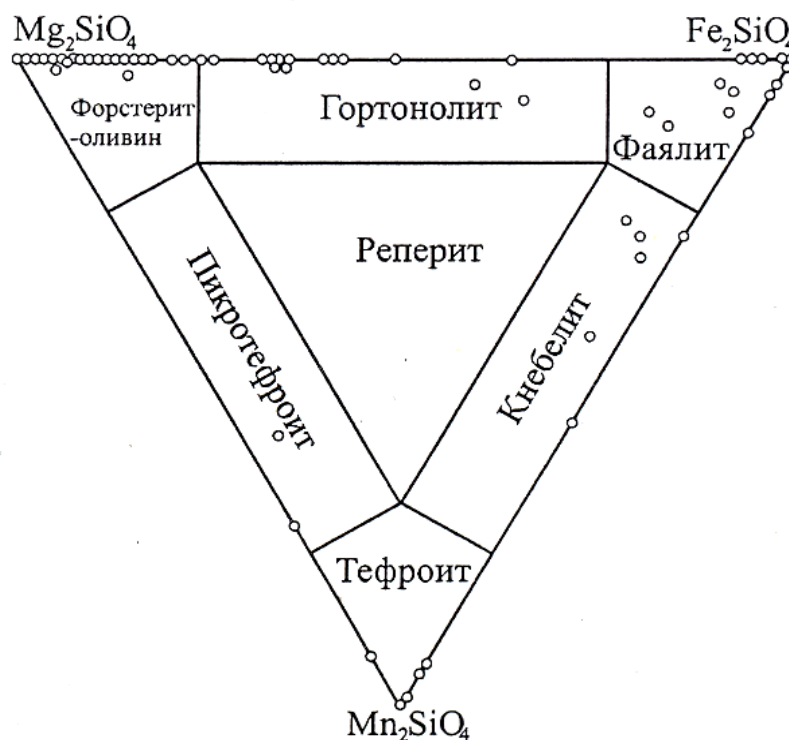


Рис. 2.3. Химический состав и номенклатура минералов группы оливинов

Распределение в оливинах Mg и Fe по обеим структурным позициям, устанавливаемое рентгенометрическим анализом, обычно статистическое, неупорядоченное, коэффициент распределения

$$K_D = \frac{Fe(M1) * Mg(M2)}{Fe(M2) * Mg(M1)} \sim 1.$$

Отклонения значения K_D в оливинах от единицы зависят от условий образования: для оливинов высокотемпературных магматических пород более характерны значения $K_D > 1$ (предпочтительная оккупация Fe позиций **M1**); для более низкотемпературных оливинов, в частности хризолитов из пегматоидных и пневматолито-гидротермальных жил, из метаморфических пород - $K_D < 1$ (преимущественная концентрация Mg в позициях **M1**). При постоянной температуре величина K_D зависит от парциального давления кислорода. Таким образом, у оливинов в какой-то мере проявлен структурный типоморфизм, и намечается возможность его использования для выяснения условий минералообразования или определения типа коренного источника питания рыхлых отложений.

2.2. Особенности расчёта кристаллохимических формул и минерального состава оливинов

Пересчёт данных химических анализов оливинов на кристаллохимические формулы более корректно производить по кислородному методу. При расчёте формул оливинов по этому методу вычисления стехиометрических коэффициентов производится в последовательно-

сти, описанной в главе 1. При этом, для оливинов общий делитель определяется по равенству 4 числа атомов кислорода в его теоретической формуле.

Пример расчёта формул оливинов по обычному кислородному методу дан в табл.2.1. При написании кристаллохимической формулы оливина следует учитывать, что замещения атомов кремния атомами алюминия в ортосиликатах не происходит и весь алюминий находится в шестерной координации, а весь титан условно принимается в четверной координации. Написание кристаллохимической формулы оливина ведётся справа на лево в следующей последовательности:

1. Указывается количество атомов кислорода равное 4.
2. Указываются коэффициенты Si, Ti (их сумма обычно колеблется в пределах 0,95 - 1,05).
3. Указываются коэффициенты у Fe^{3+} , Al, Cr (их сумма обычно не превышает 0,10).
4. Указываются коэффициенты у Mg, Fe^{2+} , Mn (их сумма обычно колеблется в пределах 2,2 - 1,8).
5. Указываются коэффициенты у Ca, Na и K (их сумма обычно не превышает 0,1).

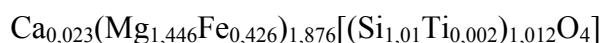
Таблица 2.1

Расчёт формулы оливина по обычному кислородному методу

Компонент	Содержание в весовых процентах	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент
			Анионов	Катионов	
SiO ₂	39,31	654	1308	654	1,010
TiO ₂	0,06	001	002	001	0,002
Al ₂ O ₃	1,68	017	051	034	0,053
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-
FeO	19,84	276	276	276	0,426
MnO	0,17	002	002	002	0,004
MgO	37,74	936	936	936	1,446
CaO	0,87	015	015	015	0,023
Na ₂ O	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	-
Сумма	99,67		2590/4=647,5		

Ввиду того, что в подавляющем количестве оливинов доля тефроитовой составляющей крайне незначительна, их состав рассчитывается на два минала. Для этого сумму Fe^{2+} и Mg приравняем к 100% и вычисляем долю железистой (фаялит) и магниальной (форстерит) составляющих.

В качестве примера рассмотрим ручной пересчет минального состава оливина со следующей формулой:



Определяем молекулярные проценты форстерита и фаялита:

$$Fo=100*1,446/1,872=77,2, Fa=100*0,426/1,872=22,8$$

Для существенного ускорения расчета и написания кристаллохимических и минальных формул минералов нами составлены алгоритмы расчета оливинов. Алгоритмы пересчета химических анализов оливинов состоят из нескольких блоков: 1 - блок расчёта стехиометрических коэффициентов; 2 - блок расчёта коэффициентов в кристаллохимической формуле; 3 - блок расчёта миналов.

1. Блок расчёта стехиометрических коэффициентов:

- массовые содержания компонентов (M2) пересчитываем на молекулярные количества (M3): $M3(i)=M2(i)/M1(i)$, где: M1 - молекулярный вес компонента, а i - порядковый номер компонента;

- рассчитываем атомные количества анионов (M4) и катионов (M5): $M4(i)=M3(i)*K1(i)$, где K1(i) - число атомов кислорода в комплексе -; $M5(i)=M3(i)*K2(i)$, где K2(i) - число атомов катиона в формуле комплекса;

- вычисляем общий делитель - K (расчётный фактор):

$K=\sum M4(i)/R(j)$, где R(j) - число атомов кислорода в теоретической формуле данного минерала (для оливинов R=4, для слюд R=12, гранатов R=12, пироксенов - R=6, амфиболов - R=24, полевых шпатов - R=32);

- Находим стехиометрические коэффициенты (M):

$M(i)=M5(i)/K$, где i - порядковый номер компонента.

2. Коэффициенты всех элементов в кристаллохимической формуле оливинов равны их стехиометрическим коэффициентам.

3. Расчёт миналов производится по следующим формулам:

$Fo=100*Mg/(Fe^{2+}+Mg)$; $Fa=100*Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$.

Данные алгоритмы могут быть реализованы в любом режиме программирования.

При этом должна производиться обязательная проверка точности работы программы путем вычисления контрольных примеров приведённых ниже:

Проба № 1

Расчёт формулы оливина по кислородному методу

SiO₂=34,27 TiO₂=0,88 Al₂O₃=1,49 Fe₂O₃=1,00 Cr₂O₃=0,00 FeO=37,70 MnO=0,15 MgO=23,62 CaO=0,33 Na₂O=0,13 K₂O=0,04 H₂O=0,14

Стехиометрические коэффициенты

Si=0,969 Ti=0,050 Al=0,019 Fe³⁺=0,021 Cr=0,000 Fe²⁺=0,890 Mn=0,040 Mg=0,996 Ca=0,010 Na=0,004 K=0,000 H=0,000

Молекулярные проценты миналов: Fo=52,8 Fa=47,2

Кристаллохимическая формула:

$(K_{0,000}Na)_{0,004}Ca_{0,010})_{0,014}(Mg_{0,996}Fe_{0,890}Mn_{0,040})_{1,890} * (Fe_{0,021}Al_{0,019}Cr_{0,000})_{0,040}[(Ti_{0,050}Si_{0,969})_{1,019}O_4]$

В случае вызова отлаженной программы из внешнего носителя такой проверки не производится.

2.3. Распределение петрогенных и малых элементов в оливинах

Оливины являются широко распространёнными породообразующими минералами в ультраосновных и основных магматических породах. О изменении состава оливинов в ходе эволюции материнской магмы можно судить по табл. 2.2. При магматической кристаллизации более ранние оливины гипербазитов богаче форстеритовой составляющей по сравнению с поздними, или с оливинами основных, и тем более кислых, пород, состав которых может доходить до почти чистого фаялита. При метаморфизме богатых магнием карбонатных пород образуется почти чистый форстерит в ассоциации со шпинелью, диопсидом, флогопитом, тремолитом. Форстерит также является характерным минералом магнезиальных скарнов, а фаялит иногда образуется в железорудных скарнах и метаморфизованных железистых осадочных породах.

Магнезиальные оливины - важнейшие породообразующие минералы большинства ультрамафитов (дунитов, оливинитов, перидотитов, пикритов, коматиитов, меймечитов, кимберлитов), а также многих мафитов (троктолитов, оливиновых габбро, норитов, базальтов, долеритов, диабазов и др.) всех формационных типов. Магнезиальный оливин на 95-100% слагает дуниты; на 90-95% по объёму - оливиниты; на 40-90% - гарцбургиты и верлиты; на 40-80% - лерцолиты. На его долю приходится более 50% состава пикритов и перидотитовых коматиитов и от 25 до 85% - меймечитов. Магнезиальный оливин является главным

первичным минералом кимберлитов (обычно 30-60%) и играет важную роль (более 25%) в составе других вулканических и гипабиссальных ультрамафитов щелочного ряда. Оливиновые габбро, нориты, базальты, долериты и т.д. обычно содержат оливина около 10% (гипериты - иногда до 25%; тылаиты - от 11 до 64% , троктолиты - до 60%). Форстерит и магнезиальный оливин - характерные минералы карбонатитов и ассоциирующих с ними меланократовых форстерит-апатит-магнетитовых пород (карбонатоидов, камафоритов). Включения форстерита обнаружены в кристаллах алмаза из кимберлитов, а высокомагнезиальных оливинов - в зернах платиноидов из альпинотипных ультрамафитов.

Таблица 2.2

Химический состав оливинов (Дир, Хауи, Зусман, 1965)

Компонент	Форстерит	Оливин из дунита	Оливин из базальта	Оливин из габбро	Фаялит	Средний состав оливинов		
						перидотитов	габбро	диоритов
Массовые проценты								
SiO ₂	41,72	40,96	39,31	34,04	29,83	40,04	34,27	30,83
TiO ₂	-	0,01	0,06	0,43	-	0,38	0,88	0,24
Al ₂ O ₃	-	0,21	1,68	0,91	-	0,81	1,49	-
Fe ₂ O ₃	-	0,00	-	1,46	-	0,47	1,00	1,46
FeO	1,11	7,85	19,84	40,37	69,48	11,33	37,70	63,18
MnO	-	0,13	0,17	0,68	0,28	0,23	0,15	2,05
MgO	57,83	50,45	37,74	20,32	-	45,64	23,62	1,10
CaO	-	0,15	0,87	0,81	-	0,19	0,33	0,15
Na ₂ O	-	0,01	-	-	-	0,06	0,13	0,08
K ₂ O	-	0,00	-	-	-	-	0,04	-
H ₂ O ⁺	-	0,29	-	0,09	0,34	0,42	0,14	0,21
H ₂ O ⁻	-	-	-	-	0,04	-	-	-
Сумма	100,86	100,35	99,67	99,11	99,96	99,59	99,76	99,68
Количество ионов в пересчёте на 4 (O)								
Si	0,978	0,996	1,010	0,990	1,011	0,989	0,969	1,025
Al	-	-	0,051	0,032	-	0,024	0,050	-
Ti	-	-	0,001	0,009	-	0,009	0,019	0,006
Fe ³⁺	-	-	-	0,032	-	0,009	0,021	0,027
Mg	2,021	1,828	1,446	0,881	-	1,680	0,996	0,054
Fe ²⁺	0,022	0,160	0,427	0,983	1,970	0,234	0,890	1,754
Mn	-	0,003	0,004	0,017	0,008	0,005	0,004	0,578
Ca	-	0,004	0,024	0,025	-	0,005	0,010	0,005
Молекулярные проценты главных минералов группы оливинов								
Forst	98,9	92,0	77,2	47,3	0,0	87,8	52,8	3,0
Fa	1,1	8,0	22,8	52,7	100,0	12,2	47,2	

Магнезиальные оливины широко распространены в составе лунных пород и метеоритов, особенно хондритов и палласитов.

Железистые оливины и фаялиты в магматических породах встречаются сравнительно редко, преимущественно в кварцсодержащих вулканитах и плутонитах. Так, фаялит (до Fa₉₂₋₉₈) характерен для кварцевых феррогаббро верхних горизонтов расслоенных интрузивов мафитового или мафит-ультрамафитового состава. Железистый оливин присутствует в ряде

массивов сиенитов, особенно кварцевых, и в своеобразных адамеллитах острова Ньюфаундленд (Канада), а также в щелочных габброидах некоторых расслоённых плутонов. Фаялит отмечен в кварцевых диабазах, а также в дацитах и других кислых лавах, их туфах, литофилах, кислых вулканических стеклах (обсидианах), встречен также в трахитах. Известны специфические фаялитовые грейзены, возникающие при метасоматическом изменении гранитов (Верхне-Колымский оловорудный район).

Довольно обычны оливины для метаморфических пород, где более распространён форстерит, образующийся преимущественно при региональном или контактовом метаморфизме кремнистых доломитов; он характерен для архейских мраморов и кальцифиров Алданского щита и Южного Прибайкалья, а также аналогичных по составу пород Восточного Забайкалья и Швейцарских Альп. Форстерит (реже магнезиальный оливин) - один из главных породообразующих минералов магнезиальных скарнов. Фаялит возникает при метаморфизме железистых осадков. Известны весьма редкие, богатые фаялитом регионально метаморфические породы: эвлизит и коллобриерит (Франция); последний на 50% состоит из фаялита. Фаялит (Fa₉₀₋₉₂) присутствует также в некоторых железистых кварцитах гранулитовой фации метаморфизма. Но чаще скопления фаялита и железистого оливина возникают в скарновых железорудных месторождениях.

Оливин чутко реагирует на изменения условий минералообразования, и его состав изменяется в широких пределах. Статистическая обработка анализов оливинов проведенная Л.И. Лукьяновой и Э.П. Багдаросаровым выявляет определённые закономерности их изменения.

1. С повышенным содержанием оливина в перидотитах или базальтах возрастает его магнезиальность, а тем самым и общая магнезиальность пород; в богатых оливином ультрамафитах существует прямая зависимость между магнезиальностью оливинов и породы в целом.

2. Так как температура плавления магнезиальных оливинов выше, чем железистых, существенно магнезиальный состав присущ оливинам ранних наиболее высокотемпературных и, как правило, глубинных, высокобарических магматических пород (ультрамафиты, перидотитовые ксенолиты, ксенокристаллы и фенокристаллы оливина в кимберлитах, включения в алмазах, оливиновые “бомбы” в базальтах и щелочных базальтоидах и др.). По мере понижения температуры кристаллизации пород в ходе дифференциации магмы, например в ряду ультрамафиты → мафиты → средние и кислые породы, возрастает железистость оливинов. Для возникновения магнезиальных оливинов при пониженных температурах необходимы высокая магнезиальность минералообразующей среды и повышенное парциальное давление кислорода (карбонатиты, магнезиальные скарны и др.).

3. Для ряда расслоённых дифференцированных магматических ультрамафит-мафитовых интрузий в процессе дифференциации характерно изменение состава оливинов, проявляющееся в возрастании его железистости снизу вверх или от лежачего бока к висячему. Появление фаялита и железистых оливинов свидетельствует о низком парциальном давлении кислорода.

4. Если в магматических породах присутствует две генерации оливина, то более ранняя из них является более магнезиальной. Так в оливиновых базальтах вкрапленики оливина всегда богаче Mg нежели оливины основной массы; в траппах Вилюя преобладает оливин первой генерации состава Fa₅₀₋₅₅; но в незначительном количестве отмечается и железистый оливин второй генерации - Fa₇₀₋₇₅; заметно повышается железистость поздних оливинов даже в альпинотипных ультрамафитах дунит-гарцбургитовой формации. Также закономерно возрастает железистость вкрапленников оливинов в последовательно изливавшихся базальтовых потоках. Для оливинов карбонатитов Восточной Сибири, в отличие от других пород, отмечается повышение магнезиальности при переходе от ранних к поздним генерациям: например, от Fo₈₁ до Fo₈₈, от Fo₈₅ до Fo₈₉, или от Fo₉₃₋₉₆ до Fo₉₇₋₉₈.

5. Для гипабиссальных и жильных пород семейства щелочных габброидов, а также базальтов, пикритов, меймечитов, кимберлитов, порфириновых пород расслоённых плутонов

ультрамафитов, характерно зональное строение вкрапленников оливинов. При этом повышается железистость от внутренних частей зерен к периферии (например, от Fe_{66} до Fe_{31} в тералите, от Fe_{66} до Fe_{31} в тешените и даже от Fe_{66} до Fe_{37} в жильном криналите). Однако самые внешние, наиболее железистые зоны обычно узкие, и их влияние на валовой состав вкрапленников невелико. В оливинах формации щелочных ультрамафитов в зональных зернах оливинов наблюдается симбатное повышение железистости и известковистости от центра к краям зёрен.

Широкое перекрытие составов магнизиальных и железистых оливинов ультрамафитов и мафитов разной формационной принадлежности, а также близость состава средних значений железистости оливинов из аналогичных по составу, но разноформационных пород ограничивают возможность практического использования одной железистости оливинов в качестве типоморфного признака. К тому же необходимо учитывать распространенность железистых и магнизиальных оливинов, также в метаморфических и контактово-метасоматических породах.

Для определения формационной принадлежности оливиновых и оливинсодержащих пород (например, при прогнозе их потенциальной рудоносности) в сочетании с железистостью-магнизиальностью наиболее показательны и информативны второстепенные компоненты и элементы-примеси. Изменение состава оливинов в отношении второстепенных компонентов - Ca, Mn, Ti, Al отражают соответственно изоморфизм в ряду форстерит-монтчеллит, форстерит-тефроит, фаялит-тефроит. В качестве элементов примесей в оливинах присутствуют Ni, Co, Cr и др.

Повышенные содержания Ca свойственны оливинам относительно обогащённых железом. Богаты Ca и менее магнизиальные оливины поздних генераций кимберлитов щелочных базальтоидов и других щелочных мафитов и ультрамафитов. В составе оливинов поздних генераций, из специфических оливинитов альпинотипных ультрамафитов дунит-гарцбургитовой формации, одновременно возрастает содержание Fe и Ca (до Fe_{10-16} и до 4,36% CaO). Таким образом, в случае широкого диапазона PT-условий формирования пород и наличия нескольких генераций оливина, повышенное содержание CaO свидетельствует о пониженных PT-параметрах их образования.

Вхождению Ca в решетку оливина также благоприятствует повышение скорости кристаллизации. Так, содержание Ca обычно возрастает в оливинах из гипабиссальных и эффузивных пород - базальтов, диабахов, долеритов и т.д.

В магнизиальных оливинах ультрамафитов (кроме щелочных ультрамафитов K-Na серии) содержание Ca постоянно низкое. Оливины мафитов и особенно щелочных габброидов значительно им богаче.

Марганец предпочтительно концентрируется в железистых оливинах, причем его содержание обычно возрастает с повышением их железистости; соответственно марганцовистость оливинов может служить индикатором магматической дифференциации в той же мере, как и их железистость. Особенно бедны марганцем наиболее магнизиальные оливины ультрамафитов (кроме оливинов щелочных ультрамафитов калиевых серий) с большим разбросом содержаний марганца. В целом оливины мафитов (кроме оливинов щелочных габброидов) заметно обогащены марганцем. Марганцовистость фаялитов весьма изменчива и часто зависит от геологической специализации провинции. В фаялитах скарновых месторождений она меняется от 0,17% (Мысовское) до 1,2% (1-й Северный рудник, Северный Урал) и даже до 3,2% MnO (Рокпорт, штат Массачусетс, США). Оливины метеоритов обычно содержат около 0,5% MnO.

Е.Ф.Андреевой показано индикаторное значение кальция и магния (в сочетании с железистостью) для оливинов различных серий магматических пород.

1) в K-Na-сериях щелочных ультрамафитов оливин имеет магнизиальный состав, причём его железистость повышается от собственно ультрамафитов к щелочным дифференциатам (соответственно ультрамафитов) к щелочным дифференциатам (соответственно от близкого к Fe_{90} в ультрамафитах до Fe_{77} в оливиновых мельтейгитапорфирах). Отличительная

черта этих оливинов - заметная примесь CaO (0,5-1,0%), которая также возрастает в оливинах щелочных пород по сравнению с ультрамафитами. Содержание марганца в оливинах остается неизменно низким;

2) в щелочных ультрамафитах К-серии оливины по магнезиальности близки к оливинам из пород К-На-серии, но бедны кальцием (не выше 0,3% CaO) и характеризуются широкими вариациями содержания марганца (иногда до 1% MnO).

3) резко отличаются по составу оливины из щелочных мафитов К-На серий: в них преобладают железистые оливины (иногда до Fe_{92}) с повышенными содержаниями (0,4-1,8% CaO) и марганца (до 3% MnO).

Содержание титана (табл. 2.3) в оливинах изменяется от 0,001 и менее до 1% TiO_2 и более. Обогащены титаном (0,1 - 1,96% TiO_2), как правило, оливины из титаноносных магматических комплексов с повышенными концентрациями ильменита, перовскита и титаномагнетита. Этим объясняется весьма резкие колебания содержания титана в оливинах из щелочных ультрамафитов, карбонатитов, кимберлитов, щелочных габброидов, дифференцированных габбро-анортозитовых, габбро-сиенитовых, перидотит-пироксенит-норитовых интрузий. В оливинах щелочных ультрамафитов титан может входить в форме TiO^{3+} , сообщая им фиолетовый оттенок. В кимберлитах встречена особая разновидность оливина, содержащая около 2% TiO_2 (титанооливин). Характерно появление титана, или повышение его содержания, в оливинах поздних генераций.

Алюминий является довольно редкой примесью в оливинах, и обычно его содержание не превышает 0,1% Al_2O_3 . Как и для титана, отмечено появление алюминия или повышение его содержания в оливинах поздних генераций, иногда до 9,95% Al_2O_3 (предполагается частичное замещение им кремния).

Хром в оливинах отмечается в небольших количествах - от 0,001 до 0,15%. Он наиболее характерен для оливинов хромсодержащих пород (0,01 - 0,002 до 0,11 - 0,15%): дунитов, оливинитов, перидотитов, кимберлитов разных формаций (дунит-гарцбургитовой, дунит-пироксенит-габбровой, перидотит-пироксенит-норитовой, кимберлитовой). Высокие (до 0,14%) концентрации хрома установлены в оливинах из лунных базальтов и некоторых хондритов (предполагается его присутствие в лунных оливинах в форме Cr^{2+}).

Важное типоморфное значение имеют примеси никеля и кобальта в оливинах. Повышенные содержания никеля характерны для магнезиальных оливинов ультрамафитов (дунитов, перидотитов, меймечитов, кимберлитов, щелочных ультрамафитов, включений в базальтах и кимберлитах). По среднему содержанию никеля оливины ультрамафитов разных магматических формаций значительно различаются. Наиболее высокие содержания никеля (до 0,42%, при среднем 0,29%) присущи оливинам ультрамафитов дунит-гарцбургитовой формации. Эти содержания никеля более чем в 2-3 раза превышающие его содержания в оливинах дунитов (не более 0,21% никеля) и более чем в 5 раз - оливинах из оливинитов дунит-пироксенит-габбровой формации (см. табл. 2.3). Оливины из метеоритов (хондритов) характеризуются весьма низким уровнем содержания никеля, вплоть до его полного отсутствия. Содержание кобальта в оливинах, как правило, не превышает 0,1-2%, нередко составляя 0,01%. Кобальт, как и никель, также предпочтительно концентрируется в магнезиальных оливинах из ультрамафитов, а по мере повышения железистости оливинов в мафитах (включая щелочные) содержание в нём кобальта падает. Относительно повышенные концентрации кобальта отмечены для оливинов формаций щелочных ультрамафитов, перидотит-пироксенит-норитовой и сиенит-габбровой. Величина отношения никеля к кобальту в оливинах из ультрамафитов разных магматических формаций изменяется от 28 (дунит-гарцбургитовая формация) до менее 1 (оливиниты, щелочно-габброидной и сиенит-габбровой формаций, анортозиты, карбонатиты). Это отношение следует рассматривать как индикаторное геохимическое отношение, в большинстве случаев определяющее формационную принадлежность оливиновых пород.

Магнезиальные оливины и форстериты из метаморфических и контактово-метасоматических пород бедны никелем и кобальтом. 55555

Элементы примеси в оливине (Борисенко, Лагин, 1973)

Магматическая формация	Тип пород	Массив (регион)	Содержание в г/г					
			Ni	Co	Mn (в %)	Cr	Ti	$\frac{Ni}{Co}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Дунит- гарцбургитовая	Дуниты, гарц- бургиты	Урал, Сибирь, Малый Кавказ, Норвегия	$\frac{800-4200}{2860}$ (110)	$\frac{80-240}{103}$ (36)	$\frac{0,03-0,19}{0,089}$ (30)	$\frac{30-750}{210}$ (11)	$\frac{8-480}{90}$ (11)	27,8
Дунит- пироксенит- габбровая	Дуниты, оли- виниты	Нижне-Тагильский, Кытлым- ский (Урал)	$\frac{940-1260}{1230}$ (15)	$\frac{126-157}{140}$ (8)	$\frac{0,05-0,92}{0,17}$ (11)	$\frac{20-560}{100}$ (4)	$\frac{Сл-120}{40}$ (6)	8,8
		Гусевогорский, Качканарский (Урал)	$\frac{160-720}{520}$ (11)	$\frac{60-160}{126}$ (4)	0,17 (1)	$\frac{140-700}{540}$ (11)	780 (1)	4,1
Перидотит- пироксенит- норитовая	Оливиниты, перидотиты	Мончетундровский (Кольский п-ов)	$\frac{1260-4560}{2570}$ (22)	$\frac{100-780}{520}$ (3)	$\frac{0,07-0,17}{0,12}$ (14)	280 (1)	$\frac{60-420}{140}$ (8)	5,0
Габбро- анортозитовая	Рудные оливи- ниты и перидо- титы	Цагинский, (Кольский п-ов) Кручининский (Забалькалье)	$\frac{60-120}{90}$ (4)	$\frac{100-140}{110}$ (3)	$\frac{0,33-0,55}{0,45}$ (5)	10 (2)	$\frac{270-4140}{1570}$ (2)	0,9
Щёлочно- габброидная	Оливиниты, перидотиты	Гремяха-Вырмес (Кольский п- ов)	Сл. (2)	0,01 (2)	$\frac{1,047-1,324}{1,185}$ (2)	-	$\frac{420-1560}{1000}$ (2)	1
Сиенит- габбровая	Оливиниты,	Сваранц (Армения)	200 (1)	280 (1)	0,22 (1)	10 (1)	3400 (1)	0,7

Окончание таблицы 12

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кимберлитовая	Кимберлиты	Якутия	$\frac{940-2900}{2000(11)}$	$\frac{47-157}{113(10)}$	$\frac{0,046-0,131}{0,097(12)}$	$\frac{48-270}{140(11)}$	$\frac{60-1160}{620(11)}$	17,7
Включения в кимберлитах	Оливиниты, гранатовые перидотиты	Якутия, ЮАР	$\frac{2670-3770}{3170(10)}$	-	$\frac{0,06-0,079}{0,069(6)}$	$\frac{30-170}{94(6)}$	$\frac{75-2200}{140}$	-
Включения в базальтах	Оливиниты, перидотиты	Камчатка и др.	$\frac{800-3220}{3010(16)}$	$\frac{150-350}{180}$	$\frac{0,04-0,140}{0,109}$	$\frac{100-410}{260(13)}$	$\frac{10-180}{50}$	16,7
Включения в щелочных базальтоидах	Оливиниты, перидотиты	ФРГ	$\frac{180-3460}{2550}$	$\frac{113-189}{150(15)}$	$\frac{0,008-0,146}{0,111(20)}$	$\frac{70-750}{300(17)}$	$\frac{60-600}{180(21)}$	17,0
Щелочно-ультрамафитовая	Оливиниты,	Ковдор, Лесная Барака Кугда, Гули (Сибирь)	$\frac{560-3500}{1310}$	$\frac{120-260}{200(11)}$	$\frac{0,045-0,254}{0,141(18)}$	$\frac{15-1500}{180(51)}$	$\frac{100-2300}{610}$	6,6
Щелочно-ультраосновная	Апатит-форстерит-магнетитовые	Ковдор, (Кольский п-ов)	$\frac{20-34}{27(3)}$	$\frac{74-94}{84}$	$\frac{0,29-0,65}{0,45(5)}$	$\frac{8-120}{30(19)}$	$\frac{15-2500}{800}$	0,32
	Флогопит-оливиновые	Ковдор, (Кольский п-ов), Одихинча (Сибирь)	500 (1)	-	$\frac{0,12-0,24}{0,18}$	$\frac{8-100}{30(12)}$	-	-
	Магнезиальные скарны и кальцифиры	Различные регионы	78 (2)	-	$\frac{0,062-0,177}{0,105(3)}$	30 (1)	-	-

Примечание. Над чертой предельные содержания, под чертой средние, в скобках – число анализов

Поведение прочих элементов-примесей в оливинах (Pb, Zn, Cu, V, Sc, Ba, Sr и др.) не обнаруживает чётких закономерностей, и они не могут использоваться как типоморфные. Следует лишь особо отметить резкое (25-кратное) повышение содержания скандия в форстеритах из карбонатитов (0,01-0,04%), среднее 0,016% по сравнению с оливинами из оливинитов формации щелочных ультрамафитов (в среднем $6,4 \cdot 10^{-5}$ Sc).

Таким образом, самой информативной особенностью состава оливинов является железистость. Диаграмма состава оливинов из разных комплексов Полярного Урала составленная Н.И.Брянчаниновой, наглядно показывает закономерное уменьшение железистости оливина в породах различных комплексов от дунит-верлит-клинопироксенового к гарцбургитовому, дунит-гарцбургитовому и дунитовому. Наиболее низкие значения железистости (3,1-5,0%) характерны для оливина из хромовых руд и пород зоны прогрессивного метаморфизма. Верлитовые и вебстеритовые жилы, встречающиеся среди полей развития пород дунит-гарцбургитового комплекса, характеризуются относительно высокой железистостью оливина (8,6-12,4 FeO'). Химический анализ этих оливинов показывает кроме наличия конституционных элементов MgO, FeO, NiO, MnO, SiO₂ еще группу примесей - Ti, Al, Ca, Na, K, Cr, связанных положительной корреляционной зависимостью. Эта не характерная для оливина группа компонентов, вероятно, присутствует в виде неструктурных примесей (рис.2.4).

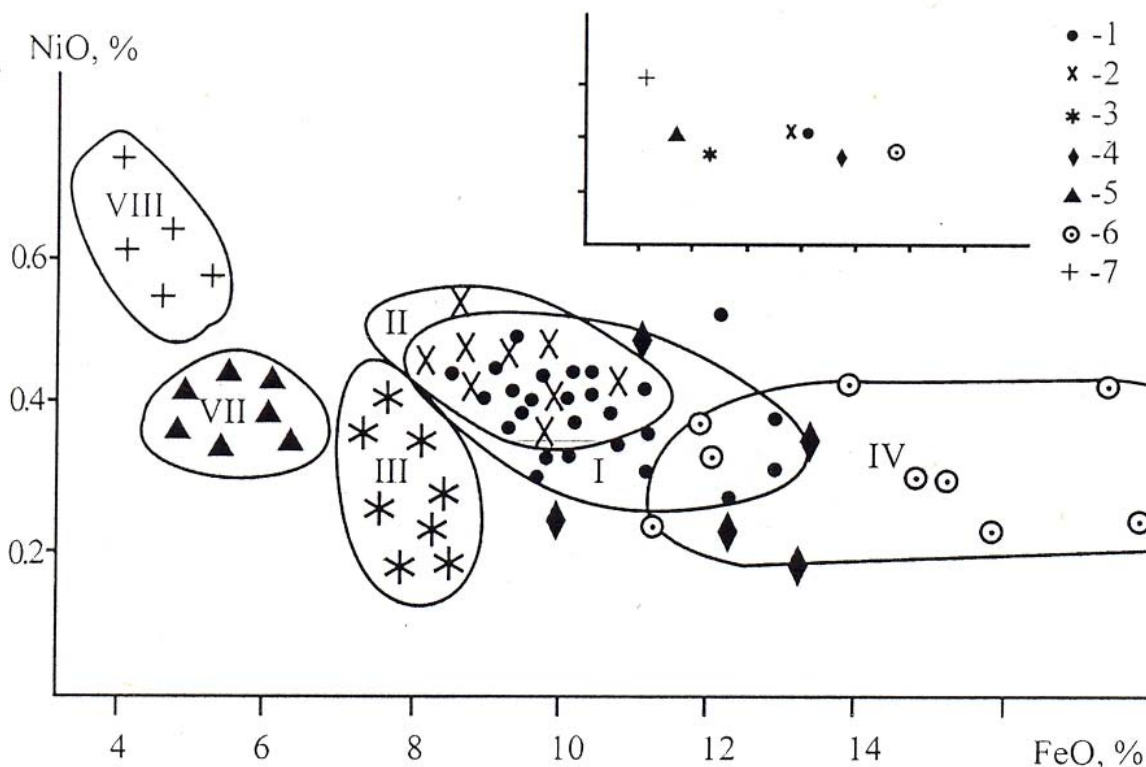


Рис.2.4. Диаграмма распределения FeO-NiO в оливине различных комплексов Полярного Урала (Брянчанинова, 1990): 1 – оливин из гарцбургитового комплекса; 2 – из дунит-гарцбургитового; 3 – из дунитового; 4 – из дунит верлит-клинопироксенового; 5 – из верлитовых и вебстеритовых жил; 6 – из пород зоны прогрессивного метаморфизма; 7 – из хромовых руд

Обычно принято считать, что, по-видимому, главным минералом верхней мантии Земли является оливин приблизительного состава $(Mg_{1,9}Fe_{0,1})SiO_4$. Структурные изменения, которые могут происходить в оливине в ответ на повышенное давление, будут заключаться в образовании более плотных, структурно более компактных фаз и окажут, следовательно, существенное влияние на свойства мантии. Сейсмические данные показывают, что изменения сейсмической скорости и, следовательно, плотности действительно происходят в районе крупного раздела, расположенного на глубине приблизительно 400 км, что соответствует давлению примерно 130 кбар и температурам около 1500°C.

Структуру оливина можно представить как гексагональную плотнейшую упаковку атомов кислорода, в которой Si занимает одну восьмую тетраэдрических позиций, а Mg, Fe - половину октаэдрических позиций. В структуре шпинели атомы кислорода образуют плотнейшую упаковку близкую к кубической - с катионами в той же координации, что и в оливине. Переход из оливина в шпинель, таким образом, не сопровождается изменением координационного числа катионов, что вообще необычно для фазовых переходов при высоком давлении, которым свойственно значительное увеличение плотности. Повышение плотности примерно на 10% при переходе в шпинелевую структуру достигается за счёт изменения распределения катионов по имеющимся позициям таким образом, что связи между катионными полиэдрами по имеющимся позициям таким образом, что связи между катионными полиэдрами образуют более жесткую и компактную структуру. Фазовая диаграмма системы Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 при высоком давлении показана на рис.2.5. В форстеритовом конце диаграммы, имеющем наибольшее значение для обсуждения мантийных условий, образованию шпинелевой фазы предшествует появление промежуточной β -фазы, имеющей "модифицированную шпинелевую" структуру. Температуры и давления этого перехода в шпинель согласуются с глубинами около 400 км. В мантии, и переход этот привлекается для частичного объяснения скачков сейсмической скорости.

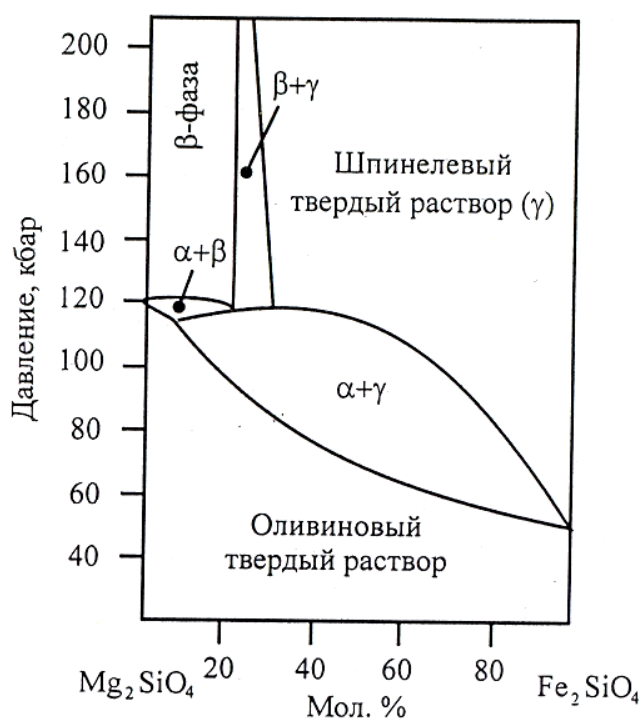


Рис.2.5. Схематическая фазовая диаграмма системы форстерит (Mg_2SiO_4) - фаялит (Fe_2SiO_4) при 1000°C (Рингвуд, 1975)

Структурные изменения, сопровождающиеся превращением оливина в шпинель, требуют реконструктивного процесса с разрывом и реорганизацией связей, так что вероятным механизмом здесь будет энуклеация и рост. Факторы, влияющие на кинетику такого перехода, общие для гомогенной и гетерогенной энуклеации, хотя в данном случае процесс контролируется давлением и температурой. Несмотря на то, что это превращение в значительной мере является ответом на повышение давления, оно представляет собой термически активированный процесс.

В экспериментах по оливин-шпинелевому превращению оливин обычно очень тонко измельчен и к нему может быть добавлена вода. Сдвиговые напряжения, возникающие в экспериментальных установках значительно выше тех, которые можно ожидать в мантии. Все эти факторы влияют на свободную энергию активации и отсюда на кинетику, так что скорости превращения, определённые таким путём, будут на несколько порядков выше мантийных. Мантийные оливины, также, по-видимому, рекристаллизованы при высоких температурах и поэтому крупнозернисты и сравнительно свободны от стрессовых напряжений. Если многие свойства мантии связывать с фазовыми переходами, то важным вопросом становится вопрос о степени сохранения оливина в метастабильном состоянии по отношению к переходу в шпинель.

Температурная зависимость кинетики означает, что для осуществления превращения помимо превращения давления необходима достаточно высокая температура, допускающая заметную диффузию атомов. Ниже определенной предельной температуры превращение не может происходить, не зависимо от того, насколько высоко давление. Таким образом, если мантийный материал недостаточно разогрет, оливин не может перейти в шпинель. Санг и

Берне рассчитали, что эта предельная температура для Mg_2SiO_4 составляет около $700^\circ C$. Выше этой температуры скорость превращения зависит как от температуры, так и от приращения давления.

На рис.2.6 показаны четыре кривые время-давление-переход (ТРТ) для иллюстрации кинетики при четырех различных температурах. Необходимо отметить следующие особенности:

1. По мере понижения температуры ($T_1 \rightarrow T_4$) равновесное давление перехода также снижается ($P_1 \rightarrow P_4$). Средний градиент dP/dT для этого превращения составляет $30 \text{ бар}/^\circ C$.

2. При более низких температурах превышение давления ΔP , необходимое для начала превращений в данный промежуток времени, заметно возрастает. Таким образом, при высоких температурах отклонения от равновесия могут быть сравнительно не велики, \rightarrow тогда как при более низких температурах будет наблюдаться сильная тенденция к сохранению оливина в метастабильном состоянии.

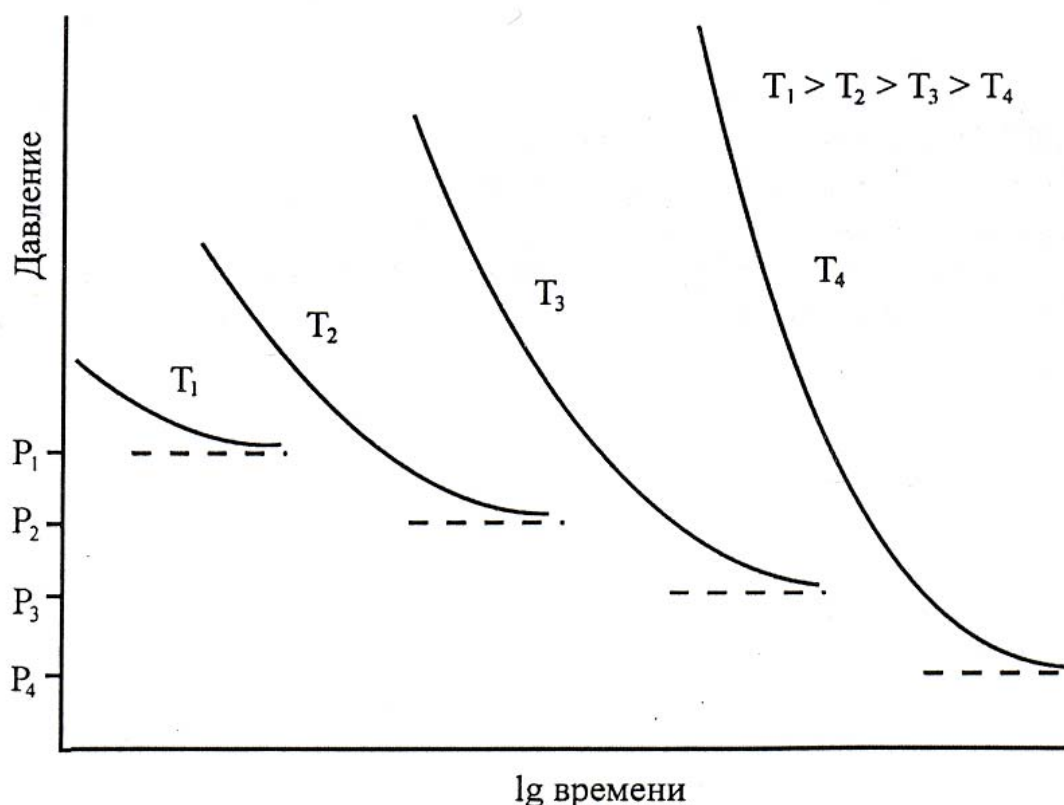


Рис.2.6. Схематические кривые температура-давление-переход (ТРТ), иллюстрирующие кинетику переход оливин-шпинель при четырех различных температурах $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$

За последние годы было выполнено много экспериментальных работ по окислению оливина. Эти работы показали, что окисление оливина в равновесных условиях управляется довольно сложным набором реакций, равновесия которых зависят от фугитивности кислорода, температуры и содержания железа в оливине. Чтобы разобраться в процессах, которые происходят в природных оливинах, мы должны прежде всего обратиться к равновесной ситуации, описываемой набором линий на рис.2.7.

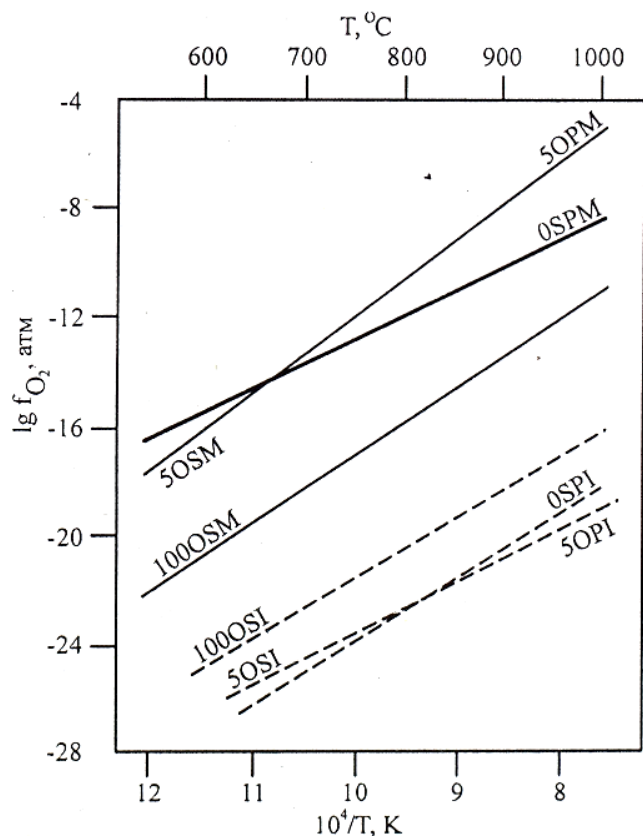


Рис.2.7. Линии равновесия при окислении (сплошные линии) и восстановления (пунктирные линии) оливинов двух различных составов: Fa_{100} Fa_5 . OSM-реакция окисления оливин \rightarrow кремнезём \rightarrow магнетит; OPM-реакция окисления оливин \rightarrow пироксен \rightarrow магнетит; OSL-реакция восстановления оливин \rightarrow кремнезём + железо; OPL-реакция восстановления оливин \rightarrow пироксен + железо. Линия помеченная OSPM, разделяет поля OSM и OPM (Нитсан, 1974)

Положения равновесных кривых на этой диаграмме как для реакции окисления (сплошные линии), так и для реакции восстановления (пунктирные линии) показаны для двух составов с различными содержаниями фаялита: Fa_{100} (помечено цифрой 100 на линиях) и Fa_5 (помечено цифрой 5). Показаны следующие реакции:

- Окисление: OSM оливин + $O_2 \rightarrow$ кремнезём + магнетит
 OPM оливин + $O_2 \rightarrow$ пироксен + магнетит
- Восстановление: OSI оливин \rightarrow кремнезём + железо + O_2
 OPI оливин \rightarrow пироксен + железо + O_2 .

Область стабильности оливина в окислительно-восстановительном режиме располагается между линиями равновесия реакций окисления и восстановления. Чистый фаялит будет, следовательно, стабилен между линиями 100 OSM и 100 OSI. Будучи, по-видимому, стабильным в определенном диапазоне фугитивности кислорода, любой железосодержащий оливин может иметь стехиометрическое отношение металл : кислород, только тогда когда все железо присутствует в виде Fe^{2+} . Это возможно лишь вдоль единственной кривой на диаграмме $f_{O_2} - T$ (в данном случае где-то между линиями OSM и OSI), носящей название “стехиометрической кривой”. Выше этой стехиометрической кривой будет происходить окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} . Это приводит к отклонению от стехиометрии в сторону большего отношения кислород : катион и образованию вакансий металла и центров Fe^{3+} . Ниже этой кривой будет происходить восстановление, понижающее отношение *кислород : катион* и приводящее к появлению дефектов, связанных с избытком металла, например обусловленных наличием вакансий кислорода и интерстициальных катионов. Считают, что до начала реакции окисления оливин способен содержать до 0,5 атом. % Fe^{3+} . Изменение фаялита состоит, главным образом, в окислении железа, при этом фаялит переходит в феррифаялит, обогащенный Fe^{3+} , а затем гематит или гётит.

2.4. Задания для самостоятельных работ

Для закрепления степени усвоения изложенного материала предлагается 30 вариантов контрольных заданий, приведённых в таблице 2.4. От выполняющего эти задания требуется следующее:

1. Произвести расчёт и написать кристаллохимическую формулу оливина.
2. По вычисленным коэффициентам кристаллохимической формулы рассчитать и записать минеральный состав оливинов
3. Определить условия образования данного оливина

Таблица 2.4

Варианты контрольных заданий по расчёту оливинов

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
1	31.02	0.26	-	1.38	62.28	2.15	2.12	0.15	0.08	-	0.21
2	40.98	0.01	0.14	-	6.26	0.07	52.12	0.10	0.03	-	0,12
3	40.84	-	0.81	0.47	10.33	0.16	46.64	0.21	0.05	-	0.28
4	34.24	1.21	1.42	1.00	36.60	0.80	24.72	0.18	0.06	0.02	-
5	32.18	0.22	0.60	0.68	58.18	1.42	6.12	0.12	0.04	-	0.16
6	37.30	0.31	0.26	1.44	29.70	0.74	30.21	0.10	-	-	0.0-4
7	38.04	0.11	0.09	1.12	35.82	0.37	24.38	-	-	-	-
8	39.89	0.02	0.57	1.40	8.10	0.13	49.86	0.46	0.01	-	-
9	40.60	0.02	-	0.49	8.5	0.11	50.48	0.10	-	-	-
10	40.65	0.11	1.25	2.53	8.65	0.18	46.36	0.29	-	-	-
11	38.49	0.02	0.86	0.84	11.84	0.16	47.82	-	-	-	-
12	35.25	0.25	0.12	0.51	21.01	0.25	42.36	0.16	-	-	-
13	34.40	0.02	0.48	0.36	25.80	0.12	38.80	-	-	-	-
14	38.65	0.11	0.39	0.08	27.79	0.17	32.73	0.08	-	-	0.06
15	34.15	0.63	0.59	0.81	22.36	0.25	40.29	0.13	0.06	-	-
16	35.76	0.05	0.17	0.20	24.37	0.16	39.81	-	-	-	-
17	39.54	0.09	0.22	0.09	21.35	0.76	37.61	0.21	-	-	0.12
18	37.65	0.42	-	0.16	9.98	0.36	51.37	0.04	-	-	-
19	38.45	0.12	0.20	0.11	16.33	0.20	44.46	0.07	-	-	-
20	39.26	0.02	0.14	0.08	18.32	0.08	41.95	-	-	-	-
21	38.33	-	-	-	20.92	0.68	39.72	-	-	-	-
22	38.28	-	-	-	20.28	0.65	40.32	-	-	-	-
23	38.56	-	-	-	18.34	0.69	41.47	-	-	-	-
24	39.61	0.03	-	-	19.14	0.22	40.04	-	-	-	-
25	40.64	-	-	-	20.66	0.26	37.09	-	-	-	-
26	38.48	-	-	-	20.69	0.94	40.09	-	-	-	-
27	36.55	0.10	-	-	18.55	0.15	39.75	0.17	-	-	-
28	40.32	0.03	0.09	-	8.72	0.10	43.29	-	-	-	-
29	38.48	0.06	-	0.36	20.47	0.17	40.19	0.06	-	-	-
30	38.65	0.18	-	0.16	19.16	0.84	40.34	-	-	-	-

2.5. Контрольные вопросы

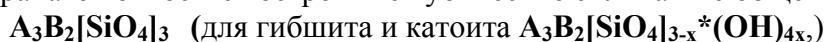
1. Главные кристаллохимические особенности оливинов?
2. Почему не происходит взаимная смесимость минералов групп оливина и монтчеллита?
3. Номенклатура минералов группы оливинов?
4. В чём заключается структурный типоморфизм оливинов?
5. Зависимость состава оливинов от условий их образования?
6. Особенности распределения Ni и Co в оливинах?
7. Особенности расчёта кристаллохимических формул оливинов?
8. Особенности написания кристаллохимических формул оливинов?

9. Закономерности распределения в оливинах второстепенных компонентов (Ca, Mn, Ti, Al)?
10. Информативные элементы примеси оливинов?

3. ТИПОХИМИЗМ ГРАНАТОВ

3.1. Классификация гранатов

К группе гранатов относятся островные кубические силикаты с общей формулой:



где: $A=Ca, Fe^{2+}, Mg, Mn^{2+}$; $B=Al, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Si, Ti, V^{3+}$; Si частично замещается на Al, Fe^{3+} . Более крупные катионы **A** находятся в восьмерной координации по отношению к кислороду, а меньшие катионы **B** - в шестерной координации. Как показано на рис.3.1, тетраэдры SiO_4 связаны между собой через октаэдры BO_6 , тогда как позиции с восьмерной координацией распределены между этими многогранниками.

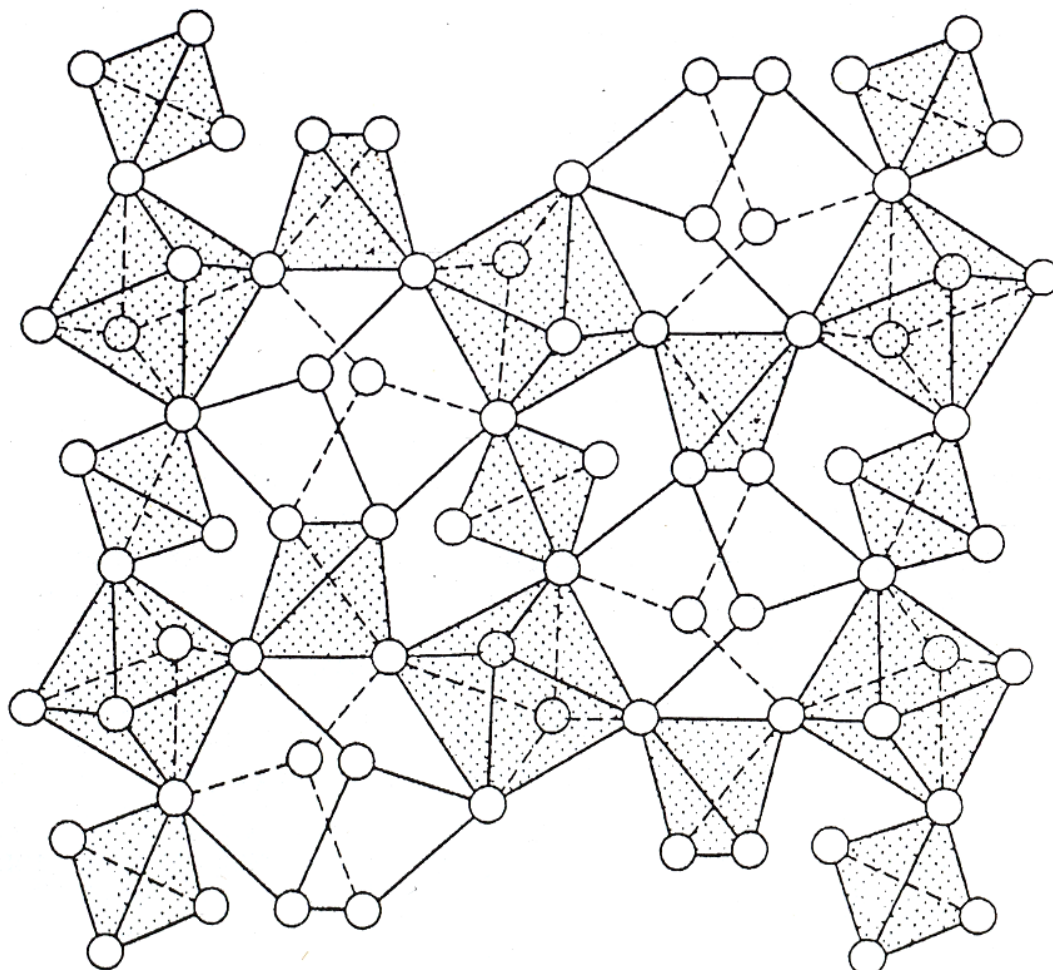


Рис.3.1. Элементарная ячейка структуры гранатов. Показаны связи между тетраэдрами SiO_4 и октаэдрами BO_6 . Позиции с восьмерной координацией оставлены не заштрихованными

Перечисленные элементы могут присутствовать в различных соотношениях. Обычно это твердые растворы, в которых преобладают два компонента (минала), а остальные составляют 10-20 молекулярных процента (рис.3.2).

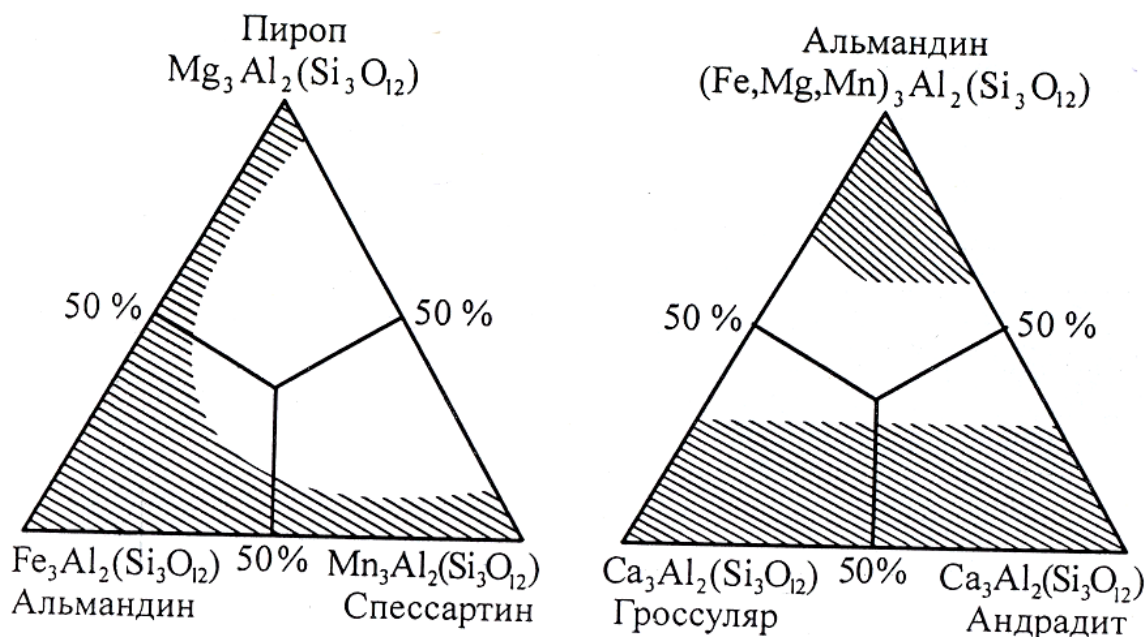


Рис.3.2 Поля составов некоторых гранатов (заштрихованы)

Во всех пределах изменения химического состава гранатов их кристаллохимическая структура не меняется, если не считать за различия вариации в числе атомов железа, алюминия, хрома, хотя, конечно, за счет этого несколько меняются некоторые межплоскостные расстояния, местами смещаются позиции отдельных конкретных атомов, иногда искажается симметричность структуры.

Главные разновидности природных гранатов подразделяются на две подгруппы - уграндитов $A=Ca$ и пиральспитов $A=Mg, Fe^{2+}, Mn$; $B=Al$. Конечные члены этих подгрупп и размеры их элементарных ячеек (в ангстремах) перечислены ниже:

Пироп	$Mg_3Al_2[SiO_4]_3-(11,46)$;	Уваровит	$Ca_3Cr_2[SiO_4]_3-(12,02)$;
Альмандин	$Fe_3Al_2[SiO_4]_3-(11,53)$;	Гроссулярь	$Ca_3Al_2[SiO_4]_3-(11,85)$;
Спессартин	$Mn_3Al_2[SiO_4]_3-(11,62)$;	Андрадит	$Ca_3Fe_2[SiO_4]_3-(12,05)$.

Особо стоит редкий гранат - кноррингит $Mg_3Cr_2[SiO_4]_3$, обнаруженный в кимберлитах в виде самостоятельной фазы и изоморфных примесей в пиропе. Имеются и другие по составу гранаты:

титанистые -	шорломит $Ca_3Ti_2[(Fe^{3+}Si)_3O_{12}]$
	кимцерит $Ca_3(Zr,Ti)_2[(Si,Al,Fe^{3+})_3O_{12}]$
ванадиевые -	голдманит $Ca_3(V,Al,Fe^{3+})_2[SiO_4]_3$
гидрогранаты -	гибшит $Ca_3Al_2[SiO_4]_{3-x}(OH)_{4x}$, ($x=0,2-1,5$)
	катоит $Ca_3Al_2[SiO_4]_{3-x}(OH)_{4x}$, ($x=1,5-3,0$)
смешанного -	меджорит $Mg_3(Fe,Al,Si)_2[SiO_4]_3$
состава	кальтерит $(Mn^{2+},Ca)_3(Fe^{3+},Al)_2[SiO_4]_3$.

Несмотря на сложность структуры и разнообразие катионов, можно обнаружить линейную зависимость между размерами элементарной ячейки и радиусами катионов A и B . Следовательно, сравнение размеров ячейки конечных членов даёт некоторые указания относительно возможности образования между ними твердых растворов. В качестве первого приближения логично предположить, что внутри каждой из двух подгрупп твердые растворы развиты широко, но между ними смесимость ограничена.

Дальнейший ход рассуждений относительно идеальности возможных твердых растворов связан с рассмотрением природы катионных позиций в гранате. Дело в том, что в гранатах размер иона Mg^{2+} немного маловат для позиций в восьмерной координации, и это обстоятельство проявляется в нестабильности пироба при низких давлениях. Таким образом,

можно ожидать, что замещение Fe→Mg в гранате, вероятно, сопровождается несколько большей энергией обмена чем в оливине.

Наоборот, большой размер восьмерной позиции в гранате по сравнению с оливином, делает возможным вхождение Ca²⁺ при высоких температурах в железомagneзиальные гранаты. Хотя восьмерная позиция тоже маловата для Ca²⁺, это замещение вызывает в структуре граната меньшие напряжения, чем в оливинах.

Поскольку гранаты с общим составом (Fe,Mg,Ca)₃Al₂[SiO₄]₃, образовавшиеся в результате процессов метаморфизма при температурах свыше 700°C в полялизированном свете выглядят однородными, принято считать, что они являются совершенными растворами. Однако не исключено, что процессы диффузии настолько замедлены и масштабы процессов, протекающих при охлаждении настолько малы, что для их наблюдения требуется более тонкая аппаратура.

Соотношение основных миналов гранатов определяется типом пород, их химическим составом и физико-химическими условиями образования (табл.3.1).

Таблица 3.1

Средние количества пяти главных компонентов гранатов в породах различных типов (Дир, Хауи, Зусман, 1965)

Тип породы	Альмандин	Андрадит	Гроссуляр	Пироп	Спессартин
Пегматиты	41,8	-	-	-	47,1
Граниты	56,8	-	-	-	36,0
Контактово-изменённые силикатные породы	56,4	-	-	-	30,7
Биотитовые кристаллические сланцы	73,0	-	6,0	13,8	-
Амфиболовые кристаллические сланцы	53,6	-	20,7	20,3	-
Эклогиты	18,5	-	39,1	37,4	-
Кимберлиты и перидотиты	14,4	-	9,0	72,3	-
Различные основные породы	34,4	15,6	28,7	20,7	-
Известковистые контактовые породы	-	40,8	51,1	7,7	-

3.2. Особенности расчёта кристаллохимических формул и минального состава гранатов

При расчёте формул гранатов по кислородному методу вычисление стехиометрических коэффициентов производится в последовательности, описанной в главе 1. При этом, общий делитель определяется по равенству 12 числа атомов кислорода в их теоретической формуле.

При написании кристаллохимической формулы граната следует помнить, что весь алюминий в гранатах находится в шестерной координации, а титан преимущественно замещает атомы кремния. Написание кристаллохимической формулы граната ведётся с правой стороны на левую в следующей последовательности:

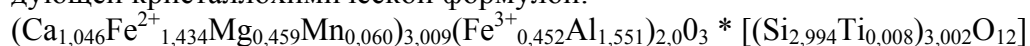
1. Указывается количество атомов кислорода равное 12.
2. Указываются коэффициенты Si и Ti - их сумма, обычно, колеблется в пределах 2,95 - 3,05.
3. Указываются коэффициенты элементов группы В - Al, Fe³⁺, Cr - их сумма должна колебаться около двух (1,95 - 2,10).

4. Указываются коэффициенты элемент группы А - Fe^{2+} , Mg, Mn, Ca - их сумма колеблется около трех (2,95 - 3,10).

При ручном пересчете минерального состава гранатов сумму коэффициентов двухвалентных элементов (Fe^{2+} , Mg, Mn, Ca) приравниваем к 100% и вычисляем их процентное соотношение. При этом процентное количество Fe^{2+} , Mg и Mn будет соответствовать молекулярным процентам альмандина, пирропа и спессартина, образующих ряд пиральспитов, а доля Ca распределяется между тремя миналами - гроссуляром, андрадитом и уваровитом, образующих ряд уграндитов. Эти миналы Ca образует совместно с Al, Fe^{3+} и Cr, при этом в соединение с Ca входит не весь Al, а только Al, оставшийся после образования совместных минералов с Fe^{2+} , Mg и Mn. Это количество алюминия определяется как разница между всем количеством алюминия и двумя третями количеств двухвалентного железа, магния и марганца ($Al' = Al - (Fe^{2+} + Mn + Mg) * 2/3$).

Для определения молекулярных процентов уграндитов коэффициенты Fe^{3+} , Cr и долю алюминия (Al'), входящего в уграндиты, делим на сумму и умножаем на процентное количество кальциевых миналов, получая последовательно молекулярные проценты андрадита, уваровита и гроссуляра.

В качестве примера рассмотрим ручной пересчет минерального состава граната со следующей кристаллохимической формулой:



1. Определяем молекулярные проценты альмандина, пирропа, спессартина и долю кальциевых миналов (А):

$$Alm = 100 * 1,434 / 3,0 = 47,8\%; \quad Pyr = 100 * 0,459 / 3,0 = 15,3\%;$$
$$Spess = 100 * 0,060 / 3,0 = 2,0\%; \quad A = 100 * 1,046 / 3,0 = 34,9\%$$

2. Находим долю алюминия (Al'), входящего в состав уграндитов:

$$Al' = 1,551 - (1,434 + 0,459 + 0,060) * 2/3 = 0,249$$

3. Определяем молекулярные проценты гроссуляра и андродита:

$$Gross = 34,9 * 0,249 / 0,701 = 12,4\%; \quad Andr = 34,9 * 0,452 / 0,701 = 22,5\%.$$

Для существенного ускорения расчёта и написания кристаллохимических и минеральных формул минералов нами описаны алгоритмы расчёта гранатов.

Алгоритмы пересчёта химических анализов гранатов состоят из нескольких блоков: 1 - блок расчёта стехиометрических коэффициентов; 2 - блок расчёта коэффициентов в кристаллохимической формуле; 3 - блок расчёта миналов.

Описание алгоритмов в каждом блоке приведено ниже:

1. Блок расчёта стехиометрических коэффициентов:

- массовые содержания компонентов ($M2$) пересчитываем на молекулярные количества ($M3$): $M3(i) = M2(i) / M1(i)$, где $M1$ - молекулярный вес компонента, а i - порядковый номер компонента;

- рассчитываем атомные количества анионов ($M4$) и катионов ($M5$): $M4(i) = M3(i) * K1(i)$, где $K1(i)$ - число атомов кислорода в комплексе; $M5(i) = M3(i) * K2(i)$, где $K2(i)$ - число атомов катиона в формуле комплекса;

- вычисляем общий делитель - K (расчётный фактор):

$K = \sum M4(i) / R(j)$, где $R(j)$ - число атомов кислорода в теоретической формуле данного минерала (для оливинов $R=4$, для слюд $R=12$, гранатов $R=12$, пироксенов - $R=6$, амфиболов - $R=24$, полевых шпатов - $R=32$);

2. Коэффициенты всех элементов в кристаллохимической формуле гранатов равны их стехиометрическим коэффициентам, а коэффициенты в основных структурных группах гранатов определяются следующими уравнениями: $A = (Fe^{2+} + Mg + Mn + Ca)$; $B = (Al + Fe^{3+} + Cr)$; $Z = (Si + Ti)$;

3. Определяем процентное количество основных миналов (оперируя найденными коэффициентами в кристаллохимической формуле данного минерала):

$$Alm = 100 * Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca); \quad Pyr = 100 * Mg / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca);$$

$Spess=100*Mn/(Fe^{2+}+Mn+Mg+Ca)$; $A=100*Ca/(Fe^{2+}+Mn+Mg+Ca)$; $Al'=Al-(Fe^{2+}+Mn+Mg)*2/3$;
 $Gross=A*Al'/(Al'+Fe^{3+}+Cr)$; $Andr=A*Fe^{3+}/(Al'+Fe^{3+}+Cr)$; $Yvar=A*Cr/(Al'+Fe^{3+}+Cr)$.

Данные алгоритмы могут быть реализованы в соответствующем режиме выбранной программы. При новом наборе программы производится обязательная проверка точности работы программы путем вычисления контрольных примеров, приведённых ниже:

Проба N2. Расчет миналов и формул гранатов по кислородному методу:

$SiO_2=34.91$ $TiO_2=0.00$ $Al_2O_3=0$, 69 $Fe_2O_3=30.40$ $Cr_2O_3=0.00$ $FeO=0.00$ $MnO=0.00$ $MgO=0.58$
 $CaO=33.20$ $Na_2O=0.00$ $K_2O=0.00$ $H_2O=0.00$ $F=0.00$

Стехиометрические коэффициенты:

$Si=2.942$; $Ti=0.000$; $Al=0.069$; $Fe^{3+}=1.944$; $Cr=0.000$; $Fe^{2+}=0.000$; $Mn=0.000$; $Mg=0.073$;
 $Ca=3.023$; $Na=0.000$; $K=0.000$; $H=0.000$; $F=0.000$.

Молекулярные проценты миналов:

$Alm=0.0$; $Pyr=2.4$; $Spess=0.0$; $Gross=1.0$; $Andr=96.6$; $Yvar=0.0$.

Кристаллохимическая формула:

$(Ca_{3.023}Mg_{0.073}Fe^{2+}_{0.000}Mn_{0.000})_{3.097}(Fe^{3+}_{1.944}Al_{0.069}Cr_{0.000})_{2.013} * [(Ti_{0.000}Si_{2.942})_{2.942}O_{12}]$

В случае вызова отлаженной программы из внешнего носителя такой проверки не производится.

3.3. Распределение петрогенных элементов гранатов

Гранаты являются типичными минералами метаморфических и метасоматических пород. Магматическая их природа до конца не ясна, хотя многое говорит о том, что в некоторых перидотитах и эклогитах гранат кристаллизовался из расплава. Наиболее полные данные по составам и парагенезисам гранатов приведены в сводке Н.В. Соболева (1964). Здесь мы рассмотрим наиболее распространённые серии гранатов.

Пироп-кноррингитовые гранаты (Cr-пиропы) встречаются редко и в небольших количествах в виде мельчайших включений в кристаллах алмаза (Якутия, ЮАР), в ассоциации с оливином, энстантитом, Ст-диопсидом, ильменитом, алмазом в кимберлитах трубки Као (Лесотото). Они рассматриваются как минералы наиболее глубоких из доступных косвенному исследованию частей мантии, образовавшиеся при давлениях 30-40 тс/см² и выше.

Пироп-гроссуляровые гранаты установлены в гроспидитовых ксенолитах в кимберлитах трубки Загадочная (Якутия). Содержание в них $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ изменяется от 25 до 90% с одновременным увеличением Na_2O в ассоциирующих с ними пироксенах до 5, и даже, 7-8%. Интервал образования этих пород принимается в 20-30 тс/см².

Пироп-альмандиновые гранаты (до 79 мол. %), характерны для эклогитовых ксенолитов кимберлитов. Для них типична ассоциация с диопсидом, иногда с дистеном (в эклогитах); с ильменитом, оливином, диопсидом (в кимберлитах). Присутствие пироба в кимберлитах столь характерно, что по наличию пироба в россыпях ведутся поиски коренных месторождений алмазов Якутии.

Пироп - аксессуарный минерал перидотитов и пироксенитов (в том числе серпентинизированных) известен вместе с авгитом и роговой обманкой в вулканической брекчии Какануи в Новой Зеландии.

Пироп метаморфического происхождения установлен в амфиболитах Кимперсая Южного Урала, силлиманит-гиперстен-кордиерит-биотитовых породах Анабарского массива.

Альмандин - наиболее обычный из встречаемых в природе гранатов. Максимальное содержание в нём альмандиновой молекулы - 93,4 (кристаллические сланцы Западных Кейф, Кольский п-ов).

Альмандин аксессуарный минерал многих кислых интрузивных и эффузивных пород (гранитов, андезитов, дацитов, кварцевых порфиров). В них он может быть как первично магматическим, так ксеногенным (чаще образовавшимся при контаминации кислым распла-

вом глинистых осадочных пород). Для мусковитовых пегматитов обычен альмандиновый гранат, для редкометальных - альмандин-спессартиновый

Альмандин типичный гранат кристаллических сланцев, гнейсов, возникающих при региональном метаморфизме глинистых пород (биотит-гранатовые сланцы и гнейсы с кварцем, дистеном, иногда жадеитом Карелии). Он, вместе с пироксеном, амфиболом и кварцем, образуется при высокой степени метаморфизма (метаморфические эклогиты). По мере развития метаморфизма в гранате увеличивается содержание пиропового компонента и уменьшается альмандинового.

Альмандин совместно с куммингтонитом, магнетитом, гематитом, известен в железистых кварцитах (Кривой Рог). Редкие пиральспит-гроссуляровые гранаты установлены в пироксен-рогово-обманковых породах р-на Виктории, в глаукофановых сланцах Калифорнии, метаморфизованных пегматитах Альп.

Альмандин - наиболее типичный гранат обломочных минералов осадочных пород.

Спессартин сравнительно редок. Наиболее обычен он для редкометальных гранитных пегматитов (с альбитом, минералами лития, танталит-колумбитом). Из таких пегматитов известны и редкие гранаты, наиболее близкие к идеальному спессартину (до 87-94 мол. % $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$) в пегматитах о.Мадагаскар. В подобных же пегматитах известен Y-спессартин. В гранатах мусковитовых, берилловых и амазонитовых пегматитов роль спессартинового компонента уменьшается.

Значительная роль спессартинового компонента в спессартин-альмандиновых гранатов некоторых гранитов и риолитов. Гранаты с преобладанием спессартинового компонента встречаются в марганцевых скарнах с родонитом, тефроитом, андрадитом.

В небольшом количестве спессартин встречается в гидротермальных кварцевых жилах.

Линзы и пропласки спессартин-кварцевых пород с небольшой примесью хлорита, кальцита, мусковита обнаружены в метапелитовых породах Новой Шотландии (Канада). Гранат в этих породах рассматривается как первично-осадочный.

Спессартин совместно с родонитом, тефроитом - один из породообразующих минералов метаморфических кристаллических сланцев, по которым возникают коры выветривания марганцевого типа.

Редкие гранаты **гроссуляр-спессартинового** состава обнаружены в апофизе пегматита, секущей переслаивающуюся толщу гнейсов, известково-силикатных пород и марганцевых руд в Голдонгри.

Богатые гроссуляром гранаты ряда пироп-гроссуляр известны в гроспидитовых эклогитах и кимберлитах.

Кимдерит и шорломит - типичные минералы в щелочно-карбонатных массивах центрального типа. Они известны в некоторых щелочных эффузивах (фонолитах, нефелинитах) иногда в скарнах.

Андрадит-гроссуляровые гранаты - являются широко распространенными минералами. Реже встречаются минералы, близкие к крайним членам.

Аксессорный андрадит известен в сиенитах, перидотитах, риолитах и туфах, вулканических выбросах. Андрадит образовавшийся под действием фумарол с температурой $>700^{\circ}C$, циркулировавших по трещинам в трахите известен в Эфиопии.

Кристаллы Y-андрадита установлены в гранитных пегматитах Квебека. Андрадит - обычный минерал приконтактных зон гранитных пегматитов Слюдянки, внедрившихся в карбонатные породы.

Главная масса грандитов связана со скарнами, возникающими при контактово-метасоматических изменениях известняков. Типичными спутниками граната оказываются пироксены, магнетит, эпидот, везувиан, актинолит, гематит, волластонит, шеелит, иногда да-толит, данбурит, пирротин.

В небольшом количестве известен гидротермальный андрадит в полевошпатовых жилах Шотландии.

Грандиты, более близкие по составу к гроссуляру, возникают при взаимодействии основной магмы с карбонатными породами. Они характерны для шеелитовых скарнов. Чаще они образуются при гидротермальных изменениях кимберлитов, дунитов, базальтов. Хорошие светлоокрашенные кристаллы гроссуляра известны в гидротермально измененных трапах Сибирской платформы.

Известны андрадитсодержащие метаморфические породы. Гроссуляр установлен в некоторых сильно метаморфизованных анортозитовых породах. Гранаты - обычные минералы яшм.

Уваровит-пироп-альмандиновые гранаты характерны для эклогитовых и гроспитовых ксенолитов в кимберлитах.

Уваровит-гроссуляровые гранаты в парагенезисе с хромитом, Ст-хлоритами, серпентинами известны в ультраосновных породах типа дунитов, особенно серпентинизированных, в гранат-серпентиновых породах - родингитах. Для уваровита родингитов характерна ассоциация с гидрогроссулярами. Образование уваровит-гроссулярового граната в серпентинитах некоторые связывают с его кристаллизацией из гидротермальных растворов, вызвавших серпентинизацию.

Смесимость всех миналов в гранате полная, а твёрдый раствор близок к идеальному. Химический состав основных разновидностей гранатов со стехиометрическими коэффициентами в пересчете на 12 атомов кислорода, с подсчетом молекулярных процентов миналов приведён в табл.3.2.

Химический состав гранатов зависит от характера породы, в которой он образовался. Пироп и близкие к нему гранаты встречаются главным образом в метаморфизованных серпентинитах и других богатых магнием породах (кимберлиты, перидотиты, пироксениты). Альмандин обычен для метаморфических сланцев, спессартин типичен для гранитов и пегматитов, уваровит выполняет трещины в хромитах, гроссуляр и андрадит в основном характерны для скарнов бедных железом.

Для метаморфических пород наиболее типичны пиральспитовые гранаты. При исследованиях в полиметаморфических комплексах обычно используют чувствительность состава гранатов к изменению условий минералообразования. Гранаты пиральспитовой серии являются характерными минералами метаморфизованных первично-осадочных пород высокоглинозёмистого состава, например, кристаллических сланцев и гнейсов с силлиманитом, биотитом и мусковитом. Они также характерны для эклогитов и эклогитоподобных кристаллических сланцев. В мигматитовых комплексах пиральспитовые гранаты входят в состав как субстрата, так и жильного материала мигматитов.

Довольно широко гранаты распространены в метасоматических породах. Они входят в состав кислых метасоматитов - продуктов кислотного выщелачивания и в состав фемических метасоматитов основного и магниезально-глинозёмистого состава в разных фациях регионального метаморфизма. В значительно меньшей степени гранаты распространены в магматических породах - кимберлитах, перидотитах, некоторых эффузивах, а также в гранитоидах и пегматитах.

Среди метаморфических пород амфиболитовой и гранулитовой фаций преобладают гранаты пироп-альмандинового состава, в породах эпидот-амфиболитовой фации - это альмандиновые или спессартин-альмандиновые гранаты.

В неизмененных метаморфических гранатах гранулитовой фации содержание пиропового минала варьирует в среднетемпературных комплексах от 26 до 40 мол.%, в высокотемпературных же комплексах содержание пироба даже в гнейсах возрастает, так что он начинает преобладать даже над альмандином - 44-60 мол.% (10,0-14,0 вес.% MgO) (табл. 3.3).

Таблица 3.2

Химический состав гранатов (Дир, Хауи, Зусман, 1965)

Компонент	Альмандин	Андрадит	Гроссуляр	Пироп	Спессартин	Средний состав гранатов		
						гранитов	сланцев	скарнов
Массовые проценты								
SiO ₂	37,39	34,94	39,96	41,97	35,04	36,38	38,95	36,92
TiO ₂	0,16	-	-	0,24	-	0,27	0,18	0,12
Al ₂ O ₃	20,72	0,69	23,21	21,73	21,63	19,42	20,40	12,47
Fe ₂ O ₃	0,83	30,40	0,68	2,36	-	1,08	1,88	14,14
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0,72	-	-	-	-
FeO	36,37	-	0,95	6,17	1,86	22,23	28,01	1,84
MnO	0,86	-	-	0,97	39,83	18,42	2,78	0,95
MgO	3,85	0,58	0,53	20,45	0,26	0,82	4,32	-
CaO	0,41	33,20	35,04	5,52	1,78	0,56	2,38	33,63
H ₂ O ⁺	-	0,19	-	0,02	-	-	-	-
H ₂ O ⁻	-	-	-	-	0,02	0,10	-	0,57
Сумма	100,59	99,97	100,37	100,15	100,40	99,28	100,07	100,64
Количество ионов в пересчёте на 12 (O)								
Si	2,994	2,942	2,982	2,986	2,882	3,010	3,068	2,911
Ti	0,010	-	-	0,013	-	0,017	0,011	0,007
Al	1,955	0,069	2,041	1,822	2,096	1,894	1,894	1,159
Fe ³⁺	0,050	1,927	0,038	0,126	-	0,067	0,1706	0,839
Cr	-	-	-	0,040	-	-	-	-
Fe ²⁺	2,432	-	0,059	0,366	0,128	1,536	1,842	0,121
Mn	0,583	-	-	0,058	2,774	1,290	0,185	0,634
Mg	0,459	0,073	0,059	2,168	0,032	0,101	0,507	-
Ca	0,035	2,996	2,800	0,421	0,157	0,050	0,201	0,840
Молекулярные проценты конечных членов группы гранатов								
Alm	81,5	-	2,1	12,2	4,1	51,6	67,3	4,0
Spess	1,0	-	-	1,9	89,8	43,4	6,9	2,1
Pyr	15,4	2,4	2,0	71,9	1,0	3,4	18,5	-
Gross	1,1	3,4	94,2	12,7	5,1	1,6	6,7	54,3
Andr	0,1	94,2	1,7	1,0	-	-	0,6	39,6
Yvar	-	-	-	0,3	-	-	-	-

Н.В.Соболевым (1970) составлена сводная диаграмма полей составов пироп-альмандиновых гранатов из разных фаций метаморфизма (рис.3.3). Однако специфика условий метаморфизма и составов пород определяет различия в положении полей для различных комплексов, пример чего представлен на рис. 3.4-3.5.

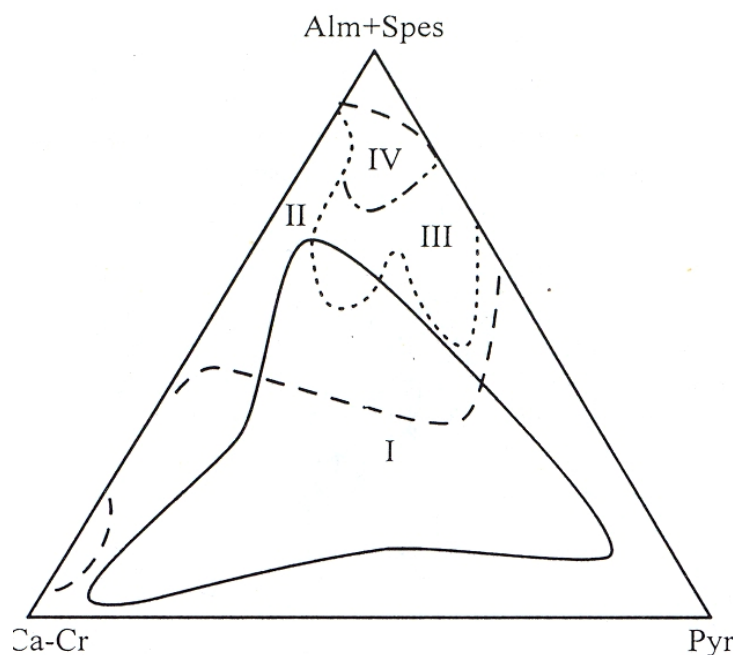


Рис.3.3. Сводная диаграмма полей составов пироп-альмандиновых гранатов разных фаций метаморфизма (Соболев и др., 1970). Фации: I – зелёносланцевая; II – амфиболитовая; III –гранулитовая; IV – эклогитовая

Сводная диаграмма полей составов различных эклогитов, составленная Н.Г.Удовкиной (1985) (рис.3.6) показывает, что гранаты из эклогитов широко варьируют по составам, не образуя дискретных полей. В них наблюдаются постепенные переходы по содержанию Ca, Mg и Fe²⁺, а также Mn (рис.3.7), т.е. изоморфизм гранатов в условиях больших давлений очень широк.

Таблица 3.3

Интервалы колебаний минального состава гранатов фаціальных серий разных типов метаморфизма.

Минал	Высоких давлений			Умеренных давлений			Низких давлений		
	Высоко-температурный	Средне-температурный	Низко-температурный	Высоко-температурный	Средне-температурный	Низко-температурный	Высоко-температурный	Средне-температурный	Низко-температурный
Пироп	44-60 (47)	26-40 (23)	8-14 (10)	28-36 (31)	11-22 (15)	4 - 9 (7)	22-27 (25)	13-21 (17)	6-12 (10)
Альмандин	38-52 (43)	53-64 (55)	58-66 (60)	58-65 (62)	68-77 (73)	63-72 (69)	66-71 (69)	71-77 (74)	73-81 (77)
Спессартин	-	-	2 - 7 (4)	2 - 2 (2)	2 - 7 (4)	5-12 (10)	1 - 3 (2)	2- 7 (4)	4-11 (6)
Гроссуляр	6-12 (10)	10-21 (16)	18-27 (24)	3 - 6 (5)	5-12 (8)	8-20 (12)	3 - 5 (4)	3 - 7 (5)	4-10 (6)
Андрадит	-	-	0 - 4 (2)	-	-	0 - 4 (2)	-	-	0 - 2 (1)

Выделенные Р.Г.Коулманом и др. (Coleman, Lanphere, 1971) границы полей гранатов эклогитов из кимберлитов и метасоматических комплексов значительно изменены. На рис.14-15 показано, что эти поля частично перекрываются. Наиболее кальциевые и магниевые гранаты (поля 1, 2, рис.3.6) свойственны мантийным эклогитам, более железистые характерны для эклогитов метаморфических комплексов. Вместе с тем самые железистые гранаты (81-85%) установлены в высокожелезистых эклогитах различных метаморфических комплексов и кимберлитовых труб.

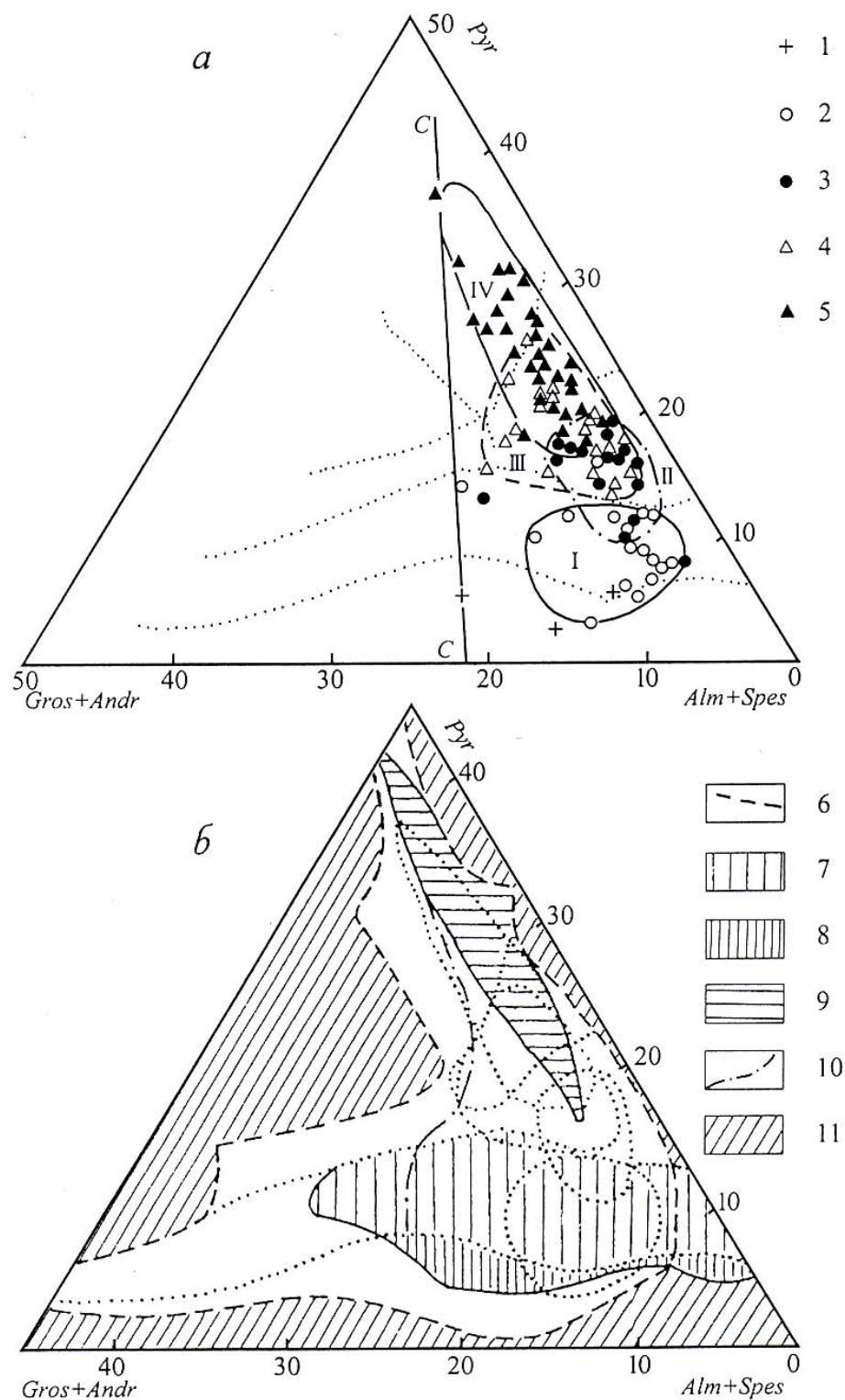


Рис.3.4. Компонентный состав гранатов из метапелитов (Великославинский, 1972). а – поля гранатов андалузитового типа метаморфизма: 1 – зона граната; 2 – зона ставролита; 3 – зона sillиманита; 4 – зона второго sillиманита; 5 – зона гиперстена. б – парагенетические типы гранатов в метапеллитах дистенового и андалузитового типов метаморфизма: 6 - контур составов гранатов, находящихся в ассоциации с биотитом; 7 – состав гранатов в ассоциации со ставролитом; 8 – состав гранатов в ассоциации с хлоритоидом; 9 – состав гранатов в ассоциации с кордиеритом; 10 – граница, разделяющая ассоциации без полиморфов Al_2SiO_5 (слева) от области (справа), где встречаются как ассоциации с Al_2SiO_5 , так и без них; 11 - участки, для которых отсутствует аналитический материал. Поля гранатов: I – зоны ставролита; II – зоны sillиманита; III – зоны второго sillиманита; IV – зоны гиперстена. Линия С-С соединяет составы известковых гранатов. Точечные линии на рисунке 12а ограничивают поля гранатов из метапелитов дистенового типа.

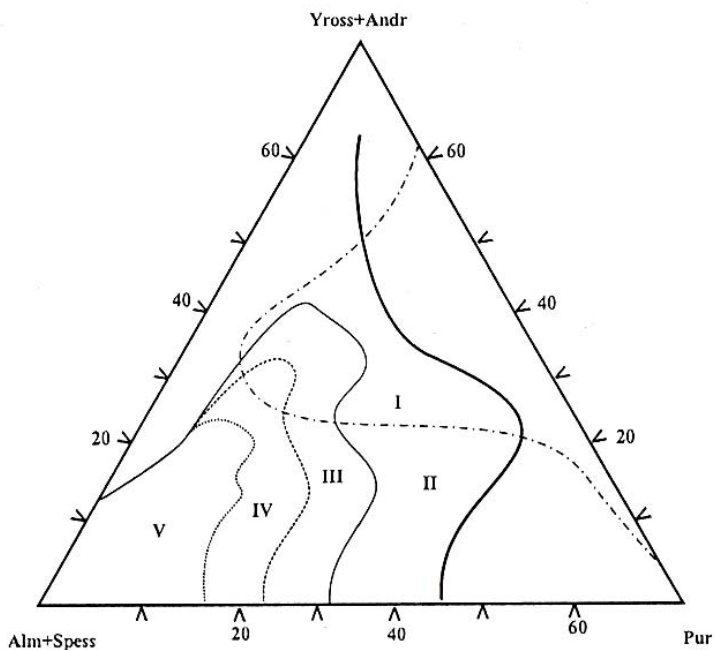


Рис.3.5. Сводная диаграмма составов гранатов из пород Бирюсинского метаморфического пояса (Сизых, 1987)

I-V – поля гранатов: I – гранулитовой фации; II – альмандин-амфиболитовой фации в metabazитах; III – силлиманит-альмандин-ортоклазовой субфации; IV – дистен-альмандин-мусковитовой и ставролит-дистен-альмандиновой субфации амфиболитовой фации; V - эпидот-амфиболитовой фации

Как видно из рис.3.6, самые кальциевые гранаты свойственны дистеновым эклогитам и гроспидитам кимберлитовых трубок (поле 2б). Некоторые из них имеют высокую железистость (до 60%). Составы гранатов дистенсодержащих эклогитов метаморфических комплексов (поля 3,а и 3,б) и кимберлитовых трубок четко различаются по железистости и содержанию Са-компонентов.

Более высокая кальциевость гранатов в дистеновых эклогитах кимберлитов, по сравнению с таковыми метаморфических комплексов, указывает на более высокие температуры их кристаллизации.

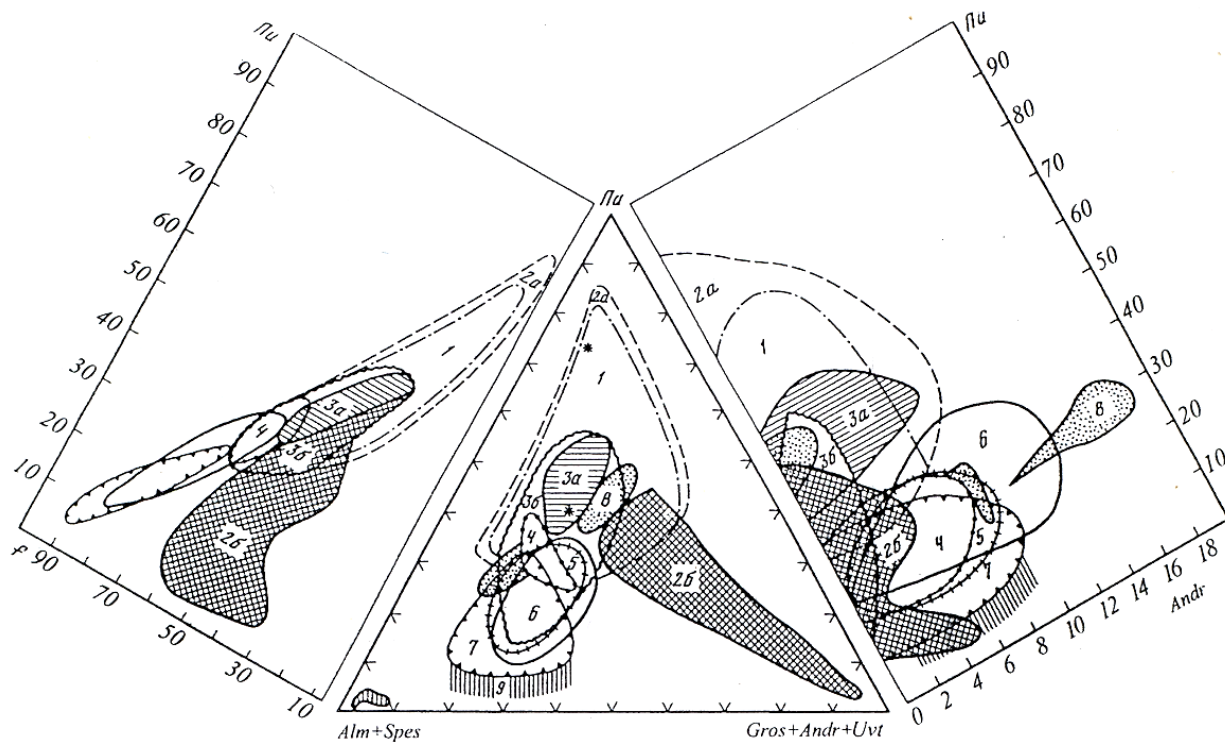


Рис.3.6. Поля составов гранатов из различных эклогитов (Удовкина, 1985): 1-2 – из ксенолитов в кимберлитовых трубках: 1 – не алмазонасные эклогиты; 2а – алмазонасные эклогиты и включения в алмазах; 2б – гроспидиты корундовые и дистеновые эклогиты. 3-6 – из эклогитов гнейсо-амфиболитовых метаморфических комплексов: 3а – дистеновые и каринтиновые эклогиты; 3б – дистеновые эклогиты; альмандиновых биметасоматических эклогитов; 5 – альмандиновые гранаты Полярного Урала; 6 – То же Казахстана; 7-9 – эклогиты слюдяно-глаукофановых комплексов: 7 – альмандиновые эклогиты; 8 – Эклогитоподобные породы кимберлитовых трубок; 9 – поле гранатов из глаукофанизированных эклогитов и глаукофановых эклогитов.

Наиболее марганцовистые гранаты характерны для изменённых эклогитов слюдисто-глаукофановых комплексов (рис.3.7). Повышенные содержания марганца свойственны гранатам кислых пород, вмещающих эклогиты. Но и в кислых породах, ассоциирующих с эклогитами, встречаются гранаты с низким содержанием спессартинового компонента.

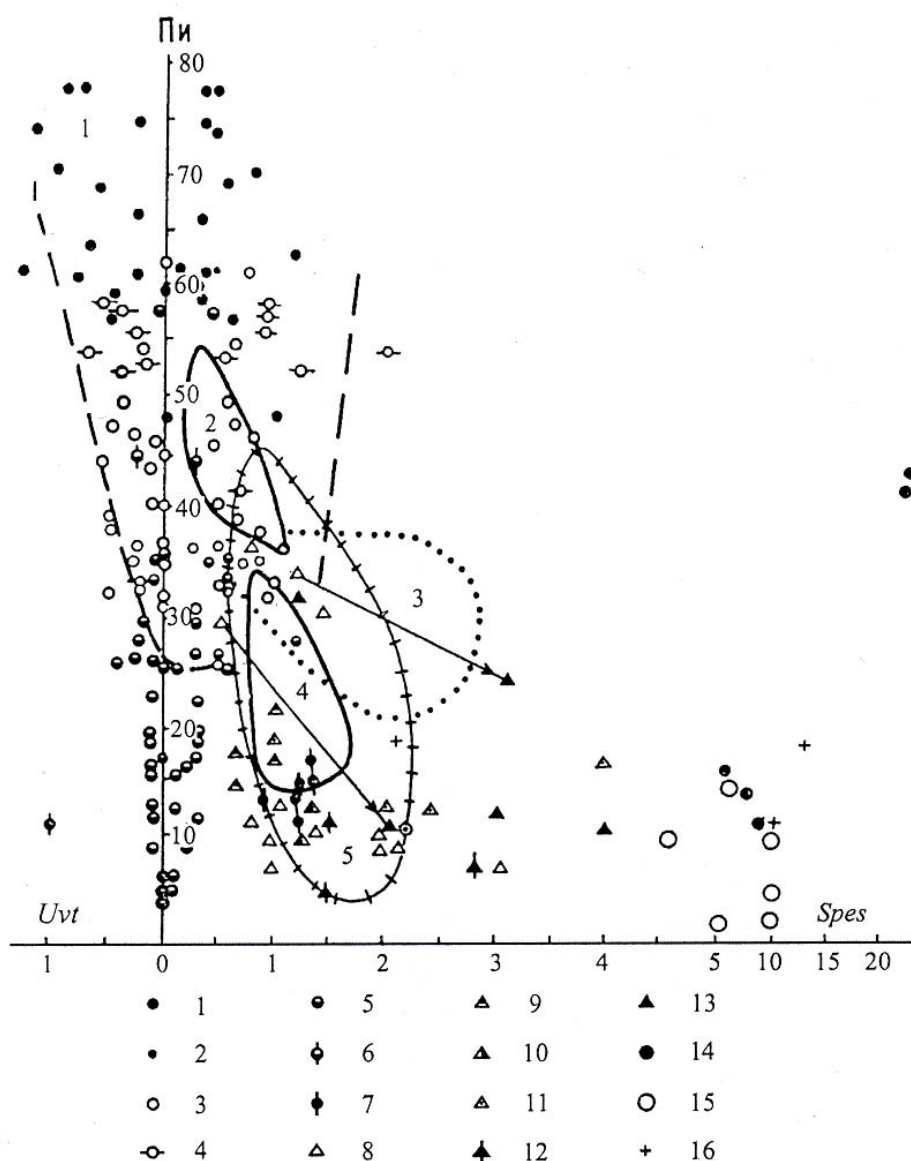


Рис.3.7. Соотношение содержаний пиропового, спессартинового и уваровитового компонентов в различных Эклогитах (Удовкина, 1985): 1-7 – эклогиты из кимберлитовых трубок: 1 – магнезиальные, Якутия; 2 – то же, Южная Африка; 3 – магнезиально-железистые, Якутия; 4 – то же, Южная Африка; 5 – дистеновые, Якутия; 6 – то же, Южная Африка; 7 – рутиловые, Якутия 8 – Южный Урал; 9 – Южный Тянь-Шань; 10 – Калифорния; 11 – Эквадор; 12 – Альпы, Италия. 13 – глаукофановые сланцы, глауконизированные эклогиты; 14 – апоэклогинитизированные метасоматиты, Южный Урал; 15 – то же Калифорния; 16 – слюдисто-кварц-мусковитовые сланцы. Коннодами соединены гранаты из одной породы. Поля составов: 1 – алмазонасных эклогитов из кимберлитовых трубок; 2-5 – эклогитов гнейсо-амфиболитовых комплексов: 2 – магнезиальных эклогитов (каринтиновых); 3 – магнезиально-железистых биметасоматических; 4 – железистых и высокожелезистых; 5 – алмандиновых и пироп-алмандиновых

В эклогитах кимберлитовых трубок гранаты широко варьируют по составам, некоторые из них близки к таковым эклогитов метаморфических комплексов, в том числе и слюдисто-глаукофановых (см. рис.3.6). Поля составов гранатов из эклогитов гнейсо-амфиболитовых комплексов и слюдисто-глаукофановых перекрываются.

При определении условий метаморфизма всегда нужно учитывать тот факт, что главное различие состава гранатов, заключающееся в повышении содержания пиропового минала и сокращению спессартинового с усилением степени метаморфизма, в каждом отдельном случае должно быть проконтролировано составом исходных пород и соответственно возникающими парагенезисами. Всегда нужно иметь в виду возможность определённых вариаций гранатов.

Повышенное содержание спессартинового минала характерно для гранатов гранитоидов, пегматитов и других жильных образований. Сопоставление значительного количества анализов, произведенное М.Д.Крыловой (Крылова и до.,1991), показывает, что состав пегматитовых гранатов закономерно меняется в зависимости от формационного типа пегматитов. По Н.В.Соболеву, количество спессартинового минала в гранатах из пегматитов разных типов меняется так: керамические пегматиты 2,4 - 12,3 мол.%; мусковитовые 16,8 - 35,6 мол%; редкометальные натриево-литиевого типа 78,1 - 90,5 мол%. Ю.М.Соколов (1970) приводит вариации состава гранатов для трех формационных типов пегматитов (табл.3.4).

Таблица 3.4

Молекулярный состав гранатов из пегматитов разных формационных типов (Соколов, 1970)

Тип пегматита	Керамический	Мусковитовый	Редкометальный
Альмандин	65,8 - 70,0	57,0 - 75,2	34,6 - 51,2
Спессартин	5,5 - 15,2	13,8 - 35,7	43,0 - 53,6
Пироп	12,4 - 23,0	4,4 - 12,6	0,5 - 1,6
Андрадит	0,0 - 6,8	0,0 - 6,2	0,0 - 9,0
Гроссуляр	0,0 - 6,0	0,0 - 7,8	0,0 - 1,8

Для определения влияния температуры на состав гранатов Д.А.Великославинский (1965) предложил использовать марганцовистость $Mn/(MgO+FeO+MnO)$, которая в пегматитовых гранатах всегда в 1,5 раза выше, чем в метапелитах и амфиболитах.

Гранаты со значительным содержанием спессартина обычны для пород, первично обогащенных марганцем, известны также в скарнах. Высокое давление препятствует кристаллизации граната с высоким содержанием крупного иона марганца. Так, при сравнении гранатов одинаковых по составу пород, но взятых из различающихся по давлению метаморфических комплексов, всегда выявляется пониженная марганцовистость гранатов из комплексов повышенного или высокого давления. Такая же закономерная связь отмечается и в процессе эволюции одного комплекса. Что же касается пегматитов, то известно, что мусковит-редкометальные пегматиты, в которых гранат содержит наибольшее количество спессартиновой составляющей, всегда приурочены к областям метаморфизма андалузитового типа, т.е. повышенная марганцовистость и в этом случае сопряжена с условиями пониженного давления. Содержание пироповой составляющей гранатов повышается в глубинных метаморфических комплексах. Кроме того, пироповый минал становится преобладающим в гранатах ультраосновных пород - кимберлитов, перидотитов, серпентинитов, некоторых эклогитов (см. рис.3.7).

Для гранатов из метаморфических эклогитов и эклогитоподобных пород наряду с повышенной магниальностью характерно также и возрастание Са-составляющей, при этом магниальность граната всегда снижается. Повышение кальциевости характерно для гранатов высокобарических комплексов, тогда как для гранатов андалузитового типа метаморфизма (низкие давления) характерны низкие содержания Са-составляющей. Так в гранате высокобарических эклогитоподобных пород и амфиболитов беломорского комплекса, согласно данным М.Д.Крыловой и до. (1991), содержание СаО обычно составляет 7 - 10 вес.%, а гроссуляровый минал входит в количестве 10 - 20 мол. %, иногда до 27 мол. %. Гранаты с повышенным содержанием гроссуляра входят здесь даже и в породы кислого состава. Гранат

повышенной кальциевости присутствует в гнейсах и гранодиоритах, испытавших наложенные низкотемпературные преобразования (диафторез, дробление, бластомилонитизацию). При этом гранат еще сохранил реликтовые черты, характерные для предшествовавшего более высокобарического этапа.

Влияние давления на состав гранатов среднетемпературных метapelитов было исследовано К.Б.Кепежинским (1972). Для составов пересыщенных Al_2O_3 , им была выявлена положительная связь между содержанием CaO в гранате и номером сосуществующего плагиоклаза и построена диаграмма, на которой повышение давления отмечается перераспределением кальция из плагиоклаза в гранат для одного температурного уровня. На предложенной диаграмме обособляются поля составов гранатов, отвечающие двум различным типам метаморфизма (рис.3.8). При этом, если ни дистен, ни андалузит в шлифах не установлены, можно использовать парагенезисы, содержащие кроме граната силлиманит или ставролит. Хотя позже было выяснено, что на распределение кальция сильно влияет и температура (Другова, Московиченко, 1973), При повышении которой составы гранат-плагиоклазовых пар отклоняются к оси плагиоклаза, тем не менее, метод успешно используется при изучении метаморфических комплексов.

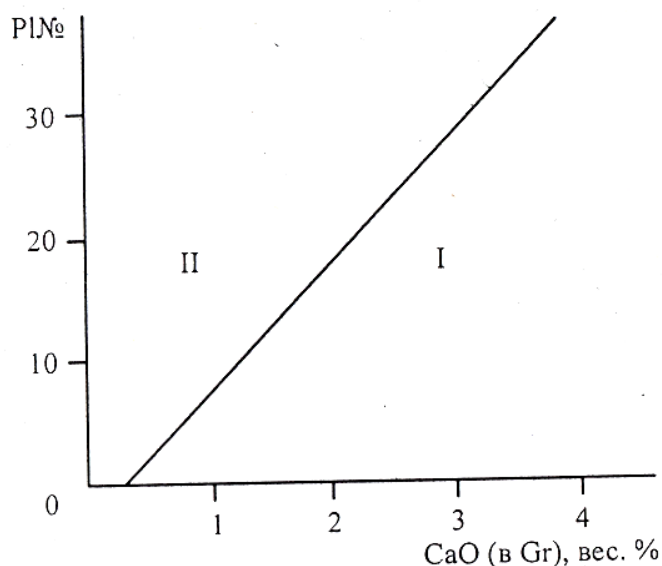


Рис.3.8 Соотношения содержания CaO в гранате и анортитового компонента в сосуществующем плагиоклазе из метapelитов дистен-силлиманитового (I) и андалузит-силлиманитового (II) типов метаморфизма (по К.Б.Кепежинскому, 1971)

Гранаты, содержащие 32 - 37 вес. % CaO , на 75-90 мол. % состоят изgrossуляра. Это члены серии уграндитов. Такие гранаты характерны для метаморфизованных известняков, кальцифиров, Са метасоматитов, встречаются в скарнах, контактовых роговиках, входят также в состав ультраосновных щелочных пород. В grossуляровые

гранаты обычно входит андрадит: так, при 7 - 15 вес.% Fe_2O_3 андрадитовый минал составляет 20 - 40 мол.%.

Третий член уграндитовой серии - уваровит. Это редкий в метаморфических комплексах Cr-содержащий гранат. Как наиболее богатые хромом (27,0-27,5% Cr_2O_3) известны гранаты из тремолит-пирротиновых жил и диопсид-тремолитовых скарнов, содержащие 72- 91 мол.% уваровитового минала. Уваровитовые гранаты известны также в серпентинитах, норитах, хромитовых и других хромовых рудах.

Представляет интерес гранат совершенно особого типа - богатый хромом и бедный кальцием, т.е. пироповый гранат, обогащенный Mg-Cr-компонентом (кноррингитом). Такой гранат, найденный в кимберлитовых трубках, является характерным диагностом глубинности и потенциальной алмазоносности (Добрецов и др., 1974).

В гранатах неограниченно замещают друг друга $Mg^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$; $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg^{2+}$; Ca^{2+} может быть замещён Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Например изоморфизм $Ca^{2+} \leftrightarrow Mg^{2+}$ отчётливо проявлен в гранатах эклогитов и эклогитоподобных пород. В гранатах широко проявлен изоморфизм Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{3+} , Mn^{3+} . Ион Al^{3+} может быть замещён на Y^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , редкие земли.

Изменение схем изоморфизма в гранатах разного состава, как и в других минералах, обычно проявляется в смене корреляционных связей между элементами. Для многих элементов это будет показано ниже. Для магния и железа это отмечала М.Е.Салье при изучении гранатов беломорских мусковитовых пегматитов. В них отрицательная корреляционная

связь между концентрациями Mg и Fe, типичная для пироп-альмандиновых гранатов метаморфических пород со схемой изоморфизма $Mg \leftrightarrow Fe^{2+}$ ($r_{Mg-Fe} = -0,87$, $n=77$) сменяется положительной зависимостью между содержаниями этих элементов в спессартин-альмандиновых гранатах из пегматитов, где преобладает изоморфизм $(Fe^{2+}, Mg) \leftrightarrow Mn$ ($r_{Fe-Mg} = 0,48$, $n=50$).

Высокое содержание титана в 5-16 вес.% TiO_2 характерно для оксидно-железистых андрадитовых гранатов. Это указывает на близость Fe^{3+} и Ti^{4+} (r_1 равно 0,67 и 0,64 соответственно). Для метаморфических гранатов характерно, что вхождению в них титана благоприятствует не повышение температуры, как, например, в биотитах и амфиболах, а, наоборот, ее снижение. То есть наиболее характерные содержания для гранатов гранулитовой фации - 0,05-0,2 вес. % TiO_2 .

Для представления об условиях формирования гранатов показательны данные по их синтезу. Синтез гранатов разного состава был осуществлён Л.Косом (Coes, 1955) при следующих условиях: альмандин из смеси каолина, Fe_2O_3 , SiO_2 и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ при $T=900^\circ C$ и $P=30$ кбар; спессартин - из смеси SiO_2 , $Al(OH)_3$, $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и MnO при $T=900$ C и $P=10$ кбар; андрадит - из смеси волластонита, Fe_2O_3 и $FeCl_3$ при $T=900^\circ C$ и $P=20$ кбар. Кристоф-Мишель-Леви получила андрадит при $T=600^\circ C$ и $P=0,5$ кбар из смеси $3SiO_2$, Fe_2O_3 и $3CaO$ и спессартин из смеси $MnCO_3$, Al_2O_3 и $P=1$ кбар (Chr.Michtl-Levy, 1953),

Кос использовал для синтеза гроссуляра смесь каолина, SiO_2 и $CaCl$ лучшими условиями были $T=900^\circ C$ и $P=2$ кбр. При последующих экспериментальных исследованиях Р.Рой был сделан вывод об устойчивости гроссуляра в присутствии H_2O до $T=400^\circ C$ (Roy R., Roy E., 1957).

В природе гранаты образуются в широком интервале температуры и давления. Они находятся в разнообразных породах метаморфических комплексов от зелёносланцевой до эклогитовой фации, т.е. в интервале температур от 400 до $1000^\circ C$, а в магматических образованиях они встречаются в породах кислого, среднего, основного, ультраосновного и щелочного состава.

Для определения степени метаморфизма по составу гранатов применяется ряд диаграмм. На диаграмме, предложенной Б.Стертом (Sturn, 1962) и дополненной К.Нанди (Nandy, 1967), на основании точек составов гранатов (рис.3.9.а), выделены поля гранатов (рис.3.9.б). Как видно, перекрытие полей, объединяющих сразу гранаты нескольких метаморфических зон, для каждого типа метаморфизма столько велики, что диаграмма оказывается практически непригодной для определения степени метаморфизма. Более наглядно вариации компонентного состава гранатов разных фаций метаморфизма отображаются на диаграмме $Pyg-(Alm+Spess)-(Gross+Andr)$.

В качестве примера можно привести сводные диаграммы составов гранатов из пород разных метаморфических поясов и эклогитов (рис. 3.3-3.6) на которых поля гранатов разных метаморфических зон хорошо обособлены и их перекрытие не значительно. Также достаточно наглядными оказываются диаграммы рассматривающие изменение содержаний основных миналов гранатов при направленном региональном метаморфизме (рис.3.10), а также изменение общей железистости в гранатах разных метаморфических зон (рис.3.11). Как видно на рис.3.9, химический состав гранатов из метапелитов ладожской серии закономерно изменяется с изменением степени метаморфизма. С увеличением степени метаморфизма происходит неуклонное увеличение содержания пироба (или MgO) и уменьшение содержания спессартина (или MnO). Кривая содержания альмандина (или FeO) на рис.3.9 обнаруживает отчетливый максимум в высокотемпературной части зоны ставролита. От изограды граната до высокотемпературной части зоны ставролита содержание альмандина (или FeO) увеличивается за счёт уменьшения содержания спессартина (или MnO), далее же к зоне гиперстена содержание альмандина (или FeO) падает в связи с увеличением в гранате пироба (или MgO). В целом, кажется, что FeO ведет себя инертно, содержание его в гранате целиком контролируется изменениями в содержании MnO и MgO .

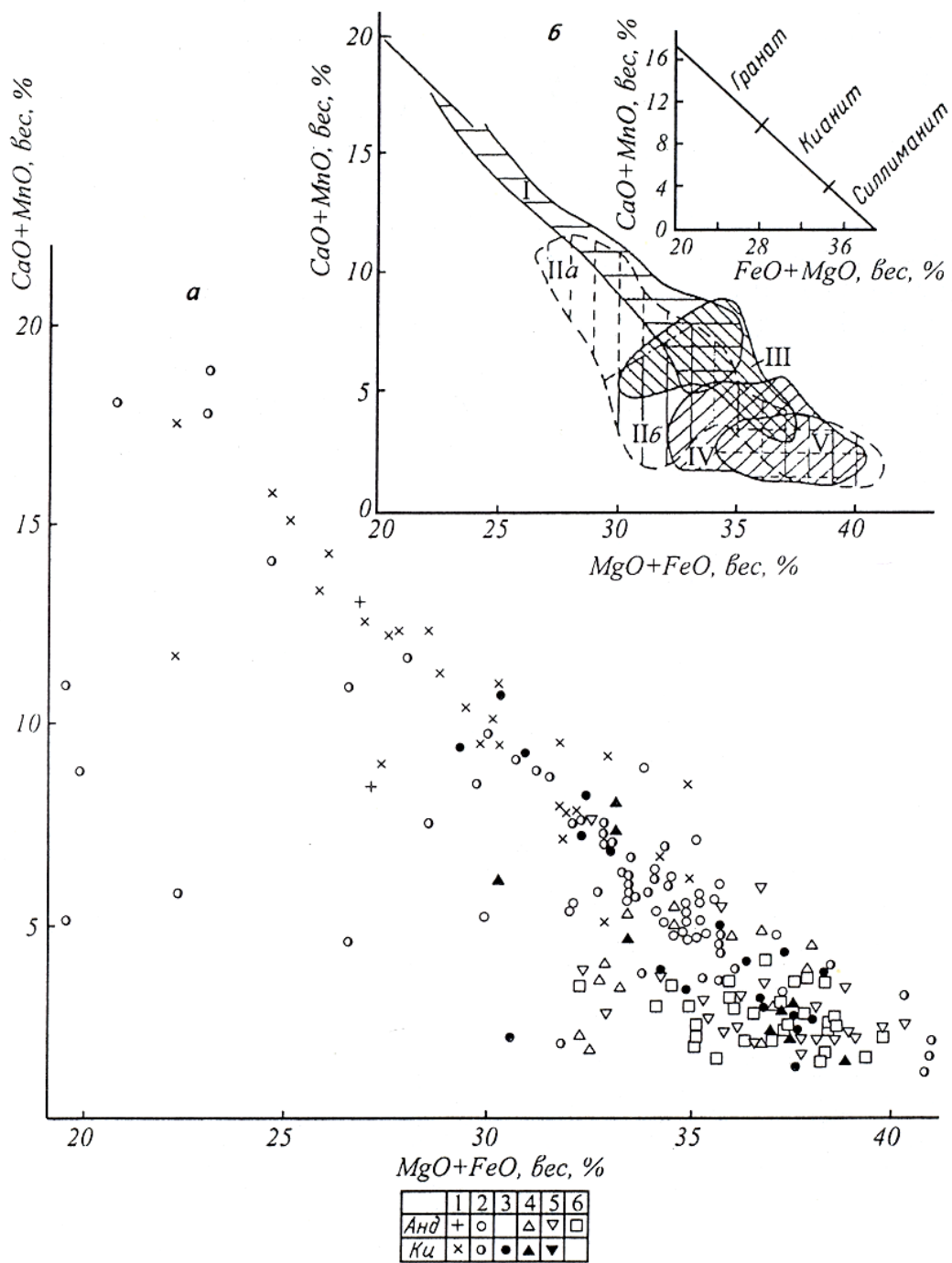


Рис.3.9. Гранаты из метapelитов кянитового и андалузитового типов регионального метаморфизма (ВеликославинскийЮ 1972): а – составы гранатов. Гранаты из метаморфических зон: 1 – граната; 2 – ставролита; 3 – кянита; 4 – силлиманита; 5 – второго силлиманита; 6 – гиперстена I-IIб – поля гранатов кянитового типа: I – зон граната; IIа – зон ставролита и кянита; IIб – зон кянита, силлиманита и ставролита; III-IV – поля гранатов андалузитового типа: III – зоны ставролита; IV – зоны силлиманита; V – зоны гиперстена

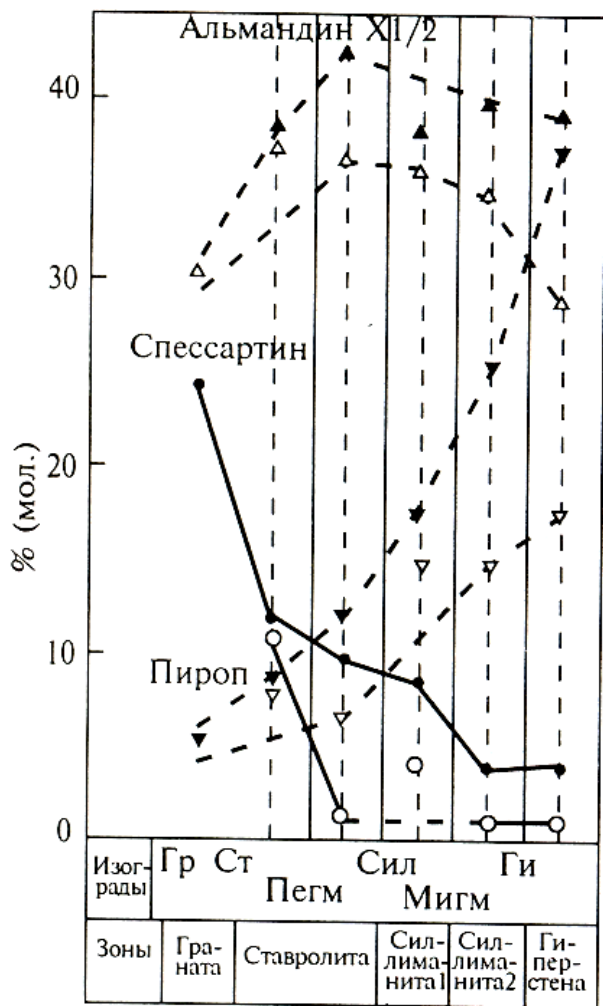


Рис.3.10. Изменения содержания спессартина пироба и альмандин в гранатах Северного Приладожья (андалузитовый тип метаморфизма) при прогрессивном региональном метаморфизме. Тёмные значки верхний предел, светлые – нижний предел содержаний (Великославский, 1972)

На рис.3.11 наглядно показано изменение общей железистости с увеличением степени метаморфизма; величина общей железистости отражает меняющееся со степенью метаморфизма соотношение в гранате между Mg , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Mn . Вторичные изменения гранатов многообразны. Среди них есть такие, которые являются результатом реакции в условиях еще достаточно высоких T и P , например, замещение граната биотитом, кордиеритом, амфиболом, магнетитом и другими минералами и изменения низкотемпературные. Весьма характерны реакционные каёмки, представленные разнообразными симплектитами, которые наблюдаются, как в метаморфических, так и в магматических породах. Часто, особенно в перидотитах, эклогитах и эклогитоподобных породах, присутствуют

так называемые келифитовые оторочки. Такие оторочки исследовались, например, И.Фиала в гранитных пегматитах Чешского массива (Fiala, 1966).

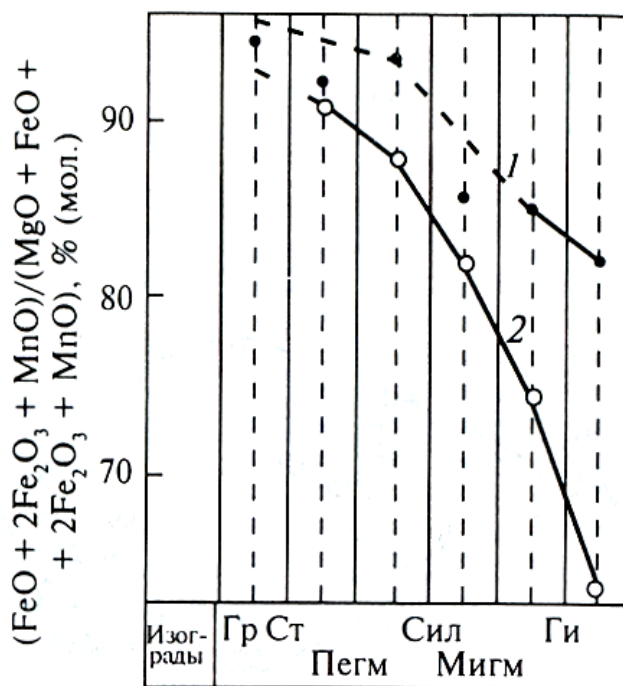


Рис.3.11 Максимальное (1) и минимальное значение общей железистости в гранатах из разных зон Северного Приладожья. (Великославский, 1972)

Сначала келифит считали отдельным минералом. Позже было выяснено, что это смесь минералов - пироксена, шпинели, нередко плагиоклаза, амфибола, железистых оксидных минералов. В зависимости от более поздних изменений к ним добавляются - эпидот, хлорит, тальк, серпентин. В перидотитах Чешского массива келифитовая оторочка наблюдалась вокруг зёрен граната на контакте с оливином. Она представлена двумя слоями: внутренним, состоящим из шпинель-ортопироксенового симплектита, и внешним, сложенным

энстантитом. Вслед за Мак-Грегором (Mac-Gregor, 1964) И.Фиала приходит к заключению, что келифит продукт реакции между гранатом и оливином: *пироп* + *форстерит* = *энстатит* + *шпинель*. Серия химических анализов граната, келифитовой каймы и оливина показала, что в данном примере при келифитизации идет миграция Al, Ti, Cr, Mn и Si к оливиновой фазе, в то время как Mg и Fe мигрируют в гранат.

Известны примеры образования келифитовой каймы и на контакте граната с омфаци-том. По Х.Йордеру, келифит является глубинным метаморфогенным образованием и возникает по пироповому гранату в присутствии H₂O при T=600°C. В результате серии экспериментов Х. Йордер пришёл к выводу, что келифитизация граната может идти без существенного изменения T или P, являясь в основном результатом изменения общего состава породы (Yoder, 1952).

Исследование келифитовых оторочек на гранатах из кимберлитов показало, что метасоматические образования, формирование которых сопровождалось выносом из гранатов Si, Al, нередко и Ca и привнесом щелочей магния и воды. Было показано, что химический состав келифитовой оторочки тесно связан с составом граната, который она замещает (Вишне-вский 1987).

К низкотемпературным изменениям относятся хлоритизация, серицитизация, эпидо-тизация, серпентинизация Fe-Mg-Ca-гранатов. Спессартиновый гранат может замещаться родохрозитом, оксидами марганца.

3.4 Распределение малых элементов гранатов

Гранаты характеризуются достаточно разнообразным составом элементов-примесей, содержания которых варьируют в достаточно широких пределах. Это объясняется нахожде-нием гранатов в породах широкого спектра составов и генезиса.

Рассмотрим закономерности вариаций содержаний малых элементов в гранатах раз-ных пород метаморфических фаций (табл.3.5).

Гранаты основных ортопород (метабазитов) в отличие от ряда других минералов этих пород не несут чётко выраженных геохимических особенностей. Вероятно, это связано с тем, что гранат в метабазитах - минерал вторичный, чисто метаморфический, в котором уже не сохраняются первичные черты, отмечающиеся для пироксенов и амфиболов метабазитов. Такие характерные элементы, как Co, Ni и Cr, здесь не дают высоких концентраций. Для гранатов метабазитов, пожалуй, наиболее характерны резко пониженные содержания Mn (ниже 0,75% MnO), Zr (40-130 г/т), Y (ниже 200 г/т) и Yb (ниже 35 г/т), что ниже содержания этих элементов в гранатах других пород.

В гранатах кристаллических сланцев основного состава наблюдаются широкие вариации содержаний большинства малых элементов, например, в таких пределах: V - 30-800 г/т, Mn - 0,15-4,00%, Sc - 40-260 г/т и т.п. Характерны сравнительно низкие содержания Zr, Y, Yb, чем в гранатах гранулитовой фации.

Так как гнейсы являются породами кислого, часто субщелочного состава, в гранатах из гней-сов повышается содержание Zr (до 450 г/т) и тесно связанного с ним Yb (до 350 г/т). Именно среди гранатов гнейсов встречаются наиболее марганцовистые (до 7% MnO). Сравнительно с гранатами основных кристаллических сланцев снижается содержание Cr и V (концентрации обоих элементов не поднимаются выше 500 г/т).

При сопоставлении по фациям обнаруживается более высокая ванадиеносность грана-тов гранулитовой фации и более высокие содержания Mn, Zr и Sc в гранатах амфиболитовой фации.

Содержания малых элементов в гранатах разных пород амфиболитовой и гранулитовой фаций в г/т (Удовкина, 1985)

Элемент	Гнейсы				Основные кристаллические сланцы				Жильный материал мигматитов			
	А (47)		Г (69)		А (15)		Г (38)		А (11)		Г (18)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Co	40	1,6	51	1,3	34	1,3	54	1,6	30	1,6	44	1,7
Ni	29	2,3	18	1,7	59	1,7	19	1,4	22	1,5	14	1,6
Cr	158	1,9	198	1,6	174	1,6	130	2,4	115	1,8	155	2,7
V	106	1,7	127	1,7	135	1,8	193	2,0	73	1,5	116	2,3
MnO	1,15	2,1	0,62	1,9	0,66	2,5	0,93	1,5	0,89	1,5	0,67	2,1
TiO ₂	0,10	2,3	0,09	1,9	0,37	1,7	0,17	1,8	0,36	2,3	0,07	1,9
Zr	141	1,5	135	1,4	134	1,4	105	1,4	146	3,7	158	2,3
Sc	124	1,9	122	1,6	83	1,7	90	1,8	113	1,5	102	2,1
Y	289	2,0	166	2,0	97	1,4	199	2,2	181	2,3	318	1,8
Yb	42	2,2	31	2,0	22	1,3	29	2,5	40	1,7	35	2,4

Примечание: 1 - среднее; 2 - стандартный множитель; А - амфиболитовая фация; Г - гранулитовая фация; в скобках количество определений.

Гранитоидные гранатсодержащие породы представлены в нашей выборке жильным материалом мигматитов обеих фаций. Для граната этих пород характерно самое низкое содержание Co и Ni. Что же касается Cr, то содержание его в ряде случаев повышается до 400 г/т и не отличается от граната основных ортопород и некоторых кристаллических сланцев, что может косвенно указывать на существование некоторых количеств расплава.

Ванадий в гранатах гранитоидного жильного материала не даёт высоких концентраций. Но и здесь, как обычно, они более высоки в условиях гранулитовой фации (для граната амфиболитовой фации интервал 45-160 г/т, гранулитовой - 25-400 г/т). Для гранатов амфиболитовой фации характерны более высокие содержания Mn и Ti (до 1% TiO₂). Гранаты жильного материала обычно имеют повышенную иттриевость.

Надежным индикатором геохимических условий кристаллизации эклогитов является содержание в гранатах Cr₂O₃. Так, на Полярном Урале в эклогитах троктолитового типа, генетически связанных с гипербазитами, гранаты содержат Cr₂O₃ на порядок выше, чем гранаты эклогитов базальтового типа. В первых Cr₂O₃ в среднем около 0,01 вес. %, во вторых - около 0,1 вес. %.

Гранаты в одной породе могут значительно варьировать по содержанию хрома, что особенно характерно для элементов метаморфических комплексов. Это, по-видимому, связано с большой инертностью хрома в условиях больших давлений. Характер распределения хрома между сосуществующими гранатом и клинопироксеном также может отражать геохимическую специфику пород. Так, И.Фиала (1965) в гипербазитах Чешского массива установил следующую закономерность: если породы богаты Al₂O₃ клинопироксены в них богаче хромом, чем гранаты; в гипербазитах, бедных глинозёмом, распределение хрома между этими минералами обратное - гранаты богаче хромом, чем пироксены. У большинства эклогитов более богаты хромом клинопироксены и рутилы.

Гранаты мантийных эклогитов и эклогитов метаморфических комплексов различаются между собой по содержанию элементов-примесей. В мантийных гранатах обнаружены Na, P и несколько повышенные количества TiO₂ (до 0,78%). Н.В.Соболев и Ю.Г.Лаврентьев (1971) допускают изоморфное вхождение Na₂O в структуру граната по схеме NaSi→CaAl, предполагая, что высокое давление способствует переходу кремнезёма из четверной координации в шестерную.

Рассматривая особенности эклогитов различного генезиса Н.Г.Удовкина (1985) отмечает, что гранаты близкого состава встречаются в эклогитах кимберлитов, во включениях в алмазах и в эклогитах метаморфических толщ (как гнейсо-амфиболитовых, так слюдисто-глаукофановых), т.е. среди ксенолитов мантии и пород коры. Гранаты из первичных эклогитов отличаются от метаморфогенных по элементам примесей (присутствием Na и P в гранатах, повышенными содержаниями Cr, Ti) и коэффициентами распределения петрогенных элементов между гранатами и сосуществующими пироксенами. Отличительным признаком служит также наличие или отсутствие зональности в гранатах и ее характер.

Характер сосуществующих пироксенов с гранатами в мантийных и коровых эклогитах по щелочности и по магнезиальности различен. Это хорошо видно на рис.3.12, где представлен график соотношений щелочность пироксенов - магнезиальность гранатов в различных коровых и мантийных эклогитах. При близкой щелочности пироксенов ассоциирующие с ними гранаты в алмазоносных эклогитах более магнезиальны, чем в эклогитах метаморфических комплексов. Поскольку составы гранатов алмазоносных и не алмазоносных мантийных эклогитов близки, такая закономерность отличает коровые и мантийные эклогиты в целом.

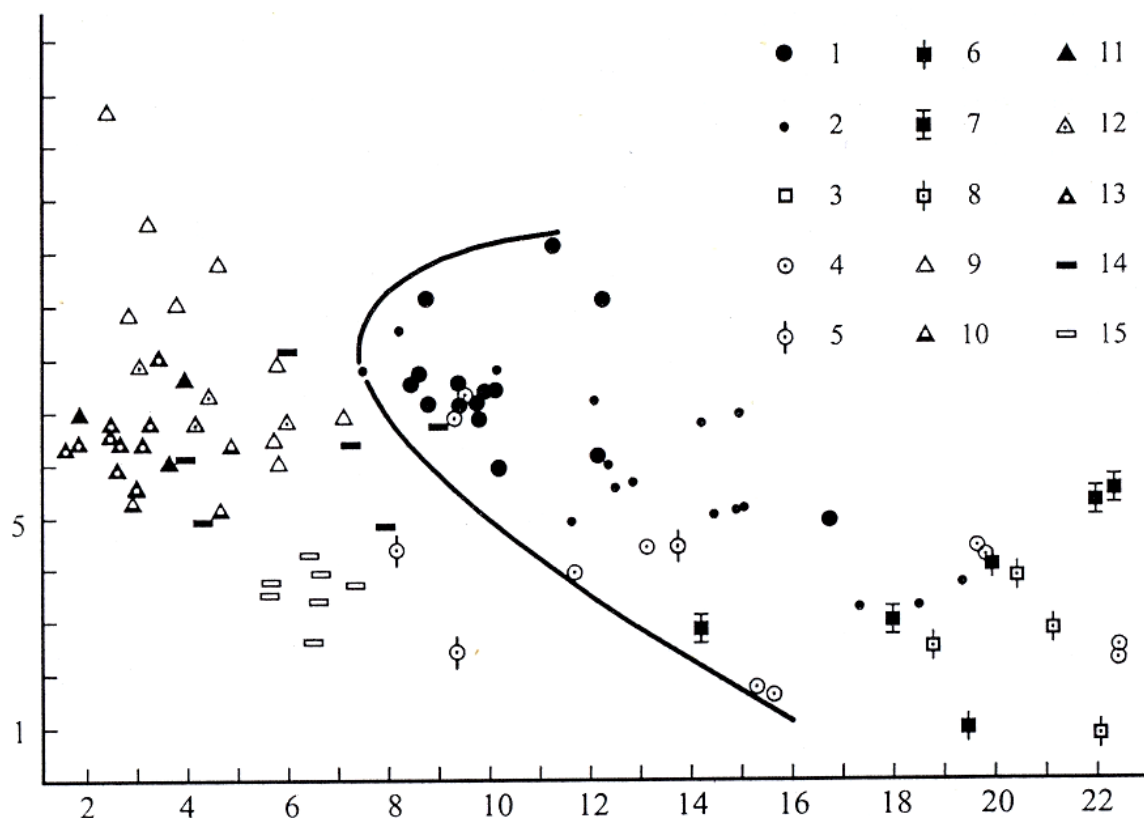


Рис.3.12. Соотношение содержаний щелочей и окиси магния в сосуществующих клинопироксенах и гранатах из различных эклогитов и гранатовых перидотитов (Удовкина, 1985): 1-8 – из ксенолитов в кимберлитовых трубках: 1 – алмазоносные эклогиты Якутии; 2 – то же, Африки; 3 – гранатовые пироксениты с алмазами; 4 – включения в алмазах Якутии; 5 – то же, Африки; 6 – из сростков с алмазами; 7 – из сростков высокохромистых пироксенов и гранатов; 8 – из включений в алмазах перидотитового парагенезиса. 9-14 – из эклогитов слюдисто-глаукофановых метаморфических комплексов: 9 – Южный Урал; 10 – Альпы; 11 - Калифорния; 12 – Южный Тянь-Шань; 13 – Эквадор; 14 – Северный Тянь-Шань; 15 – из гнейсо-амфиболитовых комплексов. (Выделено поле алмазоносных пород)

Н.Г.Удовкиной (1985) было произведено рассмотрение распределения иттрия и иттербия в гранатах из эклогитов различного генезиса и геологической позиции (рис.3.13) и сделаны следующие выводы:

1. Установлена прямая зависимость между железистостью граната и содержанием в нем иттрия;
2. При близкой железистости гранаты из мантийных эклогитов богаче иттрием, чем гранаты из эклогитов метаморфогенного происхождения. Наиболее богаты иттрием гранаты из вулканитов;
3. Бедные иттрием гранаты характерны для изменённых эклогитов.

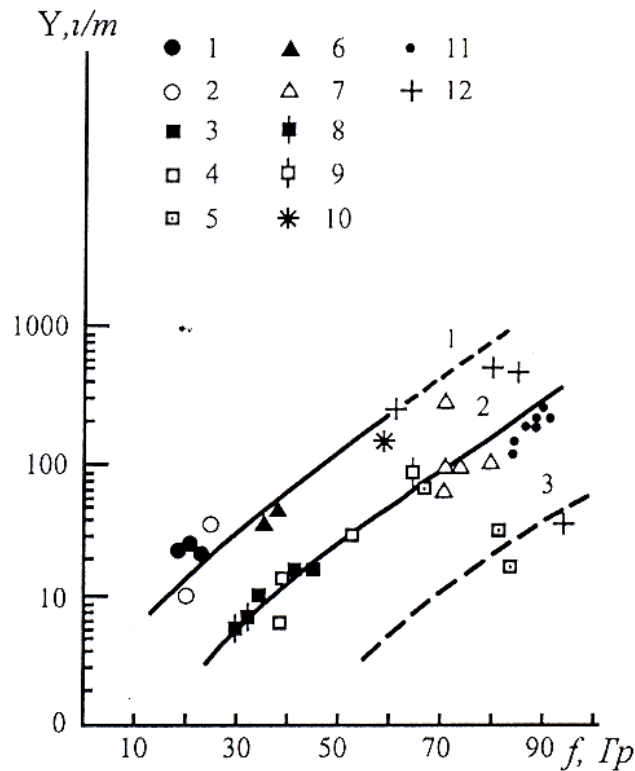


Рис.3.13. Соотношение иттрия и; тренды в гранатах из эклогитов, ультраосновных и кислых пород (Удовкина, 1973): 1 – пироповые серпентиниты, Чешский массив; 2 – эклогиты, вебстериты из жил и обособлений в ультраосновных породах, там же; 3 – гранатовые лерцолиты, Полярный Урал; 4 – кианитовые эклогиты, ассоциирующиеся с лерцолитами, там же; 5 – альпандиновые эклогиты. Полярный и Южный Урал; 6 – Ультраосновные породы Казахстана; 7 – эклогиты, там же; 8 – гранат-амфиболовые породы, Полярный Урал; 9 – то же, Казахстан; 10 – эклогит из ксенолита фергуситовой трубки, Памир; 11 – эклогиты; 12 – альмандины; тренды для пород: 1 – мантийных; 2 – коровых; 3 – эклогитов.

Это говорит в пользу предположения, что процессы метасоматических преобразований сопровождались выносом иттрия и, по-видимому, редких земель. Таким образом, гранаты первичных мантийных эклогитов богаче редкими элементами, чем из

эклогитов метаморфогенного происхождения.

Гранат обладает способностью к широким вариациям катионных замещений, которая усиливается с глубиной. Экспериментальные исследования Лю-Лин-Гуна (Liu Lin-Gun, 1977) показали, что гранат имеет также способность переходить при высоких P и T в плотные модификации (типа перовскита, ильменита) устойчивые при давлениях на больших глубинах Земли (до 250 кбар). Установлено также, что Mg-пироксены при больших давлениях (более 60 кбар) и температурах ($T=1000^{\circ}\text{C}$) переходят в гранат (Liu Lin-Gun, 1980). При высоких P и T оливин также переходит в гранат (Mason, 1968).

Учитывая эти важнейшие свойства гранатов, можно предполагать, что на больших глубинах в мантии возможны линзы, сложенные гранатитами.

Распределение титана и циркония неоднозначно как в гранатах разных метаморфических фаций, так и в гранатах пород разного состава и генезиса (табл. 3.6). В кристаллических сланцах основного состава гранатам свойственно более высокое отношение Ti/Zr для амфиболитовой фации сравнительно с гранулитовой. Такая же картина отмечается в гранатах жильного материала мигматитов. Кроме того различия выражаются в характере корреляции этих элементов. Например, в гранатах из основных кристаллических сланцев амфиболитовой фации наблюдается отрицательная связь $\text{Ti}-\text{Zr}$, в гранатах же из тех же пород гранулитовой фации Ti и Zr не коррелируют (рис.3.14). Разный характер связи этих элементов отличает и гранаты мигматитов амфиболитовой и гранулитовой фаций. Что же касается гранатов гнейсов, то для них нет различия значений отношения Ti/Zr , а корреляция между этими элементами отсутствует.

Таблица 3.6

Отношения и коэффициенты корреляции содержаний элементов в гранатах пород разного состава, генезиса и степени метаморфизма (Крылова и др. 1991)

Параметры	Основные кристаллические сланцы (50)		Гнейсы (96)		Жильный материал (22)	
	А	Г	А	Г	А	Г
Ti/Zr	<u>4,17-41,2</u>	<u>3,9-30,0</u>	<u>1,0-19,09</u>	<u>3,75-66,0</u>	<u>3,75-66,0</u>	<u>1,2-6,0</u>
R _(Ti-Zr)	(19,02)	(11,79)	(5,02)	(5,82)	(30,38)	(3,62)
	-0,60	0,03	0,09	-0,06	0,10	0,83
Sc/Y	<u>0,37-3,2</u>	<u>0,14-1,12</u>	<u>0,14-1,44</u>	<u>0,13-1,17</u>	<u>0,22-1,65</u>	<u>0,40-0,55</u>
R _{Sc-Y}	(0,89)	(0,50)	(0,57)	(0,54)	(0,73)	(0,46)
	-0,16	0,78	0,14	0,36	0,07	0,59
Y/Yb	<u>3,12-6,66</u>	<u>3,2-18,18</u>	<u>2,57-12,8</u>	<u>3,75-15,2</u>	<u>2,44-10,0</u>	<u>5,0-10,0</u>
R _{Y-Yb}	(4,54)	(6,58)	(7,15)	(7,74)	(5,72)	(6,91)
	0,73	0,84	0,87	0,75	0,72	0,63
<u>MnO</u> TiO ₂	<u>0,75-10,0</u>	<u>1,83-20,0</u>	<u>0,8-125,0</u>	<u>1,14-65,0</u>	<u>1,0-6,50</u>	<u>2,22-1000</u>
R _{MnO-TiO2}	(2,44)	(7,43)	(20,36)	(11,41)	(2,61)	(17,89)
	0,53	-0,19	-0,28	-0,18	0,20	-0,08

Примечание: А - амфиболитовая фация; Г - гранулитовая фация; в скобках: а) в заголовке - количество проб; б) в таблице - средние содержания.

Если обратиться к гранатам только гранулитовой фации, то отчетливо выступает различие рассматриваемого отношения в гранатах из пород разного состава и генезиса. Показательно, например, различие этого отношения в орто- и параэклогитах. Для сравнения на этот же график наложены данные по гранатам метаморфизированных основных магматических пород. Гранаты из них, так же как и гранаты из эклогитов, образуют одно общее поле, что указывает на их генетическую близость. В гранатах этих пород положительная корреляция Ti-Zr более слабая, нежели в гранатах параэклогитов.

Характерно также различие значений отношений Ti/Zr в гранатах фемических метасоматитов, где они очень высоки, и в гранатах окварцованных пород, где они самые низкие. Любопытно распределение титана и циркония в гранатах порфиробласт и зон перекристаллизации. За исключением одного образца граната с повышенным содержанием титана, выбивающегося из общей закономерности, десять ложатся на одну прямую. Такое закономерное положение точек для гранатов, образующихся при метасоматической кристаллизации на поздних этапах метаморфизма, свидетельствующее о достижении системой равновесия, кажется удивительным.

Почти во всех породах титан входит в гранат в количествах значительно превышающих содержание в нём циркония. Исключением является гранат из окварцованных пород, где в ряде случаев содержание циркония превышает содержание титана в 1,5-2 раза.

Отношение Sc/Y редко поднимается выше 1,0 и лишь в гранатах некоторых основных сланцев, эклогитов и метаморфизованных пород доходит до 2. В подавляющем же большинстве случаев содержание иттрия в гранатах в 2-5 раз выше содержания в них скандия. Различное распределение скандия и иттрия характеризует гранаты жильного материала мигматитов разных фаций. В гранатах сланцев отмечается более высокое отношение Sc/Y в амфиболитовой фации сравнительно с гранулитовой.

Кроме того, в гранатах сланцев гранулитовой фации скандий и иттрий коррелируют положительно, а в гранатах тех же пород амфиболитовой фации связь отрицательная – при значительных вариациях скандия, концентрация иттрия укладывается в весьма узкий предел (рис. 3.15).

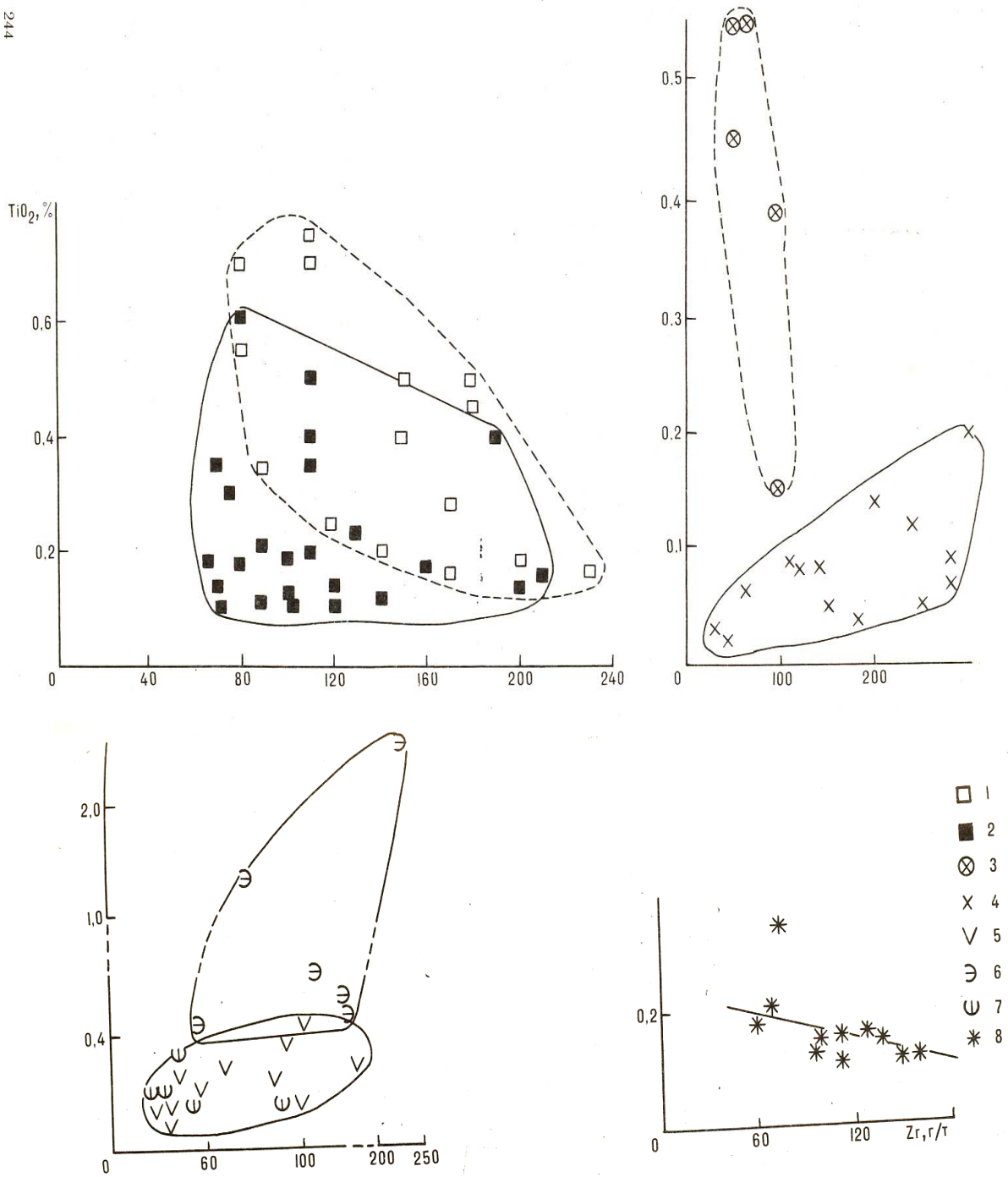


Рис.3.14. Распределение Ti и Zr в гранатах кристаллических сланцев основного состава амфиболитовой (1) и гранулитовой (2) фаций, жильного материала мигматитов амфиболитовой (3) и гранулитовой (4) фаций, основных ортопород (5). Параэклогитов (6) и ортоэклогитов (7) и порфиробластов и зон перикристаллизации (8) (Крылова и др., 1991)

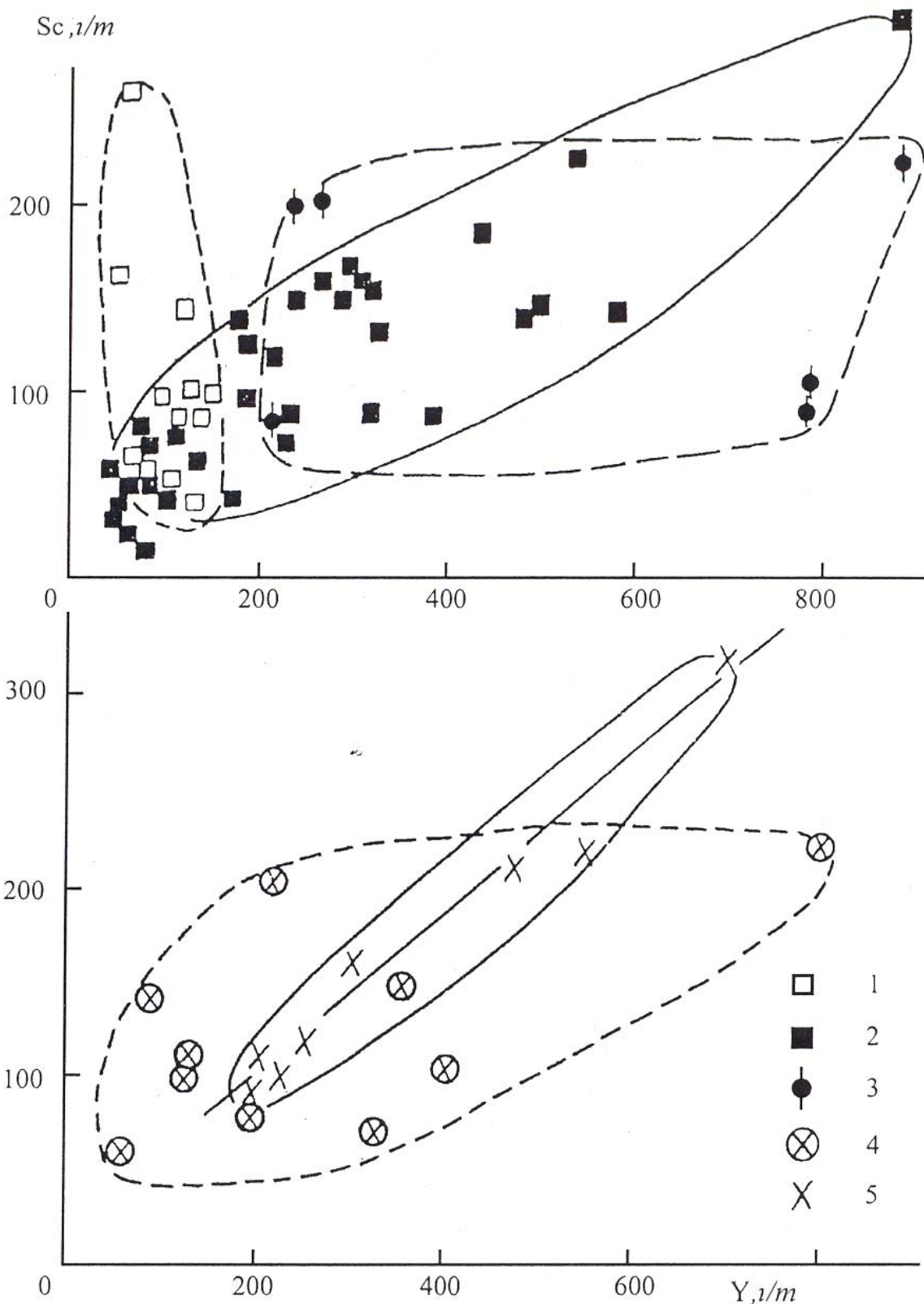


Рис. 3.15. Распределение Sc и Y в гранатах основных кристаллических сланцев амфиболитовой (1) и гранулитовой (2) фаций, магнезиально-глинозёмистых пород (3), жильного материала мигматитов амфиболитовой (4) и гранулитовой (5) фаций (Крылова и др., 1991)

Что же касается гранатов жильного материала мигматитов, то для условий гранулитовой фации отношение Sc/Y более низкое, чем для амфиболитовой фации. Кроме того, гранулитовые гранаты этой группы пород ложатся в очень узкое поле с положительной корреляцией между скандием и иттрием. Гранаты же амфиболитовой фации рассеиваются в широ-

ком поле. По распределению этих элементов гранаты гнейсов различных фаций значимо не различаются.

Среди пород гранулитовой фации наиболее широкие вариации отношения Sc/Y характерны для гранатов метаморфизированных основных ортопород, а также порфирибласт и зон перекристаллизации. Наиболее же однообразно распределение скандия и иттрия в гранатах кварцевых метасоматитов.

Характерную картину даёт распределение иттрия и иттербия. Эти элементы во всех гранатах связаны очень тесно, с высокими коэффициентами корреляции (рис.3.16). При значительных вариациях средние отношения Y/Yb в гранатах разных пород в большинстве случаев близки. В среднем содержания иттрия в гранатах превышают содержание иттербия в 5-8 раз. Наиболее значительны вариации отношения в гранатах фемических метасоматитов; наиболее же постоянно оно в гранатах параэклогитов. При сравнении гранатов одноимённых пород видно всегда более высокое отношение Y/Yb в гранатах гранулитовой фации, что объясняется их повышенной иттриевостью.

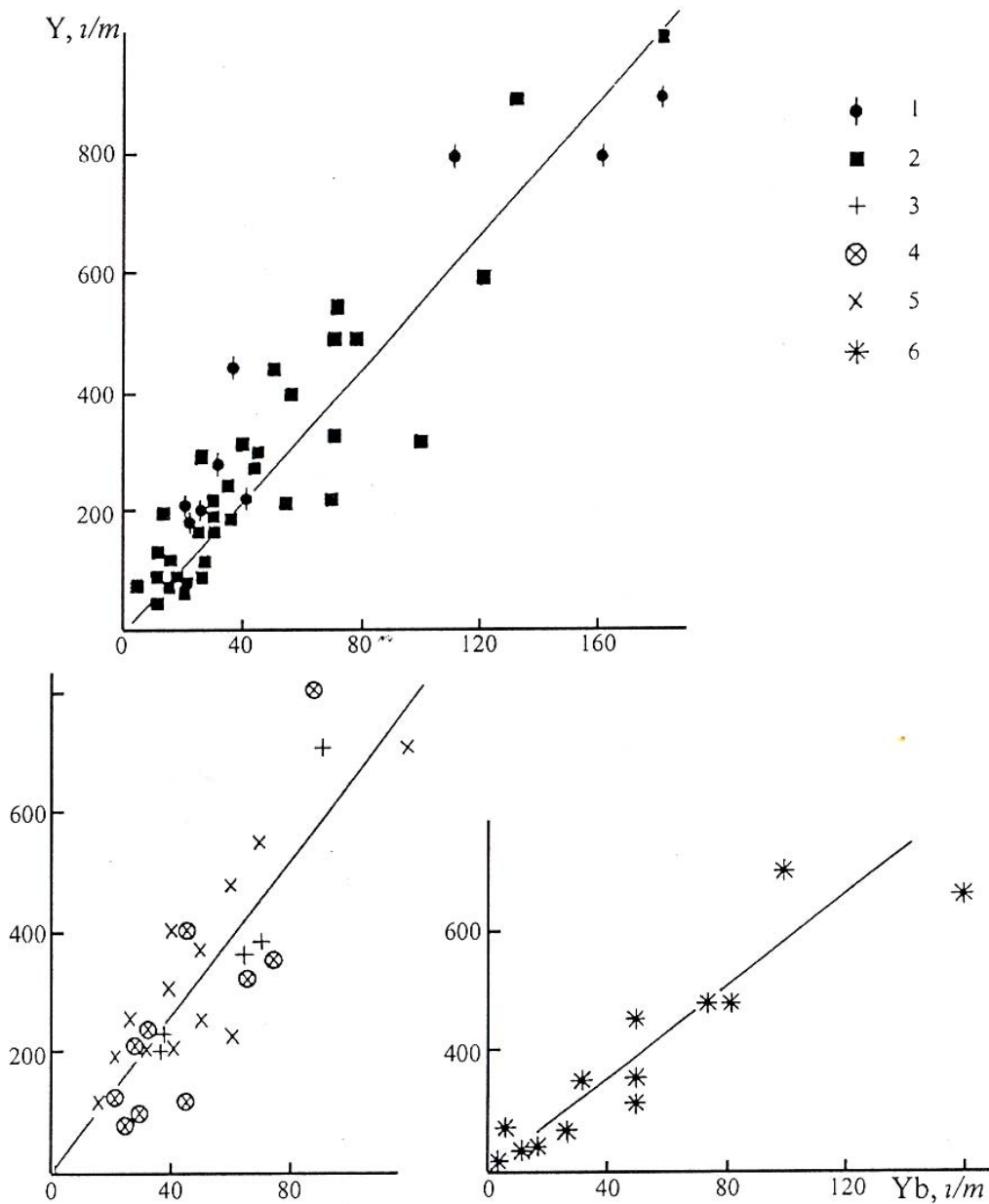


Рис.3.16. Распределение Y и Yb в гранатах магнезиально-глинозёмистых пород (1) и основных кристаллических сланцев (2) гранулитовой фации, интрузивных гранитов (3), жильного материала мигматитов амфиболитовой (4) и гранулитовой (5) фаций, порфирибластов и зон перекристаллизации (6) (Крылова и др., 1991)

Распределение марганца и титана характеризуется широкими вариациями в гранатах разных пород и метаморфических фаций. Меняется также и вид связи Mn - Ti. В гранатах кристаллических сланцев основного состава в амфиболитовой фации марганец и титан связаны положительной корреляцией, а в гранатах тех же пород гранулитовой фации эти элементы практически не коррелируют (рис.3.17).

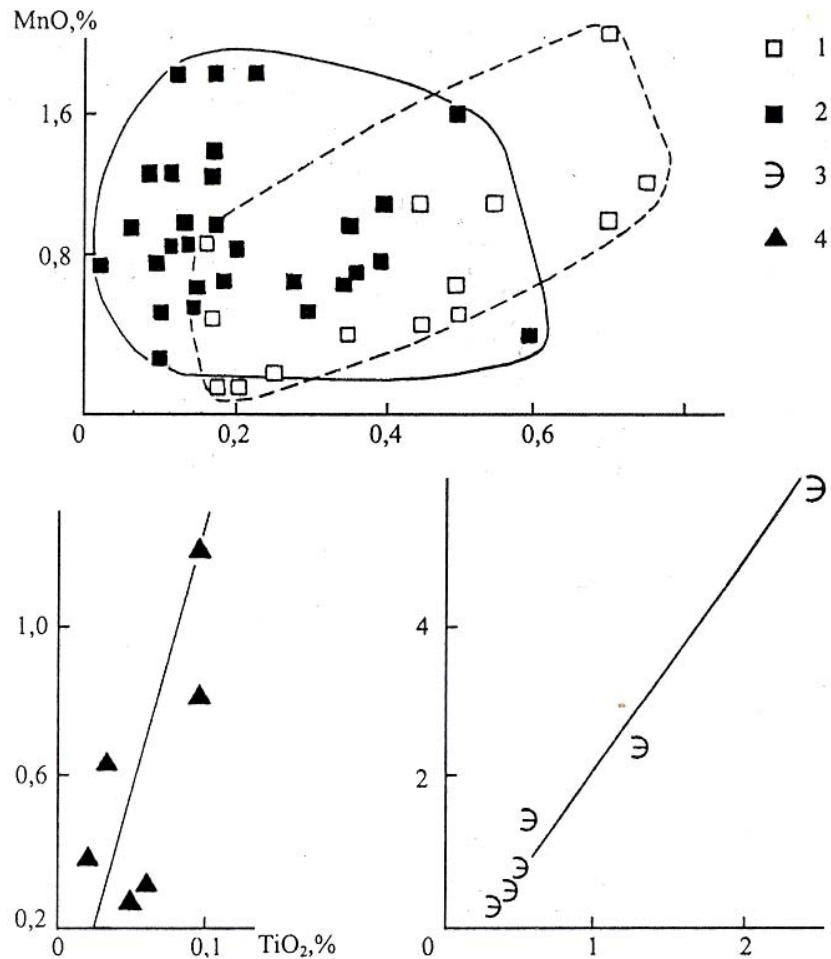


Рис.3.17. Распределение Mn и Ti в гранатах кристаллических сланцев основного состава амфиболитовой (1) и гранулитовой (2) фаций, параэктогитов (3) и кварцевых фемических метасоматитов (4) (Крылова и др., 1991).

Что касается гранатов других пород, то сильная прямая связь Mn - Ti устанавливается только в гранатах параэктогитов и метасоматических пород. Слабая отрицательная корреляция отмечается в гранатах порфириобласт и зон перекристаллизации.

Марганец входит в гранат в количествах, в несколько раз более высоких, чем титан. Если сравнивать в этом отношении гранаты двух фаций, то определенно выраженной тенденции нет. Наиболее же широкие вариации отношения MnO/TiO₂ обнаружили в гранатах гнейсов амфиболитовой фации. В них известны спессартиновые гранаты с содержанием MnO до 6% при TiO₂ менее 0,2% и в гранатах жильного материала мигматитов гранулитовой фации. В этих гранатах, при содержании TiO₂ 0,02-0,03 %, содержание MnO достигает 2,0-2,2 %. Следует обратить внимание на то, что сравнительно высокие для этого минерала содержания титана (0,75-1,0% TiO₂) отмечаются в гранатах именно амфиболитовой фации, тогда как в биотитах и роговых обманках более высокие содержания титана наблюдаются в породах гранулитовой фации.

В некоторых группах пород отношение MnO/TiO_2 в гранатах изменяется незначительно. Для амфиболитовой фации - это гранаты кристаллических сланцев основного состава и гранаты жильного материала мигматитов. В этих гранатах, содержания MnO превышают содержания TiO_2 в среднем в 2,5 раза. В гранулитовой фации сравнительно постоянное отношение MnO/TiO_2 отмечается в гранатах основных ортопород, орто - и параэклогитов, а также фемических метасоматитов - в них содержания MnO в гранате превышают содержания TiO_2 в среднем в 1,5 - 3 раза.

В порядке убывания концентраций малые элементы в гранате располагаются в такие схематические ряды: в породах амфиболитовой фации - $Mn > Ti > Y > Cr > Sc > Zr > V > Yb$; в породах гранулитовой фации - $Mn > Ti > Y > Cr > V > Zr > Sc > Yb > Ni$.

3.5. Задания для самостоятельных работ

Для закрепления степени усвоения изложенного материала предлагается 30 вариантов контрольных заданий, приведённых в таблице 3.7. От выполняющего эти задания требуется следующее:

1. Произвести расчёт и написать кристаллохимическую формулу граната.
2. По вычисленным коэффициентам кристаллохимической формулы рассчитать и записать минеральный состав гранатов.
3. Определить условия образования данного граната.

Таблица 3.7

Варианты контрольных заданий по расчёту гранатов

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
1	39.15	0.06	20.50	1.88	29.45	0.70	6.95	1.40	-	-	-
2	38.03	0.43	19.17	6.04	30.17	1.10	3.27	1.10	-	-	-
3	35.60	0.89	20.41	2.00	28.29	0.55	6.81	4.87	-	-	-
4	40.10	0.09	22.72	0.30	22.43	0.33	11/05	2.70	-	-	-
5	38.40	0.40	19.05	3.24	23.18	6.10	8.60	0.40	-	-	-
6	38.10	0.08	20.33	2.32	21.05	9.92	1.32	13.88	-	-	-
7	38.45	0.20	21.03	-	27.11	1.24	3.09	8.99	-	-	0.01
8	38.1	-	0.40	11.31	-	-	-	37.70	-	-	14.20
9	37.10	-	13.50	-	1.30	2.50	0.20	35.10	-	-	11.50
10	32.12	-	21.36	-	29.50	6.35	2.48	1.62	-	-	-
11	38.74	-	21.06	-	26.57	9.55	2.39	2.84	-	-	-
12	37.04	-	20.21	-	25.71	11.87	3.58	2.01	-	-	-
13	41.67	0.50	16.57	1.15	27.3	5.82	5.60	1.68	-	-	-
14	37.27	-	17.80	4.19	32.34	3.74	3.57	0.67	-	-	-
15	37.44	0.76	21.20	1.39	17.64	11.35	0.58	10.04	-	-	-
16	37.42	0.32	21.28	0.20	29.16	2.55	3.72	6.00	-	-	-
17	37.05	0.02	21.56	1.36	29.96	1.43	6.88	1.74	-	-	-
18	39.90	0.12	21.38	1.81	29.68	1.22	4.93	1.12	-	-	-
19	40.00	0.23	20.10	1.24	31.16	0.65	4.27	1.96	-	-	-
20	38.54	0.30	20.37	3.13	29.52	1.63	4.04	3.12	-	-	-
21	37.87	0.08	21.56	-	30.67	0.79	7.00	1.39			
22	37.98	-	21.01	-	31.64	1.23	5.93	2.28	-	-	-
23	37.08	0.15	20.83	1.90	27.49	9.64	2.12	1.08	0.02	0.06	-
24	36.60	0.19	20.74	1.40	32.96	5.12	1.98	1.13	0.02	0.01	
25	37.40	0.06	20.14	0.61	31.00	6.13	2.49	1.41	-	-	-

26	37.23	0.01	20.67	1.19	32.80	1.83	5.03	1.30	0.02	0.03	-
27	36.11	0.06	20.88	4.08	34.52	1.30	2.39	0.70	0.03	0.02	-
28	38.11	0.07	19.65	1.74	29.32	8.63	1.03	0.86	-	-	-
29	36.40	0.07	20.68	1.35	27.67	12.04	0.32	0.74	-	-	-
30	36.51	0.02	20.79	1.27	29.31	10.20	0.98	0.98	-	-	-

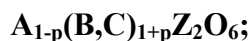
3.6 Контрольные вопросы.

1. Характеристика общей формулы гранатов?
2. Номенклатура минералов группы гранатов?
3. Особенности расчёта кристаллохимических и минеральных формул гранатов?
4. Особенности написания кристаллохимических формул гранатов?
5. Характеристика наиболее распространённых серий гранатов?
6. На какие миалы рассчитываются гранаты?
7. Диаграммы, характеризующие состав гранатов?
8. Характерные изоморфные замещения в гранатах? Их особенности?
9. Диаграммы, характеризующие генезис гранатов?
10. Влияние условий образования на генезис гранатов?
11. Особенности распределения в гранатах малых элементов?

4. ТИПОХИМИЗМ ПИРОКСЕНОВ

4.1. Классификация пироксенов

Группа пироксенов объединяет большое количество важных породообразующих минералов, близких между собой по кристаллографическим и физическим свойствам, а также по химическому составу. Общую формулу пироксенов можно представить в следующем виде:



где $A=Ca, Na$; $B=Mg, Fe^{2+}, Mn, Ni, Li$; $C=Al, Fe^{3+}$, иногда, Cr, Ti, V ; $Z=Si, Al$, изредка Ti, Fe^{3+} , а p меняется от 0 до 1.

Главные черты структуры пироксена показаны на рис.4.1 на этом рисунке кремнекислородные цепи видны в проекции с их торцов. С тем, что каждая цепь имеет переднюю (вершины тетраэдров) и заднюю (их основания) стороны, связано образование между ними двух типов пространств. Пространства между основаниями соседних тетраэдров имеют большие размеры, называемые позициями **M2**, меньшие полости между вершинами называются позициями **M1**.

В приведённой формуле **A** обозначает Ca, Na и Li в позиции **M2**; **B** - обозначает Fe^{2+}, Mg, Mn, Ni в позициях **M2** и **M1**; **C** - Al, Fe^{3+}, Cr, Ti в позиции **M1**; и **Z** - Si и Al в тетраэдрах.

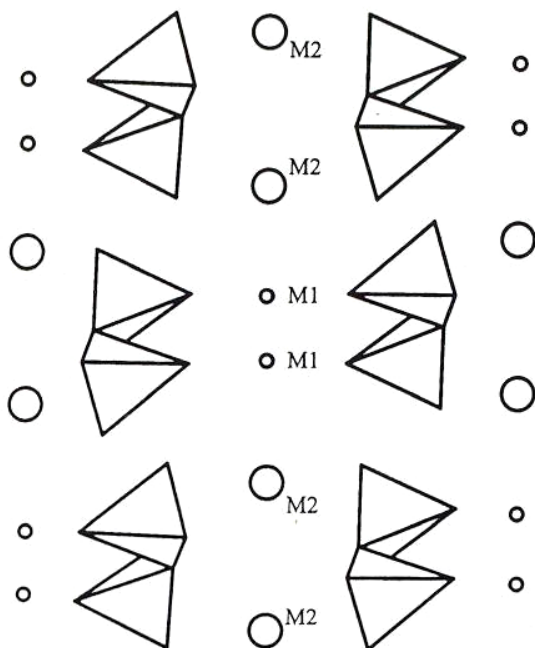


Рис. 4.1. Структура пироксена с ординарными силикатными цепочками, изображёнными с торца. Показано приблизительное положение позиции **M1** и **M2**

Колебания в химизме и структуре пироксенов обусловлены заполнением катионных позиций и тем, что цепочки тетраэдров могут укорачиваться и удлиняться за счет вращения отдельных тетраэдров. Это наглядно видно на рис.4.2. Более того, соседние цепочки могут испытывать продольное смещение относительно друг друга, а также в разной степени скручиваться. Химические и структурные вариации взаимозависимы, и тип цепочки определяется природой катионов.

Прежде чем обсуждать распределение катионов в пироксенах, целесообразно обрисовать, каким образом основная структура реагирует на изменения температуры,

поскольку это в значительной степени определяет поведение пироксенов при охлаждении. При этом размер кремнекислородных тетраэдров на всем интервале температур от комнатных до $\sim 1000^\circ C$ остаётся неизменным. Что же касается позиции **M1** и **M2** в структуре пироксена, то они значительно увеличиваются в размере, обычно более быстро расширяются пози-

ции **M2**. Так как “инертные” тетраэдры должны согласовываться с расширением M-позиций, возникает структурное несоответствие, которое компенсируется растяжением силикатных цепочек (за счёт увеличения угла на рис.27, или отклонением тетраэдров от первоначальной плоскости).

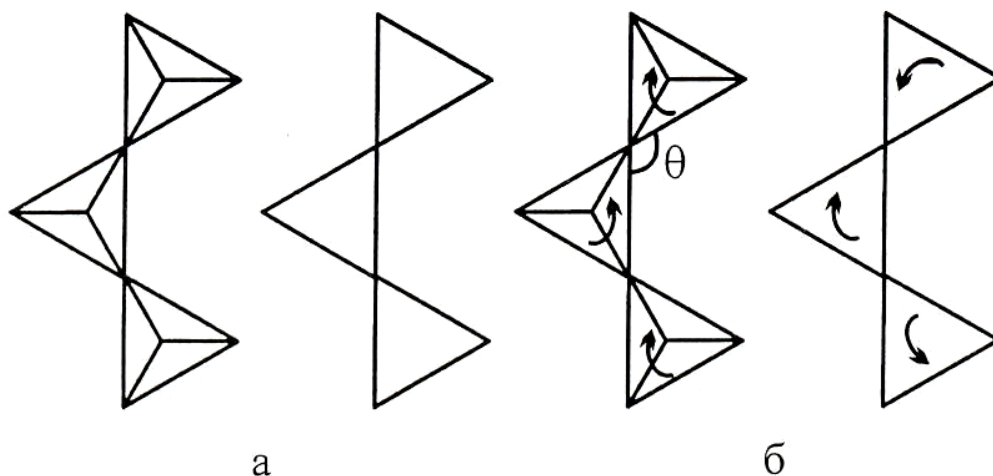


Рис. 4.2. Пара обычных цепочек пироксена, вид сбоку: а – цепочки сравнительно прямые, как в диопсиде; б – цепочки искривлены за счёт вращения отдельных тетраэдров

Таким образом, при высоких температурах цепочки становятся более выпрямленными, а катионные позиции – более крупными, чем при низких. Эта связь между скручиванием цепочек и размером позиций налагает некоторые ограничения на величину возможного скручивания, когда сравнительно большой катион, например Ca^{2+} или Na^+ занимает более крупную позицию **M2**. Присутствие Ca^{2+} является значительной помехой для сокращения цепочек при снижении температуры. Увеличение степени скрученности цепочек приводит к уменьшению числа атомов кислорода, окружающих катион в позиции **M2**, так как поворот тетраэдров изменяет расстояние между атомами кислорода и центром позиции **M2**. Так, когда позицию **M2** занимает Ca^{2+} он окружён восемью атомами кислорода. Если же эту позицию **M2** занимает меньший ион Fe^{2+} , координационное число даже при высоких температурах снижается до шести. В позиции **M1** катион всегда окружён шестью атомами кислорода.

Структуру, схематически изображённую на рис.26 с практически прямыми цепочками (рис.4.2), можно принять за типовую структуру, из которой скручиванием или перемещением цепочек выводятся структуры других пироксенов. Такую типовую структуру имеет диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ с ионами Ca^{2+} в позиции **M2** с восьмерной координацией и Mg в позиции **M1** с шестерной координацией. Диопсид обладает моноклинной элементарной ячейкой, и пироксены, производные этой структуры, образующиеся с помощью катионных замещения и скручивания цепочек, известны как клинопироксены. В пироксенах, содержащих в обеих позициях **M1** и **M2** катионы малого размера, при низких температурах возможна дальнейшая более радикальная реорганизация. Взаимное расположение цепочек может изменяться за счёт продольного смещения их относительно друг друга (рис.4.3). Выведенная таким образом новая элементарная ячейка является ромбической и по оси а приблизительно вдвое превышает предыдущую ячейку. Пироксены такого типа известны как ортопироксены.

Изменение пространственной группы и нарушение симметрии структуры может быть связано не только со смещением Si_2O_6 -цепочек относительно друг друга, преимущественно вследствие замещения катионов внутри позиции **M1** или **M2**, или упорядочивания в распределении катионов в **M1** и **M2**, но также с искажением Si_2O_6 -цепочек вследствие изоморфизма между элементами в позиции **Z**.

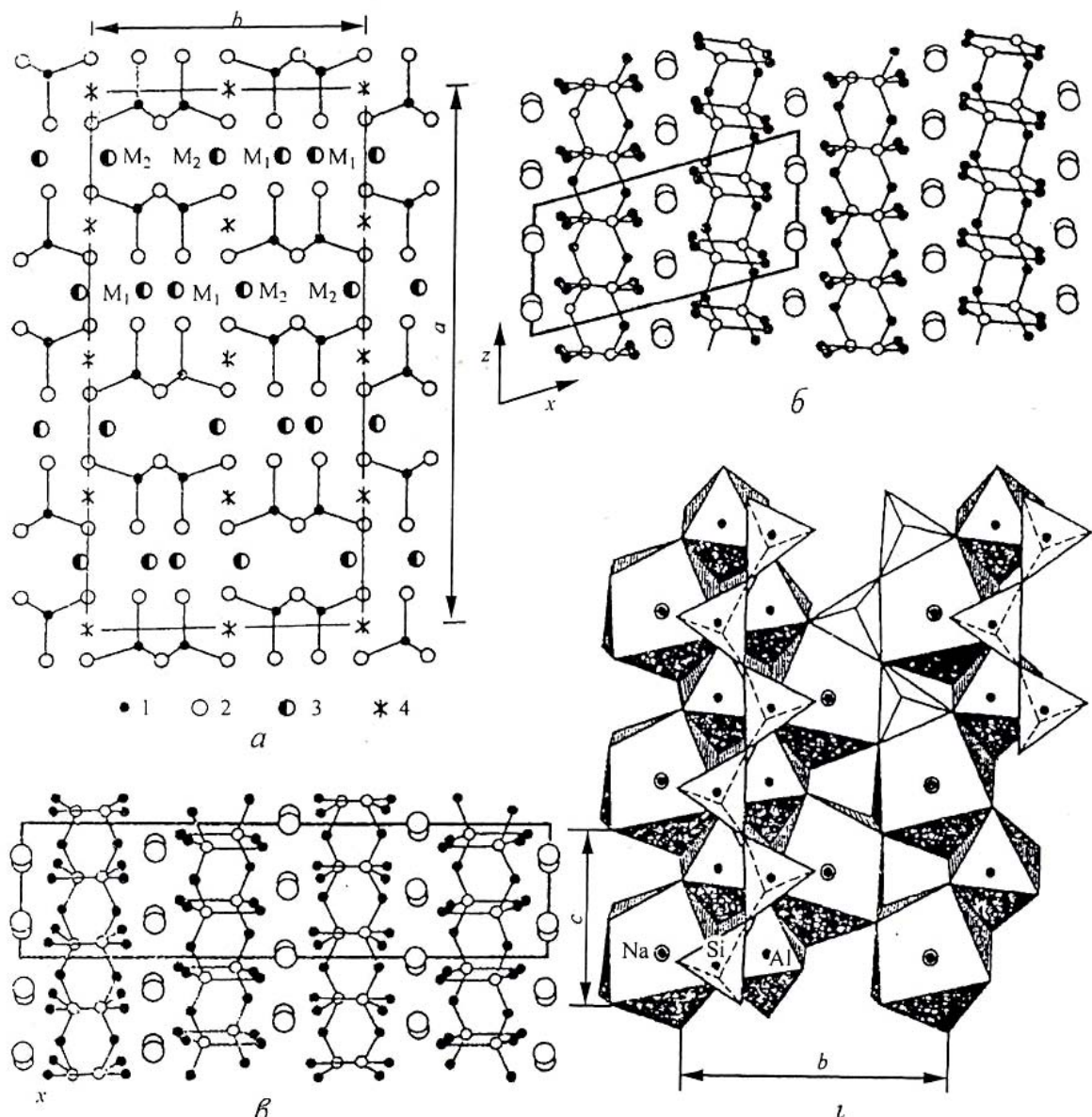


Рис. 4.3. Структура пироксенов: а – схематизированная проекция структуры энстатита на (001), 1 – атомы Si, 2 – атомы кислорода, 3 – атомы металла, 4 – центры симметрии; б, в – структуры клиноэнстатита и энстатита в проекции на (010) с выделенными элементарными ячейками, иллюстрирующие переход от моноклинных пироксенов к ромбическим; г – сочленение Si_2O_6 – с AlO_6 и NaO_8 – полиэдрами в жадеите

В конечном счёте цепочечные силикаты, в состав которых входят пироксены, в зависимости от состава катионов и внешних условий могут кристаллизоваться в трёх сингониях - ромбической, моноклинной и триклинной. Таким образом, колебания в составе пироксенов чутко улавливаются и отражаются их структурой, что наглядно видно из анализа соотношений важнейших компонентов в ромбических, моноклинных и триклинных цепочечных силикатах (табл.4.1).

Таблица 4.1

Зависимость между распределением основных компонентов по структурным позициям и структурой цепочечных силикатов

Позиция	Ромбическая	Моноклинная	Триклинная
M1(B)	обычна	обычна	нет
M1(C)	редка	обычна	нет
M2	нет	обычна	обычна
Si_2O_6	(Si_2O_6)	$((\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6)$	$(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}, (\text{Si}_5\text{O}_{15})^{10-}$

Общая картина распределения катионов по позициям структурной формулы важнейших пироксенов показана в табл.4.2.

Как видно из этой таблицы, в серии ромбических пироксенов $p=1$, а содержание ионов группы **C** невелико. У моноклинных пироксенов значение p меняется от 0 (например у диопсида и геденбергита, в составе которых элементы группы **C** играют незначительную роль, у эгирина и жадеита, которые содержат немного ионов группы **B**) до единицы (например у сподумена). В связи с широкими взаимными замещениями ионов в группах (**B,C**), в том числе обычно ионов с различными валентностями, должны происходить компенсационные замещения в группах **A** или **Z**. Роль Al в различных пироксенах весьма разнообразна. Так, в ромбических пироксенах, где содержание Al очень не велико, а также в жадеите и сподумене, в которых этот ион присутствует в существенных количествах, замещение кремния алюминием почти не наблюдается. Однако в авгите 1/5 всех тетраэдрических положений в структуре может быть занята Al.

Таблица 4.2

Содержания катионов в пироксенах по позициям в формульных единицах(Барабанов, 1985)

Позиция	A		B	C			Z
	Ca	Na	Mg, Fe ²⁺	Mn, Cr, Ti	Fe ³⁺	Al ^{VI}	Al ^{IV}
Энстантит	0,0-0,12	0,0-0,05	2,0-1,65	0,0-0,50	-	0,0-0,24	0,0-0,24
Пижонит	0,1-0,35	0,0-0,05	1,87-1,5	0,0-0,18	-	0,0-0,17	0,0-0,13
Авгит	0,36-0,8	0,0-0,14	1,64-0,9	0,0-0,15	-	0,0-0,30	0,0-0,34
Диопсид	0,85-1,0	0,0-0,14	0,15-1,0	0,0-0,25	-	0,0-0,20	0,0-0,24
Иохансенит	0,8-1,00	0,0-0,20	0,70-1,0	1,0-0,5	-	-	-
Эгирин	0,0-0,35	1,0-0,50	0,0-0,65	0,0-0,15	1,0-0,50	0,0-0,10	0,0-0,05
Эгирин - диопсид	0,5-0,85	0,5-0,15	0,51-1,0	0,0-0,10	0,5-0,15	0,0-0,25	0,0-0,20
Жадеид	0,0-0,25	1,0-0,75	0,0-0,35	0,0-0,10	0,0-0,10	1,0-0,75	0,0-0,05
Омфацит	0,3-0,85	0,6-0,15	0,3-1,10	0,0-0,05	0,0-0,20	0,6-0,15	0,0-0,20
Сподумен	0,0-0,08	-	0,0-0,10	-	-	1,0-0,90 Li- 1,0-0,9	-

В пироксенах намечается несколько изоморфных серий, отличающихся крайним многообразием видов изоморфизма. В зависимости от состава, среди пироксенов выделяются различные крайние члены, главными из которых являются энстантит - $Mg_2[Si_2O_6]$, ферросилит - $Fe_2[Si_2O_6]$, диопсид - $CaMg[Si_2O_6]$, геденбергит - $CaFe[Si_2O_6]$, иохансенит - $CaMn[Si_2O_6]$, эгирин - $NaFe[Si_2O_6]$, жадеит - $NaAl[Si_2O_6]$.

В зависимости от состава и степени упорядоченности, пироксены кристаллизуются либо в ромбическрь, либо в моноклинной сингониях. Соответственно различаются две подгруппы пироксенов - ромбические (ортопироксены) и моноклинные (клинопироксены).

Ромбические пироксены образуют изоморфную серию, крайними членами которой являются энстантит - $Mg_2[Si_2O_6]$ и ферросилит - $Fe_2[Si_2O_6]$. В них практически отсутствует кальциевый компонент, очень незначительна и примесь марганцевого компонента. Номенклатура промежуточных членов этой серии приведена на рис.4.4.

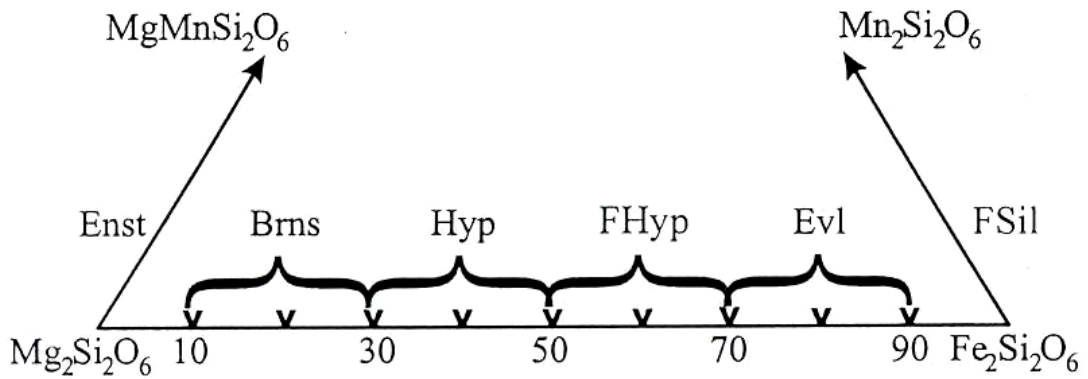


Рис.4.4. Смесимость фаз в системе $Mg_2(Si_2O_6) - Fe_2(Si_2O_6) - Mn_2(Si_2O_6)$ в мольных долях, %. Enst – энстатит, Brns – бронзит, Hyp – гиперстен, FHyp – феррогиперстен, Evl – эвлит, Fsil – ферросиллит

Среди моноклинных пироксенов различаются кальциевые (диопсид-геденбергит) и натриевые клинопироксены (эгирины, жадеиты, омфациты). Границы минеральных видов в группе моноклинных пироксенов приведены на рис.4.5..

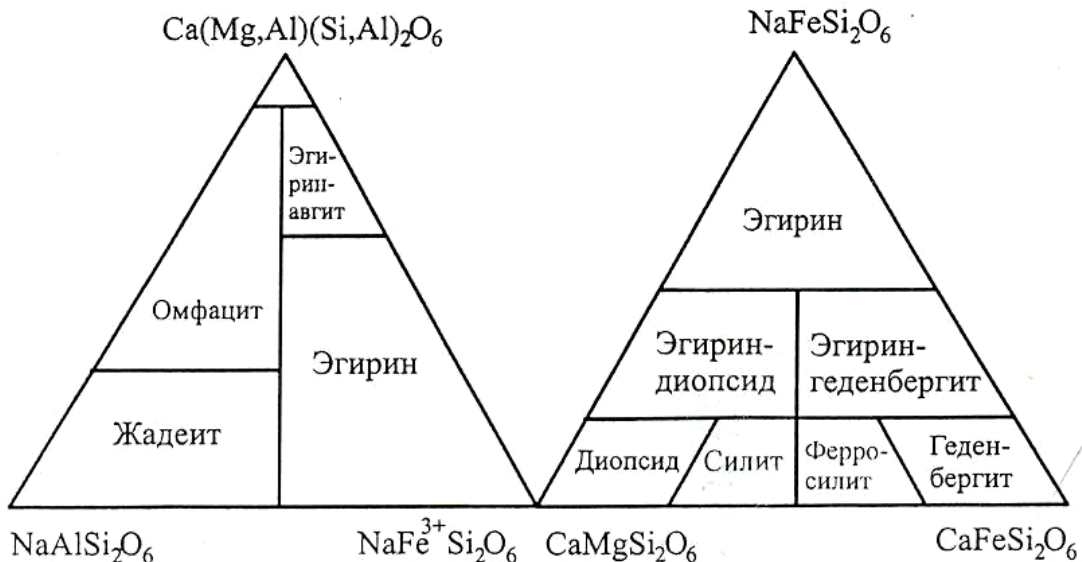


Рис. 4.5. Треугольные диаграммы моноклинных пироксенов (Минералы, 1981)

Среди пироксенов промежуточного состава выделяется большое число минералов (рис.4.6) и ещё большее число разновидностей. Особое положение среди пироксенов занимает сподумен, практически не дающий изоморфных смесей ни с одним из перечисленных минералов.

Классификация минералов этой группы, утверждённая международным комитетом и рекомендованная в качестве международной номенклатуры пироксенов (Amer.Miner., 1988), приведена ниже:

Ромбические пироксены (ортопироксены)

- Энстантит - $Mg_2[Si_2O_6]$
- Ферросилит - $Fe_2[Si_2O_6]$
- Гиперстен - $(Mg, Fe^{2+})_2[Si_2O_6]$
- Доншикорит - $(Mn, Mg)Mg[Si_2O_6]$

Моноклинные пироксены (клинопироксены)

Эссенеит - $CaFe^{3+}[AlSiO_6]$	Омфацит - $(Ca, Na)(Mg, Fe, Fe, Al)[Si_2O_6]$
Са - клинопироксены	Na - клинопироксены
Фассаит - $Ca(Mg, Fe^{3+}, Al)[(Si, Al)_2O_6]$	Эгирин (акмит) - $NaFe^{3+}[Si_2O_6]$
Диопсид - $CaMg[Si_2O_6]$	Са-Na клинопироксены
Са-Mg-Fe-клинопироксены	Жадеит - $NaAl[Si_2O_6]$
Геденбергит - $CaFe^{2+}[Si_2O_6]$	Авгит - $(Ca, Na)(Mg, Fe, Al, Ti)[(Si, Al)_2O_6]$
Дижонит - $(Mg, Fe, Ca)(Mg, Fe)[Si_2O_6]$	Космохлор - $NaCr[Si_2O_6]$
Юхансенит - $CaMn[Si_2O_6]$	

Пет едунит -Ca(Zn,Mn,Mg,Fe)[Si ₂ O ₆]	Джервисит - (Na,Ca,Fe ²⁺)(Sc,Mg,Fe ²⁺)[Si ₂ O ₆]
Fe-Mg-Mn - клинопироксены	Li-клинопироксены
Каноит (Mn,Mg) ₂ [Si ₂ O ₆]	Сподумен - LiAl[Si ₂ O ₆]
Клиноэнстантит -Mg ₂ [Si ₂ O ₆]	
Клиноферросилит - (Fe ²⁺ ,Mg) ₂ [Si ₂ O ₆]	

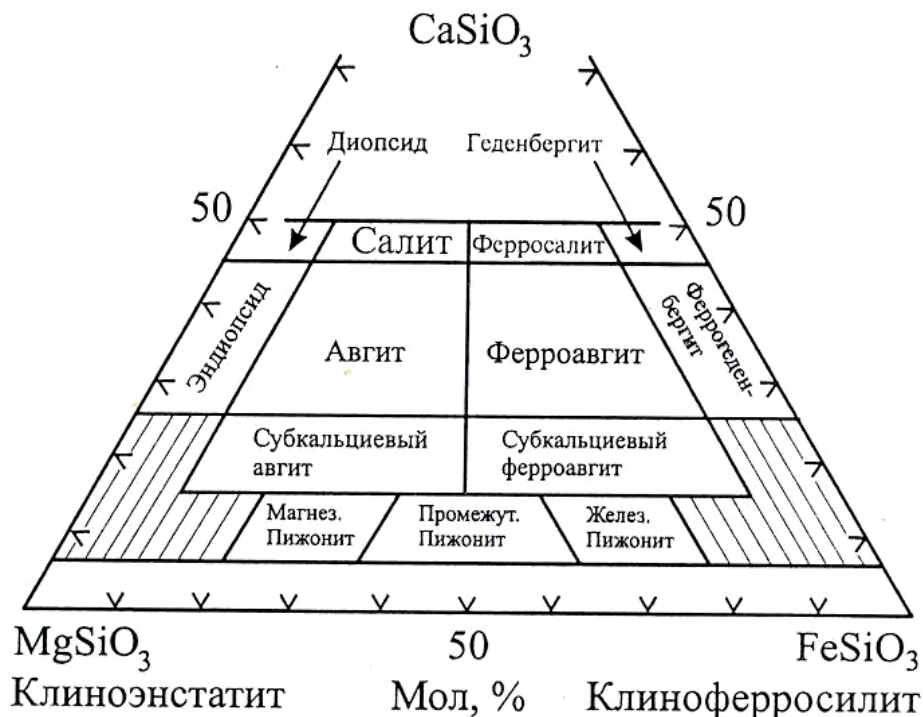


Рис. 4.6. Номенклатура моноклинных пироксенов в системе MgSiO₃ – FeSiO₃ – CaSiO₃

4.2 Особенности расчёта кристаллохимических формул и минального состава пироксенов

При расчёте формул пироксенов по кислородному методу вычисление стехиометрических коэффициентов производится в последовательности описанной в главе 1. При этом для пироксенов общий делитель определяется по равенству 6 числа атомов кислорода в их теоретической формуле.

Пример расчёта формулы пироксена по обычному кислородному методу дан в табл.4.3.

При написании кристаллохимической формулы, производимой справа налево, распределение катионов по структурным позициям осуществляется согласно общей теоретической формуле пироксенов и производится следующим образом:

1. Указывается количество анионов кислорода равное 6.
2. Тетраэдрическая позиция **Z** достраивается до 2 вначале Al, затем Ti, Fe³⁺,Cr.
3. Структурная позиция (**B+C**) заполняется катионами, оставшимися при достраивании тетраэдрической позиции в следующей последовательности - Al,Ti,Fe³⁺,Cr,Mg,Fe²⁺,Mn,Li.
4. Указываются коэффициенты элементов занимающих структурную позицию **A** - Ca,Na,K.

Расчёт формулы пироксена по обычному кислородному методу

Компонент	Содержание в весовых процентах	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент
			Анионов	Катионов	
SiO ₂	55,15	980	1836	918	1,968
TiO ₂	0,18	003	6	3	0,006
Al ₂ O ₃	10,39	102	306	204	0,436
Fe ₂ O ₃	3,24	020	60	40	0,085
FeO	1,85	025	25	25	0,053
MnO	0,05	001	1	1	0,002
MgO	8,90	218	218	218	0,466
CaO	13,22	235	235	235	0,502
Na ₂ O	6,92	111	111	222	0,474
K ₂ O	0,03	-	-	-	-
H ₂ O	0,20	011	11	22	0,047
Сумма	100,03		2899/6=468,		

Ручной пересчёт минерального состава пироксенов возможен после того как составлена кристаллохимическая формула, по которой определяется состав конечных минералов. Если сумма коэффициентов элементов, занимающих структурную позицию А, менее 0,5 то мы имеем дело с ромбическими пироксенами, в противном случае - с моноклинными пироксенами

При пересчёте минерального состава моноклинных пироксенов в зависимости от соотношения Са к сумме Mg, Fe²⁺ и Mn возможны два варианта пересчёта.

При первом варианте весь Са расходуется на совместные с Mg, Fe²⁺ и Mn минералы, а оставшиеся Mg и Fe²⁺ образуют клиноэнстантит и клиноферросилит. В этом случае сумма Са, Na и оставшиеся Mg и Fe²⁺ приравнивается к 100%. Вычисляется процентное количество кальциевых минералов (А), натриевых минералов (В) и минералов из оставшихся магния и двухвалентного железа (С). Затем, последовательно разделив количество коэффициентов Mg, Fe²⁺ и Mn на сумму их коэффициентов и умножив на процентное количество кальциевых минералов, получим молекулярные проценты диопсидовой, геденбергитовой и иохансенитовой составляющих. Последовательно разделив количество коэффициентов трёхвалентного железа и алюминия на сумму их коэффициентов и умножив на процентное количество натриевых минералов, получаем, молекулярные проценты эгириновой и жадеитовой составляющих. И, наконец, разделив оставшееся количество магния и двухвалентного железа на их сумму и умножив на их процентное количество получим молекулярные проценты клиноэнстниновой и клиноферросилитовой составляющих.

При втором варианте при образовании совместных Са-Mg, Са-Fe²⁺ и Са-Mn минералов расходуется всё количество Mg, Fe²⁺ и Mn, а оставшийся Са идёт на образование волластонита. В этом случае сумму коэффициентов Mg, Fe²⁺, Mn, Na и оставшегося Са приравниваем к 100% и вычисляем процентное количество компонентов приходящихся на долю Mg, Fe²⁺, Mn минералов ($A = (Mg + Fe + Mn) / (Ca + Na)$), Na минералов ($B = Na / (Ca + Na)$) и волластонита $Vol = (Ca - (Mg + Fe^{2+} + Mn)) / (Ca + Na)$). Затем, последовательно разделив количество Mg, Fe²⁺ и Mn на их сумму и умножив на процентное количество, приходящееся на их долю, получим молекулярные проценты диопсидовой, геденбергитовой и иохансенитовой составляющих. Разделив количество Fe³⁺ и Al^{VI} на их сумму и умножив на процентное количество натриевых минералов, получим молекулярные проценты эгириновой и жадеитовой составляющих.

В качестве примера рассмотрим ручной пересчёт минерального состава моноклинных пироксенов применительно к обоим рассмотренным вариантам.

Первый вариант - пироксен имеет следующую кристаллохимическую формулу: $(\text{Na}_{0,776}\text{Ca}_{0,172})_{0,978}(\text{Mg}_{0,09}\text{Mn}_{0,02}\text{Fe}^{2+}_{0,194})_{0,304}(\text{Fe}^{3+}_{0,703}\text{Ti}_{0,01}\text{Al}_{0,029})_{0,742} * [(\text{Al}_{0,076}\text{Si}_{1,924})_{2,00}\text{O}_{6,00}]$.

1. Определяем соотношение Ca (0,172) к сумме $(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}) = 0,304$. Так как Ca расходует без остатка, имеем первый вариант пересчёта.

2. Определяем процентную долю кальциевых (А), натриевых (В) и оставшихся магний-железистых миналов (С). $A = 100 * 0,172 / 1,08 = 15,9\%$; $B = 100 * 0,776 / 1,08 = 72,9\%$; $C = 100 * 0,132 / 1,08 = 12,2\%$

3. Определяем молекулярные проценты диопсидовой, геденбергитовой и иохансенитовой составляющих. $Di = 15,9 * 0,09 / 0,304 = 4,7\%$; $Jog = 15,9 * 0,02 / 0,304 = 1,0\%$; $Hed = 15,9 * 0,194 / 0,304 = 10,2\%$

4. Определяем молекулярные проценты клиноэнстантитовой и клиноферросилитовой составляющих. $\text{MgSiO}_3 = 12,2 * 0,09 / 0,284 = 3,9\%$; $\text{FeSiO}_3 = 12,2 * 0,194 / 0,284 = 8,3\%$

Второй вариант - пироксен имеет следующую кристаллохимическую формулу: $(\text{Na}_{0,013}\text{Ca}_{1,102})_{1,115}(\text{Fe}^{2+}_{0,283}\text{Mg}_{0,431}\text{Mn}_{0,006})_{0,720}(\text{Fe}^{3+}_{0,058}\text{Ti}_{0,014}\text{Al}_{0,016})_{0,088}[(\text{Al}_{0,145}\text{Si}_{1,855})_{2,00}\text{O}_{6,0}]$

1. Определяем соотношение Ca (1,102) и суммы $(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg} + \text{Mn}) = 0,72$. Так как $\text{Ca} > (\text{Fe}^{2+} + \text{Mg} + \text{Mn})$ имеем второй вариант пересчёта.

2. Определяем процентную долю железо-магний-марганцевых (А), натриевых (В) миналов и волластонита. $A = 100 * 0,72 / 1,115 = 64,6\%$; $B = 100 * 0,013 / 1,115 = 1,2\%$; $Vol = 100 * 0,382 / 1,115 = 34,2\%$.

3. Определяем молекулярные проценты диопсидовой, геденбергитовой и иохансенитовой составляющих $Di = 64,6 * 0,431 / 0,72 = 38,7\%$; $Hed = 64,6 * 0,283 / 0,72 = 25,4\%$; $Jog = 64,6 * 0,006 / 0,72 = 0,5\%$.

4. Определяем молекулярные проценты эгириновой и жадеитовой составляющих: $Eger = 1,2 * 0,058 / 0,074 = 0,9\%$; $Jad = 1,2 * 0,016 / 0,074 = 0,3\%$.

Ромбические пироксены рассчитываются на два минала - энстантит и ферросилит. При пересчёте сумма магния и двухвалентного железа приравнивается к 100% и вычисляется процентное количество Mg-ортопироксена (энстантита) и Fe-ортопироксена (ферросилита).

Разнообразие катионов и парных замещений приводит к очень сложному химизму, существенно затрудняющему пересчёт кристаллохимических формул. Для существенного ускорения расчёта формул минералов и их минерального состава нами описаны алгоритмы расчёта пироксенов..

Алгоритмы пересчёта химических анализов пироксенов включают несколько блоков: 1 - блок расчёта стехиометрических коэффициентов; 2 - блок расчёта количества атомов алюминия в четверной и шестерной координациях и соотношения атомов; 3 - блок расчёта коэффициентов в кристаллохимической формуле; 4 - блок расчёта молекулярных процентов миналов.

1. Блок расчёта стехиометрических коэффициентов:

а) массовые содержания компонентов (M2) пересчитываем на молекулярные количества (M3): $M3(i) = M2(i) / M1(i)$, где: M1 - молекулярный вес компонента, а i - порядковый номер компонента;

б) рассчитываем атомные количества анионов (M4) и катионов (M5): $M4(i) = M3(i) * K1(i)$, где K1(i) - число атомов кислорода в комплексе -; $M5(i) = M3(i) * K2(i)$, где K2(i) - число атомов катиона в формуле комплекса - I;

в) вычисляем общий делитель - K (расчётный фактор):

$K = \sum M4(i) / R(j)$, где R(j) - число атомов кислорода в теоретической формуле данного минерала (для пироксенов - R=6);

г) Находим стехиометрические коэффициенты (M):

$M(i) = M5(i) / K$, где I - порядковый номер компонента.

2. Блок расчёта атомов алюминия и соотношений атомов. При пересчёте пироксенов вычисляем:

а) количество атомов Al^{IV} в четверной координации:

$$Al^{IV}=2-Si$$

б) количество атомов Al^{VI} в шестерной координации:

$$Al^{VI}=Al-Al^{IV}$$

в) соотношение атомов: $Fe^{2+}=100*Fe^{2+}/T$; $Mg'=100*Mg/T$; $Ca'=100*Ca/T$; $Na'=100*Na/T$; $K'=100*K/T$, где $T=Fe^{2+}+Mg+Ca+Na+K$

г) железистость - f и магнезиальность - X:

$$f=(Fe^{3+}+Fe^{2+})/(Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn+Mg); X=Mg/(Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn+Mg).$$

3. Рассчитываем коэффициенты в кристаллохимической формуле:

а) рассчитываем коэффициенты элементов позиции **Z**

$$a_1 (Si+Al)>2: Al^{IV}=2-Si, Ti^{IV}=0, Fe^{3+}=0;$$

$$a_2 (Si+Al)<2, a (Si+Al+Ti)>2: Al^{IV}=Al, Ti^{IV}=2-(Si+Al);$$

$$a_3 (Si+Al+Ti)<2: Al^{IV}=Al, Ti^{IV}=Ti, Fe^{3+}_Z=2-(Si+Al+Ti);$$

б) рассчитываем коэффициенты элементов в позициях (**B+C**):

$$Al^{VI}_C=Al-Al^{IV}_Z, Ti_C=Ti-Ti_TZ, Fe_C=Fe^{3+}-Fe^{3+}_Z, Cr_C=Cr, Mg_B=Mg,$$

в) рассчитываем коэффициенты элементов в позиции **A**.

$$Ca_A=Ca, Na_A=Na, K_A=K;$$

г) определяем коэффициенты в основных структурных группах пироксенов:

$$A=(Ca_A+Na_A+K_A); B=(Fe^{2+}+Mg+Mn); C=(Al_C+Fe_C+Cr_C+Ti_C); Z=2,0.$$

4. определяем процентное количество основных миналов (оперируя найденными коэффициентами в кристаллохимической формуле данного минерала). В зависимости от соотношения основных компонентов пироксенов возможны три варианта расчётов.

$$1) (Ca+Na+K)<0,5 - Enst=100*Mg/(Fe^{2+}+Mg); Fer=100*Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg),$$

2) $(Ca+Na+K)>0,5$, а $(Mg+Fe^{2+}+Mn)>Ca$, в этом случае:

$$A=MgSiO_3+FeSiO_3=100*((Mg+Fe^{2+}+Mn)Ca)/T; B=(Di+Hed+Jog)=100*Ca/T;$$

$$C=(Eger+Jad)=100*Na/T, где T=Mg+Fe^{2+}+Mn+Na; MgSiO_3=A*Mg/(Mg+Fe^{2+});$$

$$FeSiO_3=A*Fe^{2+}/(Mg+Fe^{2+}); Di=B*Mg/(Mg+Fe^{2+}+Mn); Hed=B*Fe^{2+}/(Mg+Fe^{2+}+Mn);$$

$$Eger=C*Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al^{VI}); Jog=B*Mn/(Mg+Fe^{2+}+Mn); Jad=C*Al^{VI}/(Fe^{3+}+Al^{VI})$$

3) $(Ca+Na+K)>0,5$, а $(Mg+Fe^{2+}+Mn)<Ca$, в этом случае

$$A=Vol=100*(Ca-(Mg+Fe^{2+}+Mn))/T; B=(Di+Hed+Jog)=100*(Mg+Fe^{2+}+Mn)/T;$$

$$C=(Eger+Jad)=100*Na/T, где T=Ca+Na; Di=B*Mg/(Mg+Fe^{2+}+Mn);$$

$$Hed=B*Fe^{2+}/(Mg+Fe^{2+}+Mn); Jog=B*Mn/(Mg+Fe^{2+}+Mn); Eger=C*Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al^{VI});$$

$$Jad=C*Al^{VI}/(Fe^{3+}+Al).$$

При использовании приведённых алгоритмах в любых программах при новом наборе программы производится обязательная проверка точности работы программы на всех возможных режимах путём вычисления контрольных примеров, приведённых ниже для каждого режима работы. В случае вызова отлаженной программы из внешнего носителя такой проверки не проводится.

Контрольные примеры для проверки точности работы программы на всех предусмотренных режимах.

Проба №1 Расчёт формулы пироксена по кислородному методу:

$$SiO_2=54.46; TiO_2=0.04; Al_2O_3=2.4; Fe_2O_3=0.53; Cr_2O_3=0.18; FeO=8.07; MnO=0.07; MgO=31.52; CaO=1.72 Na_2O=0.15 K_2O=0 H_2O=0.76 F=0$$

Стехиометрические коэффициенты: Si=1.896; Ti=0.001; Al=0.098; Fe3=0.014; Cr=0.005; Fe2=0.235; Mn=0.002; Mg=1.635; Ca=0.064; Na=0.010; K=0.000; H=0.176; F=0.000

Соотношение атомов: $Fe^{2+}=12.07$; Mg=84.11; Ca=3.30; Na=0.52; K=0; f=0.13; x=0.87; $Al^{IV}=0.098$; $Al^{VI}=0.000$

Молекулярные проценты миналов: Enst=87.45 Fer=12.55

Кристаллохимическая формула:

$$(K_{0.000}Na_{0.010}Ca_{0.064})_{0.074}(Mg_{1.635}Fe^{2+}_{0.235}Mn_{0.002})_{1.872}(Fe^{3+}_{0.009}Al_{0.000}Cr_{0.005})_{0.014} * [(Fe_{0.005}Ti_{0.001}Al_{0.098}Si_{1.896})_{2.0}O_6]$$

Проба №2. Расчёт формулы пироксена по кислородному методу:

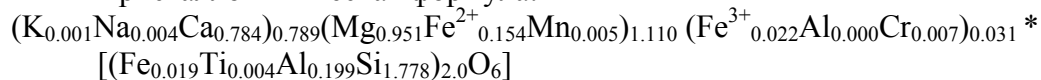
SiO₂=49.01; TiO₂=0.13; Al₂O₃=4.65; Fe₂O₃=1.49; Cr₂O₃=0.23; FeO=5.08; MnO=0.17; MgO=17.6; CaO=20.19; Na₂O=0.05; K₂O=0.02; H₂O=1.44; F=0.

Стехиометрические коэффициенты: Si=1.778; Ti=0.004; Al=0.199; Fe³⁺=0.041; Cr=0.007; Fe²⁺=0.154; Mn=0.005; Mg=0.950; Ca=0.784; Na=0.004; K=0.001; H=0.348; F=0.000.

Соотношение атомов: Fe²⁺=8.124; Mg=50.221; Ca=41.420; Na=0.186; K=0.049; f=0.169; x=0.824; Al^{IV}=0.199; Al^{VI}=0.000.

Молекулярные проценты миналов: Di=76.30; Hed=0.0; Iog=0.0; Eger=0.34; Jad=0.00; MgSiO₃=16.21; FeSiO₃=7.15.

Кристаллохимическая формула:



Проба №3. Расчёт формулы пироксена по кислородному методу:

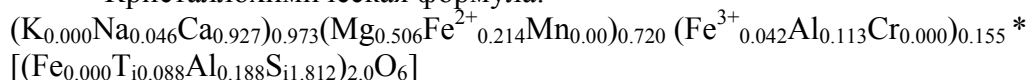
SiO₂=46.93; TiO₂=3.04; Al₂O₃=6.61; Fe₂O₃=1.53; Cr₂O₃=0.0; FeO=6.64; MnO=0.1; MgO=13.32; CaO=22.35; Na₂O=0.65; K₂O=0.04; H₂O=0.11.

Стехиометрические коэффициенты: Si=1.812; Ti=0.088; Al=0.30; Fe³⁺=0.042; Cr=0.000; Fe²⁺=0.214; Mn=0.000; Mg=0.506; Ca=0.927; Na=0.046; K=0.000; H=0.028; F=0.

Соотношение атомов: Fe²⁺=12.64; Mg=29.89; Ca=54.75; Na=2.72; K=0.00; f=0.34; x=0.66; Al^{IV}=0.188; Al^{VI}=0.113.

Молекулярные проценты миналов: Di=52.0; Hed=22.0; Iog=0.0; Eger=1.28; Jad=3.45; Vol=21.27.

Кристаллохимическая формула:



4.3 Распределение петрогенных элементов пироксенов

Химический состав пироксенов зависит от состава минералообразующей среды и физико-химических условий минералообразования. Для богатых магнием пород ультраосновного и основного состава характерны магнезиальные пироксены. По мере повышения кислотности магмы и увеличения в ней содержания железа, пироксены становятся всё более железистыми. Эти же закономерности характерны и для метаморфических пород. Поэтому пироксены близкие к ферросиллиту, встречаются в породах типа железистых кварцитов. Для щелочных пород характерен эгирин. Для скарнов - диопсид, геденбергит. Для магматических эклогитов, образующихся при высоком давлении, характерен омфацил.

Усреднённый химический состав пироксенов из пород различного состава, со стехиометрическими коэффициентами в пересчёте на 6 атомов кислорода, с соотношением атомов и общей железистостью и магнезиальностью, а также их минальный состав приведён в табл.4.4.

Зависимость химического состава ромбических и моноклинных пироксенов от условий их кристаллизации удобнее рассматривать отдельно.

4.3.1. Ромбические пироксены (ортопироксены)

Ромбические пироксены входят в состав разнообразных метаморфических пород орто- и параряда. Это типоморфные минералы гранулитовой фации. Их находки в породах амфиболитовой фации, можно объяснить тем, что здесь они являются реликтом более раннего метаморфизма гранулитовой фации. Ромбические пироксены также встречаются в разнообразных магматических породах.

Состав ромбических пироксенов определяется как составом вмещающих пород, так и их принадлежностью к определённой генетической группе. В кристаллических сланцах ос-

новного состава и гнейсах - это большей частью гиперстены с содержанием ферросилитового компонента 30-60%. В породах железистых формаций это и ферросилиты с очень высокой железистостью.

В специфических комплексах магниального и одновременно глинозёмистого состава находятся магниальные ортопироксены - бронзиты с железистостью 20-26%. Маложелезистые ромбические пироксены характерны для интрузивных и вулканогенных пород.

Более магниальные ромбические пироксены обычно являются более высокотемпературными. Это характерно как для метаморфических, так и для магматических пород, в которых наиболее ранние члены серии обогащены магнием.

Связь между параметрами элементарной ячейки и составом ромбических пироксенов рассматривалась многими авторами. Сведения об этих исследованиях можно почерпнуть из обширной литературы, приводимой в книге Н.Л.Добрецова и др. (1971) и в справочнике У.А.Дири и др. (1978).

Для метаморфических пироксенов эти данные можно резюмировать следующим образом (Добрецов и др., 1971): на параметр *a* главное влияние оказывают ионы Fe^{2+} , Mg^{2+} и Si^{4+} ; на параметр *b* - Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{IV} и Al^{VI} ; на параметр *c* - Fe^{2+} , Mg^{2+} и Al^{IV} . Ион Mn^{2+} как и Fe^{2+} увеличивает все параметры. Такие примесные ионы, как Ti^{4+} , Fe^{3+} , Na^+ и K , присутствующие в незначительных количествах, значимых связей с параметрами решетки не обнаруживают, однако вхождение Ti^{4+} как на место Al^{VI} , так и на место Fe^{3+} , хоть и незначительно, но сокращает все параметры.

Содержание кремнезёма в ромбических пироксенах варьирует в широких пределах - от 46 до 56%. Оно отрицательно коррелирует с величиной железистости и всегда более высокое в ромбических пироксенах магматических пород.

Содержание окиси титана меняется от следов до 1,4%. Высокие содержания титана всегда относятся к ортопироксенам докембрийских метаморфических комплексов, но гиперстены с содержанием окиси титана около 1% нередко встречаются среди вулканитов фанерозоя. Для метаморфических ортопироксенов наиболее типичен интервал от 0,05 до 0,40%. Считается, что весь титан входит в позицию *C* (шестерная координация). Действительно, чёткой отрицательной корреляции между содержаниями TiO_2 и SiO_2 не проявлено, однако в наиболее титанистых ортопироксенах ($TiO_2 > 0,5\%$) содержание SiO_2 относительно низкое, не выше 51,5% (нижний предел - 46,5%), что позволяет допускать вхождение части *Ti* в позицию *Z*.

После исследований Л.Атласа, опубликованных в 1952г. результаты которых были подтверждены позже, считается, что вхождение кальция в решетку ромбического пироксена регулируется температурой: с её ростом содержание окиси кальция повышается. Так, для интрузивных перидотитов области Корнуолл содержание окиси кальция в ортопироксенах лежит в пределах 1,47-2,14%, в ортопироксенах перидотитовых включений в базальтах разных районов достигает 4,9%, составляя в среднем 1,52%. Среднее содержание окиси кальция в ортопироксенах составляет 1,47%.

Таблица 4.4

**Средний состав пироксенов из изверженных пород
(Rankama, Sahama, 1950)**

Компо-нент	Ромбические		Моноклинные				
			Щёлочноземельные			Щелочные	
	Ультра- базиты (19)	нориты и габбро (10)	Пирок- сениты (7)	Габ-бро и нори-ты (30)	Сиениты и диориты (6)	Щелочные гра- ниты и сиениты (9)	Нефели- новые сие- ниты
Массовые проценты							
SiO ₂	54,46	51,02	49,04	50,30	49,76	51,56	49,83
TiO ₂	0,04	0,01	0,13	0,51	0,01	0,19	0,35
Al ₂ O ₃	2,40	3,84	4,65	3,95	5,04	2,26	2,31
Fe ₂ O ₃	0,53	1,37	1,49	1,73	3,28	19,95	24,20
Cr ₂ O ₃	0,18	-	0,23	0,07	-	-	-
FeO	8,07	15,47	5,08	9,20	7,46	7,07	6,02
MnO	0,07	0,40	0,17	0,19	0,30	0,76	0,62
MgO	31,52	21,59	17,60	15,15	12,55	2,66	1,55
CaO	1,72	5,70	20,19	17,82	18,89	6,60	4,17
Na ₂ O	0,15	0,20	0,05	0,18	1,24	8,39	10,37
K ₂ O	-	0,04	0,02	0,09	0,09	0,39	0,57
H ₂ O	0,76	0,27	1,44	0,82	0,73	0,32	0,32
Сумма	99,90	99,91	100,09	100,10	99,35	100,15	100,31
Количество ионов в пересчёте на 6 (O)							
Si	1,896	1,878	1,778	1,855	1,852	1,91	1,924
Al ^{IV}	0,098	0,122	0,198	0,145	0,148	0,029	0,076
Al ^{VI}	-	0,044	-	0,026	0,073	0,073	0,030
Ti	0,001	-	0,004	0,014	-	0,005	0,010
Fe ³⁺	0,014	0,039	0,041	0,048	0,092	0,574	0,703
Cr	0,005	-	0,007	0,002	-	-	-
Fe ²⁺	0,235	0,475	0,154	0,283	0,232	0,226	0,194
Mn	0,002	0,012	0,005	0,006	0,009	0,025	0,020
Mg	1,635	1,184	0,950	0,831	0,696	0,151	0,090
Ca	0,064	0,225	0,784	0,702	0,753	0,270	0,172
Na	0,010	0,014	0,004	0,013	0,089	0,622	0,776
K	-	0,010	-	0,004	0,004	0,019	0,029
H	-	0,066	0,348	0,201	0,181	0,082	0,082
Соотношение атомов							
Fe ²⁺	12,07	25,02	8,12	15,42	13,06	17,52	15,40
Mg	84,11	62,30	50,22	45,32	39,22	11,76	7,08
Ca	3,30	11,83	41,42	38,32	42,44	20,98	13,69
Na	0,52	0,75	0,19	0,70	5,04	48,26	61,60
f	0,132	0,300	0,169	0,283	0,345	0,819	0,891
X	0,867	0,682	0,826	0,712	0,676	0,155	0,089
Молекулярные проценты основных миналов группы пироксенов							
Enst	87,4	71,6	-	-	-	-	-
Fer	12,6	28,4	-	-	-	-	-
Di	-	-	76,3	69,3	68,7	15,1	8,8
Hed	-	-	-	-	5,6	11,8	8,2
Iog	-	-	-	-	-	-	-
Eger	-	-	0,3	1,3	8,8	57,1	69,6
Jad	-	-	-	-	-	4,8	2,9
C-Enst	-	-	16,2	12,6	-	-	-
C-Fer	-	-	7,1	16,7	16,8	10,6	10,5

Примечание: В скобках количество проб.

Прямая связь содержания окиси кальция с температурой кристаллизации сохраняется и для метаморфических ортопироксенов. Проверка произведённая в нескольких регионах (Крылова и др., 1991) показала, что ромбические пироксены из более высокотемпературных образований, например, основных пород, содержат в целом больше CaO (1,26%) нежели из парасланцев, гнейсов (CaO - 1,01%), чарнокитов и эндербитов (CaO - 0,89%). Следует под-

черкнуть, что в метаморфических ортопироксенах содержание СаО обычно, за редким исключением, не превышает 1,8%.

Что же касается ортопироксенов, кристаллизовавшихся в условиях снижающейся температуры (например, порфиробласт), то в них содержание СаО (0,57%) понижено, не говоря уже о ромбических пироксенах метасоматитов регрессивного этапа метаморфизма, в которых количество СаО (0,08%) ещё более низкое, а в некоторых случаях даже ниже чувствительности химического анализа.

Содержание закиси марганца в ромбических пироксенах метаморфических пород изменяется от 0 до 1,2%, в некоторых чарнокитах - до 1,5%. Вхождение довольно крупного иона Mn^{2+} ($R_i=0,91A$) в решетку ортопироксена в значительной степени зависит от давления. Чем оно выше, тем менее благоприятны условия для вхождения марганца. Соответственно в чарнокитах и жильном материале мигматитов, гиперстены содержат марганца больше, нежели в кристаллических сланцах и гнейсах. Так, в беломорском комплексе гиперстены метаморфических пород содержат 0,25%, а гиперстены гранитоидов - 0,69% MnO. Некоторые исследователи отмечают, что более высокое содержание марганца в целом характерно для более железистых ромбических пироксенов.

В ортопироксенах высокобарических комплексов по данным химических анализов содержание MnO равно 0,20 (среднее из 20 проб). Сопоставление содержания закиси марганца в ромбических пироксенах алданского (умеренные давления) и сутамского (повышенные давления) комплексов показывает заметное снижение содержания марганца во всех породах последнего (табл.4.5). Особенно низкие содержания марганца характеризуют глинозёмистые ортопироксены энстатит-сапфирин-флогопитовых и других магнезиально-глинозёмистых пород.

Отмечается обратная зависимость между содержаниями MnO и Al_2O_3 . Так, в ортопироксенах с высоким содержанием Al_2O_3 (в пределах 6-11%) количество MnO низкое - в интервале 0,00 - 0,45%, для тех же пироксенов, в которых количество MnO повышено - 0,6-1,2%, содержание Al_2O_3 более низкое - в интервале 0,10-4,5%. Такая обратная зависимость является отражением противоположной петрологической роли марганца и алюминия

Таблица 4.5

Содержание MnO в ромбических пироксенах пород алданского и сутамского комплексов (Крылова и др., 1991)

Породы	Комплексы			
	Алданский		Сутамский	
	интервал	среднее	интервал	среднее
Гнейсы и кристаллические сланцы	0,15- 1,00	0,47 (20)	0,02-0,60	0,27 (22)
Магнезиально-глинозёмистые породы	-	-	0,02-0,05	0,04 (4)
Чарнокиты и жильный материал мигматитов	0,27-1,00	0,66 (15)	0,02-0,40	0,12 (9)

Примечание: в скобках - количество проб.

Для глинозёмистых ортопироксенов повышенной магнезиальности из высокобарических комплексов, в которых содержание закиси марганца не превышает 0,27%, обнаруживается положительная корреляционная связь со степенью окисленности железа в минерале fo (рис.4.7). В высокобарических комплексах эта величина обычно более низкая, так как повышение давления “подавляет” процессы окисления и благоприятствует процессам восстановления. Таким образом, здесь величина содержания марганца и степень окисленности железа действуют в одном направлении, что и определяет прямую связь между ними.

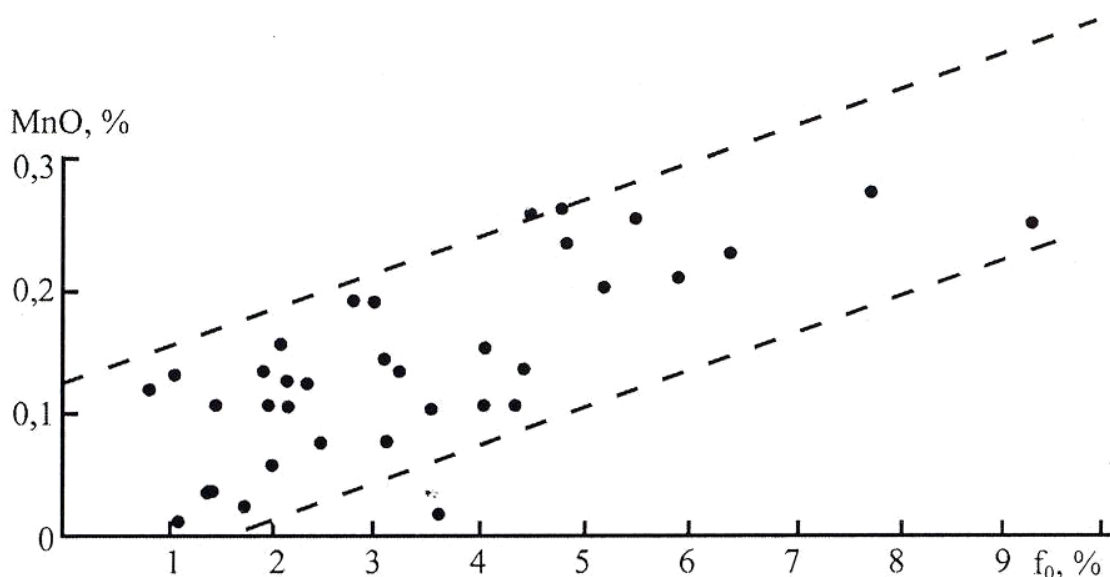


Рис. 4.7. Связь между содержанием MnO и степенью окисленности железа f_0 в глинозёмистых ортопироксенах повышенной магнезиальности

Говоря о вхождении марганца в ромбический пироксен, следует упомянуть маргачево-железистые без полевошпатовые кварц-фаялит-гранат-двупироксе-новые кристаллические сланцы (эвлизиты), присутствующие в некоторых метаморфических комплексах; и ромбические и моноклинные пироксены в них содержат значительное количество марганца.

Содержание глинозёма в ромбических пироксенах давно привлекало к себе внимание. Ещё в 40-е годы отмечались метаморфические ортопироксены с аномально высоким содержанием алюминия. Многие исследователи связывали повышенную глинозёмистость ромбических пироксенов с глинозёмистым составом вмещающих пород. В известной степени это справедливо, однако в пределах тех температур (до 900°C) и давлений (до 12 кбар), которые принимаются для регионального метаморфизма, показано, что растворимость алюминия в решётке ромбического пироксена возрастает по мере роста этих параметров. Растворимость глинозёма в энстантите при замещении $\text{AlAl} \leftrightarrow \text{MgSi}$ была исследована экспериментально. В этих экспериментах показана её большая зависимость от температуры, и меньшая - от давления.

Изучая гранулиты Западной Австралии, А. Вильсон пришёл к выводу, что алюминий является чувствительным индикатором изменений степени метаморфизма и что в области высокого давления содержание алюминия в пироксенах более независимо от его содержания во вмещающей породе, чем в областях низкого давления.

Однако если зависимость глинозёмистости от температуры образования ортопироксенов проявлена достаточно отчётливо, то зависимость содержания алюминия от давления несколько более сложная. Высокоглинозёмистые ортопироксены (до 19% Al_2O_3) были синтезированы при высоких давлениях (Boyd, England, 1960), и тогда было высказано предположение, что дальнейшее повышение давления повысит глинозёмистость ортопироксенов. Исходя из общих теоретических соображений, В.С.Соболев показал, что примерно до 12 кбар, (пока устойчив кордиерит, в котором весь алюминий находится в четверной координации), рост давления будет способствовать растворимости алюминия в MgSiO_3 и переходу алюминия из кордиерита в энстантит. Это происходит потому, что в энстантите алюминий находится поровну в четверной и шестерной координации (см. табл.4.2). В поле же устойчивости пироба, дальнейшее повышение давления приведёт к понижению растворимости алюминия в ортопироксене. Увеличение давления свыше 20 кбар, происходящее при постоянной температуре, вызывает снижение содержания глинозёма в энстантите, находящемся в равновесии с пиробом. На природных объектах было показано, что растворимость глинозёма в энстантите,

находящемся в равновесии с пиропом, снижается в системах содержащих Ca и Fe²⁺ (Green D., Hibberson W., 1970).

В высокобарических и высокотемпературных природных метаморфических комплексах докембрия, при формировании которых давление менялось в пределах 8-11 кбар, а температура 800-900⁰С, ортопироксены характеризуются повышенной глинозёмистостью: в анабарском максимально до 9%, в лапландском до 10,8%, в сута́мском до 11%, в чога́рском до 12% Al₂O₃.

На растворимость алюминия в ортопироксене, сосуществующим с гранатом, влияет титан. Для аналогичных условий P и T растворимость алюминия в титансодержащих составах снижается, что подтверждает возможное вхождение части титана в позицию Z. Растворимость алюминия падает со снижением магнезиальности породы.

Одно из последних экспериментальных исследований (Arina, Onuma, 1977) показало, что содержание алюминия в ортопироксене зависит от того, с какими минералами он сосуществует, поскольку это определяется разделением алюминия между фазами и изменением в зависимости от этого парциального молярного объёма энстатита. Вхождение в ортопироксен Fe²⁺, Fe³⁺ и Ca оказывает влияние на фазовые отношения и устойчивость глинозёмистого ортопироксена. Высокие содержания алюминия и закисного железа в некоторых ромбических пироксенах, между прочим, указывают на изоморфизм MgSi ↔ Fe³⁺Al. По данным этих авторов давление, при котором образовался энстатит, содержащий, например, 8,5% Al₂O₃, составляет 10 кбар при T=1200⁰С, если он сосуществует с сапфирином и кварцем, но 18 кбар, если присутствуют сапфирин и силлиманит. Таким образом, главный вывод этого исследования заключается в том, что без учёта минеральной ассоциации содержание алюминия в ромбическом пироксене не может быть использовано ни как индикатор давления, ни как индикатор температуры.

Между железистостью и содержанием глинозёма в ромбических пироксенах существует обратная связь. На диаграмме Al₂O₃ -- f (рис.4.8) хорошо видна зависимость содержания глинозёма и железистости от состава и соответственно от парагенезиса и условий формирования породы. Наиболее высокие содержания Al₂O₃ (7-11%) характерны для энстатит-сапфириновых и других магнезиально-глинозёмистых пород, гиперстенсодержащих окварцованных пород и фемических метасоматитов (например, состава энстатит-флогопит-гранат-плаггиоклаз). В ромбических пироксенах более высокой железистости (f=35--60%) - из чарнокитов, жильного материала мигматитов, кристаллических сланцев основного состава, поздних метаморфических сегрегаций и порфиробласт - содержание Al₂O₃ соответственно более низкое, в крайних членах серии около 1%.

Во многих очень тщательно выполненных химических анализах в составе ромбических пироксенов обнаруживается вода. Однако по вопросу вхождения воды в структуру ортопироксенов нет единого мнения.

Одно из первых упоминаний о воде содержится в исследовании по чарнокитам Юго-Западной Финляндии, где в гиперстене обнаружено 1,8% H₂O (Parras K., 1958). Позже сведения о воде в ромбических пироксенах стали появляться в данных по разным регионам. При исследовании чарнокитов Вичанского массива в Северной Карелии были найдены эвлиты, в которых при аномально низком содержании SiO₂ (45,15 и 44,40%) содержание воды аномально высокое - (2,30 и 3,20%) соответственно (Шемякин и др., 1967). Авторы предполагают вхождение воды в структуру ортопироксена по схеме изоморфизма [SiO₄]⁴⁻ → [(OH)₄]⁴⁻. Это утверждение вызывает возражение других авторов (Добрецов и др., 1971), которые не допускают возможности подобного изоморфизма, считая, что в структуре пироксенов нет вакантных мест, а вода связана с механической примесью гидрооксидов железа или других вторичных водосодержащих минералов.

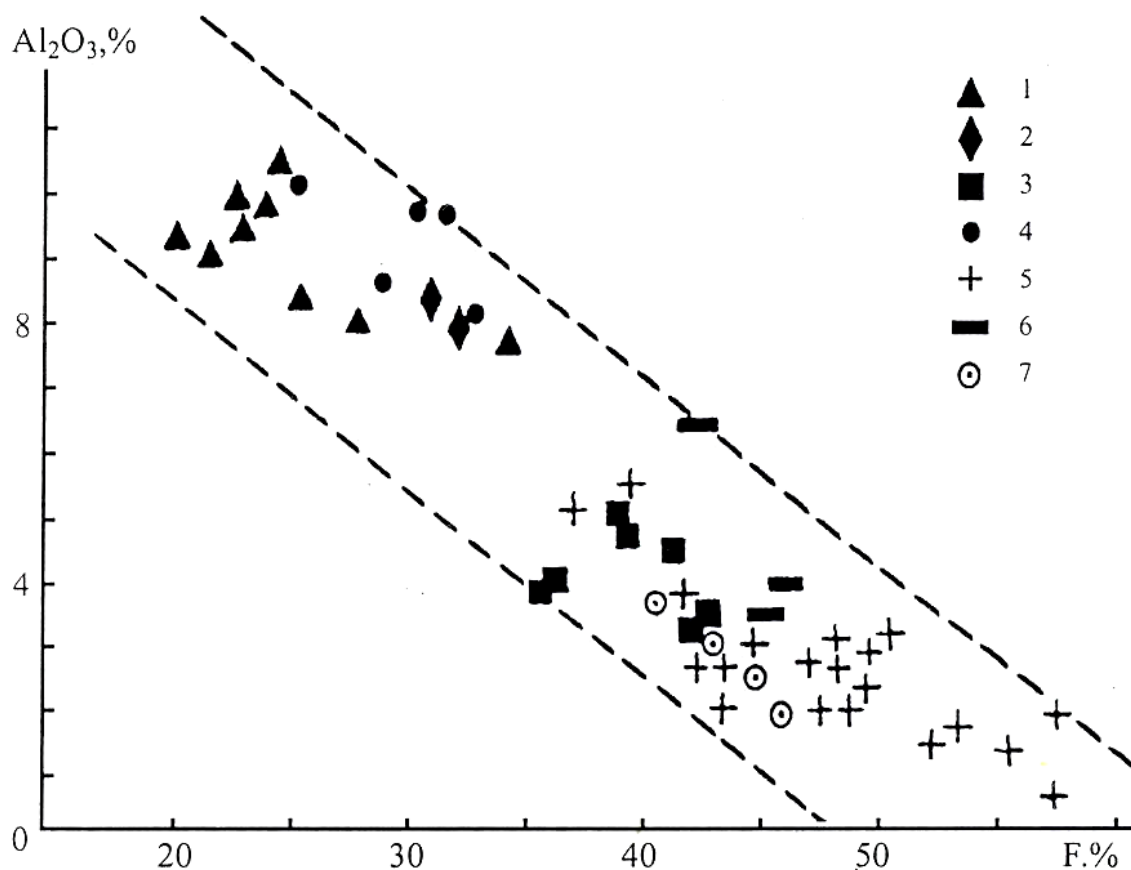


Рис.4.8. Связь железистости f и содержания Al_2O_3 в ромбических пироксенах лапландского, сутамского, беломорского и прибайкальского метаморфических комплексов (Крылова и др., 1991): 1 – окварцованные породы с ортопироксеном (включая ассоциацию гиперстен – силлиманит); 2 – фемические метасоматиты; 3 – кристаллические сланцы основного состава, метабазиты; 4 – энстантит – сапфириновые и другие магнезиально – глинозёмистые породы; 5 – чарнокиты и жильный материал мигматитов; 6 – кварцевые и другие жилообразные метаморфические сегрегации с ортопироксеном; 7 – порфиробласты

Рассмотрев результаты 51 химического анализа ортопироксенов, содержащих воду, и сопоставив содержание воды в пироксене с содержанием кремнезёма во вмещающей породе М.Д.Крылова с соавторами (1991) обнаружили заметную положительную связь между этими параметрами, несколько различную для ортопироксенов из пород основного и кислого состава (рис.4.9).

В первом случае поле положительной корреляции более узкое и отвечает относительно меньшему количеству образцов с примесью H_2O более 0,60% (29%). Во втором случае, для пород кислого состава это поле более широкое, именно в него попадают фигуративные точки ортопироксенов с 1,3 и 1,4% H_2O и оно отвечает большому количеству образцов, где содержание воды превышает 0,60% (63%). Прямая связь количества воды в ортопироксене с кремнекислотностью вмещающей породы, по мнению М.Д.Крыловой и др. (1991), снимает элемент случайности в вопросе о роли воды в ортопироксенах, тем более, если считать, что вся она связана с механическими примесями. Кстати, при большой тщательности отбора чистой фракции для химического анализа трудно допустить наличие 8-10% примеси гидроксидов железа, что предполагают противники вхождения воды в структуру минерала.

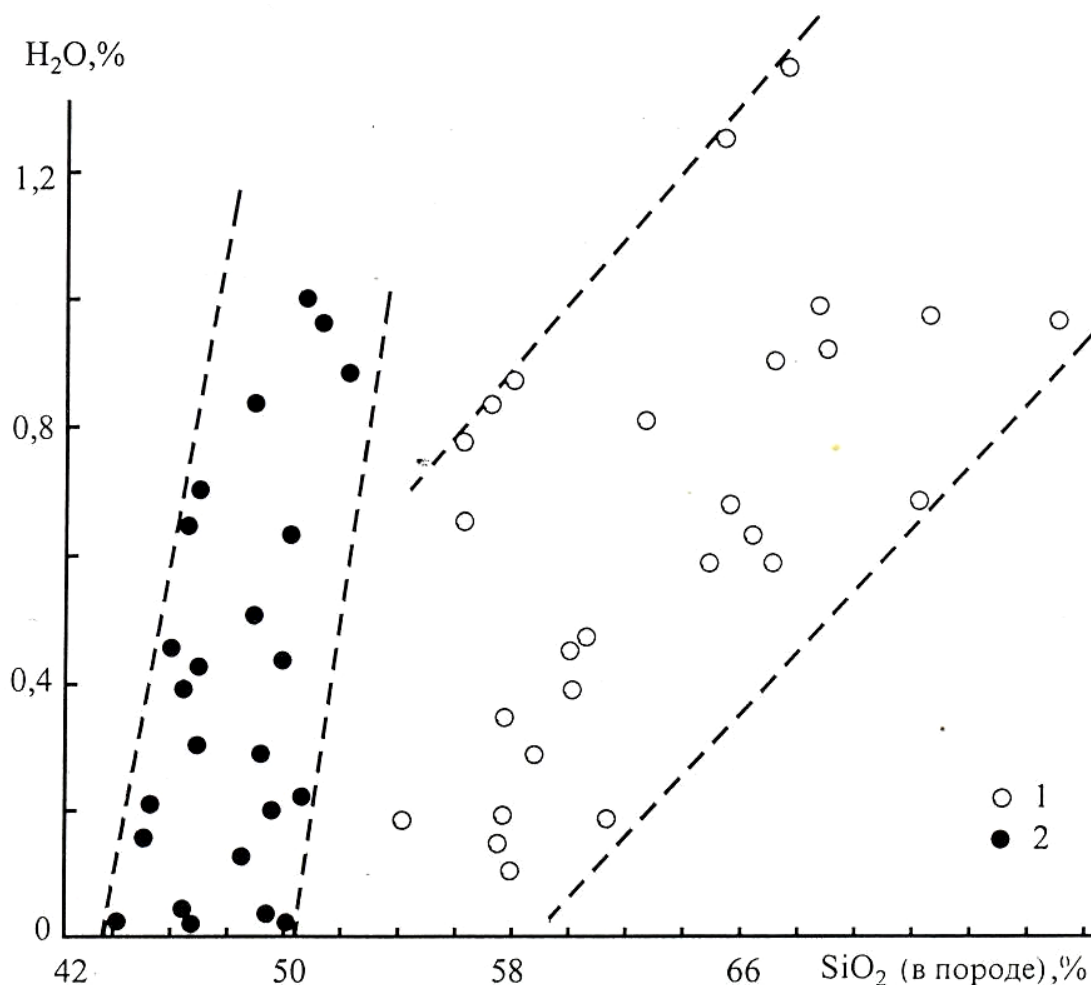


Рис.4.9. Содержание воды в ромбических пироксенах различных метаморфических комплексов (n=51) из пород основного (1) и кислого состава (2)

Вторичные изменения ромбических пироксенов, связанные с регрессивными процессами, могут проявляться различно. В метаморфических породах, особенно для более магниевых ортопироксенов, наблюдается их замещение серпентином, именно его разновидностью с характерным металлическим (“бронзовым”) отливом - баститом. В других случаях ромбический пироксен переходит в биотит или его агрегаты с магнетитом, в антофиллит, грюнерит или куммингтонит. Для магматических пород характерным изменением является уралитизация, под которой понимается замещение магматического пироксена волокнистым светлозелёным или голубовато-зелёным амфиболом, часто не чёткого состава, наиболее близкого к актинолиту. Все отмеченные изменения нередко идут с образованием полных псевдоморфоз.

Содержания малых элементов в ромбических пироксенах варьируют в разных породах в зависимости от генетического типа минерала и состава Среды минералообразования. Кроме того они различаются в зависимости от P-T параметров метаморфизма. Возможны изменения концентраций некоторых элементов в связи с последующими преобразованиями.

Такие элементы, как скандий и галлий, в метаморфических ортопироксенах более или менее равномерно рассеиваются. Для скандия типично содержание в пределах 10-100 г/т, для галлия - 5-25 г/т. Иттрий и цирконий дают наибольшие концентрации в гиперстенах метасоматитов и пород кислого состава или несколько повышенной щёлочности (Y до 110 г/т, Zr до 500 г/т).

Кратко рассмотрим, и по возможности сравним главные геохимические особенности ортопироксенов разных генетических типов (табл.4.6). Для ромбических пироксенов кристаллических сланцев основного состава характерно несколько повышенное содержание ко

бальта, никеля, хрома, ванадия. Ромбические пироксены первичномагматических пород основного и ультраосновного состава (базитов и ультрабазитов) отличаются резко повышенными содержаниями никеля и хрома, что может быть использовано для установления первичной природы породы, содержащей пироксен. Глубокий региональный метаморфизм, так же как и поздние низкотемпературные метасоматические процессы, способствует снижению содержания этих элементов в системе. Однако в ряде случаев они сохраняются как реликтовые (Крылова, Галабин, 1980).

В ортопироксенах из древних основных или ультраосновных интрузий или секущих даек, т.е. тел с несомненными геологическими свидетельствами их магматического происхождения всегда отмечаются высокие концентрации никеля и хрома в некоторых образцах ортопироксенов основных кристаллических сланцев - пород, широко распространённых в метаморфических комплексах докембрия, могут явиться одним из свидетельств их магматической природы.

Для ромбических пироксенов основных и ультраосновных ортопород, кроме того, характерны малые количества марганца, циркония, а содержания иттрия и бериллия ниже чувствительности метода.

Иную геохимическую характеристику имеют ромбические пироксены магнезиально-глинозёмистых пород (энстатит-флогопит-кордиеритовые породы с сапфирином). Здесь обращают на себя внимание высокие дисперсии содержаний ряда элементов - кобальта, никеля, хрома, ванадия, циркония, меди, марганца и низкие содержания марганца и титана.

Пёструю, как бы "смешанную" картину дают гиперстены гнейсов, что отражает их генетически "пёструю" природу. Например, в некоторых образцах отмечаются повышенные содержания Co (до 240 г/т) и Cr (до 850 г/т). Это может быть связано с тем, что часть гнейсов представляет собой гранитизированные кристаллические сланцы основного состава. Вместе с тем характерно повышение содержаний Zr (до 260 г/т), Cu (до 100 г/т), постоянное присутствие Y (до 80 г/т), что обусловлено повышенной кислотностью-щёлочностью этих пород.

Что же касается гиперстенов гранитоидов трёх различных генетических типов, то все они близки по содержанию скандия, циркония и иттрия. Гиперстены интрузивных чарнокитов отличаются повышенным содержанием кобальта (до 360 г/т), никеля (до 450 г/т) и хрома (до 550 г/т). В гиперстенах же метаморфических чарнокитоидов наблюдаются наиболее низкие концентрации никеля и хрома и повышенные - марганца (до 2% MnO).

Говоря о ромбических пироксенах других метасоматических образований, следует отметить, что гиперстены кварцевых метасоматитов имеют наиболее высокие дисперсии содержаний ряда малых элементов. Кроме того, в них самые низкие содержания кобальта, никеля, хрома, ванадия и наиболее высокие циркония (до 380 г/т).

Ромбические пироксены фемических метасоматитов в отличие от гиперстенов кварцевых метасоматитов богатых хромом (обычно это энстантиты, где хром замещает магний), но лишены циркония.

Гиперстены, слагающие порфиробласты в гнейсах и кристаллических сланцах или образующие зоны перекристаллизации, обычно наследуют элементы-примеси ромбических пироксенов вмещающих пород.

М.Д.Крылова с соавторами (1991) подчёркивает, что ромбические пироксены из комплексов близких термодинамических режимов идентичны не только по главным элементам, но и по концентрациям элементов-примесей.

Данные по отношениям и корреляционным соотношениям малых элементов в ромбических пироксенах пород разного состава и генезиса приведены в табл. 4.7.

В ромбических пироксенах кристаллических сланцев основного состава и основных первично-магматических пород хром и никель коррелируют положительно. Ортопироксены высокобарических комплексов образуют узкое поле с более низкими содержаниями хрома и никеля и более низким средним отношением хрома к никелю, близким к 1,0, а ортопироксены комплексов низкого и умеренного давления образуют более широкое поле, с более высо-

кими концентрациями этих элементов и более высоким отношением хрома к никелю, в среднем превышающим 1,0 (рис.4.10,а). Ещё более высокие концентрации хрома и никеля отличают роибиические пироксены основных ортопород. Соответственно для них выявляется и наиболее высокое отношение хрома к никелю - содержание хрома превышает содержания никеля в 2-3 раза (рис.4.10,б).

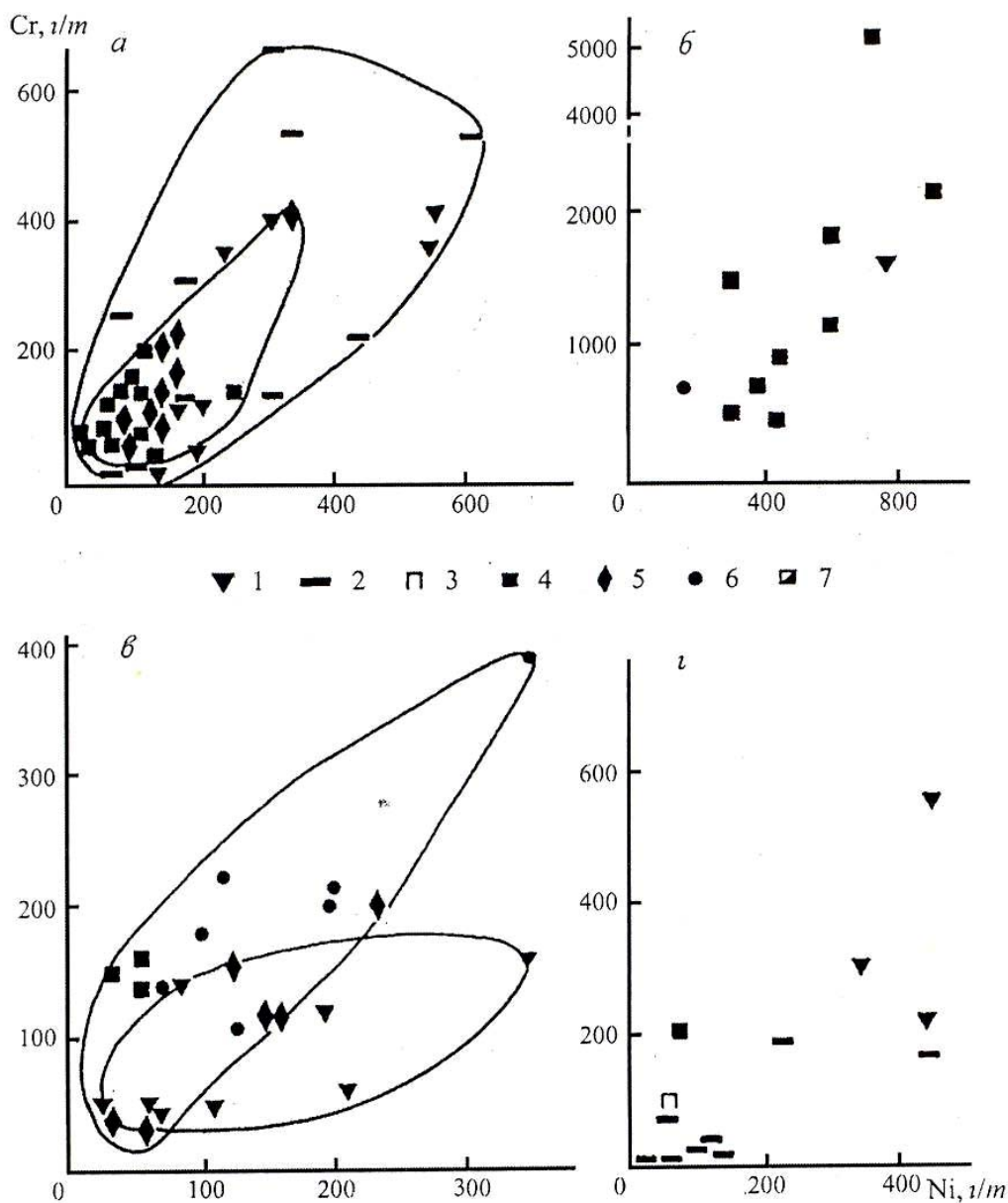


Рис. 4.10. Распределение Cr и Ni в ромбических пироксенах кристаллических сланцев основного состава (а), метаморфизованных основных пород (б), жильного материала мигматитов разных комплексов (в) и интрузивных чарнокитов (г) (Крылова и др., 1991). Комплексы: 1 – алданский, 2 – Кольский, 3 – ладожский, 4 – лапландский, 5 – сутамский, 6 - беломорский, 7 – анабарский. Разные контуры объединяют комплексы близких P-T условий.

Для ортопироксенов жильного материала мигматитов характерна неоднородная картина распределения хрома и никеля. Отсутствие корреляции между этими элементами отличает и ортопироксены гнейсов, в которых сравнительно с ортопироксенами жильного материала мигматитов содержание хрома повышено и соответственно возрастает среднее содержание хрома к никелю: в высокобарических комплексах - 1,8, в низкобарических - 3,2. По значениям отношения хрома к никелю ромбические пироксены интрузивных гранитоидов близки к ортопироксенам жильного материала мигматитов низкобарического комплекса. Наиболее высокое отношение хрома к никелю характерно для ромбических пироксенов фе-

мических метасоматитов (в среднем 12,6). Это связано с их высокой магниальностью - обычно это энстантиты, а хром следует за магнием.

Таблица 4.7

Отношения и коэффициенты корреляции содержаний малых элементов в ромбических пироксенах разного состава и генезиса

Состав	Породы основного состава			Породы кислого состава			
	Кристаллические сланцы	Ортопороды	Магнезиально-глинозёмистые породы	Гнейсы	Метасоматические чарнокиты	Жильный материал мигматитов	Интрузивные чарнокиты
	H+B (45)	H+B(12)	B (6)	H+B(23)	H (10)	H+B(24)	H (13)
Cr/Ni	<u>0,27-2,80</u> (1,09)	<u>0,71-7,14</u> (272)	<u>0,09-1,16</u> (0,51)	<u>0,26-6,66</u> (2,02) 0,00	<u>0,50-2,00</u> (0,93)	<u>0,27-4,54</u> (1,19)	0,25-2,22 (0,79)
R _{Cr-Ni}	0,65	0,57	-	-	-	0,47	0,75
Ti/V	<u>1,64-40,0</u> (9,38)	<u>4,12-18,9</u> (11,30)	<u>2,40-33,6</u> (14,12)	<u>1,20-25,5</u> (7,83)	<u>14,2-33,3</u> (25,99)	<u>1,66-48,0</u> (11,90)	<u>4,62-30,0</u> (11,10)
R _{Ti-V}	0,46	-0,19	0,00	0,16	-	0,18	0,74
MnO/TiO ₂	<u>1,11-14,3</u> (4,02)	<u>0,43-4,09</u> (1,48)	<u>0,30-2,14</u> (0,86)	<u>0,16-4,50</u> (1,56)	<u>0,40-45,0</u> (8,41)	<u>0,10-20,0</u> (3,77)	<u>1,25-10,7</u> (5,23)
R _{MnO-TiO2}	-058	0,84	-	0,00	-	-0,09	-0,08
Sc/Zr	<u>0,45-3,33</u> (1,25)	<u>0,37-1,13</u> (0,73)	<u>0,18-1,50</u> (0,49)	<u>0,35-4,66</u> (0,91)	<u>0,28-2,20</u> (0,82)	<u>0,25-2,00</u> (0,94) 0,30	<u>0,38-1,16</u> (0,82)
R _{Sc-Zr}	0,00	-0,04	-	0,26	-	-	0,50
Sc/Y	<u>0,47-3,00</u> (1,33)	Нет Y	<u>0,42-0,86</u> (0,51)	<u>0,57-4,66</u> (1,51)	<u>0,37-2,33</u> (1,14)	<u>0,54-2,66</u> (0,94)	<u>0,64-0,95</u> (0,78)
R _{Sc-Y}	0,69	-	-	-	-	-	0,80

Примечание: H - комплексы низкого и умеренного давления; B - комплексы высокого давления; в скобках: а) в заглавии - количество проб, б) в таблице - среднее значение отношений содержаний элементов; прочерк - коэффициент корреляции не вычислялся.

В ортопироксенах многих пород ванадий и титан в большей или меньшей мере проявляют положительную корреляцию. Исключение составляют ортопироксены гнейсов и магнезиально-глинозёмистых пород, в которых никакой связи между этими элементами не устанавливается. В ортопироксенах кристаллических сланцев отношения титана к ванадию, хотя и меняется широко, не даёт значимых различий в разных генетических комплексах (рис.36,а). В ортопироксенах этих пород титан преобладает над ванадием в среднем в 8-10 раз. Это отношение несколько выше, чем в ортопироксенах основных ортопород, а в ортопироксенах гнейсов и кристаллических сланцев его значения отличаются мало.

Вхождение большого количества титана в ортопироксены жильного материала мигматитов определяет повышение среднего значения отношения титана к ванадию (от 10,1 до 13,7). Близкими к этим значениям является и отношение титана к ванадию в ортопироксенах интрузивных чарнокитов (рис.34.11,б). Наиболее высоко оно в ортопироксенах метасоматических чарнокитов (рис.4.11в). Почти идеально распределяются титан и ванадий в ромбических пироксенах кварцевых и фемических метасоматитов, а также порфиروبластов и зон перекристаллизации (рис.4.11,г).

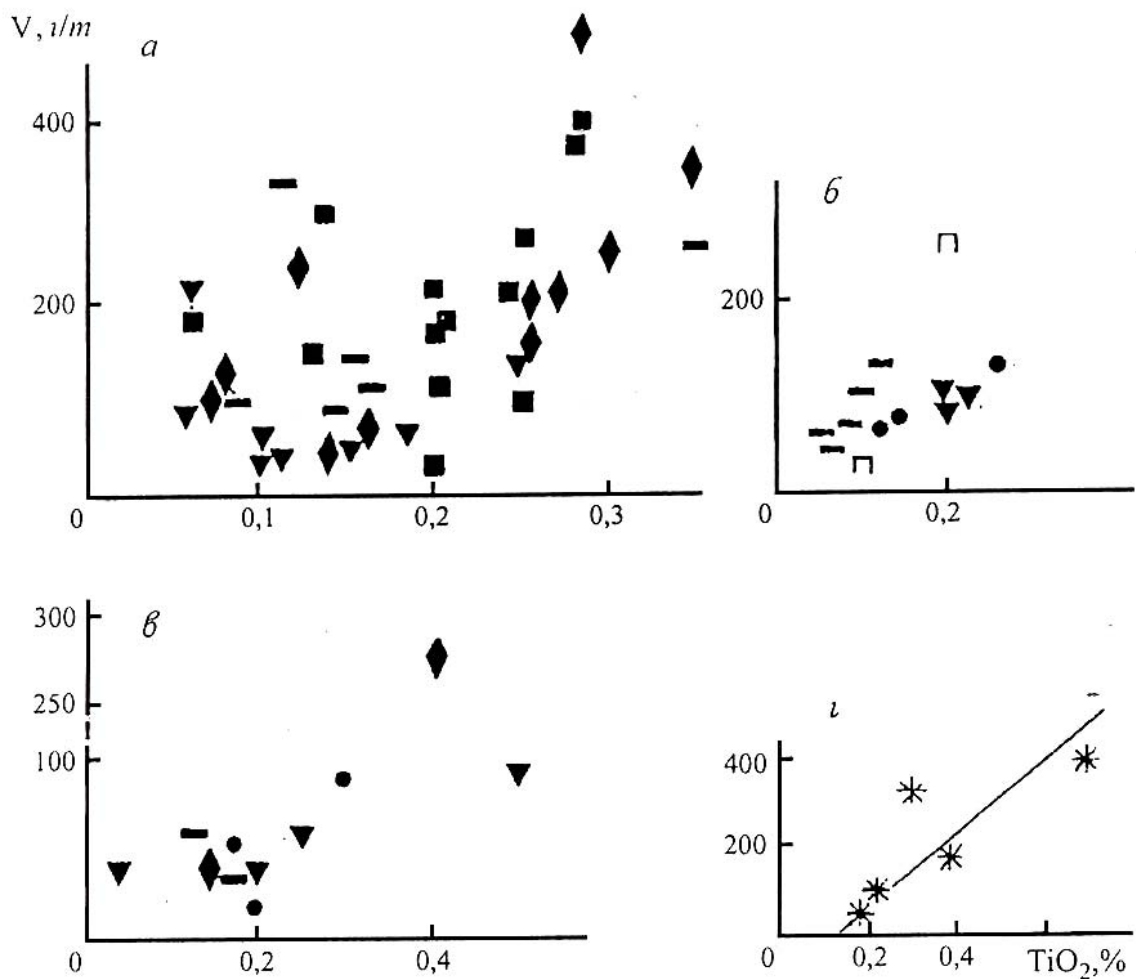


Рис. 4.11. Распределение V и Ti в ромбических пироксенах кристаллических сланцев основного состава (а), интрузивных чарнокитов (б), метасоматических чарнокитов (в), порфиробластов и зон перекристаллизации. Условные обозначения см. на рис. 35.

Наиболее высокая положительная корреляция марганца с титаном отличает ромбические пироксены магнезиально-глинозёмистых пород (рис.4.12,а). В ортопироксенах интрузивных чарнокитов значение отношения марганца к титану поднимается в среднем до 5,2, в основном за счёт снижения содержания титана. В ортопироксенах метасоматических чарнокитов корреляция марганца с титаном становится отрицательной (рис.4.12,б), а отношение MnO/TiO_2 растёт, в основном за счёт возрастания содержания марганца. В ортопироксенах кристаллических сланцев основного состава марганец и титан коррелируются отрицательно (см. табл.4.7).

Неоднородно распределение марганца и титана в ортопироксенах жильного материала мигматитов (рис.4.12.в). Низкими значениями характеризуется отношение MnO/TiO_2 в ортопироксенах высокобарических комплексов (в среднем 1,2), главным образом за счёт низкого содержания марганца. Это отношение возрастает в ортопироксенах низкобарических комплексов. Если рассматривать ортопироксены жильного материала мигматитов всех комплексов суммарно, то корреляция марганца с титаном в них не проявляется ($r_{Mn-Ti}=-0,09$). Раздельное же нанесение на диаграмму данных для высоко- и низкобарических комплексов выявляет положительную корреляцию марганца с титаном в ортопироксенах для первых и отрицательную для вторых.

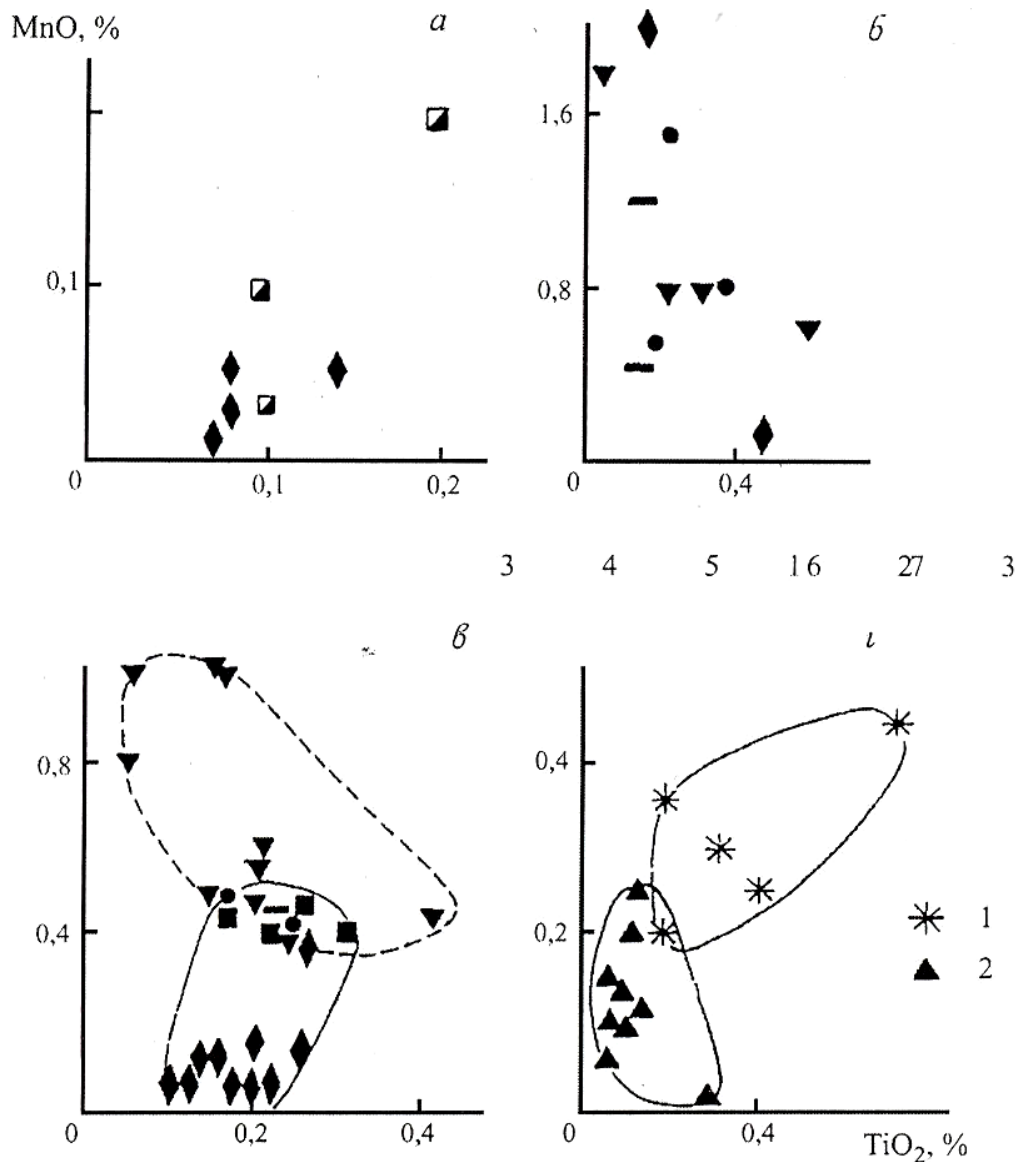
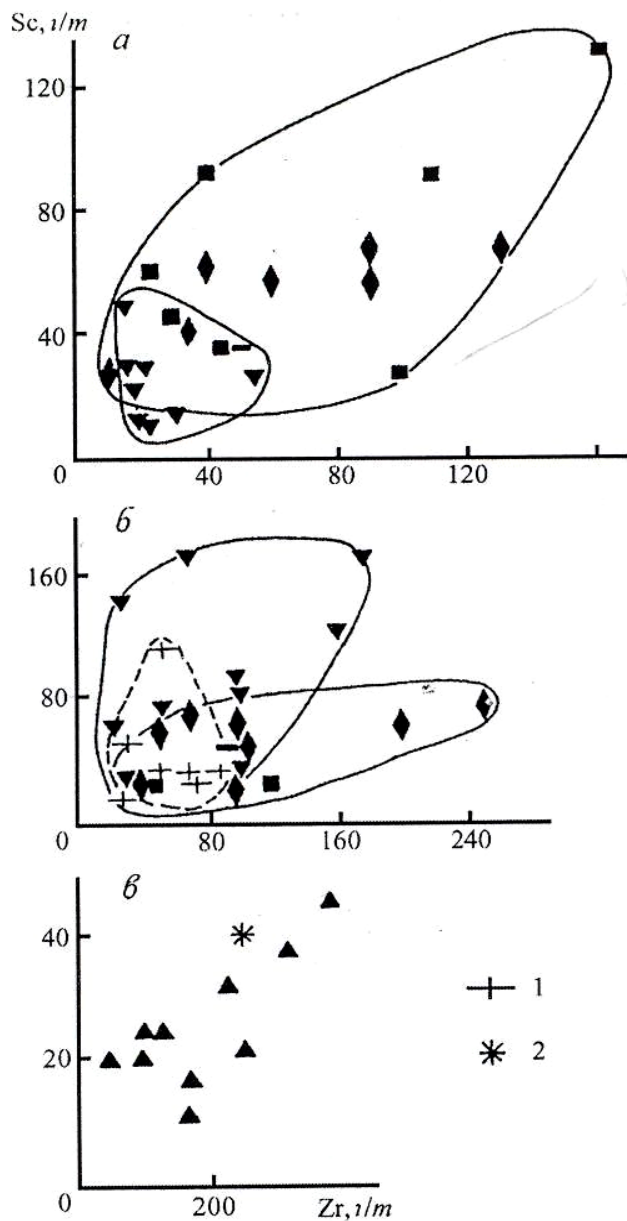


Рис. 4.12. Распределение Mn и Ti в ромбических пироксенах магнезиально-глинозёмистых пород (а), метасоматических чарнокитов (б), жильного материала мигматитов (в) и порфиробластов и зон перекристаллизации (1), а также кварцевых метасоматитов (2) (г)

Неоднозначна связь этих элементов и в ортопироксенах метасоматических образований (рис.4.12,г). Отмечается прямая корреляция марганца и титана в ортопироксенах порфиробластов и отсутствие связи в ортопироксенах кварцевых и фемических метасоматитов, хотя для тех и других отношения MnO/TiO_2 близки между собой (среднее незначительно превышает 1,0).

Отношение скандия к цирконию в ортопироксенах основных кристаллических сланцев почти индентично в разных комплексах (в среднем 1,2), однако при общей положительной корреляции выделяются ортопироксены в которых скандий и цирконий имеют обратную связь (рис.4.13,а). Разные поля образуют ортопироксены гнейсов низко- и высокобарических комплексов, но в обоих скандий слабо коррелирует с цирконием (рис.38,б). Невысоко значение этого отношения в ортопироксенах метасоматических и интрузивных чарнокитов. Наиболее понижено рассматриваемое отношение в ортопироксенах окварцованных пород и порфиробластов (среднее из 10 составляет 0,17), что обусловлено повышением содержания циркония в этих образованиях. Скандий и цирконий здесь коррелируются положительно (рис.4.13,и).



пород кислого состава (разнообразных гнейсов и гранитоидов) - Mn>Ti>V>Cr>Ni>Co>Zr>Sc>Y>Cu.

Рис. 4.13. Распределение Sc и Zr в ромбических пироксенах кристаллических сланцев основного состава (а), гнейсов и метасоматических чарнокитов (1,б), метасоматических окварцованных пород и порфиробластов (2,в). Условные обозначения на рис. 35.

Характерная особенность распределения скандия и иттрия - близость отношения скандия к иттрию в ромбических пироксенах большей части пород. Чаще всего среднее значение варьирует между 1 и 2. Оно меньше 1,0 в ромбических пироксенах магнезиально-глинозёмистых пород, кварцевых и фемических метасоматитов, а также в ортопироксенах интрузивных чарнокитов. Можно отметить более высокие значения отношения скандия к иттрию в ортопироксенах гнейсов низкобарических комплексов, где чаще встречаются ортопироксены повышенной скандиенности. Прямая связь между скандием и иттрием проявлена в ромбических пироксенах большинства пород (рис.39).

Содержащиеся в ромбическом пироксене малые элементы образуют ряды концентрации с некоторыми изменениями в зависимости от состава пород. В схеме их можно представить так: для ромбических пироксенов пород основного состава (кристаллических сланцев и основных ортопород) - Mn>Ti>Cr>Ni>Co>V>Sc>Zr>Cu>Y; для ромбических пироксенов

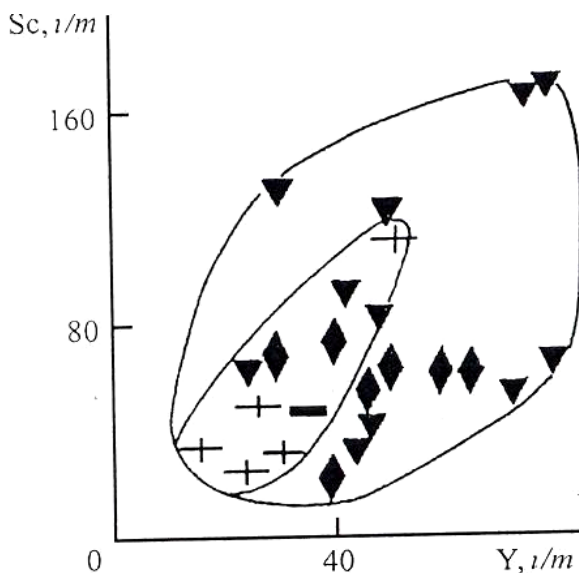


Рис. 4.14. Распределение Sc и Y в ромбических пироксенах гнейсов и метаморфических чарнокитов. Условные обозначения на рис. 4.10. и 4.12

4.3.2. Моноклинные пироксены (клинопироксены)

В подавляющем большинстве случаев моноклинные пироксены метаморфических пород (кристаллических сланцев и гнейсов), а также скарнов и метасоматических жильных образований Mg-Ca состава представлены Ca пироксенами диопсид-геденбергитовой серии.

В магматических породах, нередко также и в их метаморфических эквивалентах, клинопироксены представлены также диопсидами, салитами, но кроме того, авгитами (титанавгитами, эгириин-авгитами), пижонитами, в щелочных породах разброс составов обычно велик - от диопсидов до омфацитов, где кальций заменяется на натрий, а магний на алюминий.

Диопсид типичный минерал метаморфизованных кремнистых доломитов, где возникает позднее тремолита и может ассоциироваться с форстеритом. Как продукты контактового метаморфизма встречаются, салит и ферросилит.

Железистый член серии - геденбергит в гнейсах и кристаллических сланцах основного состава не встречается, но обычен в железистых кварцитах, в эвлизитах, в известковых сланцах, в метаморфизованных железистых осадках. Следует отметить, что магнезиальные разновидности встречаются чаще, чем железистые, а типоморфные различия отдельных минералов рассматриваемой серии выражены нечётко.

Следует отметить, что состав клинопироксенов в определённых комплексах пород относительно устойчив, т.е. он определяется составом породы и P-T условиями их кристаллизации. Так твёрдые растворы серии геденбергит-диопсид-иохансенит, т.е. $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ типичны для скарновых формаций. Диопсиды, авгиты, ферроавгиты и другие минералы встречаются в комплексах магматических пород недосыщенных щелочами. В щелочных интрузивных и метасоматических комплексах широко представлены клинопироксены серий диопсид-геденбергит-эгириин, т.е. $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$.

Преимущественный изоморфизм $\text{Ca}(\text{Mg,Fe}) \leftrightarrow \text{NaAl}$ типичен для клинопироксенов из глаукофановых сланцев, эклогитов и хадеитов. Типичен породообразующий минерал эклогитов - омфацит. Исходя из составов пироксенов различных эклогитов, а также ряда классификаций омфациты выделяются по следующим признакам (в формульных единицах и по соотношению катионов): $0,15 < \text{Na} < 0,75$; $\text{Al}^{\text{IV}} - (0-0,15)$; $\text{Fe}^{3+} - (0-0,12)$; $(\text{Na} + \text{Fe}^{3+}) / \text{Fe}^{3+} > 1$; $\text{Al} / (\text{Al} + \text{Fe}^{3+}) > 0,15$.

В зависимости от содержания натрия омфациты разделяются на две группы (Удовкина, 1985): собственно омфациты ($\text{Na} < 0,50$ ф.ед.) и омфацит-жадеиты ($\text{Na} > 0,50$ ф.ед.), клинопироксены в которых $\text{Na} < 0,15$ ф.ед. именуется натрийсодержащими.

В эклогитах, генетически связанных с гипербазитами, клинопироксены содержат хром. Наличие этого элемента в омфацитах является надёжным критерием при суждении о генезисе эклогитов. По содержанию секвиоксида хрома (вес.%) различаются хромсодержащие (0,2-1%) и хромовые (>1%) омфациты (или диопсиды).

Содержание кремнезёма в клинопироксенах, особенно диопсид-геденбергитовой серии, варьирует наиболее широко - от 44,5 до 55%. Как и в ромбических пироксенах, наиболее высокие содержания кремнезёма (50-55%) характерны для клинопироксенов основных магматических пород, а самые низкие (45-48%) - для пород железистого состава. В целом существует отрицательная корреляция между содержаниями кремнезёма и глинозёма. Она наиболее отчётлива для глинозёмистых пироксенов (рис.4.15). Предполагается, что в структуре клинопироксенов возможен избыток кремния, который находится в виде компонента $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$. Это приводит к тому, что при расчёте формулы на основе 6 атомов кислорода сумма катионов становится менее 4.

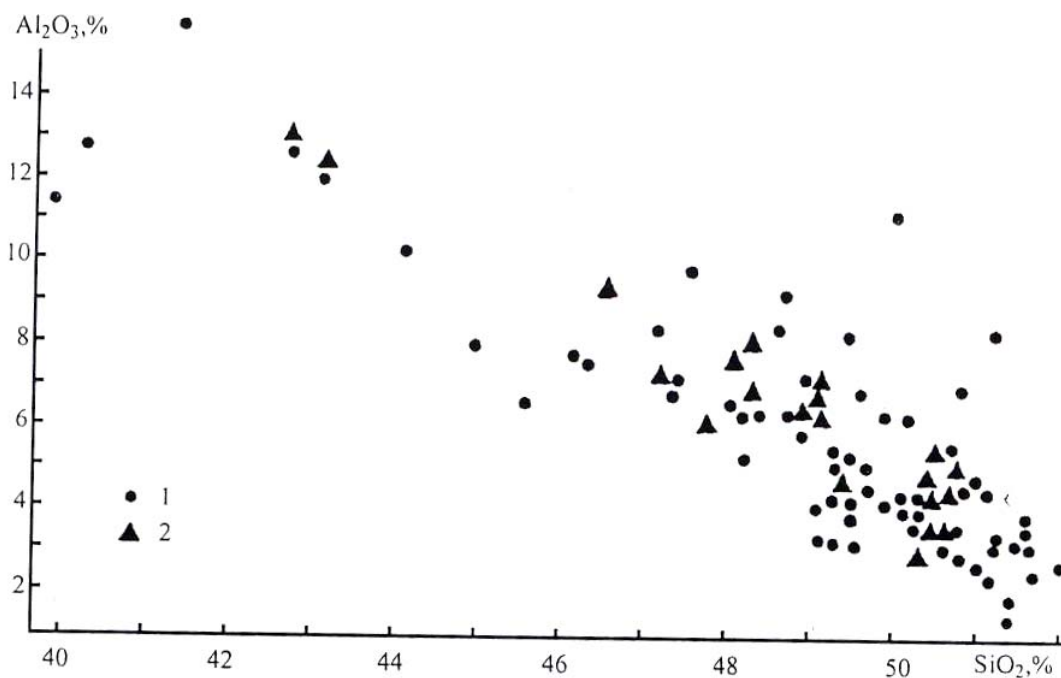


Рис. 4.15. Связь содержаний SiO_2 и Al_2O_3 в клинопироксенах метаморфических (1) и метасоматических пород (2)

Содержание диоксида титана (TiO_2) в клинопироксенах обычно меняется от 0 до 1%; в единичных случаях достигая 2%. Титан замещает кремний в тетраэдре, однако в последнее время установлено, что титан может занимать позицию С и его присутствие в этой позиции благоприятствует вхождению алюминия в позицию Z. Вхождение титана в структуру диопсида определяется, главным образом, температурой. По содержанию титана различаются метаморфические диопсиды амфиболитовой и гранулитовой фаций. В-первых преобладающими являются содержания в интервале 0,08-0,45%, в среднем из 107 проб - 0,28%, во-вторых - 0,30-0,60%, в среднем из 101 пробы - 0,44%. Предельная растворимость титана в диопсиде определена в 6%.

Содержание глинозёма в клинопироксенах, также как и в ортопироксенах, является важным генетическим признаком, определяющим принадлежность минерала к определённой генетической группе. Серия твёрдых растворов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - CaAlAlSiO_6 была получена в 1945 г. А.И.Цветковым. Максимальное содержание CaAlAlSiO_6 в диопсиде составило 40 мол. %, или 18-19 вес. % Al_2O_3 .

В природных метаморфических и магматических клинопироксенах диопсид-геденбергитовой серии содержание глинозёма в большинстве случаев составляет 1-3%. Клинопироксены из эклогитов метаморфических комплексов содержат, большей частью, от 0 до 5% чермакитового компонента. Более высокие содержания тетраэдрического алюминия характерны для омфацитов из эклогитов, подвергшихся высокотемпературному диафторезу и мигматизации.

Высокие содержания глинозёма характерны для клинопироксенов магнезиальных скарнов, представленных железо-алюминиевым авгитом (фасаитом). Фасаит $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$, помимо повышенного содержания алюминия, характеризуется высоким содержанием кальция и высоким отношением окисного железа к закисному, что и наблюдается в клинопироксенах магнезиальных скарнов. Вхождение фасаитового минерала свойственно метасоматическим образованиям и указывает на кристаллизацию пироксена в условиях низкого давления.

В высокоглинозёмистых диопсидах глинозём отрицательно коррелируется с кремнезёмом (см. рис.4.15), что отражает вхождение алюминия в тетраэдрическую позицию. Вместе

с тем отрицательная корреляция глинозёма с железистостью клинопироксенов метаморфических пород свидетельствует о значительной роли и октаэдрического алюминия. В клинопироксенах же магнезиальных скарнов корреляция глинозёма с железистостью отсутствует: в узком интервале железистости клинопироксенов (2-10%) диапазон содержаний глинозёма широк - 1-13% (рис.4.16).

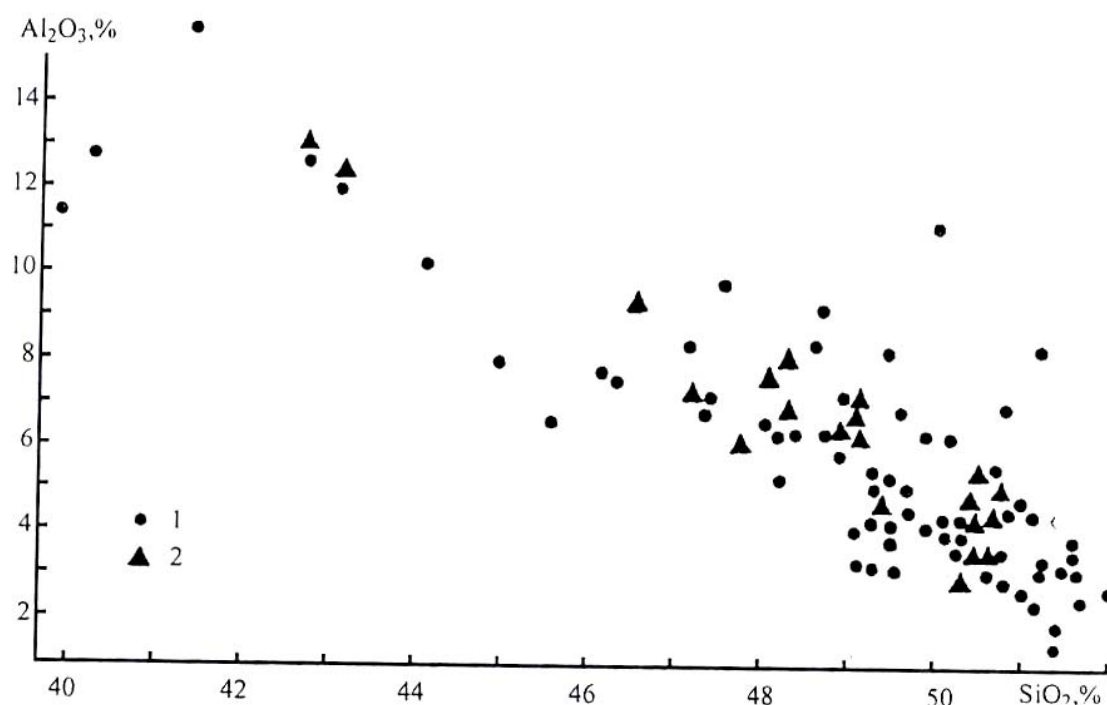


Рис.4.16. Связь содержаний Al_2O_3 и железистости F клинопироксенов ($n=127$) метаморфических пород гранулитовой (1), амфиболитовой (2) фаций и магнезиальных скарнов (3) (Крылова и др., 1991)

Таким образом, в клинопироксенах скарнов и других метасоматических образований возрастает роль тетраэдрического алюминия, а в клинопироксенах, кристаллизовавшихся в условиях высокого давления, например в эклогитах и эклогитоподобных породах, увеличивается количество октаэдрического алюминия. Пересчёты химических анализов клинопироксенов из разнообразных пород, отличающихся условиями кристаллизации, показывают, что пироксенам фаций высоких давлений свойственно уменьшение тетраэдрического алюминия.

Клинопироксены гранулитовой и амфиболитовой фаций по содержанию алюминия между собой не различаются.

Количество тетраэдрического алюминия в структуре пироксенов магматических пород зависит от активности кремнезёма в магме. Если магма пересыщена кремнезёмом, группа Z пироксена почти целиком заполняется Si^{4+} и в неё может войти лишь незначительное количество тетраэдрического алюминия. В противном случае количество кремния в тетраэдрической позиции сокращается и алюминий входит в группу Z в большом количестве. На основе исследования большого количества магматических клинопироксенов, было показано, что в породах одинаковой щёлочности содержание кремнезёма в клинопироксенах является надёжным показателем кремнекислотности. При равной кремнекислотности оценивать относительную кислотность - щёлочность условие образования минерала наиболее удобно, используя в нём отношение $(Na+K)/Al$. Максимальное содержание глинозёма характерно для клинопироксенов основных пород недосыщенных кремнезёмом. Такая же зависимость сохраняется и для клинопироксенов метаморфических пород - в метаморфических породах более богатых кремнезёмом количество тетраэдрического алюминия в клинопироксенах диопсид-геденбергитовой серии снижается.

Содержание сесквиоксида железа (Fe_2O_3) в клинопироксенах диопсид-геденбергитовой серии в большинстве случаев варьирует в пределах 1,5-4,4%, но отношение окисного железа к закисному возрастает в фассаитовых пироксенах и соответственно в диоп-

сидах скарнов. В последних коэффициент окисленности лежит в интервале 25-47%, реже до 63%. По его значению диопсиды амфиболитовой и гранулитовой фации различаются между собой. В первых железо имеет более высокую степень окисления - в среднем 24,45% (из 85), во вторых же $f_o=11,89\%$ (среднее из 65).

Клинопироксены эклогитовых трубок бедны Fe^{3+} (или его нет совсем), хотя в некоторых модулях содержание этого элемента в пироксенах достигает 0,10 ф.ед.. Необычно высокие значения Fe^{3+} отмечены в отдельных пироксенах из включений в алмазах - до 0,15 ф.ед..

Для большой группы магматических и метаморфических диопсидов гранулитовой фации проявлена прямая связь Fe_2O_3 с Al_2O_3 , что отражает вхождение в структуру диопсида молекулы омфациита $(Ca,Na)(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al)(Si_2O_6)$ с присутствующим в нём жадеитовым компонентом.

При температуре 1200-1350⁰С были синтезированы твёрдые растворы ферридиопсидов, при этом было подтверждено распределение Fe^{3+} по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. В условиях эксперимента максимальное содержание Fe^{3+} составило 19% компонента ферричермакита (предельным же твёрдым раствором считается ферридиопсид с содержанием 28% ферричермакита). Показано, что в условиях повышенной концентрации кремнезёма возможно гетеровалентное замещение $Si^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$.

Содержание оксида кальция в пироксенах диопсид-геденбергитовой серии варьирует от 17,5 до 26%. Наиболее высокие значения (23-26%) характерны для скарновых клинопироксенов, имеющих, как отмечалось выше, фассаитовый характер. Хотя по содержанию оксида кальция нет значимых различий между метаморфическими клинопироксенами и гранулитовой и амфиболитовой фаций, всё же следует обратить внимание на то, что пределы содержания оксида кальция для этих фаций различны. Так, в диопсидах из гранулитов максимальное содержание оксида кальция не поднимается выше 23%, в то время как в амфиболитовых, если учесть диопсиды скарнов, оно достигает 26%. Нижним же пределом в этих минералах в гранулитовой фации является 17,5%, а в амфиболитовой - 19,5% CaO.

Для скарновых диопсидов проявлена отрицательная корреляция оксида кальция с оксидом марганца (рис.4.17), что указывает на изоморфизм $Ca^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$.

Содержание оксида марганца в метаморфических клинопироксенах диопсид-геденбергитовой серии в крайне редких случаях превышает 1%. При этом оно последовательно возрастает в более железистых членах серии от 0,13 в диопсидах - до 0,70 в геденбергитах. По уровню содержания оксида марганца можно различать диопсиды амфиболитовой и гранулитовой фаций: в гранулитовых оно варьирует от 0 до 0,4%, а в амфиболитовых - от 0,10 до 1,2%.

Диопсиды из скарнов могут содержать оксид марганца до 9,65% с переменным содержанием минала иохансенита - $CaMnSi_2O_6$. По данным В.А.Жарикова существует непрерывная серия диопсид-геденбергит-иохансенит. В анализированных иохансенитах содержание оксида марганца составляет 14-28%. Этот минерал встречается главным образом в метасоматически изменённых карбонатных породах, реже в жильных образованиях и отсутствует в метаморфических породах.

Известен марганцевый диопсид (или мангандиопсид) встречающийся в скарнах и содержащий до 10% MnO. В нём Mn^{2+} занимает позиции **M1** и **M2**.

Надо иметь ввиду существование разновидностей клинопироксенов содержащих значительные количества ванадия и хрома. Например, в слюдянском метаморфическом комплексе присутствует лавровит-диопсид, в который входит до нескольких процентов $Cr_2O_3+V_2O_3$. Здесь же был найден хромово-ванадиевый пироксен $Na(V,Cr)(Si_2O_6)$ названный наталиитом в котором содержится 11-13% Cr_2O_3 и 17-19% V_2O_3 . В Cr-содержащей разновидности хромдиопсида количество Cr_2O_3 достигает 2%.

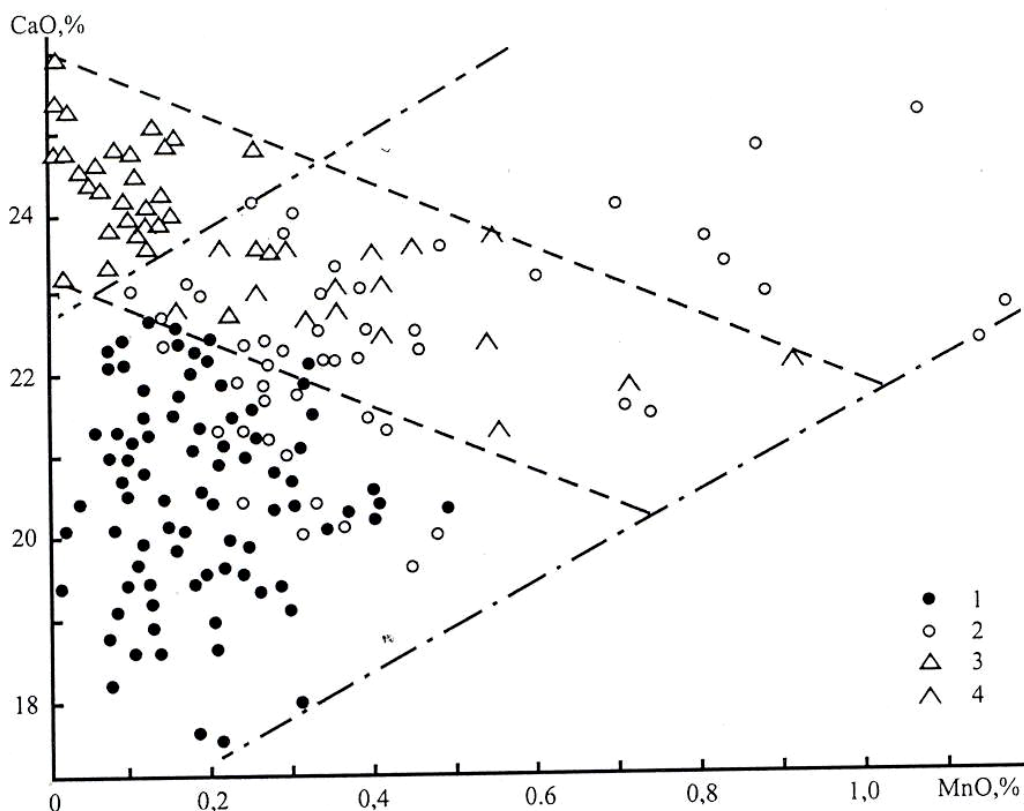


Рис. 4.17. Связь содержаний CaO и MnO в клинопироксенах метаморфических пород гранулитовой (1) и амфиболитовой (2) фаций, метасоматических флогопитовых жил (3) и магнезиальных скарнов (4) разных районов России (Крылова и др. 1991)

Вхождение хрома в диопсид может осуществляться по следующим схемам: $\text{Cr}^{3+}\text{Al} \leftrightarrow \text{Mg}+\text{Si}$; $\text{Na}+\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Ca}+\text{Mg}$; $2\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Mg}+\text{Si}$.

Хромсодержащий клинопироксен - космохлор $\text{NaCr}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ был обнаружен в метеоритах.

Изучение хромсодержащих диопсидов приводит исследователей к некоторым общим петрологическим заключениям. Система диопсид-космохлор исследовалась при давлении 1 бар, 1,5 и 20 кбар. Было установлено, что растворимость космохлорового компонента в диопсиде снижается с возрастанием давления: при $P=1$ бар максимум космохлорового компонента в диопсиде составляет 24 вес.%, а при $P=20$ кбар - 13%, что отвечает 4,6% Cr_2O_3 . В этой связи высказывалось предположение, что те диопсиды, равновесие которых устанавливалось на глубинах более 140 км., не должны содержать космохлоровый компонент, а хром может в них присутствовать в форме компонента $\text{CaCr}[(\text{AlSi})\text{O}_6]$ или $\text{CaC}[(\text{CrSi})\text{O}_6]$. В этом случае присутствие Na будет связано с вхождением жадеитового компонента.

В целях проверки этого положения были исследованы клинопироксены ультраосновных нодулей двух типов - зернистых и сланцеватых из кимберлитов группы Лезото, Южная Африка. В зернистых нодулях равновесие установилось на глубинах менее чем 150 км.. Составы этих клинопироксенов показали присутствие в них космохлорового компонента. Содержание кремния в них близко к идеальному, а содержание хрома варьирует в пределах 1,0-2,5 вес. %.

В сланцевых же нодулях, становление которых произошло на глубинах 175-200 км., содержание натрия в клинопироксенах оказалось ниже суммы алюминия с хромом и почти равно содержанию алюминия, что указывает на присутствие жадеитового компонента. Это субкальциевый диопсид, в нём меньше 1 вес. % Cr_2O_3 , имеется дефицит кремния. В этих клинопироксенах хром может занимать тетраэдрические позиции.

Таким образом, было высказано предположение, что содержание натрия, алюминия и хрома в диопсидах можно использовать для определения условий давления в системе с установившимся равновесием. На глубинах примерно до 150 км. пироксены содержат достаточно натрия для того чтобы он связался с присутствующими в системе хромом, алюминием и закисным железом. На больших же глубинах сумма хрома, алюминия и закисного железа превышает содержание натрия (при Al~Na). Таким образом, по составу клинопироксенов можно судить о глубине установления равновесия и, соответственно, об условиях давления.

Для природных метаморфических клинопироксенов разными минералогическими геотермометрами были определены следующие P-T - параметры их образования: в гранулитах Кольского полуострова - T=550 – 700 °C, P= - 7 кбар, на Юго-Западном Памире - T=750 – 800 °C, P=5 - 8 кбар, а в скарнах и метасоматических жилах - T=400 – 500 °C, в гранулитах Канады - T=600 – 700 °C и P=10 кбар. Для сравнения: диопсид из вкрапленников в лейцитовом базальте Йеллоустонского парка (США), кристаллизовался при T=1200 - 1270 °C.

Температура плавления синтетического диопсида равна 1391,5 °C. При T выше 1375 °C сосуществует диопситовый твёрдый раствор и расплав, количество которого с дальнейшим повышением температуры возрастает. Температура плавления диопсида растёт с ростом давления: от 1391°C при P=1 бар до 1715°C при P=30 кбар.

Достаточно наглядно вариации компонентного состава клинопироксенов рассчитанных на структурные формулы отображаются на треугольник Fe, Mg^{VI}, Al^{VI} (позиция **M1**) с добавлением к нему графиков отношений Na (позиция **M2**) и Mg (в позиции **M1**), а также Al^{VI} и Al^{IV} в формульных единицах. На этих диаграммах Fe означает Fe+Mn; Al^{VI}=(Al^{VI}+Ti+Cr); Mg=(1-(Fe+Mn+Cr+Ti+Al^{VI})).

Также достаточно наглядными оказываются графики отношений: жадеитовый компонент (Na - Fe³⁺) акмитовый (Fe³⁺) сумма щелочей и железистость клинопироксенов различных пород. На этих графиках окисное железо рассчитывается по формуле Fe³⁺=(Na+K+Al^{IV})-(Al^{VI}+Cr+Ti). В пироксенах с избыточным Al^{VI} расчётная величина Fe³⁺ имеет отрицательное значение.

В качестве примера приведены диаграммы полей составов клинопироксенов (рис.4.18) и соотношения содержаний щелочей, железистости, Fe³⁺ и жадеитового компонента (рис.4.19), составленных Н.Г.Удовкиной для клинопироксенов из различных эклогитов и эклогитоподобных пород.

Как видно из этих диаграмм, пироксены из эклогитов отличаются большим разнообразием составов, при общей тенденции к обратной зависимости между содержанием магния и натрия. Поля составов пироксенов из эклогитоподобных пород чётко обособлены от эклогитовых по щёлочности, содержанию Al^{IV} и Fe³⁺ (чермакитового и эгиринового (акмитового) компонентов).

Вторичные изменения в клинопироксенах диопсид-геденбер-гитовой серии проявляются значительно слабее, чем в ортопироксенах. В метаморфических и метасоматических породах можно наблюдать замещение диопсида роговой обманкой, актинолитом, пренитом, карбонатами, тальком, хлоритом, в мраморах и кальцифирах - развитие по диопсиду серпентина, карбонатов, флогопита.

В метаморфических породах диопсид обычно содержит значительное количество элементов-примесей с широкими вариациями содержаний (табл.4.8).

Диопсиды метаморфизованных изверженных пород основного состава по аналогии с ромбическими пироксенами отличаются повышенными содержаниями никеля и хрома при сравнительно невысоком содержании ванадия (ниже 200 г/т). При усилении степени метаморфизма, длительном воздействии тектонических нагрузок или позднейших метасоматических преобразований содержание этих элементов снижается, так что не всегда сразу удаётся “поймать” реликтовые геохимические признаки первичномагматической природы пород. Однако при увеличении количества проб из одного массива обязательно “проявятся” клинопироксены с высокими содержаниями никеля и хрома, обнаруживающие магматическую природу пород. Эти повышенные значения чаще всего для никеля лежат в интервале 400-

1000 г/т, а для хрома 700-1600 г/т. В некоторых случаях значения бывают и выше. Для диопсидов этих пород, кроме того, характерно низкое содержание марганца, иттрия, иттербия, меди.

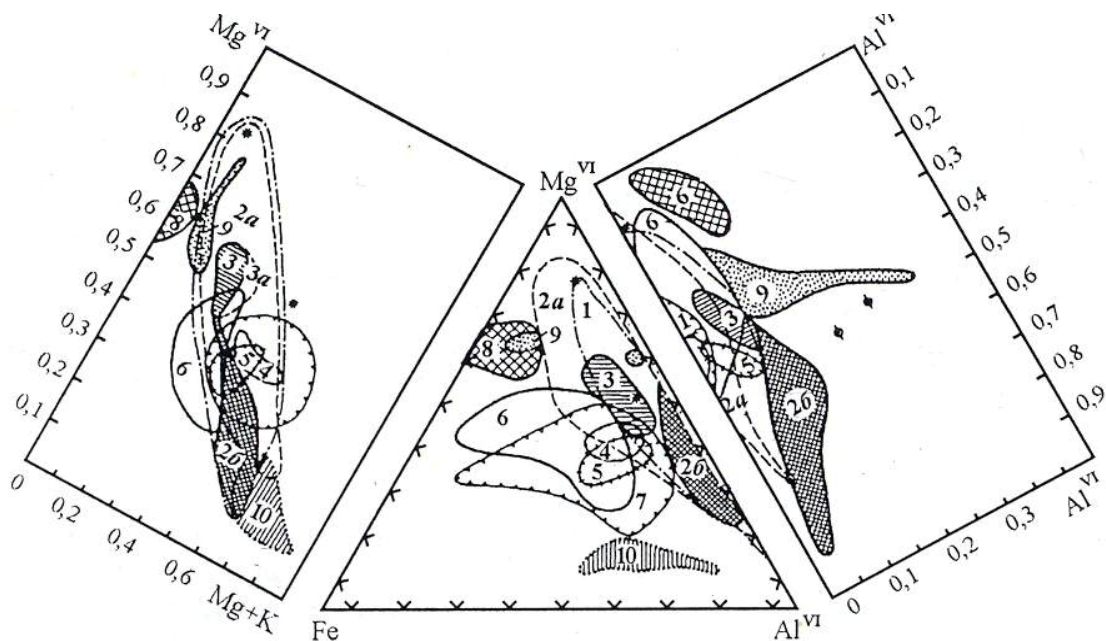


Рис. 4.18. Поля составов клинопироксенов из различных эклогитов по данным 350 анализов (Удовкина, 1985): 1 – 2 – клинопироксены из ксенолитов эклогитов в кимберлитовых трубках и минералов эклогитовых парагенезисов, включённых в алмазы: 1 – эклогиты Якутии и Южной Африки; 2а – алмазонасные эклогиты и включения в алмазах, там же; 2б - кианитовые эклогиты и гроспидиты, там же; 3 – 6 – из эклогитов гнейсо – амфиболитовых комплексов: 3 – кианитовые и кианит-цоизитовые эклогиты Мюнхбергского массива, Полярного Урала, Восточных Судет, Скандинавского полуострова; 4 – альмандиновые биметасоматические эклогиты Полярного Урала; 5 - альмандиновые эклогиты Полярного Урала; 6 - альмандиновые эклогиты Северного и Южного Казахстана; 7 – эклогиты слюдиисто – глаукофановых комплексов Южного Урала, Южного Тянь-Шаня, Калифорнии, Западных Альп, Южной Америки; 8 – эклогитоподобные породы гранулитовых комплексов Алданского щита, Восточных Судет; 9 – эклогитоподобные породы в кимберлитовых трубках Якутии; 10 - глаукофанезированные эклогиты Полярного и Южного Урала, Южного Тянь-Шаня; кружки с точками – корундовые эклогиты в кимберлитах Якутии. Звёздочками показаны составы гранатов различных генераций из «пироксенита» трубки Мозес-Рок

В парапородах же, наоборот, клинопироксены диопсид-геденбергитовой серии характеризуются устойчиво низкими содержаниями никеля и хрома, часто ниже чувствительности метода, при несколько повышенном содержании ванадия (выше 300 г/т). Надо заметить, что количество ванадия возрастает также и при повышении щёлочности пироксена.

Для высокоглинозёмистых пироксенов характерно присутствие бериллия, в решётке минерала сопутствующего алюминию. Диопсиды кристаллических сланцев гранулитовой фации отличаются более высоким содержанием ванадия (до 900 г/т в амфиболитовой), а также титан (0,20-1,20% TiO_2 против 0,06-0,70% TiO_2 в амфиболитовой) и иттрия (35-240 г/т против 90-110 г/т в амфиболитовой).

Для диопсида гранитного жильного материала мигматитов характерны низкие содержания кобальта и никеля (от 0 до 80 г/т), хрома (от 0 до 170 г/т), ванадия (от 45 до 140 г/т), титана (от 0,12 до 0,35% TiO_2 и повышенные содержания марганца (в некоторых образцах до 0,75% MnO , иттрия (до 230 г/т) и меди (до 259 г/т).

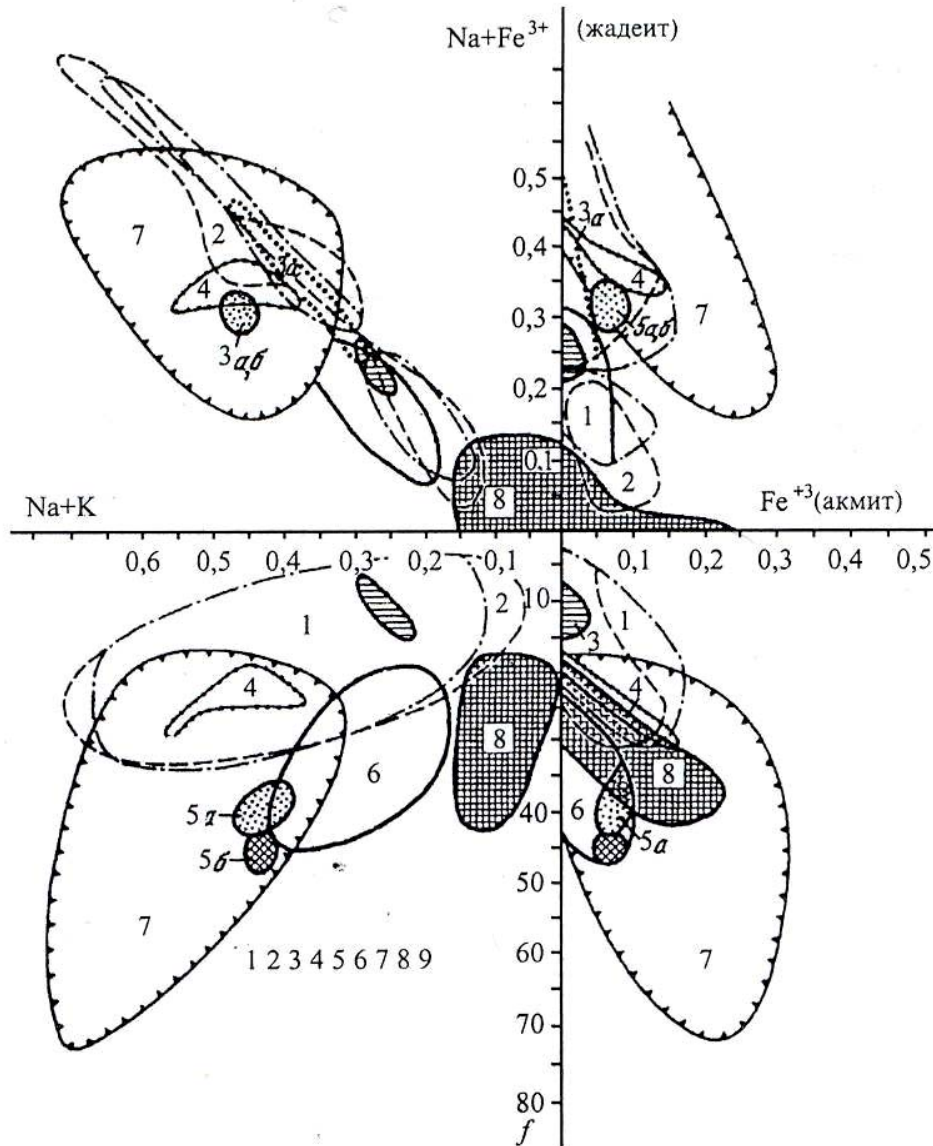


Рис.4.19. Соотношение содержаний щелочей, железистости и жадеитового компонента в различных клинопироксенах из эклогитов и эклогитоподобных пород по данным 350 анализов (Удовкина, 1985): 1 – 7 – поля пироксенов из эклогитов: 1 – ксенолиты из неалмазоносных эклогитов кимберлитовых трубок; 2 – ксенолиты алмазоносных эклогитов в кимберлитовых трубках; 3 – кианитовые и кианит-цоизитовые эклогиты из гнейсо-амфиболитовых комплексов Полярного Урала, Восточных Судет, Скандинавского полуострова (Западная Норвегия); 3а – тожен из Бюнхбергского массива; 4 – алмандиновые биметасоматические эклогиты Полярного Урала; 5а – рутиловые эклогиты метаморфических толщ Урала; 5б – рутиловые эклогиты из ксенолитов в кимберлитовых трубках; 6 – алмандиновые эклогиты, гнейсо – амфиболитовые комплексы; 7 – алмандиновые эклогиты и кислые породы, слюдисто – глаукофановые комплексы; 8 – клинопироксены, гранатые гранулиты и плагиоклазсодержащие гранат-пироксеновые породы Сальных Тундр, Алданского щита и др.

Что же касается диопсидов гнейсов, то здесь, как и в случае ортопироксенов, геохимическая картина не однородна. В некоторых случаях несколько повышается содержание хрома (до 300 г/т), ванадия (до 400 г/т), титана (0,30-0,45% TiO_2), что более характерно для пироксенов основных кристаллических сланцев. При этом бывает повышено содержание циркония (до 200 г/т), иттрия (до 300 г/т), иттербия (до 24 г/т) и меди (до 100 г/т), что типично для минералов кристаллизующихся в условиях повышенной кислотности. Вероятно, что, так же как и в случае с гиперстеном, часть гнейсов, заключающих такой диопсид, является гранитизированными кристаллическими сланцами основного состава.

Таблица 4.8

Содержания малых элементов в диопсидах разных пород амфиболитовой и гранулитовой фаций, г/т (Крылова и др., 1991)

Элемент	Гранулитовая фация						Амфиболитовая фация			
	Гнейсы (8)		Жильный материал (7)		Основные ортопороды (6)		Параэклогиты (9)		Скарны (8)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Co	14-120	70	30-75	55	40-90	62	0-140	75	25-45	30
Ni	25-160	94	0-70	24	200-560	370	0-180	76	0,75	30
Cr	0-300	294	0-170	64	780-2000	1330	0,270	85	0-80	46
V	70-400	200	45-140	100	80-350	210	30-400	224	45-85	56
MnO	0,2-0,3	0,20	0,2-0,8	0,44	0,1-0,2	0,10	0,0-0,3	0,11	0,0-0,2	0,09
TiO ₂	0,3-0,6	0,41	0,1-0,4	0,27	0,3-0,7	0,47	0,1-0,5	0,25	0,2-0,4	0,26
Zr	70-200	130	0-140	100	Нет	опр.	20-110	70	100-230	170
Sc	80-450	225	30-260	130	0-110	36	0-80	33	0-27	13
Y	60-300	127	0-230	95	0-15	5	Нет	опр.	40-70	50
Yb	3-24	13	0-30	10	0-5	2	Нет	опр.	0-13	6
Cu	10-100	45	9-22	14	2-45	10	Нет	опр.	7-12	8
Be	0-14	2,5	0-6	4	0	0	0-9	2,5	0-5	4

Примечание: 1- интервал; 2 - среднее; в скобках количество определений; содержания MnO и TiO₂ в %.

Специфическая геохимическая картина характеризует диопсиды магнезиальных скарнов и метасоматических жил магний-кальциевого состава. Эти клинопироксены отличаются низкими содержаниями всех малых элементов, связанных с магнием, кальцием и железом, а именно кобальта, хрома, никеля, ванадия, скандия, меди. Это объясняется, во-первых, низким содержанием железа, во-вторых, заполненностью позиции **M2** крупными катионами Ca ($t_i=10,4A$), что ограничивает возможность вхождения следующих за ним малых элементов; в третьих, формирование этих пород приурочено к более низкотемпературному регрессивному этапу метаморфизма, когда действуют гидротермальные растворы, способствующие “очищению” диопсида от элементов-примесей.

Содержание всех малых элементов в диопсидах скарнов бывает в значительной степени унаследованным от замещаемых пород, что можно наблюдать, изучая состав этих минералов в разных зонах метасоматической колонки. Для скарновых диопсидов характерны узкие интервалы концентраций всех малых элементов, чем они отличаются от соответствующих клинопироксенов метасоматических пород. Близким в этих двух генетических группах пироксенов является лишь содержание циркония.

Помимо различий в абсолютном содержании отмечается различный характер связей между элементами в диопсидах двух групп. Так если для метаморфических диопсидов наблюдаются положительные корреляционные связи Sc-Al^{VI}, Ca-Mn, Ni-Cr, Sc-Y, Y-Yb, то для скарновых диопсидов, которые по большинству элементов отличаются постоянством состава, такие связи не устанавливаются.

Для скарнов Приладожья В.Ф.Барабановым было показано изменение концентраций элементов-примесей в моноклинных пироксенах с изменением их состава. От диопсидов через салиты к ферросалитам, т.е. с ростом железистости, отмечается возрастание содержания марганца, циркония, скандия, кобальта, никеля, титана, вольфрама (Барабанов, 1985).

В диопсидах всех пород хром и никель связаны положительной корреляцией. Для отношения хрома к никелю характерны широкие вариации, однако в подавляющем большинстве случаев содержание хрома в 1,5-3 раза превышает содержание никеля (рис.45). Наиболее же высоким это отношение является в основных ортопородах, что может служить опре-

делённым указанием на их первично-магматическую природу. Для диопсидов из пород амфиболитовой фации это отношение всегда ниже, чем для диопсидов из гранулитов (табл.4.9).

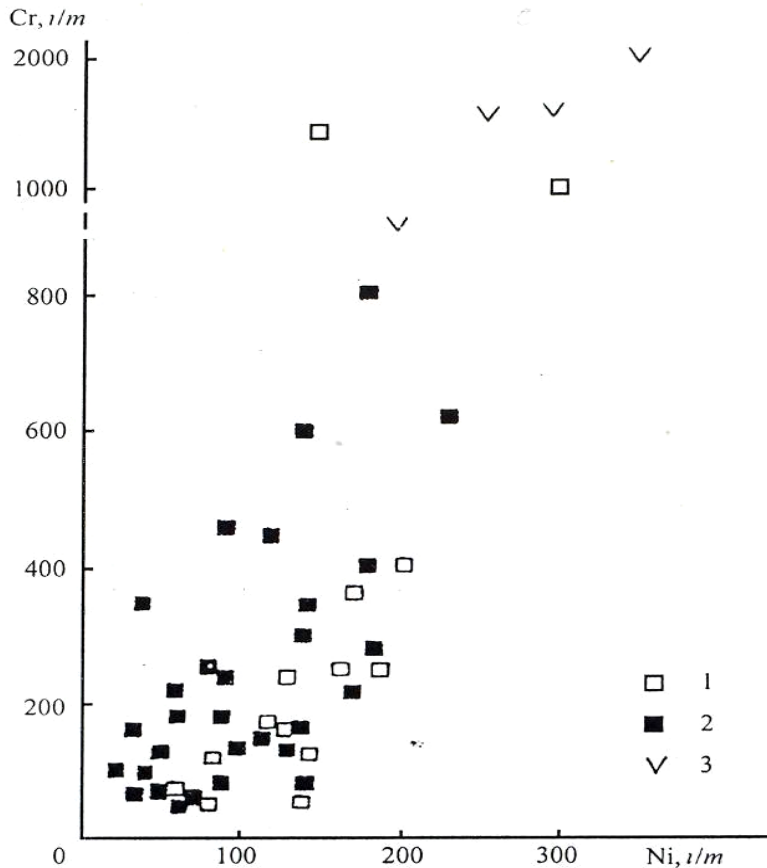


Рис. 4.20. Распределение Cr и Ni в диопсидах кристаллических сланцев основного состава амфиболитовой (1) и гранулитовой (2) фаций и основных ортопород (3) (Крылова и др., 1991).

В паре ванадий-титан содержание титана превышает содержание ванадия в 7-20 раз, ирогда и более. Средние значения отношения ванадия к титану не обнаруживают различия в диопсидах амфиболитовой и гранулитовой фаций, хотя в абсолютных содержаниях этих элементов оно существует - наиболее низкие концентрации ванадия и титана отмечаются в диопсидах амфиболитовой

фации, наиболее высокие в гранулитовых диопсидах. Это можно видеть на рис.4.21 для диопсидов кристаллических сланцев основного состава. Что касается диопсида кислых пород гранулитовой фации, то содержание ванадия и титана в диопсиде гнейсов всегда выше, чем в диопсидах гранитов, однако отношение ванадия к титану здесь меняется очень мало. В диопсидах почти всех пород наблюдается положительная корреляция ванадия и титана.

Для пары иттрий-иттербий характерен высокий коэффициент корреляции. В диопсидах, как и во многих других минералах, содержание иттрия всегда в несколько раз превышает содержание иттербия. Среднее значение отношения иттрия к иттербию наиболее высоко в диопсидах гнейсов (11,35); в диопсидах скарнов и метасоматических жил оно снижается (4,71); самое низкое в диопсидах метабазитов (2,50). Содержание обоих элементов возрастает в диопсидах пород кислого состава.

Характерна также прямая связь циркония и титана (рис.4.22). Колебание средних значений отношения циркония к титану в диопсидах рудных пород не велики - от 0,05 до 0,11, что отвечает превышению концентраций титана над цирконием в 9-20 раз (диопсиды параэклогитов и метасоматитов). Различия по фациям отсутствуют.

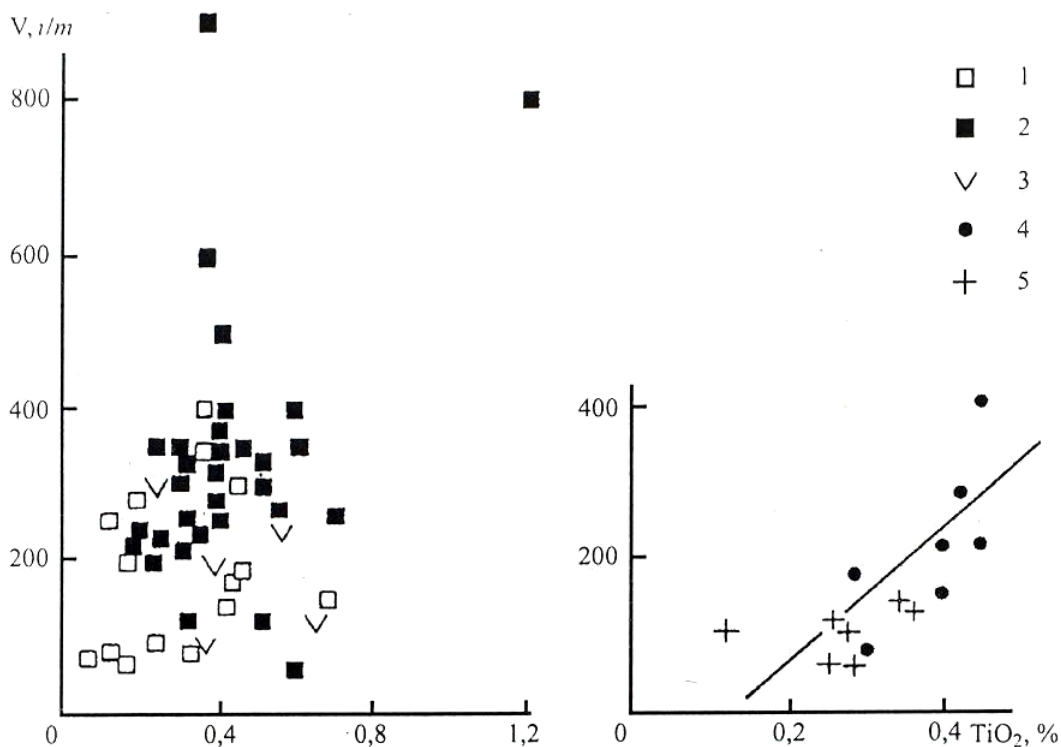


Рис. 4.21. Распределение V и Ti в диопсидах кристаллических сланцев основного состава амфиболитовой (1) и гранулитовой (2) фаций, основных пород (3), гнейсов (4) и гранулитов гранулитовой фации (5)

Таблица 4.9

Отношения и коэффициенты корреляции содержаний малых элементов в диопсидах пород разного состава, генезиса и степени метаморфизма (Крылова и др., 1991)

Состав пород	Породы основного состава				Породы кисло-го состава	Метасоматиты
	Основные кристаллические сланцы (47)		Пара-эклогиты (6)	Основные ортопороды (6)		
Породы						
Фация	Амфиболитовая	Гранулитовая	Амфиболитовая	Гранулитовая	Амфиболитовая	Гранулитовая
Cr/Ni	<u>0,29-3,33</u>	<u>0,57-5,11</u>	<u>0,67-2,67</u>	<u>1,39-6-15</u>	<u>1,55-4,25</u>	<u>0,75-2,66</u>
R_{Cr-Ni}	(1,47)	(2,68)	(1,71)	(4,19)	(2,27)	(1,77)
	0,73	0,60	0,73	0,46	-	-
V/Ti	<u>0,04-0,38</u>	<u>0,02-0,42</u>	<u>0,04-0,23</u>	<u>0,03-0,19</u>	<u>0,03-0,15</u>	<u>0,03-0,05</u>
R_{V-Ti}	(0,13)	(0,14)	(0,14)	(0,08)	(0,08)	(0,04)
	-	-	0,90	-0,11	-	-
Y/Yb	<u>4,33-7,86</u>	<u>2,50-12,0</u>	Нет опр.	<u>2,00-3,00</u>	<u>4,29-21,66</u>	<u>3,85-5,83</u>
R_{Y-Yb}	(6,31)	(6,69)		(2,50)	(9,80)	(4,71)
	0,75	0,69		-	-	-
Zr/Ti	<u>0,03-0,14</u>	<u>0,02-0,10</u>	<u>0,03-0,09</u>	Нет опр.	<u>0,03-0,08</u>	<u>0,09-0,12</u>
R_{Zr-Ti}	(0,07)	(0,06)	(0,05)		(0,06)	(0,11)
	0,61	0,00	0,40		-	-
Sc/Y	<u>1,11-4,40</u>	<u>0,73-3,00</u>	Нет опр.	Нет опр.	<u>0,64-3-86</u>	<u>0,28-0,54</u>
R_{Sc-Y}	(2,71)	(1,63)			(1,75)	(0,36)
	1,00	0,61			-	-

Примечание: прочерк - коэффициент корреляции не вычислялся; в скобках количество проб

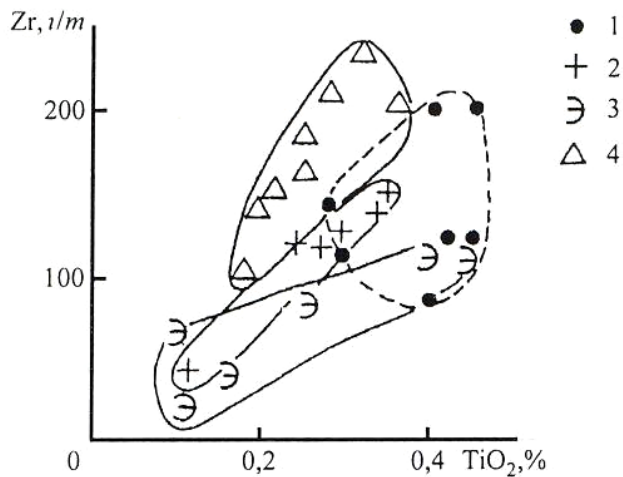


Рис. 4.22. Распределение Zr и Ti в диопсидах гнейсов (1), гранитов (2), параэклогитов (3) и скарнов (4) (Крылова и др. 1991)

Прямая связь между содержаниями скандия и иттрия нарушается только в диопсидах метасоматических пород скарнов и метасоматических жил. В диопсидах основных кристаллических сланцев значение отношения скандия к иттрию более высокое в амфиболитовой фации, что связано с повышением иттриеносности

диопсида в кристаллических сланцах гранулитовой фации (рис.4.23).

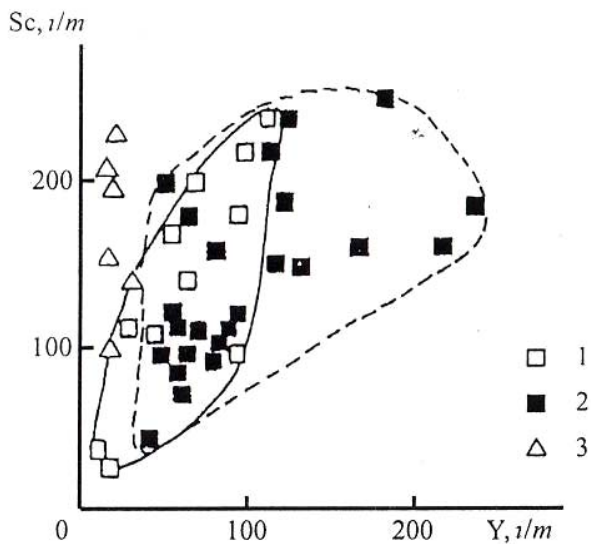


Рис. 4.23. Распределение Sc и Y в диопсидах кристаллических сланцев амфиболитовой (1) и гранулитовой (2) фаций и метасоматических пород – скарнов и жил (Крылова и др., 1991)

Неоднородная картина распределения отличает пару марганец-титан. В диопсидах гнейсов и гранитоидов, параэклогитов и скарнов эти элементы коррелируют отрицательно. В диопсидах же основных кристаллических сланцев и metabazитов такая связь между марганцем и титаном отсутствует. По убыванию концентраций элементы

распределяются следующим образом: в диопсидах из метаморфических пород основного состава - $Ti > Mn > V > Cr > Sc > Zr > Y > Ni > Co > Yb > Cu > Be$; в диопсидах из пород кислого состава - $Mn > Ti > Zr > V > Sc > Cr > Y > Ni > Co > Yb > Cu > Be$.

4.4 Контрольные задания

Для закрепления степени усвоения изложенного материала предлагается 30 вариантов контрольных заданий, приведённых в таблице 4.10. От выполняющего эти задания требуется следующее:

4. Произвести расчёт и написать кристаллохимическую формулу пироксенов.
5. По вычисленным коэффициентам кристаллохимической формулы рассчитать и записать минимальный состав пироксенов.
6. Определить условия образования данного пироксена

Варианты контрольных заданий по расчёту пироксенов

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
1	46.93	3.04	6.41	1.64	8.54	0.20	11.32	22/35	0.65	0.06	0.11
2	49.76	0.23	4.55	1.62	6.18	0.37	16.2	21.19	0.08	-	1.44
3	50.52	0.29	3.26	20.16	6.08	0.76	3.65	6.90	8.09	0.44	0.32
4	57.68	0.16	12.32	1.02	3.41	-	6.10	10.29	8.40	0.18	-
5	58.30	0.04	21/42	0.18	1.22	-	1.74	2.82	13.34	0.01	-
6	51.60	-	1.00	5.20	15.80	-	4.35	18.60	2.90	-	-
7	59.30	-	23.80	1.50	-	-	0.13	0.26	14.20	-	-
8	53.82	0.13	4.97	2.78	5.86	-	10.00	19.20	3.99	0.02	-
9	54.70	-	14.50	5.00	0.96	-	-	6.96	7.27	9.70	-
10	44.65	1.08	1.98	0.72	18.82	0.03	8.58	23.89	9.10	0.05	-
11	51.30	0.03	0.75	1.74	21.56	0.70	22.27	0.86	0.84	0.13	-
12	56.50	0.14	1.38	2.24	16.88	0.32	22.27	0.42	0.10	0.10	-
13	49.10	0.09	5.60	1.09	23.95	0.72	19.37	0.22	0.10	0.10	-
14	51.88	0.31	3.04	0.89	9.43	0.29	12.30	20.50	0.44	0.04	0.20
15	47.76	1.97	8.79	0.96	1.53	0.06	14.42	23.05	0.19	0.10	0.96
16	52.87	0.06	3.49	1.89	0.18	0.04	17.12	23.09	0.61	0.06	0.70
17	53.14	0.39	2.13	0.13	6.71	0.13	14.03	22.54	0.87	0.14	-
18	52.51	0.37	2.95	0.23	6.15	0.80	15.02	22.29	0.32	-	-
19	54.50	-	2.16	0.05	4.56	0.20	15.64	23.29	0.57	-	-
20	53.57	-	1.22	0.11	6.72	0.25	14.64	22.92	0.16	-	-
21	55.91	0.04	1.18	0.16	12.53	0.11	28.46	0.10	-	-	-
22	55.27	0.06	1.24	0.06	15.70	0.25	26.00	0.30	-	-	-
23	55.01	-	1.59	0.60	0.18	0.02	18.13	22.97	0.09	0.04	0.68
24	49.76	0.97	7.79	0.96	2.53	0.06	13.42	23.05	0.19	0.10	0.72
25	51.83	-	1.93	-	25.86	0.59	17.84	0.80	-	-	-
26	52.95	0.18	2.45	0.87	9.07	0.30	12.08	20.93	0.46	0.05	0.12
27	54.06	-	1.84	0.05	4.64	-	15.71	23.26	0.62	-	-
28	52.38	-	2.73	0.21	5.98	0.85	15.14	22.05	-	-	-
29	53.05	-	2.76	-	17.15	0.41	24.75	1.05	0.24	-	-
30	37.9	1.26	17.44	-	12.26	0.15	7.23	24.14	0.13	-	-

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

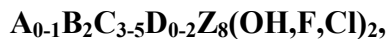
1. Закономерности распределения элементов в общей формуле пироксенов?
2. Основные структурные позиции решётки пироксенов?
3. Различия в структурах кристаллической решётки ромбических и моноклинных пироксенов?
4. Номенклатура пироксенов?
5. Особенности расчёта кристаллических и минеральных формул пироксенов?
6. Особенности написания кристаллохимических формул пироксенов?
7. На какие минералы рассчитываются пироксены?
8. Характерные изоморфные замещения в пироксенах? Их особенности?
9. Зависимость состава пироксенов от их генезиса?
10. Вариации содержаний петрогенных элементов и их соотношений в ортопироксенах?
11. Типоморфные элементы-примеси ортопироксенов?

12. Влияние условий образования на минеральный состав ортопироксенов?
13. Вариации содержаний петрогенных элементов и их соотношений в клинопироксенах?
14. Диаграммы, характеризующие условия образования клинопироксенов?
15. Особенности распределения в клинопироксенах элементов-примесей.

5. ТИПОХИМИЗМ АМФИБОЛОВ

5.1. Классификация амфиболов

К амфиболам относится очень сложная группа ромбических или моноклинных силикатов с общей формулой



где: A=Ca, Na, K, Pb; B=Ca, Fe²⁺, Li, Mg, Mn²⁺, Na; C=Fe²⁺, Mg, Mn; D=Al, Cr, Fe³⁺; Z=Al, Be, Ti, Si.

Главные черты структуры амфибола в проекции с торца изображены на рис.5.1. Катионные позиции в структуре амфиболов можно охарактеризовать их положением по отношению к вершинам и основаниям кремнекислородных тетраэдров в двойных цепочках. Полости между основаниями тетраэдров соседних цепочек называются позициями **M4**, а меньшие позиции между вершинами противоположных тетраэдров обозначаются как **M1**, **M2**, **M3**. Эти три катионные позиции различным образом ориентированы по отношению к цепочкам и не являются кристаллографически эквивалентными. Если позиция **M4** занята таким крупным катионом, как Ca²⁺, она окружена восемью атомами кислорода, а если её занимает мелкий катион, например Fe²⁺, то эта позиция имеет шестерную координацию. Позиции **M1**, **M2** и **M3** являются октаэдрическими, т.е. имеют шестерную координацию.

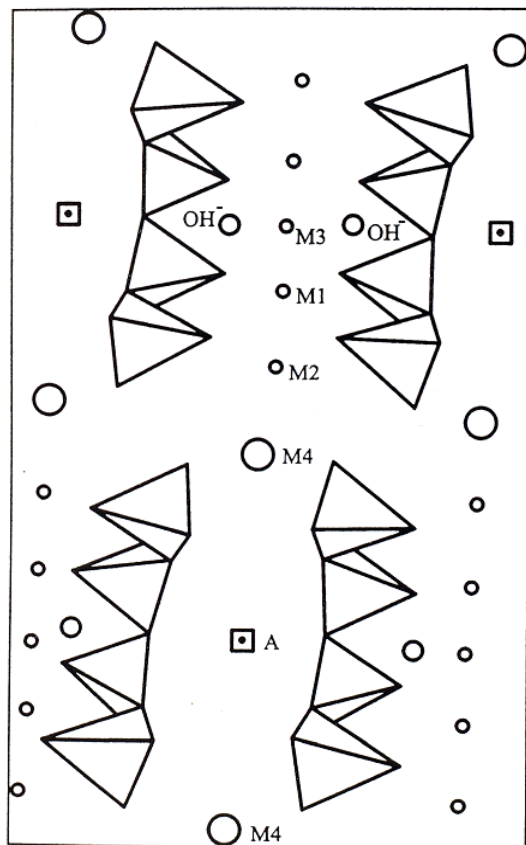


Рис. 5.1. Структура амфибола с двойными силикатными цепочками, изображёнными с торцов. Показаны приблизительные положения катионных позиций OH^-

Рис. 5.1. Структура амфибола с двойными силикатными цепочками, изображёнными с торцов. Показаны приблизительные положения катионных позиций OH^-

Сдвоенность цепочек порождает катионную позицию третьего типа, которая располагается между кольцами, образованными противоположными основаниями тетраэдров в цепочках. Это большая позиция обозначается как **A**. Она может быть вакантной, а в некоторых амфиболах частично, или почти полностью заполненной Na и (или) Ca. В центрах гексагональных колец на уровне вершин тетраэдров располагаются анионы $(OH)^-$ или F^- . В приведённой формуле **A** - представляет собой содержимое большой позиции **A**, которая может быть вакантной, или содержать переменные количества

Na и K.

В - содержимое позиции **M4**, которое в большинстве амфиболов представлено Ca, Na, Fe²⁺ или Mg. **С** - определяет Mg, Fe²⁺, Mn в позициях **M1**, **M2**, **M3** со следующим соотношением **M1**>**M3**>**M2**, а **D** - Al^{VI}, Fe³⁺ в позиции **M2**, редко **M3** и **M1**, а **Z** - содержимое позиций Si₁ и Si₂. Различие между этими позициями в том, что в позиции Si₁ кремний имеет по три атома кислорода в тетраэдрическом окружении, входящих в другие тетраэдры, а в позиции Si₂ - лишь по два атома кислорода, входящих в соседние тетраэдры. Различия Si₁ и Si₂ проявляются в преимущественном замещении Si₁ на Al, вероятно, ограничивается соотношением Al₂Si₆O₂₂. Схема распределения катионов по позициям в важнейших амфиболах приведена в табл.5.1.

Колебания в структуре и химизме амфиболов обусловлены заполнением катионных позиций, и способностью цепочек тетраэдров удлиняться и сокращаться под влиянием температурных изменений. При растяжениях и сокращениях кремнекислородные тетраэдры остаются неизменёнными, а изменения объёма происходят за счёт катионных позиций (Патнис А., Мак-Коннел Дж., 1983). Следствием этого является широкое развитие при высоких температурах твёрдых растворов, наблюдаемых даже с участием катионов различных размеров. Сокращение размеров катионных позиций при охлаждении вызывает сужение области существования твёрдых растворов, приводя к реакциям их распада. Последние сопровождаются

Таблица 5.1

**Схема распределения катионов по позициям в важнейших амфиболах
(Барабанов, 1985)**

Название амфибола и его формула	M ₄	M ₂	M ₁ +M ₃	A	Si ₁	Si ₂
Антофиллит (Mg,Fe ²⁺) ₇ [Si ₈ O ₂₂] (OH,F) ₂	Fe ²⁺	Mg	Mg>Fe ²⁺	-	Si	Si
Жедрит (Mg,Fe ²⁺) ₆₋₅ Al ₁₋₂ [SiAl ₂ O ₂₂] (OH,F) ₂	Fe ²⁺	Mg	Mg, Al	-	Al ^{1/2} ,Si ^{1/2}	
Тремолит Ca ₂ (Mg,Fe ²⁺) ₅ [Si ₈ O ₂₂] (OH) ₂	Ca	Mg	Mg>Fe ²⁺	-	Si	Si
Актинолит Ca ₂ (Mg,Fe ²⁺) ₅ [Si ₈ O ₂₂] (OH) ₂	Ca	Fe ²⁺ >Mg	Mg>Fe ²⁺	-	Si	Si
Обыкновенная роговая обманка (Ca,Na,K) ₂₋₃ (Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Al) ₅ *[Si ₁₆ (Si,Al) ₂ O ₂₂](OH,F) ₂	Ca	Fe ²⁺ >Mg	Mg>Fe ²⁺ (Al,Fe ³⁺)	Na, K	Al ^{1/2} Si ^{1/2}	Si
Эденит NaCa ₂ (Mg,Fe ²⁺) ₅ [Si ₇ AlO ₂₂](OH,F) ₂	Ca	Fe ²⁺ >Mg	Mg>Fe ²⁺	Na	Al ^{1/4} Si ^{3/4}	Si
Глаукофан Na ₂ Mg ₃ Al ₂ [Si ₈ O ₂₂] (OH,F) ₂	Na	Al	Mg	-	Si	Si
Рибекит Na ₂ (Mg,Fe ²⁺) ₃ Fe ³⁺ ₂ [Si ₈ O ₂₂](OH,F) ₂	Na	Fe ³⁺	Mg>Fe ²⁺	-	Si	Si
Катофорит Na ₂ Ca(Mg,Fe ²⁺) ₄ *(Fe ³⁺ ,Al)[Si ₇ AlO ₂₂](OH,F) ₂	Na ^{1/2} , Ca ^{1/2}	(Fe ³⁺ ,Al) ^{1/2} (Fe ²⁺ >Mg) ^{1/2}	Mg>Fe ²⁺	Na	Al ^{1/4}	Si
Арфведсонит-эккерманит (Na,Li) ₂₋₅ (Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Al) ₅ *[Si ₇ AlO ₂₂](OH,F) ₂	(Na, Li) ^{3/4} Ca ^{1/4}	(Fe ³⁺ ,Al) ^{3/4} (Fe ²⁺ >Mg) ^{1/4}	Mg,Fe ²⁺	Na	Al ^{1/4} Si ^{3/4}	Si
Керсутит (Na,K)Ca ₂ (Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺) ₄ * Ti[Si ₆ Al ₂ O ₂₂](OH,F,O) ₂	Ca	Fe ²⁺ >Mg	Ti ⁴⁺ ,Fe ³⁺ Mg,Fe ²⁺	Na, K	Al ^{1/2} Si ^{1/2}	Si

постепенным сокращением длины цепочек, которое ограничивается размером катионов. Так, если позиция **M4** занята небольшим катионом типа Mg²⁺, то структурные изменения при охлаждении, включающие сжатие позиции **M4**, возможны. В богатых же Ca амфиболах такое сжатие невозможно. При высоких температурах цепочки становятся более выпрямленными, а катионные позиции более крупными. Эта связь между скручиванием цепочек и размером позиций налагает некоторые ограничения на величину возможного скручивания, когда сравнительно большой катион, например Ca²⁺ или Na⁺ занимает позицию **M4**. Присутствие Ca²⁺

является значительной помехой для сокращения цепочек при снижении температуры. Схематическая структура, изображённая на рис.49 практически прямыми цепочками - это структура клиноамфиболов. Такую структуру имеет тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ с ионами Ca в позиции **M4** и с ионами Mg, распределёнными по позициям **M1, M2, M3**. С помощью катионных замещений и скручивания цепочек из неё могут быть получены структуры других амфиболов. Сокращение и удлинение двойных цепочек в клиноамфиболах должны сохранять плоскость симметрии между парными цепочками, как показано на рис.50. В амфиболах содержащих в позиции **M4** катионы малых размеров (Mg, Fe^{2+} , Mn), при низких температурах возможна дальнейшая, более радикальная реорганизация. В этом случае цепочки изменяют взаимное расположение за счёт продольных смещений относительно друг друга. Выведенная таким образом новая элементарная ячейка является ромбической, значительно превышающей по оси а ячейку тремолита. Амфиболы такого типа известны как ортоамфиболы.

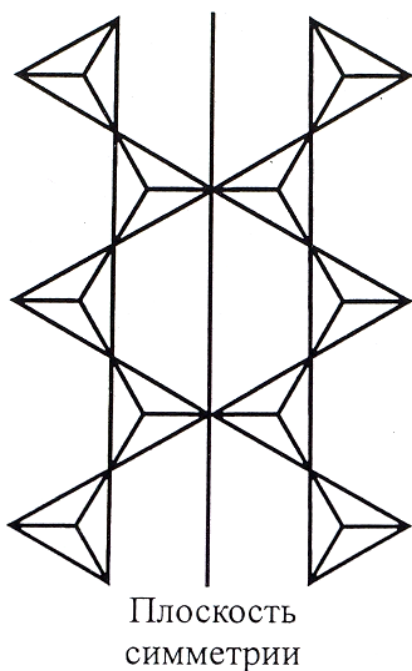


Рис. 5.2. Сохранения плоскости симметрии между парами цепочек при их искривлении

Повышение температуры приводит к разупорядочиванию, а повышение давления - к упорядочению структур амфиболов, т.е. к перераспределению катионов по структурным позициям (табл.5.2) и минимальному при увеличении давления объёму элементарной ячейки.

Разнообразие катионов и парных замещений приводит к очень сложному химизму, существенно затрудняющему классификацию амфиболов. Различными авторами предложены многочисленные схемы классификации амфиболов, из которых наибольшее применение нашла классификация предложенная Ликом (Leake, 1978) основанная на характеристике преобладающего иона в положении В (позиция M4 в структуре амфиболов). В соответствии с этим, выделяются: железо-магниевые (безкальциевые), кальциевые (сюда же входят кальциево-магниевые и щелочные амфиболы) (рис.5.3). Эта классификация утверждена международным комитетом и рекомендована в качестве международной номенклатуры.

Таблица 5.2

Изменение упорядочения катионов в метаморфических роговых обманках в зависимости от условий образования

Катионы	Фации метаморфизма			
	Амфиболито-вая	гранулитовая	эклогитовая	кианитовых гнейсов
Fe^{2+}	M1>M2<M3	M1>M2>M3	M1 - -	M1>M2<M3
Mg^{2+}	M1<M2>M3	M1>M2>M3	M1>M2<M3	M1>M2<M3
Fe^{3+}	M1- M2 - M3	- - M3	- - -	- M2 -
Al^{3+}	M1- M2- M3	- M2 -	- M2 -	- M2 -

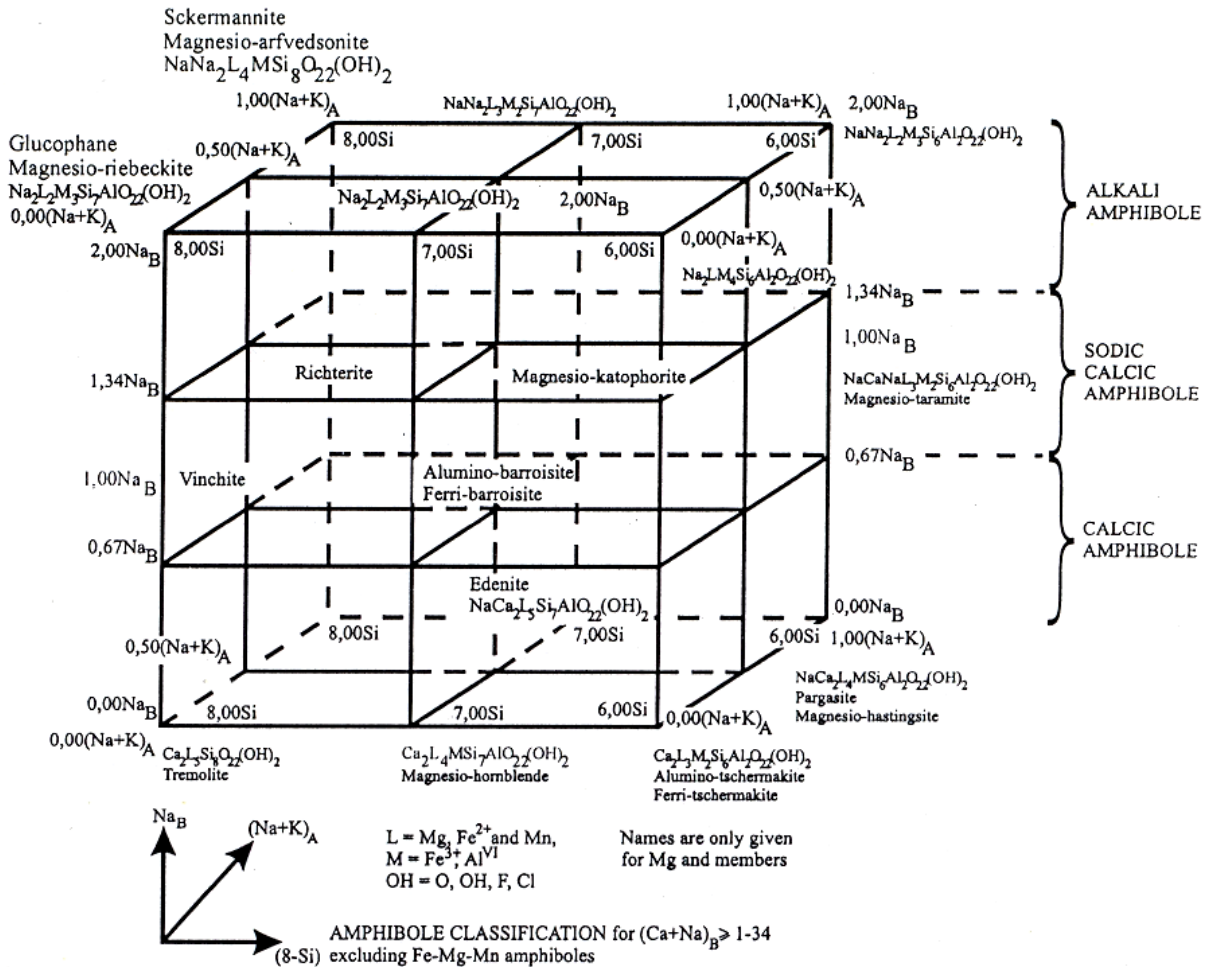


Рис. 5.3. Международная номенклатура амфиболов (за исключением Fe-Mg-Mn амфиболов)

При анализе парагенетических ассоциаций амфиболов существующие классификации и способы графического изображения химического состава амфиболов оказываются явно не удовлетворительными. Это объясняется тем, что они основаны на представлениях об амфиболов как изоморфных рядах, выводимых из одного - двух конечных миналов, что не позволяет отражать всё многообразие природных амфиболов. Корреляционные отношения отдельных компонентов амфиболов тоже не могут использоваться в качестве классификационных признаков на видовом уровне. Границы между подгруппами амфиболов в классификации, утверждённой международным комитетом, выбраны произвольно и не совсем удачно.

Более плодотворным подходом к решению проблемы структурно-химической классификации оказался физико-химический, предложенный М.И.Дубровским, при котором амфиболы рассматриваются как химические соединения следующих нормативных миналов: альбита, анортита, клинопироксенов, ортопироксенов и воды в системе насыщенной кремнезёмом.

Полученные М.И.Дубровским миналы, с учётом их магнизиальных и железистых разновидностей (пока не учитывается изоморфизм Al и Fe²⁺) представляют собой практически все возможные варианты теоретических миналов с целночисленными формульными коэффициентами.

- Куммингтонит (и антофиллит) (Кум) - $\text{Mg}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
- Жедрит (Жед) - $\text{Mg}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
- Тремолит (Тр) - $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
- Джосмитит (Дж) - $\text{Ca}_3\text{Mg}_5[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
- Роговая обманка (Рог) - $\text{Ca}_2\text{MgAl}[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
- Al-джосмитит (Al-Дж) - $\text{Ca}_3\text{Mg}_4\text{Al}[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{22}](\text{OH})_2$

Чермакит (Черм) - $\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Эдинит (Эд) - $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Al-винчит (Al-Вин) - $\text{NaCaMg}_4\text{Al}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Минал Халимонда (Хал) - $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Al-катофорит (Al-Ктф) - $\text{Na}_2\text{CaMg}_4[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Глаукофан (Гл) - $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Тарамит (Тар) - $\text{Na}_2\text{CaMg}_3\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Барруазит (Бар) - $\text{NaCaMg}_3\text{Al}_2[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Al-паргасит (Al-Пар) - $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Ферри-эдинит (Fe-Эд) - $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Винчит (Вин) - $\text{NaCaMg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Ферри-рихтерит (Fe-Рих)- $\text{Na}_2\text{CaMg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Al-арфведсонит (Al-Арф)- $\text{Na}_3\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Al}[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Кроссит (Крос) - $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Al}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Арфведсонит (Арф) - $\text{Na}_3\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}_2[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Рибекит (Риб) - $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Паргасит (Пар) - $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
 Катофорит (Каф) - $\text{Na}_2\text{CaMg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$

Некоторые железистые и марганцевые разновидности этих минералов имеют собственные названия.

При делении миналов (и природных амфиболов) на подгруппы учитывается распределение катионов по двум позициям (**A** и **B**), но учитывается не содержание катионов в формульных коэффициентах, как это делается в классификациях Дира и др. (1965), Литвина (1977) и Лика (1978), а их отношение. Такой подход представляется более конструктивным, поскольку само понятие магнезиальности, железистости, известковистости и натриевости (щёлочности) амфиболов (как и других минералов и пород) подразумевает не истинное содержание того или иного компонента (катиона), а его преобладание над другими, приведённое к общей сумме этих компонентов, выраженной в атомных количествах или в формульных единицах. Миналы, которые в структурных позициях **A** и **B** содержат только однотипные катионы, легко объединяются в соответствующие подгруппы:

магнезиально-железистая - Кум, Грюн, Ант, Fe-Ант, Жед, Fe-Жед;

кальциевая - Дж, Fe-Дж, I-Дж, Fe, Al-Дж, Тр, Fe-Акт, Чер,

Fe-Чер, Рог, Fe-Рог;

натриевая (щёлочная) - Риб, Глф, Крос, Mg-Риб, Fe-Глф,

Эк, Fe-Крос, Арф, Al-Арф, С-Арф, I-Эк.

Остальные миналы в структурных позициях **A** и **B** содержат разные количества Na и Ca, но по соотношению этих катионов, которое можно назвать коэффициентом щёлочности и выразить формулой: $n=100*(\text{Na}+\text{K}+\text{Li})/(\text{Na}+\text{K}+\text{Li}+\text{Ca}+\text{Mg}_B+\text{Fe}^{2+}_B)$

они делятся ещё на три подгруппы:

$n=33,3$ - Fe-Эд, Fe- Fe^{3+} -Эд, Эд, Fe^{3+} -Эд, Пар, Fe-Пар, Al-Пар, Fe-Al-Пар;

$n=50,0$ - Вин, Fe-Вин, Al-Вин, Fe-Al-Вин, Бар, Fe-Бар, Хал, Fe-Хал;

$n=66,6$ - Fe-Рих, Fe- Fe^{3+} -Рих, Рих, Fe^{3+} -Рих, Ктф, Fe-Ктф, Al-Ктф,

Fe-Al-Ктф, Тар, Fe-Тар.

Как видно по названию миналов и их кристаллохимическим формулам, в каждой подгруппе выделяются магнезиальные и железистые разновидности, которые различаются по соотношению Mg и Fe^{2+} в структурной позиции **C**.

В природных амфиболах различных генетических типов из-за ограниченности изоморфизма Mg и Fe^{2+} (и Mn) с Na и Ca существует разрыв между (марганцовисто-) магнезиально-железистой и щёлко-известковыми подгруппами. Критериями их различия может служить соотношение суммы $(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})$ в структурной позиции **B** и общим содержанием катионов в структурных позициях **A** и **B**, определяемое по формуле:

$m=100*(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})_B/((\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})_B+(\text{K}+\text{Na}+\text{Li}+\text{Ca})_{A+B})$

Если $m > 50,0$ то амфибол относится к магнезиально-железистой подгруппе (деление на магнезиальные и железистые подгруппы нецелесообразно из-за малочисленности их разновидностей), если $m < 50,0$ - то к щелочно-известковым подгруппам. Последние же, в зависимости от термодинамических условий, могут образовывать не только непрерывные ряды, но и изоморфные “множества” (объёмы), что затрудняет выработку их удовлетворительной классификации.

Анализ реакций образования теоретических амфиболовых миналов показывает, что их характерной особенностью является то, что различие амфиболовых миналов (если не принимать во внимание SiO_2 и H_2O) определяется четырьмя нормативными миналами - Ав, Ан, Ди (Гед) и Эг, так как Эн (Фс) во всех реакциях присутствует в одном и том же количестве. Если учесть то, что Ан и Эг не могут сосуществовать вместе, а Аб с Ан и Ди с Эг образуют твёрдые растворы, то можно построить классификационную диаграмму для Na-Ca амфиболов на уровне подгруп. На рис.52 приведена такая диаграмма для магнезиальных разновидностей щелочно-известковых подгруп, представляющая собой совмещённые плоскостные проекции химических соединений из вершин Эн и Ки и двух пятивершинника: Ав-Ан-Ди-Кв и Аб-Эг-Ди-Эр-Кв в присутствии H_2O .

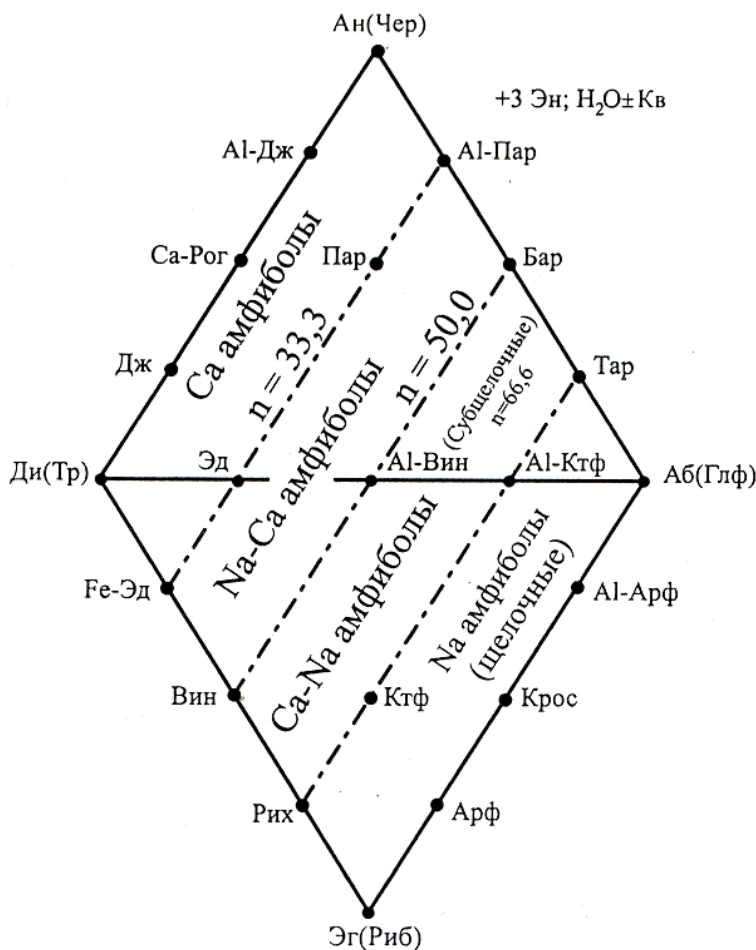


Рис. 5.4. Классификационно-парагенетическая диаграмма для щелочно-известковых амфиболов

Выделенные крайние и промежуточные подгруппы миналов располагаются на диаграмме строго закономерно по параллельным линиям, которые делят площадь диаграммы на четыре поля. Предлагается: амфиболы, попадающие по значению n в площадь между кальциевыми миналами и “линией” миналов с $n=33,3$ называться подгруппой кальциевых амфиболов; попадающие в площадь между “линиями” миналов с $n=33,3$ и $n=50,0$ - подгруппой натриево-кальциевых амфиболов (в узком смысле); попадающие в площадь между “линиями” миналов с $n=50,0$ и $n=66,6$ - подгруппой кальциево-натровых,

или субщелочных амфиболов; попадающие в площадь с $n=66,6$ - подгруппой натриевых, или щелочных амфиболов. Теоретически миналы при такой классификации являются граничными амфиболами, что отличает предложенную М.И.Дубровским классификацию от всех предыдущих.

5.2. Особенности расчёта кристаллохимических формул и минимального состава амфиболов

Пересчёт данных химических анализов амфиболов на кристаллохимические формулы более корректно производить по кислородному методу, так как в амфиболах закрепление катионов по структурным позициям не всегда достаточно жёстко (Костюк, 1970; Cameron, 1975; Stephenson, 1979 и др.), что исключает использование катионного метода пересчёта. При расчёте формул амфиболов по кислородному методу вычисления стехиометрических коэффициентов производится в последовательности, описанной в главе 1. При этом для амфиболов общий делитель определяется по равенству 24 числа атомов кислорода в их теоретической формуле.

Пример расчёта формул амфиболов по обычному кислородному методу дан в табл.5.3

Таблица 5.3

Расчёт формулы амфибола по обычному кислородному методу

Компонент	Содержание в весовых процентах	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент
			Анионов	Катионов	
SiO ₂	44,88	731	1462	731	6,51
TiO ₂	0,80	010	20	10	0,09
Al ₂ O ₃	10,83	106	318	212	1,89
Fe ₂ O ₃	4,85	030	90	60	0,53
FeO	10,19	142	142	142	1,27
MnO	0,09	013	13	13	0,12
MgO	12,87	320	320	320	2,85
CaO	12,18	218	218	218	1,94
Na ₂ O	1,44	0,23	23	46	0,41
K ₂ O	0,39	00,4	4	8	0,07
H ₂ O	1,49	083	83	166	1,48
Сумма	99,72		27934/24= 12,21		

При написании кристаллохимической формулы, распределение катионов по структурным позициям осуществляется согласно общей теоретической формуле амфиболов и производится следующим образом:

1. В зависимости от содержания в амфиболе H₂O расчёт производится на 24 (H₂O<4%) или на 23 (H₂O>4%) иона кислорода.

2. Суммируем тетраэдрическую позицию **Z** до 8,00, начиная с Si затем последовательно Ti, Al, Fe³⁺, Cr.

3. Структурная позиция (**C+D**) достраивается до 5,0 с использованием оставшихся количеств Al, Fe³⁺, Cr и затем последовательно Mg, Fe²⁺, Mn, Na, Ca.

4. Структурная позиция **B** достраивается до 2,00 с использованием катионов, оставшихся после достраивания позиции (**C+D**) -Mg, Fe²⁺, Mn, Li, Na, Ca, K. Согласно теории в этой позиции сумма катионов не может быть менее 2,00.

5. В структурную позицию **A** помещаются катионы, оставшиеся после заполнения позиции **B** - Na, Ca и K, сумма которых может быть и более 1.

Размещение Na и Ca в структурной позиции **C**, как Mg и Fe²⁺ в позиции **B**, производится в количестве пропорциональном их общему содержанию.

Ручной пересчёт минального состава амфиболов возможен после составления кристаллохимической формулы по которой определяется состав конечных миналов. Поскольку амфиболы представляют собой изоморфные множества (“объёмы” твёрдых растворов) их состав может быть выражен многомерным пространством, то приходится сворачивать информацию и состав известково-щёлочных амфиболов изображать фигурой, сложенной из пяти тетраэдров. Выделяются следующие классификационные тетраэдры:

1. Тетраэдр - Актинолит-Чермакит-Глаукофан-молекула Халимонда - в амфиболах этого тетраэдра $(Na+K)<2$ или $Ca<2$ $(K+Na)<(Al+Fe^{3+})$.

2. Тетраэдр - Актинолит-Чермакит-Джосмитит-молекула Халимонда - в амфиболах этого тетраэдра $Ca_A>0$ или $(R_B+Ca)>2$ где R_B - Mg, Fe^{2+} , Mn.

3. Тетраэдр - Чермакит-Глаукофан-Тарамит-молекула Халимонда - в амфиболах этого тетраэдра $(Na+K)<2$ и $Ca<2$.

4. Тетраэдр - Актинолит-Глаукофан-Рихтерит-молекула Халимонда - в амфиболах этого тетраэдра $(Na+K)<2$ и $Ca<2$ $(K+Na)>(Al+Fe^{3+})$.

5. Тетраэдр - Глаукофан-Рихтерит-Тарамит-Арфведсонит - в амфиболах этого тетраэдра $(Na+K)>2$.

Таким образом, если в кристаллической формуле амфибола $Ca_A>0$, то его минальный состав определяется вторым тетраэдром, при $(Na+K)>2$ - пятым тетраэдром, при $(Na+K)<2$ и $Ca<2$; если $(K+Na)<(Al+Fe^{3+})$ - первым тетраэдром; если $(K+Na)>(Al+Fe^{3+})$ - четвёртым тетраэдром и если $(Ca+R_B)<Al_{IV}$ - третьим тетраэдром.

Имея таблицу состава конечных миналов (табл.5.4) можно приступить к расчёту. Причём на видовом уровне не учитывается железистость-магнезиальность минерала, а Mg, Fe^{2+} , Mn, часть Ca и Na, если они имеются в структурной позиции C, условно принимаются за один катион и обозначаются R^{2+} . В связи с изоморфизмом $Mg \leftrightarrow (Fe^{2+}, Mn)$; $Al_{IV} \leftrightarrow (Na, Cr, Ti)$; $Si \leftrightarrow Ti$, состав природных амфиболов очень сложен. В составе известково-натровых амфиболов довольно часто присутствуют куммингтонитовый и жедритовый миналы, и, наоборот, в железо-магнезиальных амфиболах присутствуют актинолитовый и чермакитовый миналы и молекула Халимонда. Кроме того, необходимо отметить, что вероятность появления в природе амфиболов того или иного состава неодинакова. Наибольшую вероятность быть встреченными имеют амфиболы состава, выраженного на диаграмме объёмом, меньшую - гранями, ещё меньшую – рёбрами. Вероятность появления амфибола состава, соответствующего конечному миналу равна нулю. Поэтому, становится понятной несостоятельность сопоставления природных амфиболов с конечными миналами. Так же не состоятельно предложение нового названия разновидности, которая чем-то отличается от известных минералов. Поэтому, представляется целесообразным состав природных амфиболов выражать конечными миналами в мольных процентах. Название минерала следует давать по одному-двум преобладающим миналам, используя названия последних в качестве определения к существительному амфибол (например: актинолит-джосмититовый амфибол).

Следует особо подчеркнуть, что в процессе пересчёта допускается перенос Fe^{3+} и Fe^{2+} из одной структурной позиции в другую, в связи с тем, что они могут находиться в разных структурных позициях, а кроме того, возможны аналитические ошибки и загрязнённость материала.

Примеры пересчёта кристаллохимических формул природных амфиболов приводятся отдельно для каждого тетраэдра.

Амфибол из тетраэдра Акт-Чер-Глф-Хал

$(K_{0,262}Na_{0,619})_{0,981}(Na_{0,335}Ca_{1,665})_{2,00}(Na_{0,017}Ca_{0,026}Mg_2, 0,012Fe^{2+}_{1,140}Fe^{3+}_{0,007}Al_{1,017})_{5,00}$

* $[(Al_{1,653}Ti_{0,630}Si_{5,717})_{8,00}O_{22,0}](OH)_{2,0}$

$(K+Na)_{1,316}<2$; $Ca_{1,665}<2$; $(K+Na)_{1,316}<(Al+Fe^{3+})_{2,677}$.

Записываем состав данного амфибола, строго учитывая распределение катионов по структурным позициям, в табл.5.5. Затем, учитывая катионный состав конечных миналов - актинолита, чермакита, глаукофана и Молекулы Халимонда, производим пересчёт катионов кристаллохимической формулы амфибола на эти миналы, рассуждая следующим образом.

Из четырёх миналов данного тетраэдра два содержат Na - это глаукофан и молекула Халимонда, причём в первом из них он находится в положении **B**, а во втором - в **A**. Переносим весь Na_A в графу “Хал”, а весь Na_B - в графу “Глф”. Далее по количеству Na легко рассчитывается содержание остальных катионов: в молекуле Халимонда содержится такое же количество Ca и Al^{IV}_Z, в 2,5 раза больше R²⁺ и в 3 раза больше (Si+Ti), в глаукофане содержится столько же Al^{VI}_D, в 1,5 раза больше R²⁺, в 4 раза больше Si (см. Табл.31). По разнице общего количества Al^{IV}_Z и Al^{IV}_Z, приходящегося на молекулу Халимонда, определяется количество Al^{IV}_Z в чермаките, по которому рассчитывается содержание остальных катионов, производимое с учётом их содержания в минале относительно Al^{IV}_Z (табл.32). И, наконец, по разнице общего Ca и (Ca^{Хал}+Ca^{Чер}) определяется его содержание в актинолите, по которому вычисляется содержание R²⁺ и Si.

В структурной позиции (C+D) данного амфибола не хватает катионов, которые обычно заполняют её до 5,00, поэтому пришлось перенести Na и Ca в количестве пропорциональном их общему содержанию. При расчёте пришлось перенести в R²⁺ - Fe³⁺(0,007) и Al^{VI}(0,010). Необходимо отметить, что при расчёте природных амфиболов, довольно часто приходится вместо Al^{VI} использовать Fe³⁺, поскольку они замещают друг друга в этой структурной позиции.

Таблица 5.5

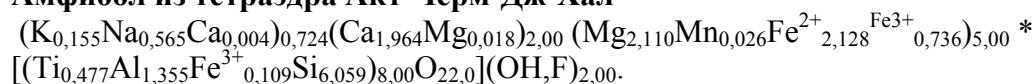
Расчёт на миналы кристаллохимической формулы керсутита

Катионы	Всего	Хал.	Глф.	Черм.	Акт.
(K+Na) _A	0,981	0,981	-	-	-
Na _B	0,335	-	0,335	-	-
Ca _B	1,665	0,981	-	0,672	0,012
R ²⁺ _C +(Ca+Na)	3,976+0,017	2,453	0,502	1,008	0,030
Fe ³⁺ _D	0,007-0,007	-	-	-	-
Al ^{VI} _D	1,017-0,010	-	0,335	0,672	-
Al ^{IV} _T	1,653	0,981	-	0,672	-
(Si+Ti)	6,347	2,943	1,340	2,016	0,048
Мольная доля	1,00	0,490	0,168	0,336	0,006
Мольный %	100	49,0	16,8	33,6	0,6

Примечание: n=1,36*100/2,981=44,1; f=1,152*100/3,933=29,3; Минальная формула: Ак_{0,6}Чер_{33,6}Глф_{16,8}Хал_{49,0})^{f=29,3}_{n=44,1}

Вычисление мольной доли (и мольного процента) каждого минала можно производить двумя способами. Первый, предложенный Н.М.Чернышовым и Г.Д.Дмитриенко (1979), позволяет рассчитывать мольный процент миналов по сумме катионов чистого минала (см.табл.31) и сумме катионов, приходящихся на данный минал в изучаемом минерале. Второй способ, предложенный М.И.Дубровским (1981), заключается в нахождении единичного количества любого катиона в минале, которое и будет равно мольной доле минала. Единичное количество определяется делением количества катионов, приходящегося на минал в минерале, на количество катиона, содержавшегося в чистом минале. В приведённом примере Ca^{Акт} равно 0,012, а в чистом актинолите его содержится 2, отсюда мольная доля Акт=0,012/2=0,006: тоже получим по R²⁺ - 0,030/5=0,006 и по (Si+Ni) - 0,048/8=0,006. Мольные доли переводятся в мольные проценты умножением на 100. Процентное содержание миналов в минерале является главной классификационной характеристикой, которая определяет вид амфибола и его положение в объёме диаграммы. Кроме того, рассматриваются дополнительные характеристики: щёлочность n=100(Na+K)/(Na+K+R_B), железистость f=100(Fe²⁺+Mn)/(Fe²⁺+Mn+ Mg). В рассматриваемом примере эти характеристики имеют следующие значения: n=44,1; f=29,3. Полная запись характеристик в минальной форме будет такой: (Ак_{0,6}Чер_{33,6}Глф_{16,8}Хал_{49,0})^{f=29,3}_{n=44,1}

Амфибол из тетраэдра Акт-Черм-Дж-Хал



У этого минерала $Ca_A=0,004>0$ или $(R_B+Ca)_{2,004}>2$.

Содержание Al и Ti оказалось настолько мало, что в тетраэдрическую позицию пришлось помещать Fe^{3+} и, наоборот, часть Mg и Fe^{2+} - в структурную позицию В.

Состав данного амфибола также записываем в таблицу с распределением катионов по структурным позициям (табл.5.6).

Таблица 5.6

Расчёт на миналы кристаллохимической формулы роговой обманки

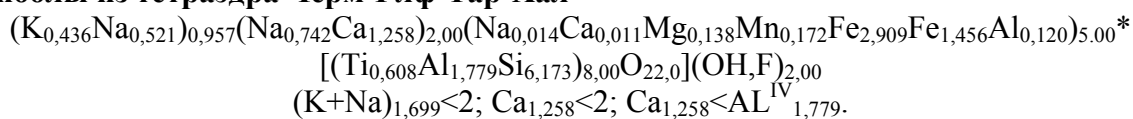
Катионы	Всего	Хал.	Дж.	Черм.	Акт.	Кум.
$(K+Na)_A$	0,720	0,720	-	-	-	-
Ca_A	0,004	-	0,004	-	-	-
Ca_B	1,964	0,720	0,008	0,736	0,500	-
R^{2+}_B	0,036	-	-	-	-	0,036
R^{2+}_C	4,264	1,800	0,020	1,104	1,250	0,090
Fe^{3+}_D	0,736	-	-	0,736	-	-
Al^{IV}_T	1,355	0,720	0,008	0,627	-	-
Fe^{3+}_T	0,109	-	-	0,109	-	-
$(Si+Ti)$	6,536	2,160	0,024	2,208	2,000	0,144
Мольная доля	1,00	0,360	0,004	0,368	0,250	0,018
Мольный %	100	36,0	0,4	36,8	25,0	1,8

Примечание: $n=100*0,720/2,720=26,5$; $f=100*2,172/4,300=50,5$

Минальная формула: $(Kум_{1,8}Aкт_{25,0}Fe-Черм_{36,8}Хал_{36,0})$.

В этом тетраэдре три минала рассчитываются независимо от других, так как имеются катионы, которые находятся только в одном минале: Na_A - в Хал, Ca_A - в Дж, и Fe^{3+} - в Черм. Кроме того, наличие R^{2+}_B показывает на присутствие куммингстонита, который рассчитывается по этому катиону. Количество катионов в актинолите рассчитывается последним по остатку Ca_B . Операции вычисления всех характеристик описаны в предыдущем примере.

Амфиболы из тетраэдра Черм-Глф-Тар-Хал



Расчёт этого тетраэдра оказался наиболее сложным, так как в этом амфиболе нет ни одного минала, в котором хотя бы один катион занимал особое структурное положение. Напомним, что Al^{VI}_D и Fe^{3+}_D замещают друг друга в одной и той же структурной позиции. Решением систем уравнений М.И.Дубровским было определено, что $Ca^{Тар}_B=Al^{IV}_Z-Ca^{общ}$, $Ca^{Тар}_B=Al^{IV}_{1,779}-Ca_{1,258}=0,521$.

Дальнейший расчёт на миналы приведён в табл.5.7. Он производится по приведенным схемам и существенного труда не представляет.

Возможен ещё один вариант пересчёта без глаукофана. Для этого Al^{VI}_D помещается в тарамит, а весь оставшийся Na_B рассчитывается на рибекит. По мнению М.И.Дубровского, более правильным будет первый вариант, поскольку, во-первых, теоретический минал должен быть более “чистым”, а во-вторых, сонахождения алюминиевых миналов (Тар+ГлФ) больше, чем алюминиевого и железистого (Тар+Риб). А в данном случае приведена вполне допустимая ассоциация миналов: Fe-Тар-Глф-Риб. В обоих вариантах количество Тар и (Глф+Риб) остаётся одинаковым, изменяется только соотношение глаукофана и рибекита.

Расчёт на миналы кристаллохимической формулы тарамита-18

Катионы	Всего	Тар.	Хал.	Черм.	Глф.	Риб.
(K+Na) _A	0,957	0,521	0,436	-	-	-
Na _B	0,742	0,521	-	-	0,121	0,101
Ca _B	1,258	0,521	0,436	-	-	-
R ²⁺ _C +(Ca+Na)	3,424+0,012	1,563	1,090	0,451	0,180	0,151
Fe ³⁺ _D	1,456-0,012	1,042	-	0,301	-	0,101
Al ^{VI} _D	0,120	-	-	-	0,120	-
Al ^{IV} _T	1,779	1,042	0,436	0,301	-	-
(Si+Ti)	6,221	3,126	1,308	0,903	0,480	0,404
Мольная доля	1,00	0,521	0,218	0,151	0,060	0,050
Мольный %	100	52,1	21,8	15,1	6,0	5,0

Примечание: $n=100*1,699/2,957=5,75$; $f=3,080*100/3,399=90,6$

Минальная формула: $(\text{Fe-Черм}_{15,1}\text{Глф}_{6,0}\text{Риб}_{5,0}\text{Fe-Тар}_{52,1}\text{Хал}_{21,8})^{f=90,6}_{n=57,5}$

Амфибол из тетраэдра Акт - (Глф+Риб) - Рих - Хал

$(\text{K}_{1,017}\text{Na}_{0,001})_{1,018}(\text{Na}_{0,968}\text{Ca}_{1,032})_{2,000}(\text{Na}_{0,037}\text{Ca}_{0,019}\text{Mg}_{4,488}\text{Mn}_{0,007}\text{Fe}_{0,284}\text{Fe}_{0,062}\text{Al}_{0,103})_{5,00}$

$*[(\text{Ti}_{0,375}\text{Al}_{0,183}\text{Si}_{7,442})_{8,00}\text{O}_{22,0}](\text{OH},\text{F})_{2,00}$

$(\text{K}+\text{Na})_{1,986}<2$; $\text{Ca}_{1,032}<2$; $(\text{K}+\text{Na})_{1,986}>(\text{Fe}^{3+}_{0,062}+\text{Al}^{\text{VI}}_{0,103}+\text{Al}^{\text{IV}}_{0,183})_{0,348}$.

Отличительной особенностью данного амфибола является высокое содержание калия и большая сумма катионов калия и натрия $(\text{A}+\text{B})>3$, несмотря на то, что часть их перенесена в позицию С. Тем не менее его кристаллохимическая формула хорошо рассчитывается на миналы (табл.5.8), благодаря использованию молекулы Халимонда, так как она одна из всех конечных миналов имеет сумму $(\text{A}+\text{B})>3$. Расчёт начинается с молекулы Халимонда. Затем по оставшемуся $(\text{K}+\text{Na})$, рассчитывается рихтерит. Количество глаукофана в этом варианте определяется по $\text{Al}^{\text{VI}}_{\text{D}}$, а в том случае если нет $\text{Fe}^{3+}_{\text{D}}$ - по остатку Na_{B} . В нашем случае по остатку Na_{B} рассчитывается рибекит $\text{Na}^{\text{Риб}}_{\text{B}}=\text{Na}_{\text{B}}-\text{Na}^{\text{Рих}}_{\text{B}}-\text{Na}^{\text{Глф}}_{\text{B}}$. Актинолит рассчитывается по Ca_{B} , оставшегося от молекулы Халимонда и рихтерита $\text{Ca}^{\text{Акт}}_{\text{B}}=\text{Ca}^{\text{Общ}}_{\text{B}}-\text{Ca}^{\text{Хал}}_{\text{B}}-\text{Ca}^{\text{Рих}}_{\text{B}}$

Расчёт на миналы кристаллохимической формулы рихтерита из тетраэдра Акт-(Глф+Риб)-Рих-Хал

Катионы	Всего	Хал.	Рих.	Глф.	Риб.	Акт.
(K+Na) _A	1,018	0,183	0,835	-	-	-
Na _B	0,968	-	0,835	0,103	0,030	-
Ca _B	1,032	0,183	0,835	-	-	0,014
R ²⁺ _C +(Ca+Na)	4,835+0,032	0,457	4,175	0,155	0,045	0,035
Fe ³⁺ _D	0,062-0,032	-	-	-	0,030	-
Al ^{VI} _D	0,103	-	-	0,103	-	-
Al ^{IV} _T	0,183	0,183	-	-	-	-
(Si+Ti)	7<817	0,549	6,680	0,412	0,120	0,056
Мольная доля	1,00	0,092	0,835	0,051	0,015	0,007
Мольный %	100	9,2	83,5	5,1	1,5	0,7

Примечание: $n=100*1,986/3,018=65,8$; $f=100*0,291/4,799=6,1$ Минальная формула: $(\text{Акт}_{0,7}\text{Глф}_{5,1}\text{Риб}_{1,5}\text{Рих}_{83,5}\text{Хал}_{9,2})^f=6,1$

Амфиболы из тетраэдра (Глф+Риб) - Тар - Рих - Арф

При расчёте на миналы амфиболов из этого тетраэдра возникают трудности с выбором арфведсонитового минала, поскольку возможны различные варианты. При $Al^{IV} > 2Ca$ амфибол следует рассчитывать на Арф + Al-Арф (или С-Арф) в зависимости от количества тарамита, а при $Al^{IV} < 2Ca$ на С-арфведсонит. Поэтому из этой подгруппы амфиболов (весь объём данного тетраэдра представляют щелочные амфиболы) мы рассмотрим два амфибола, различающихся арфведсонитовыми миналами.

Первый амфибол имеет следующую кристаллохимическую формулу:
 $(K_{0,290}Na_{0,007})_{0,297}(Na_{1,987}Ca_{0,013})_{2,00}(Na_{0,030}Li_{0,034}Mg_{0,011}Mn_{0,182}Fe^{2+}_{2,299}Fe^{3+}_{2,015}Al_{0,119})_{5,00}^*$
 $[(Al_{0,236}Si_{7,748})_{8,00}O_{22,0}](OH,F)_{2,00}$.

Выбор миналов определяется тем, что $Al^{IV}_{0,236} > 2Ca_{0,013}$. Особенностью данного амфибола является то, что в его составе находятся два арфведсонитовых минала. Расчёт на миналы приведён в табл.5.9

Таблица 5.9

Расчёт на миналы кристаллохимической формулы Fe-рибекита из тетраэдра (Глф+Риб)-Тар-Рих-Арф

Катионы	Всего	Тар.	Арф.	С-Арф.	Глф.	Риб.
$(K+Na)_A$	0,267	0,013	0,210	0,074	-	-
Na_B	1,987	0,013	0,420	0,148	0,119	0,187
Ca_B	0,013	0,013	-	-	-	-
$R^{2+}_{C+(Ca+Na)}$	2,856+0,218	0,039	0,630	0,296	0,178	1,930
Fe^{3+}_D	2,025-0,218	0,026	0,420	0,074	-	1,287
Al^{VI}_D	0,119	-	-	-	0,19	
Al^{IV}_T	0,236	0,026	0,210	-	-	-
$(Si+Ti)$	7,764	0,078	1,470	0,592	0,476	5,148
Мольная доля	1,00	0,013	0,210	0,074	0,059	0,644
Мольный %	100	1,3	21,0	7,4	5,9	64,4

Примечание: $n=100*2,284/2,297=99,4$; $f=100*2,481/2,492=99,5$

Минальная формула: $(Глф_{5,9}Риб_{4,4}Тар_{1,3}С-Арф_{7,4}Арф_{21,0})^{f=99,5}n=99,4$

Расчёт начинается с тарамита, затем по Al^{IV} рассчитываются катионы арфведсонита $Al_{Арф}=Al_{Тобщ}-Al_{ТТар}$, по Na_A - катионы С-арфведсонита $Na_{AC-Арф}=Na_{Aобщ}-(Na_{ATар}+Na_{AAрф})$ и по Al^{VI} и оставшемуся Na_B - катионы глаукофана и рибекита. Вероятно в этом минерале завышено содержание Fe^{3+} , потому что при расчёте пришлось 0,218 формульных единиц Fe^{3+} перебрасывать из позиции D в позицию RC.

Второй амфибол имеет следующую кристаллохимическую формулу:
 $Na_{1,00}(Na_{1,5}Ca_{0,5})_{2,00}(Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+}, Al)_{5,00} [(Al_{0,5}Si_{7,5})_{8,00}O_{22,0}](OH,F)_{2,00}$
 $Na > 2$; $Al^{IV}_{0,5} < 2Ca_{0,5}$

Этот амфибол состоит из трёх миналов, в которых структурные позиции A и B заполнены полностью. Расчёт данного амфибола приведён в табл.5.10.

Поскольку в кристаллохимической формуле не указано конкретное содержание Fe^{2+} , Mg , Fe^{3+} , Al для простоты вычислений принимаем $Mg_C=2,00$, $Fe^{2+}_C=2,00$, $Fe^{3+}_D=0,50$ и $Al^{VI}_D=0,50$. Расчёт начинается с С-арфведсонита по следующему уровню: $Na_{Арф A}=Na_{общ A}-Ca_B$ (остальная часть $Na_A=Ca_B$ идёт на таримит и рихтерит), затем по Al^{IV}_Z рассчитываются катионы тарамита, и по оставшемуся Na_A - катионы рихтерита, а затем по оставшемуся Na_B - катионы суммы глаукофана и рибекита. В нашем примере миналы глаукофана и рибекита отсутствуют.

**Расчёт на миналы кристаллохимической формулы арфедсонита из тетраэдра
(Глф+Риб)-Тар-РихАрф**

Катионы	Всего	С-Арф..	Тар.	Рих.
Na _A	1,00	0,50	0,25	0,25
Na _B	1,50	1,00	0,25	0,25
Ca _B	0,50	-	0,25	0,25
R ²⁺ _C	4,00	2,00	0,75	1,25
Fe ³⁺ _D	0,50	0,50	-	-
Al ^{VI} _D	0,50	-	0,50	-
Al ^{VI} _T	0,50	-	0,50	-
(Si+Ni)	7,50	4,00	1,50	2,00
Мольная доля	1,00	0,50	0,25	0,25
Мольный %	100	50,0	25,0	25,0

Примечание: $n=100 \cdot 2,5/3,00=83,3$; $f=50,0$

Минальная формула: $(\text{Тар}_{25,0}\text{Рих}_{25,0}\text{С-Арф}_{50,0})^{f=50,0}_{n=83,3}$

Так как конечной целью пересчёта кристаллохимических формул на минальный состав является получение минальной формулы амфибола, то можно существенно упростить операции пересчёта, определяя для каждого минала данного классификационного тетраэдра единичное количество лишь одного ведущего катиона. Это становится возможным на том основании, что единичное количество любого катиона в минале, определяемое делением количества катиона, приходящегося на минал, в минерале, будет равно мольной доли минала. Поэтому при экспрессном пересчёте миналов амфиболов можно воспользоваться следующими соотношениями:

1) тетраэдр - Акт-Черм-Глф-Хал:

Хал=50*(K+Na_A); Кум=50R²⁺_B; (Глф+Риб)= 50*Na_B; Черм=50*(Al^{IV}_Z-Na_A);

Акт=100-(Хал+(Глф+Риб)+Черм+Кум).

2) тетраэдр - Акт-Черм-Дж-Хал:

Хал=50*(K+Na_A); Кум=50*R²⁺_B; Дж=100*Ca_A; Черм=50*Al^{VI}_D;

Акт=100-(Хал+Дж+Черм+Кум);

3) тетраэдр - Черм-Глф-Тар-Хал:

Тар=100*(Al^{IV}_Z-Ca_B); (Глф+Риб)= 50*(Na_B-(Al^{IV}_Z-Ca_B)); Хал=50*((K+Na_A)-(Al^{IV}_Z-Ca_B);

Кум=50*R²⁺_B; Черм=100-(Тар+(Глф+Риб)+Хал+Кум);

4) тетраэдр - Акт-Глф-Рих-Хал:

Хал=50*Al^{IV}_Z; Кум=50*R²⁺_B; Рих=100*(K+Na_A)-Al^{IV}_Z);

(Глф+Риб)=50*(Na_B-((K+Na_A)-Al^{IV}_Z Акт= (100-(Хал+Рих+(Глф+Риб)+Кум);

5) тетраэдр - Глф-Тар-Рих-Арф:

5.а. С-Арф=100((K+Na_A)-Ca_B); Тар=50*Al^{IV}_Z; Кум=50*R²⁺_B;

Рих=100*(Ca_B-0,5Al^{IV}_Z); (Глф+Риб)=100-(С-Арф+Тар+Рих+Кум);

5.б. Тар=100*Ca_B; (С-Арф)=100*(Na_A+K)-(Ca_B+Al^{IV}_Z-2Ca_B); Арф=100*(Al^{IV}_Z-2Ca_B);

(Глф+Риб)=100-(Тар+Арф+(С-Арф)+Кум);

Для существенного ускорения расчёта и написания кристаллохимических и минальных формул минералов нами описаны алгоритмы и на языке Бэйсик составлена программа расчёта основных породообразующих, в том числе и амфиболов, минералов.

Алгоритмы пересчёта амфиболов включают несколько блоков: **1** - блок расчёта стехиометрических коэффициентов; **2** - блок расчёта количества атомов алюминия в шестерной и четверной координации и соотношения атомов; **3** - блок расчёта коэффициентов в кристаллической формуле; **4** - блок расчёта молекулярных процентов миналов.

1. Блок расчёта стехиометрических коэффициентов:

а) массовые содержания компонентов (M2) пересчитываем на молекулярные количества (M3): $M3(i)=M2(i)/M1(i)$, где: M1 - молекулярный вес компонента, а i - порядковый номер компонента;

б) рассчитываем атомные количества анионов (M4) и катионов (M5): $M4(i)=M3(i)*K1(i)$, где K1(i) - число атомов кислорода в комплексе -; $M5(i)=M3(i)*K2(i)$, где K2(i) - число атомов катиона в формуле комплекса - I;

в) вычисляем общий делитель - K (расчётный фактор): $K=\sum M4(i)/R(j)$, где R(j) - число атомов кислорода в теоретической формуле данного минерала (для пироксенов - R=6);

г) Находим стехиометрические коэффициенты (M): $M(i)=M5(i)/K$, где I - порядковый номер компонента.

2. Блок расчёта атомов алюминия и соотношений атомов. При пересчёте амфиболов вычисляем:

а) количество атомов Al^{IV} в четверной координации:
 $Al^{IV}=8-Si$

б) количество атомов Al^{VI} в шестерной координации:
 $Al^{VI}=Al-Al^{IV}$

в) соотношение атомов: $Fe^{2+}=100*Fe^{2+}/T$; $Mg'=100*Mg/T$; $Ca'=100*Ca/T$; $Na'=100*Na/T$; $K'=100*K/T$, где $T=Fe^{2+}+Mg+Ca+Na+K$

г) железистость - f и магнезиальность - X:
 $f=(Fe^{3+}+Fe^{2+})/(Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn+Mg)$; $X=Mg/(Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn+Mg)$.

3. Рассчитываем коэффициенты элементов в кристаллохимической формуле:

а) рассчитываем коэффициенты элементов позиции Z:

$a_1 - (Si+Ti+Al)>8,0 - Al^{IV}_Z=8,0-(Si+Ti)$, $Fe^{3+}_Z=0$.

$a_2 - (Si+Ti+Al)<8,0 - Al^{IV}_Z=Al$, $Fe^{3+}_Z=8,0-(Si+Ti+Al)$;

б) рассчитываем коэффициенты элементов в позиции (C+D) и частично R^{2+}_B : $Fe^{3+}_D=Fe^{3+}-Fe^{3+}_Z$; $Al^{VI}_D=Al-Al^{IV}_Z$; $Mn_C=Mn$; $E=5-(Al^{VI}_D+Fe^{3+}_D+Mn)$; $R^{2+}_B=(Mg_B+Fe^{2+}_B)$;

$b_1 - E>(Fe^{2+}+Mg)$: $Fe^{2+}_C=Fe^{2+}$; $(Ca_C+Na_C)=E-(Fe^{2+}+Mg)$; $Mg_B=0$; $Mg_C=Mg$; $Ca_C=(Ca_C+Na_C)*Ca/(Ca+Na)$; $Na_C=(Ca_C+Na_C)*Na/(Ca+Na)$; $Fe_B=0$.

$b_2 - E<(Mg+Fe^{2+})$; $Mg_C=E*Mg/(Fe^{2+}+Mg)$; $Na_C=0$; $Ca_C=0$; $Fe^{2+}_C=E*Fe^{2+}/(Mg+Fe^{2+})$; $Mg_B=Mg-Mg_C$; $Fe^{2+}_B=Fe^{2+}-Fe^{2+}_C$;

в) рассчитываем коэффициенты элементов в позиции B и Ca_A :

$v_1 - (2-R^{2+}_B)>(Ca-Ca_C)$: $Ca_B=(Ca-Ca_C)$; $Na_B=(2-R^{2+}_B)-Ca_B$;

$v_2 - (2-R^{2+}_B)<(Ca-Ca_C)$: $Ca_B=(2-R^{2+}_B)$; $Na_B=0$; $Ca_A=Ca-(Ca_C+Ca_B)$

г) рассчитываем коэффициенты элементов в позиции A:

$Na_A=Na-(Na_B+Na_C)$; $K_A=K$.

д) определяем коэффициенты в основных структурных позициях амфиболов:

$A=(Na_A+K_A+Ca_A)$; $B=(Mg_B+Fe^{2+}_B+Mn_B+Ca_B+Na_B+K_B)=2,0$;

$(C+D)=(Al_D+Fe^{3+}_D+Cr_D+Mg_C+Fe^{2+}_C+Mn_C+Ca_C)=5,0$; $Z=(Si+Ti+Al^{IV}+Fe^{3+}_Z)=8,0$.

4. Определяем процентное количество основных миналов (оперируя найденными коэффициентами в кристаллохимической формуле данного минерала:

а) выявляем принадлежность к определённому классификационному тетраэдру:

I тетраэдр - Акт-Черм-Глф-Хал - $(Na+K)\leq 2$, $Ca\leq 2$, $(Na+K)\leq (Al+Fe^{3+})$;

II тетраэдр - Акт-Черм-Дж-Хал - $Ca_A>0$ или $(R^{2+}_B+Ca)>2$, где $R^{2+}_B - Mg, Fe^{2+}, Mn$;

III тетраэдр - Черм-Глф-Тар-Хал - $(Na+K)\leq 2$, $Ca\leq 2$, $(Ca+R^{2+}_B)<_{AlIV}Z$;

IV тетраэдр - Акт-Глф-Рих-Хал - $(K+Na)\leq 2$, $Ca\leq 2$, $(K+Na)>(Al+Fe^{3+})$;

V тетраэдр - Глф-Рих-Тар-Арф - $(K+Na)>2$

VI тетраэдр - (C-Арф)-Тар-Рих-Глф - $Al^{IV}_Z<2Ca_B$;

VII тетраэдр - Арф-(C-Арф)-Тар-Глф - $Al^{IV}_Z>2Ca_B$.

б) вычисляем процентное количество основных миналов:

I тетраэдр - Акт-Черм-Глф-Хал - Хал=50*(К+Na_A); (Глф+Риб)=50*Na_B; Кум=50*R²⁺_B; Черм=50*(Al^{IV}_Z-(К+Na_A)); Акт=100-(Хал+(Глф+Риб)+Черм+Кум).

II тетраэдр - Акт-Черм-Дж-Хал - Хал=50*(К+Na_A); Дж=100*Са_A; Черм=50*Al^{VI}_D; Кум=50*Al^{VI}_D; Акт=100-(Хал+Дж+Черм+Кум).

III тетраэдр - Черм-Глф-Тар-Хал - Тар=100*(Al^{IV}_Z-Са_B); (Глф+Риб)=50*(Na_B-(Al^{IV}_Z-Са_B)); Хал=50*((К+Na_A)-Al^{IV}_Z-Са_B); Кум=50*R²⁺_B; Черм=100-(Тар+(Глф+Риб)+Хал+Кум);

IV тетраэдр - Акт-Глф-Рих-Хал - Хал=50*Al^{IV}_Z; Кум=50*R²⁺_B; Рих=100*(К+Na_A)-Al^{IV}_Z; (Глф+Риб)=50*(Na_B-((К+Na_A)-Al^{IV}_Z)); Акт=100-(Хал+Рих+(Глф+Риб)+Кум).

Va тетраэдр - (С-Арф) -Тар-Рих-Глф - (С-Арф)=100*((К+Na_A)-Са+); Тар=50*Al^{IV}_Z; Рих=100*(Са_B-0,5Al^{IV}_T); Кум=50*R²⁺_B; (Глф+Риб)=100-(Тар+Рих+(С-Арф)+Кум).

Vб тетраэдр - Арф-(С-Арф)-Тар-Глф - Арф=100*(Al^{IV}_Z-2Са_B); Тар=100*Са_B; (С-Арф)=100*((К+Na_A)-(Са_B+(Al^{IV}_Z-2Са_B))); Кум=50*R²⁺_B; (Глф+Риб)=100-(Тар+Арф+(С-Арф)+Кум).

Данные алгоритмы реализованы в соответствующем режиме вычисления на ЭВМ комплексной программы расчёта молекулярных процентов миналов и кристаллохимических формул основных породообразующих минералов, выполненных на языке Бэйсик и приведённой в главе 8.

При новом наборе программы производится обязательная проверка точности работы программы на всех возможных режимах путём вычисления контрольных примеров, приведённых ниже для каждого классификационного тетраэдра амфиболов в соответствующем режиме работы. В случае вызова отлаженной программы, осуществляемого из внешнего носителя, такой проверки не проводится.

Контрольные примеры для проверки точности работы программы на всех предусмотренных режимах:

I тетраэдр - Акт-Черм-Глф-Хал

Проба N1 Расчёт формулы амфибола по кислородному методу:
SiO₂=40.52; TiO₂=1.16; Al₂O₃=11.11; Fe₂O₃=6,02; Cr₂O₃=0.00; FeO=19.08;
MnO=0.59; MgO=6.19; CaO=11.53; Na₂O=1.47; KO=1.40; HO=2.15;. F=0.14.

Стехиометрические коэффициенты:

Si=6.190; Ti=0.133; Al=2.001; Fe³⁺=0.692; Cr=0.000; Fe²⁺=2.438;
Mn=0.076; Mg=1.409; Ca=1.887; Na=0.435; K=0.273; H=2.191; F=0.053;

Соотношение атомов: Fe²⁺=34.84; Mg=21.87; Ca=29.29; Na=6.76; K=4.24;
f=0.68; x=0.31; Al^{IV}=1.676; Al^{VI}=0.324.

Молекулярные проценты миналов; 26.8Хал8.1(Глф+Риб)57.0Черм8.1Акт n=27.5
F=64.1

Кристаллохимическая формула:

(K_{0.273}Na_{0.263})_{0.536}(Na_{0.162}Ca_{1.83}Mg_{0.000}Fe_{0.000})_{2.000}*
(Na_{0.011}Ca_{0.049}Mg_{1.409}Fe_{2.438}Mg_{0.076}Fe_{0.692}Al_{0.324})_{5.00}*
[(Fe_{0.000}Al_{1.676}Ti_{0.133}Si_{6.190})_{8.000}O_{22.0}](OH,F)_{2.0}

II тетраэдр - Акт-Черм-Дж-Хал

Проба N2.Расчёт формулы амфибола по кислородному методу^
SiO₂=44.88; TiO₂=0.80; Al₂O₃=10.83; Fe₂O₃=4.85; Cr₂O₃=0,00; FeO=10.19;
MnO=0.09; MgO=12.87; CaO=12.18; Na₂O=1.44; K₂O=0.39; H₂O=1.49 ;F=0.00.

Стехиометрические коэффициенты: Si=6.607; Ti=0.089; Al=1.879; Fe³⁺=0.537;
Cr=0.000; Fe²⁺=1.255; Mn=0.011; Mg=2.824; Ca=1.921; Na=0.411; K=0.073; H=1.463; F=0.000.

Соотношение атомов: Fe²⁺=19.35; Mg=43.55; Ca=29.63; Na=6.34; K=1.13; f=0.39;
x=0.61; Al^{IV}=1.305; Al^{VI}=0.575.

Молекулярные проценты миналов: 24.2Хал12.3Дж28.7Черм24.7Акт10.1Кум n=19.5
F=31.0

Кристаллохимическая формула:

$(K_{0.073}Na_{0.411}Ca_{0.123})_{0.607}(Na_{0.000}Ca_{1.799}Mg_{0.139}Fe_{0.062})_{2.00}^*$
 $(Na_{0.000}Ca_{0.000}Mg_{2.684}Fe_{1.193}Mn_{0.011}Fe_{0.537}Al_{0.575})_{5.00}^*[(Fe_{0.000}Al_{1.305}Ti_{0.089}Si_{6.607})_{8.000}O_{22.0}](OH,F)_{2.0}$

III тетраэдр - Черм-Глф-Тар-Хал

Проба N3. Расчёт формулы амфибола по кислородному методу:

SiO₂=40.5 TiO₂=0.8 Al₂O₃=17.6 Fe₂O₃=4.5 Cr₂O₃=0.0 FeO=13,9 MnO=0,4 MgO=7,3 CaO=10,4 Na₂O=1,3 K₂O=0,4 H₂O=2,3 F=0,0

Стехиометрические коэффициенты: Si=6.05; Ti=0.09; Al=3.10; Fe³⁺=0.51; Cr=0.00; Fe²⁺=1.73; Mn=0.05; Mg=1.63; Ca=1.67; Na=0.38; K=0.08; H=2.00; F=0.00.

Соотношение атомов: Fe²⁺=31.51; Mg=29.69; Ca=30.42; Na=6.92; K=1.46; f=0.57; x=0.43; Al^{IV}=1.86; Al^{VI}=1.24.

Молекулярные проценты миналов: 17.0Тар0.0(Глф+Риб)6.0Хал69.0Чер8.0Кум n=21.6 F=52.2

Кристаллохимическая формула:

$(K_{0.08}Na_{0.21})_{0.29}(Na_{0.17}Ca_{1.67}Mg_{0.08}Fe_{0.08})_{2.00}^*$ $(Na_{0.00}Ca_{0.000}Mg_{1.55}Fe_{1.65}Mn_{0.05}Fe_{0.51}Al_{1.24})_{5.00}^*$
 $[(Fe_{0.000}Al_{1.86}Ti_{0.09}Si_{6.05})_{8.00}O_{22.0}](OH,F)_{2.0}$

IV тетраэдр - Акт-Глф-Рих-Хал

Проба N4. Расчёт формулы амфибола по кислородному методу:

SiO₂=57.88; TiO₂=0.00; Al₂O₃=3.06; Fe₂O₃=0.61; Cr₂O₃=0.00; FeO=0.22; MnO=0.02; MgO=20.71; CaO=6.21; Na₂O=5.23; K₂O=3.08; H₂O=2.90; F=0.00.

Стехиометрические коэффициенты: Si=7.99; Ti=0.00; Al=0.50; Fe³⁺=0.06; Cr=0.00; Fe²⁺=0.03; Mn=0.00; Mg=4.26; Ca=0.92; Na=1.40; K=0.54; H=2.00; F=0.00.

Соотношение атомов: Fe²⁺=0.42; Mg=59.58; Ca=12.87; Na=19.58; K=7.55; f=0.02; x=0.98.

Молекулярные проценты миналов: 0.5Хал69.0Рих23.0(Глф+Риб)7.5Акт0.0Кум n=68.5 F=1.2

Кристаллохимическая формула:

$(K_{0.54}Na_{0.16})_{0.70}(Na_{1.15}Ca_{0.85}Mg_{0.00}Fe_{0.00})_{2.00}^*$ $(Na_{0.09}Ca_{0.07}Mg_{4.26}Fe_{0.03}Mn_{0.00}Fe_{0.06}Al_{0.49})_{5.00}^*$
 $[(Fe_{0.000}Al_{0.01}Ti_{0.00}Si_{7.99})_{8.00}O_{22.0}](OH,F)_{2.0}$

Va тетраэдр - (С-Арф)-Тар-Рих-Глф.

Проба N5. Расчёт формулы амфибола по кислородному методу:

SiO₂=49.29; TiO₂=0.32; Al₂O₃=2.26; Fe₂O₃=18.70; Cr₂O₃=0.00; FeO=17.12; MnO=1.25; MgO=0.55; CaO=2.51; Na₂O=6.79; K₂O=0.56; H₂O=0.88; F=0.05.

Стехиометрические коэффициенты: Si=7.727; Ti=0.038; Al=0.418; Fe³⁺=2.206; Cr=0.000; Fe²⁺=2.245; Mn=0.166; Mg=0.129; Ca=0.422; Na=2.064; K=0.112; H=0.920; F=0.025.

Соотношение атомов: Fe²⁺=45.16; Mg=2.59; Ca=8.48; Na=41.52; K=2.25; f=0.94; x=0.03; Al^{IV}=0.235; Al^{VI}=0.183.

Молекулярные проценты миналов:

11.6(С-Арф)11.7Тар29.2Рих47.4(Глф+Риб)0.0Кум n=83.8; F=94.9 .

Кристаллохимическая формула:

$(K_{0.11}Na_{0.414})_{0.526}(Na_{1.591}Ca_{0.409}Mg_{0.000}Fe_{0.000})_{2.00}^*$
 $*Na_{0.060}Ca_{0.012}Mg_{0.129}Fe_{2.245}Mn_{0.166}Fe_{2.206}Al_{0.183})_{5.000}^* [(Fe_{0.000}Al_{0.235}Ti_{0.038}Si_{7.727})_{8.000}O_{22.0}](OH,F)_{2.0}$

Vб тетраэдр - Арф-(С-Фрф)-Тар-Глф

Проба N6 Расчёт формулы амфибола по кислородному методу:

SiO₂=51.16; TiO₂=0.00; Al₂O₃=1.25; Fe₂O₃=19.27; Cr₂O₃=0.00; FeO=13.62;

MnO=0.00; MgO=5.70; CaO=1.10; Na₂O=6.96; K₂O=0.00; H₂O=1.28; F=0.00.

Стехиометрические коэффициенты: Si=7.78; Ti=0.00; Al=0.22; Fe³⁺=2.20; Cr=0.00; Fe²⁺=1.73; Mn=0.00; Mg=1.29; Ca=0.11; Na=2.05; K=0.00; H=1.30; F=0.00.

Соотношение атомов: Fe²⁺=33.40; Mg=24.90; Ca=2.12; Na=39.58; K=0.00; f=0.75; x=0.25 Al^{IV}=0.22; Al^{VI}=0.00.

Молекулярные проценты миналов:

11.0Тар0.0Арф27.0(С-Арф)51.0(Глф+Риб)11.0Кумn=94.9 F=57.28

Кристаллохимическая формула:
 $(K_{0.00}Na_{0.38})_{0.38}(Na_{1.67}Ca_{0.11}Mg_{0.09}Fe_{0.13})_{2.00}(Na_{0.00}Ca_{0.00}Mg_{1.20}Fe_{1.60}Mn_{0.00}Fe_{2.20}Al_{0.00})_{5.00}^*$
 $[(Fe_{0.00}Al_{0.22}Ti_{0.00}Si_{7.78})_{8.00}O_{22.0}](OH,F)_{2.00}$

5.3. Распределение петрогенных элементов амфиболов

Состав амфиболов тесно связан с условиями их образования. Так, для амфиболов магматического генезиса возрастает степень замещения $Mg, Fe^{2+} \rightarrow (Al, Fe^{3+}), Ca \rightarrow (Na, K), Si \rightarrow Al$ (рис.5.5) по мере увеличения щёлочности пород в ряду: диорит \rightarrow гранит \rightarrow нефелиновый сиенит и диорит \rightarrow щелочное габбро. Поэтому для диорита характерна роговая обманка, для гранитов - даже рибекит, для нефелиновых сиенитов - арфведсонит. Для амфиболов метаморфического происхождения отношение Mg/Fe закономерно изменяется при переходе от метаморфизованных гипербазитов (антофиллит) к железистым кварцитам (куммингтонит). Для метаморфических пород, возникших за счёт магнезиальных известняков и доломитов, характерны тремолит, иногда рихтерит, паргасит; за счёт осадочных пород, богатых минералами железа (карбонаты, окислы, гидроокислы, хлориты), - актинолит.

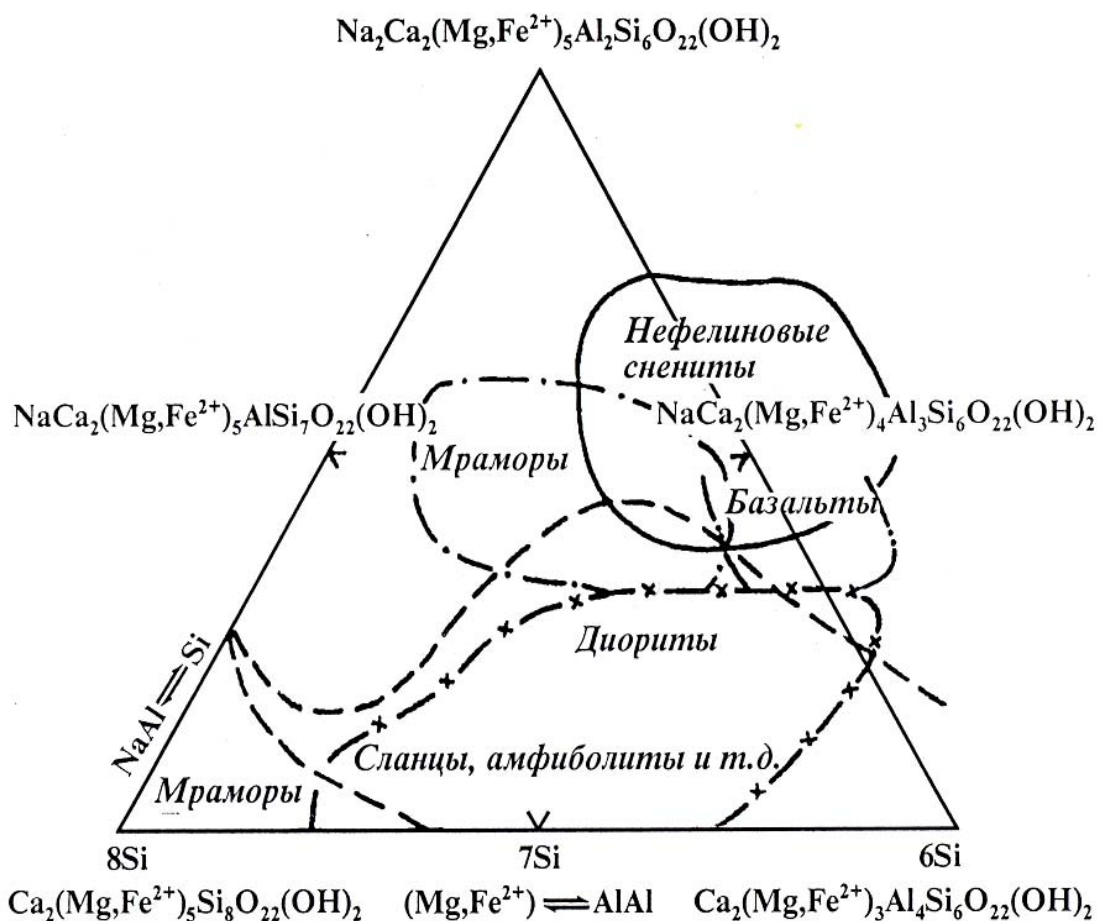


Рис.5.5. Зависимость между составом и парагенезисом кальциевых амфиболов (Halimond, 1943)

Увеличение степени метаморфизма приводит к повышению содержания Na и K в позиции A и увеличению отношения $(Na+K)/(Na+K+Ca)$, увеличению в составе амфиболов рибекитового компонента и уменьшению глаукофанового. Сопряженно меняются и их магнезиальность, глинозёмистость и отношение Na/K .

Исследование составов щелочных гранитов, нефелиновых сиенитов, карбонатитов и других щелочно-карбонатных пород позволило Л.Л.Перчуку выявить интересные закономерности проявления изоморфизма в пределах каждой группы перечисленных пород. Здесь широко проявлен гетеровалентный изоморфизм $2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}) \leftrightarrow 3(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$. При этом кальциевость амфиболов почти не меняется и широко проявлен изоморфизм $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}$. Это хорошо видно из сопоставления средних кристаллохимических формул амфиболов (табл.5.11)

Таблица 5.11

Соотношение катионов в кристаллохимических формулах, представляющих средние составы из щелочных гранитов, нефелиновых сиенитов и карбонатитов (Перчук, Рябчиков, 1976)

Катион	Средний состав амфиболов			Катион	Средний состав амфиболов		
	Щелочные граниты	Нефелиновые сиениты	Карбонатиты		Щелочные граниты	Нефелиновые сиениты	Карбонатиты
Na	2,32	2,54	2,54	Fe^{3+}	1,63	1,02	0,95
K	0,46	0,38	0,27	Al^{VI}	0,27	0,61	0,24
Ca	0,26	0,28	0,46	Ti	0,14	0,16	0,03
Fe^{2+}	2,96	1,51	0,47	Al^{IV}	0,01	0,01	0,11
Mn	0,09	0,13	0,02	Si	7,85	7,78	7,86
Mg	0,05	1,73	3,32	-	-	-	-

В гранитах магнезиальность амфиболов не превышает 15%, в нефелиновых сиенитах она изменяется от 15 до 90%, а в карбонатах - от 80 до 98%.

Усреднённый химический состав амфиболов из пород различного состава, со стехиометрическими коэффициентами в пересчёте на 24 атома кислорода, с соотношением атомов и общей железистостью и магнезиальностью приведён в табл.5.12.

Зависимость химического состава кальциевых и щелочных моноклинных амфиболов, а также железо-магнезиальных моноклинных и ромбических амфиболов от условий их кристаллизации удобнее рассмотреть отдельно.

5.3.1. Кальциевые амфиболы

Кальциевые амфиболы имеют наибольшую распространённость, поэтому их мы рассмотрим наиболее подробно. Роговые обманки - характерный минерал регионально-метаморфических пород. Железистые роговые обманки обычно входят в состав богатых кальцием кристаллических сланцев и гнейсов, магнезиальные роговые обманки и паргаситы - в состав метаморфизованных карбонатных пород и скарнов. Роговые обманки тремолит-актинолитового ряда нередко образуются при метаморфизме основных магматических пород. Актинолит также входит в состав глаукофан-зелёносланцевых метаморфических комплексов. Тремолит обычен в регионально метаморфизованных карбонатных породах.

В комплексе высокого давления, в эклогитах выделяются каринтины - роговые обманки с широкими вариациями состава, в целом магнезиальные с относительно низкой железистостью ($f=7-28\%$), с вариациями общего содержания Al_2O_3 (11-17%), но с повышенным количеством октаэдрического алюминия Al^{VI} , с пониженным содержанием кальция и с повышенной натриевостью (до 3,3% Na_2O). Они находятся в парагенезе с гранатом, омфацитом, нередко с рутилом, дистеном.

Таблица 5.12

Средний химический состав амфиболов из пород различного состава (Sahama, Rankama)

Компонент	Габбро	Диориты	Граниты	Щелочные граниты	Сиениты	Амфиболиты
Массовые проценты						
SiO ₂	44,88	45,83	46,99	49,29	41,41	40,52
TiO ₂	0,80	0,34	0,46	0,32	1,64	1,16
Al ₂ O ₃	10,83	10,13	6,27	2,26	7,55	11,11
Fe ₂ O ₃	4,85	4,73	3,24	18,70	8,21	6,02
FeO	10,19	10,59	11,23	17,12	22,19	19,09
MnO	0,09	0,15	0,25	1,25	0,85	0,59
MgO	12,87	13,28	14,18	0,55	2,95	6,19
CaO	12,18	11,43	12,91	2,51	7,61	11,53
Na ₂ O	1,44	1,58	1,69	6,79	4,48	1,47
K ₂ O	0,38	0,48	0,67	0,56	1,79	1,40
H ₂ O	1,49	1,32	0,97	0,88	1,02	2,15
F	-	0,06	0,03	0,05	0,06	0,11
P ₂ O ₅	-	-	0,04	-	0,11	0,04
Сумма	100,01	99,92	99,93	100,38	99,87	100,37
Количество ионов в пересчёте на 24 (O)						
Si	6,609	6,755	7,139	7,730	6,681	6,226
Al ^{IV}	1,391	1,245	0,861	0,270	1,319	1,774
Al ^{VI}	0,488	0,514	0,238	0,147	0,116	0,237
Ti	0,089	0,038	0,514	0,038	0,199	0,134
Fe ³⁺	0,537	0,524	0,363	2,206	0,996	0,696
Mg	2,823	2,916	3,142	0,128	0,709	1,417
Fe ²⁺	1,253	1,303	1,395	2,241	2,989	2,310
Mn	0,011	0,019	0,031	0,166	0,116	0,077
Ca	1,921	1,804	2,057	0,422	1,315	1,897
Na	0,411	0,451	0,487	2,063	1,401	0,438
K	0,073	0,090	0,127	0,112	0,368	0,274
H	1,463	1,297	0,962	0,920	1,097	2,202
F	-	0,028	0,114	0,025	0,031	0,053
Соотношение атомов						
Fe ²⁺	19,33	19,85	19,35	45,13	44,07	36,55
Mg	43,56	44,42	43,59	2,59	10,45	22,33
Ca	29,64	27,49	28,54	8,49	19,39	29,90
Na	6,34	6,87	6,76	41,54	20,65	6,90
K	1,13	1,37	1,76	2,26	5,43	4,32
f	0,387	0,380	0,356	0,940	0,828	0,669
X	0,610	0,610	0,637	0,024	0,147	0,314

Содержание кремнезёма в кальциевых амфиболах меняется вследствие замещения Si на Al. Среди природных образцов самое низкое содержание SiO₂, равное 36,7% установлено в высокоглинозёмистой роговой обманке из гнейсов Восточных Кейв на Кольском полуострове; высокое содержание кремнезёма (58,94) - в тремолите из кальцита - тремолит-диопсидовой породы Виртасалим в Финляндии (Крылова и др., 1991).

Титан обычно входит в состав Са-амфиболов в количестве десятых долей процента. Реже оксид титана отсутствует (например, в роговых обманках из метаморфизованных кар-

бонатных пород) или поднимается до 3,8% как, например, в роговой обманке из горблендита в Швеции. Повышенное содержание TiO_2 (до 8,5%) характерно для керсутита - высокоглинозёмистой роговой обманки, чаще встречающейся среди вулканических и интрузивных пород. Однако известны находки керсутита в метаморфических породах (Кориковский, 1967).

В метаморфических амфиболах содержание титана возрастает от зелёносланцевой фации к амфиболитовой и далее к гранулитовой. Однако эксперименты Р.Хельца показали, что помимо температурной зависимости, которая отчётливо проявляется в амфиболах в интервале от 700 до 1000°C, его содержание сильно зависит от фугитивности кислорода. В роговой обманке в непосредственной близости к железо-титанистым окисным минералам при постоянной степени окисленности породы и при постоянной температуре содержание титана снижается. Также наблюдается обратная зависимость его содержания в роговой обманке от степени окисленности породы.

Содержание глинозёма меняется в зависимости от типа амфибола от 3,90 до 15,40%. В последнем случае это паргаситовые роговые обманки из метаморфизованных карбонатных пород. Паргаситы отличаются повышенным содержанием не только алюминия (главным образом Al^{IV}), но и калия. Содержание глинозёма может быть и более высоким, например до 22-23% в чермакитовой роговой обманке.

К настоящему времени установлено влияние состава вмещающих пород, условий температуры и давления регионального метаморфизма на общее количество алюминия в амфиболе, а так же на его распределение в тетраэдрической и октаэдрической позициях.

Распределение амфиболов по количеству алюминия, титана и соотношению Al^{IV} и Al^{VI} было предложено В.В.Закруткиным (1968) (рис.5.6). Проведённая впоследствии статистическая обработка большого количества химических анализов показала некоторое перекрытие полей и соответственно отсутствие чёткой границы (Костюк, 1970). Однако общая тенденция возрастания алюминия, и особенно Al^{IV} в роговых обманках гранулитовой фации сравнительно с амфиболитовой, несомненно, проявляется, что связано с тенденцией увеличения содержания тетраэдрического алюминия с повышением температуры.

Б.Ликом (Leake, 1965) была предложена диаграмма в координатах Al^{IV} - Al^{VI} , на которую были нанесены составы 936 анализированных кальциевых и субкальциевых амфиболов. Метаморфические амфиболы широко рассеялись по всему полю с некоторым сосредоточением в его центральной части. Амфиболы скарнов и карбонатных пород образуют поле в правой нижней части диаграммы (точечный контур на рис.5.7), где тяготеют к составу чистого тремолита, хотя и располагаются в других частях поля. Амфиболы изверженных пород в целом концентрируются в нижней части диаграммы, то есть для них характерны относительно низкие значения Al^{VI} . Б.Лик обозначил также линию предельно возможного содержания Al^{VI} при данном значении кремния, отличающихся особенностями состава.

Среди метаморфических амфиболов выделение различных парагенетических типов было проведено Е.А.Костюк и В.С.Соболевым в 1965 г. С развитием представлений о фациальных сериях по давлению, и возрастанием интереса к минералогии высокобарических метаморфических комплексов появилась серия работ, в которых оценивались изменения состава амфиболов в связи с условиями давления.

А. Моттана и А.Эдгар (Mottana, Edgar, 1970), рассмотрев составы 50 амфиболов из эклогитовых парагенезисов (высокобарические ассоциации), выделили на диаграмме Al^{IV} - Al^{VI} шесть групп Са-амфиболов из эклогитов разного генезиса: глаукофаны, Са-глаукофаны, каринтины, роговые обманки, барруазиты и керсутиты. Диаграмма демонстрирует возрастание Al^{VI} в амфиболах с увеличением давления, что подтвердило выводы предыдущих исследователей. Авторы подчёркивают, что состав первичных эклогитовых амфиболов является важным индикатором условий формирования эклогитов. Так, глаукофан характерен для фации глаукофановых сланцев, каринтин в эклогитах типичен для условий амфиболитовой фации, а керсутиты, найденные в эклогитах магматического происхождения, формировались в условиях верхней мантии.

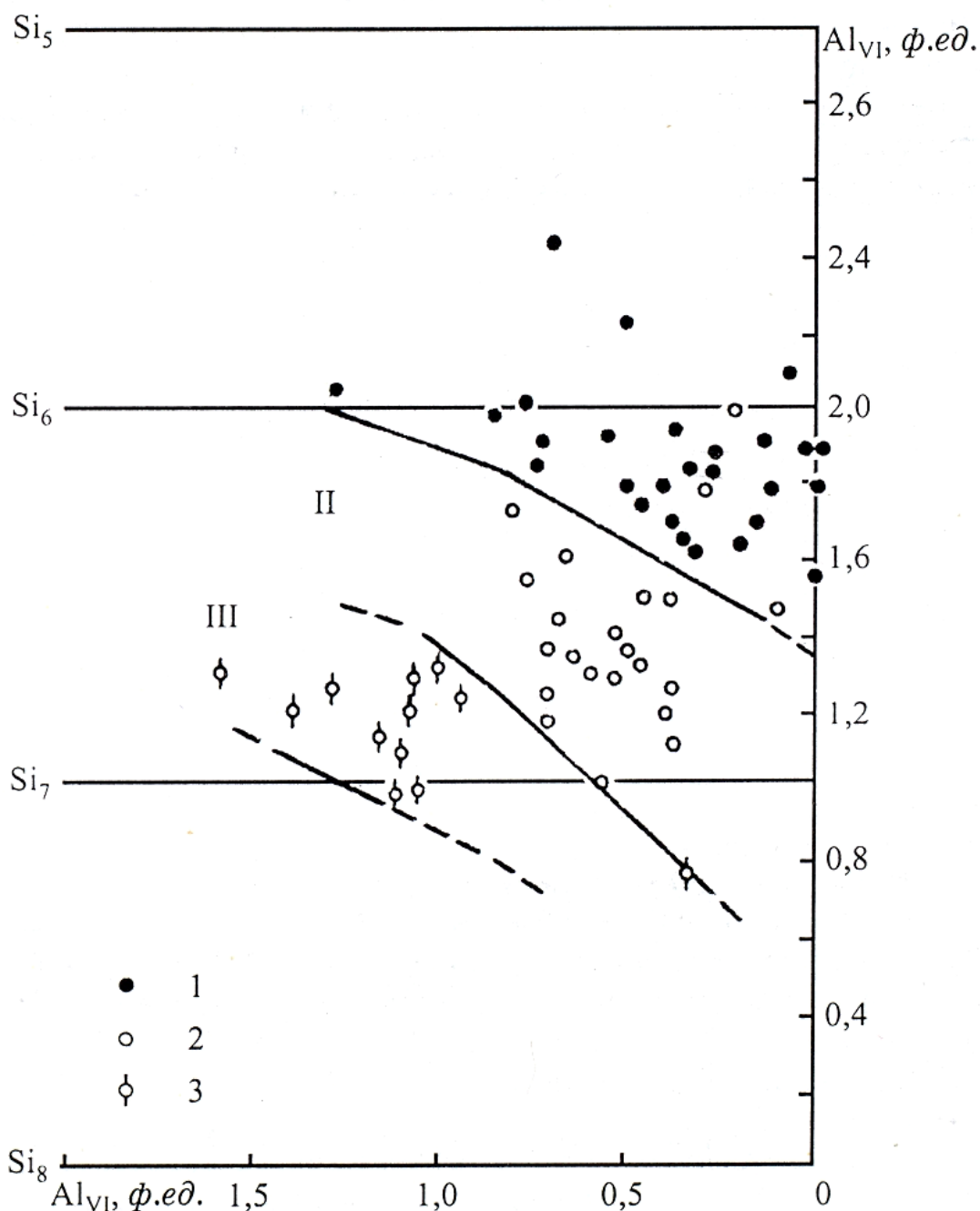


Рис. 5.6. Распределение амфиболов гранулитовой и амфиболитовой фаций по соотношению Al^{IV} и Al^{VI}. 1 – гастингситы из пород гранулитовой фации (I) и интрузивных пород; 2 0 обыкновенные роговые обманки из пород амфиболитовой фации (II); 3 – амфиболы из пород эпидот – амфиболитовой фации (III)

Наличие субкальциевых амфиболов промежуточных составов интерпретируется А.Моттаной и А.Эдгаром как возможность кристаллизации амфибола в условиях переходных между фацией глаукофановых сланцев и амфиболитовой.

Внутри штрихового контура сосредоточены преимущественно амфиболы изверженных пород; метаморфические амфиболы рассеиваются по всему полю диаграммы с преобладанием за пределами штрихового контура. Прямая линия – линия предполагаемого предельно возможного содержания

Диаграмма Al^{VI} - (Na+K) была предложена Дж.Бардом (Bard, 1970). На ней выделены поля амфиболов кианит-силлиманитовой и андалузит-силлимонитовой фациальных серий с небольшой областью перекрытия. Нанесённые на эту диаграмму 159 Са-амфиболов из разных метаморфических комплексов, характеризующихся условиями повышенных и высоких дав-

лений, показали некоторое различие в положении полей распределения точек по значениям Al^{VI} и сумме щелочей (рис.5.8).

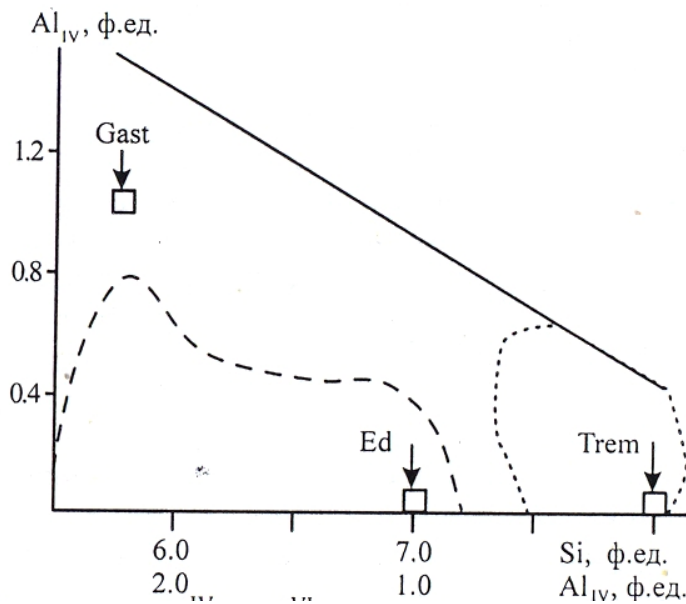


Рис. 5.7. Диаграмма $Al^{IV} - Al^{VI}$ для кальциевых и субкальциевых амфиболов (Leake, 1965, Крылова и др., 1991)

Наиболее высокими величинами Al^{VI} отличаются Са-амфи-болы памирского и анабарского комплексов, что и отвечает высокобарическим условиям их метаморфизма. При снижении давления отмечается ограничение вхождения алюминия в октаэдрическую позицию амфиболов. Амфиболы из низкобарических комплексов характеризуются низкими

значениями октаэдрического алюминия ($Al^{VI}=0,1 - 0,4$), составы же с наибольшими их значениями ($Al^{VI}=0,6 - 1,2$) наблюдаются среди амфиболов высокобарических комплексов.

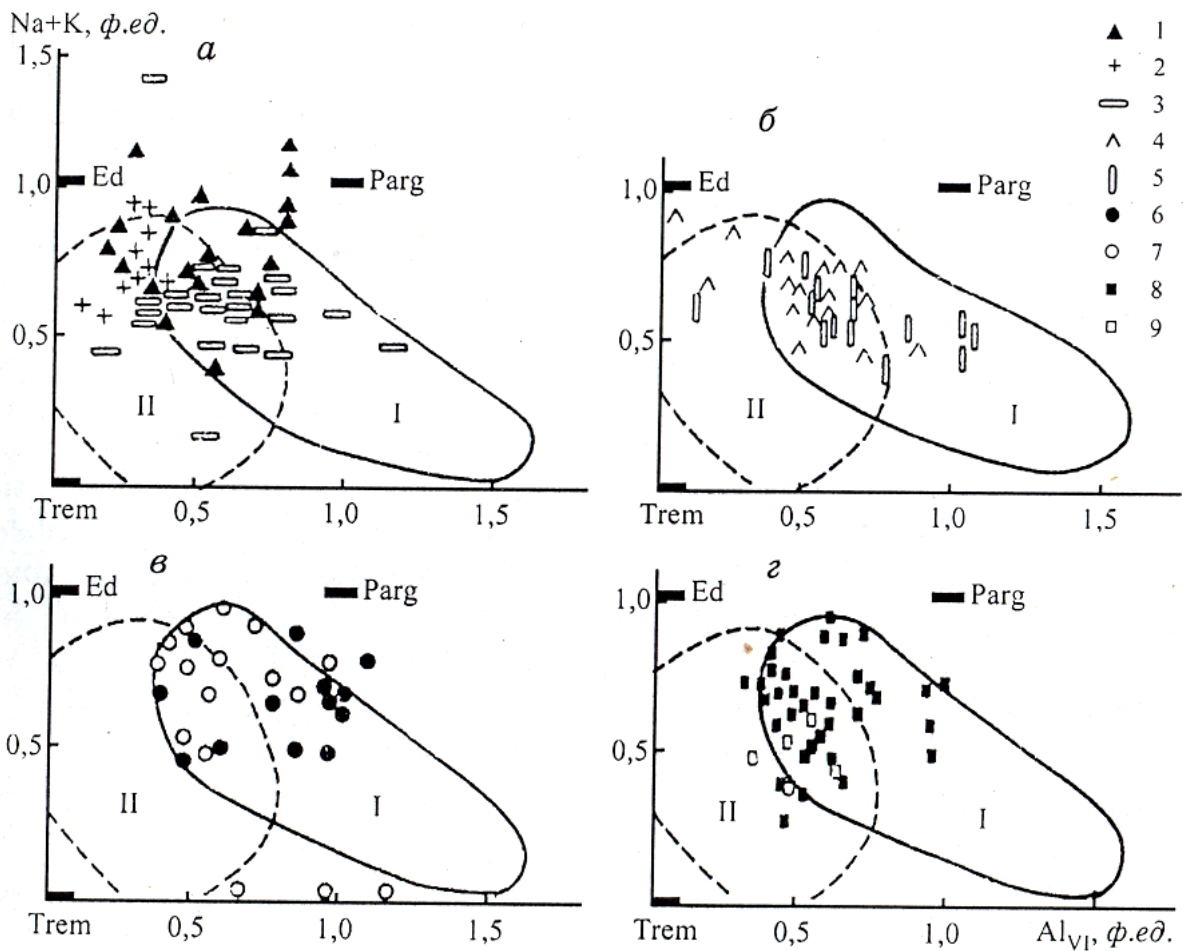


Рис. 5.8. Составы кальциевых амфиболов метаморфических комплексов на диаграмме Дж.Барта (Bard, 1970): I и II – поле кианит-силлиманитовой (I) и андалузит-силлиманитовой (II) фацальной серии: 1 и 2 – алданские метаморфические породы (I) и гранитоиды (2); 3-7 – комплексы: 3 – становой, 4 – лапландский, 5 – беломорский, 6 – сутамский, 7 – анабарский; 8 и 9 – памирские гранулитовая (8) и амфиболитовая (9) фации

Таким образом, содержание тетраэдрического алюминия имеет тенденцию к возрастанию в Са-амфиболах, кристаллизующихся при более высоких температурах, а содержание алюминия в октаэдрической позиции в большей мере может быть использовано для характеристики условий давления.

Максимальным же общим содержанием алюминия отличаются роговые обманки из дистенсодержащих пород. Например, 36,7% глинозёма в роговой обманке из высокоглинозёмистых гнейсов Восточных Кейв Кольского полуострова, которые по этому признаку сравнимы с каринтинами из эклогитов. Как отмечает Е.А.Костюк (1979), парагенезис кальциевых амфиболов с высокоглинозёмистыми минералами, вероятно, возможен лишь в области устойчивости дистена, поскольку несомненные парагенезисы роговой обманки с силлиманитом или андалузитом неизвестны.

Заканчивая рассмотрение поведения алюминия в метаморфических амфиболах, необходимо отметить петрографический аспект этого вопроса. На основании анализа изменений кальциевых амфиболов в зональных сериях андалузит-силлиманитового, кианит-силлиманитового и жадеит-глаукофанового типов метаморфизма от зелёносланцевой до гранулитовой фации Г.Г.Дук (1976) пришла к принципиально важному петрологическому заключению; поскольку в сериях низкого давления (андалузит-силлиманитовая) в Са-амфиболах ведущую роль играет алюминий в тетраэдрической позиции, главное значение здесь имеет изменение температуры, и, таким образом, метаморфическая зональность в этих сериях близка к изобарической. В сериях повышенного давления в структуре Са-амфиболов существенную роль играет октаэдрический алюминий - метаморфическая зональность является изотермической (Дук, 1976).

Содержание окиси железа в кальциевых амфиболах в большинстве случаев не превышает 7%, однако, известны феррогастингситы с более высоким содержанием этого оксида, например, в гранито-гнейсах Южнлгл Урала - 11,95% Fe₂O₃.

Для минералов метаморфических комплексов представляет интерес коэффициент окисленности железа в амфиболах fo. Ранее уже подчёркивалось, что условия повышенного давления не благоприятствуют процессам окисления, поэтому в общем случае падение давления способствует повышению степени окисленности железа в кристаллизующихся минералах. Однако правомочны сопоставления минералов только сходного химического состава и определённых Р-Т условий, что не всегда удаётся.

Попытку такого сопоставления предприняли М.Д.Крылова, В.А.Галибин, В.П.Крылов (1991) на амфиболах трёх комплексов. Так, в алданском комплексе для амфиболитов гранулитовой фации центральной части щита (умеренные давления) среднее из 20 проб амфиболов значение fo=19,1%. Для амфиболов амфиболитовой фации средний из 16 - fo=30,9%. Для гранулитов сутамской зоны (повышенные давления) среднее из 6 - fo=10,1%. Для амфиболов пегматитов (низкие давления) среднее из 3 - fo=21,6%. Между тем, амфиболы метасоматических гранито-гнейсов, анатектических и реоморфических гранитоидов амфиболитовой фации характеризуются близкими значениями коэффициента окисленности fo=18,0 - 18,2%, что вероятно, указывает на сходные по давлению условия кристаллизации амфиболов в процессе метасоматической гранитизации, анатектического и реоморфического гранитообразования.

Содержание закисного железа в Са-амфиболах варьирует широко от 0 до 16%, лишь в редких разновидностях достигая более высоких значений, например, 26,64% в феррогастингите из рапакиви. Наибольший петрологический интерес представляет железистость. Наиболее низкую железистость имеют амфиболы из кальцифиров (менее 20%), а наиболее высокую - амфиболы из чарнокитов и пегматитов (60-95%). Железистые амфиболы входят в состав пород богатых калием, что подтверждается высокой положительной корреляционной связью калия и двухвалентного железа (Костюк, 1970).

Содержание закиси марганца в кальциевых амфиболах редко превышает 1%, но в паргаситах из скарнов достигает 2-3% MnO. Большое количество марганца характеризует особые разновидности Са-амфиболов. Например, среди марганценосных пород Японии отмечается манган-актинолит с 7,38% MnO. В метаморфизованных карбонатных породах, скарнах и

гидротермальных образованиях встречается рихтерит, рассматриваемый как тремолит, в котором один или два атома кальция замещены двумя атомами натрия. Среди рихтеритов встречаются разновидности богатые марганцем (до 8,7% MnO). Установлено, что рихтерит образуется в условиях довольно высокой температуры и низкого давления.

Во всех случаях повышенные содержания марганца можно ожидать лишь в амфиболах кристаллизовавшихся при низких давлениях. В высокобарических комплексах содержание его в Са-амфиболах обычно не поднимается выше нескольких десятых долей процента. Содержание окиси магния может варьировать от 1% в феррогастингите из рапакиви до 26,4% в роговой обманке или тремолите из мраморов или тремолит-карбонатных сланцев. Наиболее устойчиво в рассматриваемых амфиболах содержание окиси кальция от 7% в каринтине из эклогита до 13-14% в тремолитах и паргаситах из мраморов, при этом оно не зависит от содержания окиси кальция во вмещающей породе.

Изоморфизм между кальциевыми и натриевыми амфиболами непрерывен. Изовалентное же замещение $\text{Ca} \rightarrow \text{Mn, Fe}^{2+}$ и $\text{Ca} \rightarrow \text{Mg}$ в Са-амфиболах ограничено из-за существования разрыва смесимости между ними и Mg-Fe-амфиболами. Вместе с тем при относительно высоких температурах происходит образование твёрдых растворов.

Хотя содержание щелочей в кальциевых амфиболах не превышает 4,0-3,5%, щёлочи в них являются непременной составной частью, причём их содержание не зависит от литологического состава вмещающей породы.

Преобладающим ионом среди щелочей является натрий. Его наиболее высокая концентрация (порядка 4%) отмечается в эдинитовой роговой обманке. В рихтерите, который по составу ближе к щелочным амфиболам, окись натрия достигает 7,8%. Калий всегда входит в меньшем количестве. Его минимальное содержание отмечается в кальциевых амфиболах из эклогитов и глаукофансодержащих сланцев. Однако доля калия в амфиболе может возрастать в связи с процессами гранитизации или щелочного метасоматоза.

Увеличение содержания натрия и калия в кальциевых амфиболах Дж.Бард (Bard, 1970) отождествляет с увеличением степени метаморфизма. Некоторое возрастание содержания щелочей отмечается в амфиболах интрузивных и анатектических гранитоидов. С этими данными согласуется зависимость распределения алюминия от активности щелочей. С повышением последней возрастает количество тетраэдрического алюминия, в определённой мере являющегося показателем температуры.

Содержание воды в кальциевых амфиболах меняется от 0,4 до 4%. Пониженные значения обусловлены замещением гидроксильных групп $(\text{OH})^-$ на ионы фтора, хлора и кислорода. Избыток воды связан с частичным замещением атомов кислорода в тетраэдрах $[(\text{Al, Si})\text{O}_4]$ на гидроксильные группы.

В природных кальциевых амфиболах фтор может присутствовать в количестве до 3%. Хлор встречается значительно реже и в малых количествах (десятые доли процента). Он характерен для амфиболов железорудных метасоматитов. Максимальное содержание хлора - (7,2%) установлено в феррогастингите из скарнов Дашкесана. По некоторым данным его содержание в амфиболах положительно коррелируется с калием и отрицательно с натрием и кремнием. Отмечается прямая зависимость количества хлора от содержания железа.

Чермакитовая роговая обманка была синтезирована при температуре 800°C и давлении 10 кбар. Ф.Бойд синтезировал фторэденит, фторпаргасит и фторчермакит, показав, что замещение иона $(\text{OH})^-$ фтором увеличивает пределы устойчивости некоторых роговых обманок. Для синтезированного Ф.Бойдом тремолита определено поле устойчивости в пределах 400-800°C и $P_{\text{H}_2\text{O}}=0,4$ кбар. Выше этих температур тремолит разлагается на диопсид, энстантит и кварц. По К.Томица, распад тремолита происходит в интервале 800-1000°C, высокоглинозёмистых роговых обманок - при 1000-1050°C. С.М.Мишель-Леви получила тремолит при нагревании доломита в смеси с кремнезёмом при наличии воды и Na_2CO_3 при $T=400-450^\circ\text{C}$ и $P=270$ бар. Нижний предел устойчивости тремолита отвечает 400 С и 500 бар; при этих условиях тремолит находится в ассоциации с диопсидом или диопсидом и тальком.

Актинолит и ферроактинолит получены в системе $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 350-400°C. Исходными материалами являлись карбонаты, оксиды, растворы хлоридов. При повышении температуры до 550 С кристаллизовались игольчатые кристаллы ферроактинолита. В регионально метаморфизованных породах роговые обманки устойчивы в широком диапазоне температуры от 500 до 900°C и давления 1200 МПа. Однако эти интервалы могут быть расширены, если учесть, что в альпийских жилах роговые обманки кристаллизуются при температуре 200°C, а при давлении 2700 МПа возможна кристаллизация кальциевых амфиболов.

5.3.2. Железо-магнезиальные амфиболы

Железо-магнезиальные амфиболы подразделяются на моноклинные - куммингтонит, грюнерит и ромбические - антофиллит, жедрит, имеющие свои специфические особенности химического состава в зависимости от условий образования.

Моноклинные амфиболы серии куммингтонит-грюнерит характерны для регионально метаморфизованных пород в Р-Т условиях андалузит-силлиманитовой фациальной серии, для контактометаморфизованных пород, а также часто отмечаются в составе метабазитов. Они замещают ромбические пироксены, при этом по гиперстену обычно развивается куммингтонит, по эвлиту - грюнерит. Оба минерала характерны также для пород железисто-кремнистых формаций докембрия.

Граница между куммингтонитом и грюнеритом разными исследователями проводится не одинаково. В.Трегер (1958) относит к куммингтонитам составы с 44-80% железистого компонента. У.А.Дир и др. (1965) предлагает относить к куммингтонитам составы с 30-70% железистого минала, а более железистые - считать грюнеритами. В принятой международным комитетам номенклатуре амфиболов к грюнеритам относятся составы с $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})=0-0,3$, а к куммингтонитам с $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})=0,30-0,69$.

Е.А.Костюк в этой сенрии выделяет три типа: 1) маложелезистые куммингтониты с железистостью $f=30-50\%$, встречающиеся в амфиболитах и других кристаллических сланцах основного состава, а также в метасоматических кордиерит-куммингтонит-антофиллитовых породах; по экспериментальным данным амфиболы такой железистости устойчивы при повышенных температурах от 550°C и выше; 2) наиболее распространённый тип - куммингтониты с железистостью $f=50-85\%$, чаще всего встречающиеся в породах железистых формаций; 3) редкая группа - настоящие грюнериты с железистостью $f=85\%$, которые встречаются либо в железорудных образованиях, либо в фаялитсодержащих породах. По экспериментальным данным эти амфиболы устойчивы при более низких температурах - 450-620°C.

Куммингтонит обычно входит в состав амфиболитов в ассоциации с роговой обманкой и плагиоклазом, значительно реже с антофиллитом. Появление в метаморфической породе куммингтонита свидетельствует о Р-Т условиях амфиболитовой фации андалузит-силлиманитового типа; грюнерит - показатель Р-Т условий метаморфизма эпидот-амфиболитовой фации.

Для рассматриваемых куммингтонит-грюнеритовых амфиболов характерно довольно устойчивое содержание окиси кальция, обычно в интервалах от 0,50 до 2,70%. Более высокие количества (до 6,24%) отмечаются в единичных случаях; переход к серии кальциевых амфиболов отсутствует. Большинство исследователей подчёркивают существенное значение кальция для стабилизации решетки куммингтонита.

Среднее содержание кальция в природных грюнеритах ниже, чем в куммингтонитах. Несколько повышенное его значение характерно для марганцевых куммингтонитов. Кальций имеет отрицательную корреляцию с двухвалентным железом, что, по-видимому, указывает на изоморфное замещение кальция железом в решётке куммингтонита.

Содержание глинозёма обычно варьирует от 0 до 5%, реже до 95%. Чисто магнезиальный куммингтонит в природе не встречен.

Характерно вхождение марганца. Амфиболы содержащие более 5% закиси марганца относятся к мангакуммингтониту или даннемориту. В этих минералах количество закиси марганца достигает 19%. Даннеморит установлен в метасоматических кварц-гранатовых породах на контакте с ультраосновными породами, где ассоциируются с апатитом и пирротинном.

Куммингтониты с содержанием магнезиального минала от 85 до 40% были синтезированы Ф.Бойдом при температуре выше 800°C и $P_{H_2O}=1$ кбар. Кристаллы смешанного состава куммингтонит-грюнеритовой серии были исследованы в гидротермальных условиях при $P_{H_2O}=1$ кбар и $P_{CO_2}=80$ кбар. К.Шорманом (Schurmann, 1967). При этом синтез куммингтонита мог осуществиться только при вхождении 2,0 весовых процентов CaO. Железистый грюнерит появился при 450°C и сохранял устойчивость до 595°C; выше устойчив парагенезис оливин + кварц. С ростом температуры область состава куммингтонита расширяется. С изоморфизмом $Fe^{2+} \rightarrow Mg$ формируется ассоциация куммингтонит + тальк + оливин и тальк + оливин. При $T=660^\circ C$ куммингтонит устойчив только в области составов $Fe_{70} - Fe_{45}$ (рис.5.9.).

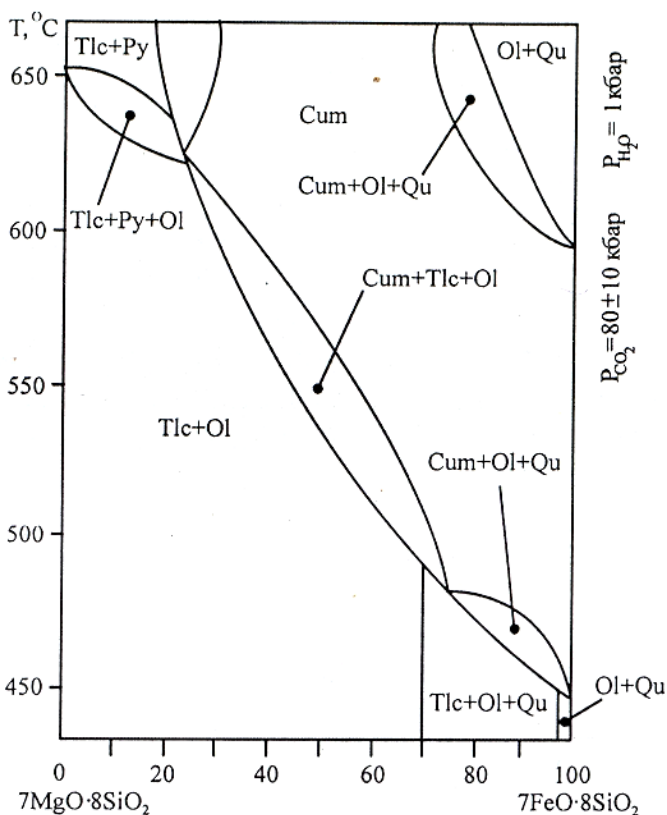


Рис. 5.9. Фазовая диаграмма для серии куммингтонит - грюнерит по экспериментальным данным (Schurmann, 1967)

Для ассоциации куммингтонит + магнетит + кварц, широко распространённой в железистых кварцитах, было экспериментально определено изменение состава куммингтонита в зависимости от температуры и давления. Выявлено, что с уменьшением температуры на 100°C железистость минерала увеличивается примерно на 8-12 мол. O_2 , на близкую величину она возрастает с повышением давления $P_{общ}=P_{H_2O}=1-5$ кбар.

Куммингтонит часто замещается роговой обманкой, под действием натрийсодержащих растворов - щелочными амфиболами. Отмечается замещение

куммингтонита хлоритом, тальком, карбонатами.

Ромбические амфиболы - антофиллит и жедрит входят в состав регионально метаморфизованных пород и контактовых роговиков, а также формируются в процессе магний-железистого метасоматоза. Они присутствуют в породах амфиболитовой и гранулитовой фаций. Дегидротация антофиллита приводит к образованию гиперстена, и таким образом, этот минерал является как бы переходным между фациями. Антофиллит может развиваться по ромбическому пироксену.

Антофиллит образуется при региональном метаморфизме ультраосновных пород и тогда обычно в ассоциации с тальком. Жедрит отмечается в метавулканитах, преимущественно основного состава.

Вариации петрохимического состава серии антофиллит-жедрит обусловлены замещениями $Mg \leftrightarrow Fe^{2+}$ и $(Mg, Fe^{2+})Si \leftrightarrow 2Al$. Из четырёх миналов - актинолита, ферроактинолита, жедрита и феррожедрита - чисто железистый (ферроактинолит) в природе не встречается.

Среди природных антофиллитов нет составов с железистостью более 50%. Жедриты же известны во всём диапазоне железистости, хотя преобладающими являются жедриты с железистостью в интервале от 20 до 600. К феррожедритам относятся те амфиболы, содержание в которых закиси железа (FeO) колеблется от 25,0 до 31,0%.

Как и в случае других Fe-Mg-амфиболов, имеются актинолиты и жедриты с повышенным содержанием марганца до 2-4%; в таких разновидностях обычно повышена и магнезиальность. Чаще всего в природных Fe-Mg-амфиболах содержание закиси марганца не превышает 10.

В отличие от антофиллита, в котором натрий отсутствует или входит в количестве менее 0,5% окиси натрия, жедрит обычно содержит от 0,5 до 1,70 Na₂O, (реже до 2,60 Na₂O).

Помимо железистости и вхождения натрия, существенным отличием в составах антофиллита и жедрита является содержание глинозёма; в антофиллите оно не превышает 8% (чаще находится в интервале 0,5-3,0%), в жедрите же обычно 10-20% (максимально до 26,65%). Алюминий находится как в октаэдрической, так и в тетраэдрической позициях. Жедриты ассоциирующие с высокоглинозёмистыми минералами, особенно с дистеном, силлиманитом, ставролитом имеют более высокую глинозёмистость. В парагенезисе с гранатом и кордиеритом глинозёмистость жедритов варьирует. Высказывается предположение о наличии в кордиеритовых породах амфибола, переходного между антофиллитом и жедритом (Костюк, 1970; Соболев, Костюк, 1970).

В парагенезисе с калиевым полевым шпатом и мусковитом антофиллит и жедрит не встречаются. В породах, богатых магнием и алюминием жедрит часто находится в ассоциации с кордиеритом, сапфирином, гиперстеном и корнерупином.

Эксперименты по гидротермальному синтезу определили пределы устойчивости магнезиального антофиллита: T=667--745°C при P_{H2O}=1 кбар. При более высокой температуре антофиллит преобразуется в тальк, или замещается энстантитом и кварцем. Эксперименты Т.Хинриксена показали, что синтетический твёрдый раствор может содержать до 60% ферроактинолита. При этом нижняя температура устойчивости равна 520°C (рис.5.10). Области устойчивости антофиллита и куммингтонита имеют значительное поле перекрытия (Schurman, 1967)(рис.5.11).

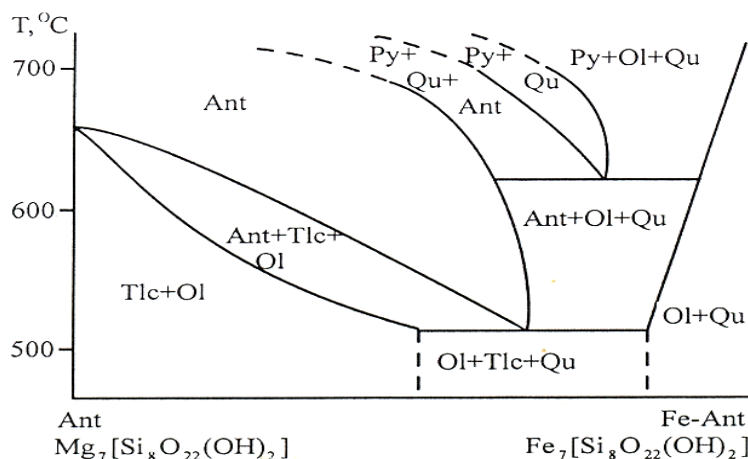


Рис.5.10. Фазовая диаграмма для серии антофиллит – ферроантофиллит по экспериментальным данным (для P_{H2}=1 кбар) (Hinrichsen T., 1967)

Жедрит был синтезирован из смеси Mg-Fe-Al-хлорита и кварца с добавкой 10% феррожедрита. По реакции хлорит + кварц ↔ жедрит + кордиерит + вода определены нижние границы устойчивости жедрита. Это 562°C при P=2 кбар, 548°C при P=1 кбар и 530°C при 500 бар. По реакции жедрит + кварц ↔ гиперстен + кордиерит + вода установлены верхние пределы устойчивости жедрита: 755°C при 2 кбар, 704 С при 1 кбар и 663oC при 500 бар.

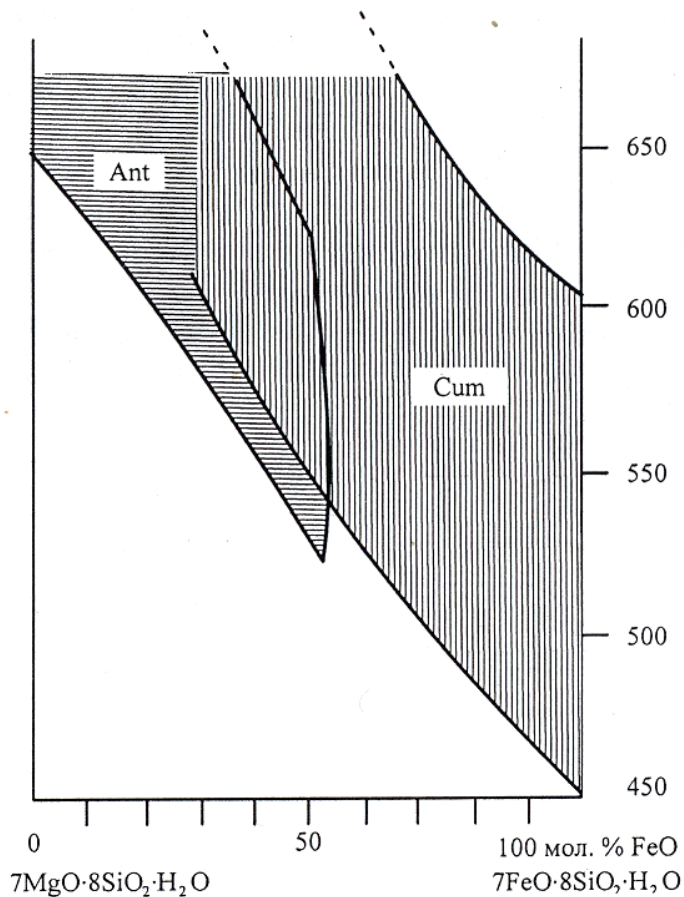


Рис. 5.11. Области устойчивости антофиллита и кумингтонита. В поле перекрытия могут сосуществовать оба минерала с одинаковым отношением Mg/Fe (Hunrichsenn, 1967)

Антофиллит замещается тальком, серпентином, биотитом, флогопитом, хлоритом, тальком, редко кордиеритом, ставролитом, фибролитом. В зоне гипергенеза антофиллит довольно устойчив.

5.4 Распределение малых элементов амфиболов

Данные по содержанию в амфиболах элементов-примесей обобщены в таблице 5.13.

Таблица 5.13

Содержания малых элементов в амфиболах, г/т (Крылова и др., 1991)

Породы	Кристаллические сланцы основного состава						Гнейсы			
	Гранулитовая (47)		Амфиболитовая (43)		Зелёносланцевая (11)		Амфиболитовая (14)		Гранулитовая (11)	
Фация	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Co	104	1,3	96	1,7	109	1,2	90	1,3	100	1,7
Ni	225	2,3	265	2,4	309	2,9	111	2,3	201	2,4
Cr	398	3,0	416	3,4	405	2,4	173	3,6	246	4,2
V	578	1,9	393	1,8	363	1,6	333	1,4	593	2,0
MnO	0,13	1,7	0,11	2,2	0,17	1,6	0,32	1,8	0,20	1,7
TiO ₂	1,59	2,3	1,21	1,8	0,58	2,2	1,19	1,4	2,00	2,0
Zr	106	1,7	87	1,7	80	1,9	143	2,2	217	1,8
Sc	93	1,6	64	1,5	49	1,9	115	1,8	111	2,1
Y	94	2,1	73	2,3	54	2,1	179	2,2	274	1,6
Yb	9	1,7	9	1,8	6	1,7	-	-	18	1,8
Cu	14	2,6	28	3,0	55	3,6	18	3,9	13	3,7
Be	6	1,6	7	1,7	6	1,5	12	1,8	9	1,8

В кристаллических сланцах основного состава амфибол содержит довольно устойчивые количества кобальта (50-200 г/т). Содержания никеля и хрома сильно варьируют, иногда достигая достаточно высоких значений, например, Cr - до 1%, Ni - до 2,1%. Такие содержания названных элементов позволяют предполагать ортоприроду значительной части кристаллических сланцев. Содержание марганца в амфиболах основных кристаллических сланцев невысокое (не более 0,5% MnO), а количество титана достаточно значительно - в амфиболах гранулитовой фации оно может повышаться до 10% TiO₂. Содержание иттрия может достигать 400-700 г/т. Характерно постоянное присутствие меди, в некоторых амфиболах из сланцев амфиболитовой фации оно повышается до 390 г/т.

Сопоставляя концентрации элементов-примесей в амфиболах основных кристаллических сланцев разных фаций, можно видеть, что с возрастанием степени метаморфизма повышается количество ванадия, титана, иттрия и снижаются содержания марганца и особенно меди, интервал содержаний которой для амфиболов гранулитовой фации от 2 до 160 г/т, а амфиболитовой фации от 5 до 390 г/т.

В амфиболах гнейсов по сравнению с основными сланцами сокращается содержание кобальта, никеля, хрома, ванадия, но повышается магния, циркония, иттрия. Как и в предыдущей группе, повышение степени метаморфизма сопровождается увеличением количества титана, ванадия и снижением содержаний марганца, циркония, меди.

Почти во всех амфиболах характерна положительная корреляция никеля с кобальтом, ванадия с титаном, иттрия с иттербием. При этом содержания хрома обычно преобладают, причём наиболее высокие значения отношения Cr/Ni (6-10) отмечаются среди амфиболов основных ортопород. В амфиболах гранулитовой фации обычно оно несколько выше, чем амфиболитовой. Более высокие содержания хрома и никеля в гранулитовой фации, сравнительно с амфиболитовой, характерны и для амфиболов из пород кислого состава - гнейсов и гранитоидов (рис.5.12). Для пород основного состава - ортопород и кристаллических сланцев такое различие не устанавливается. Примечательно, что наиболее близким к равновесному оказывается распределение никеля и хрома в основных ортопородах (метабазахитах), где точки составов ложатся близко к одной прямой, что, вероятно, свидетельствует о сохранении химического равновесия, достигнутого в исходной магме.

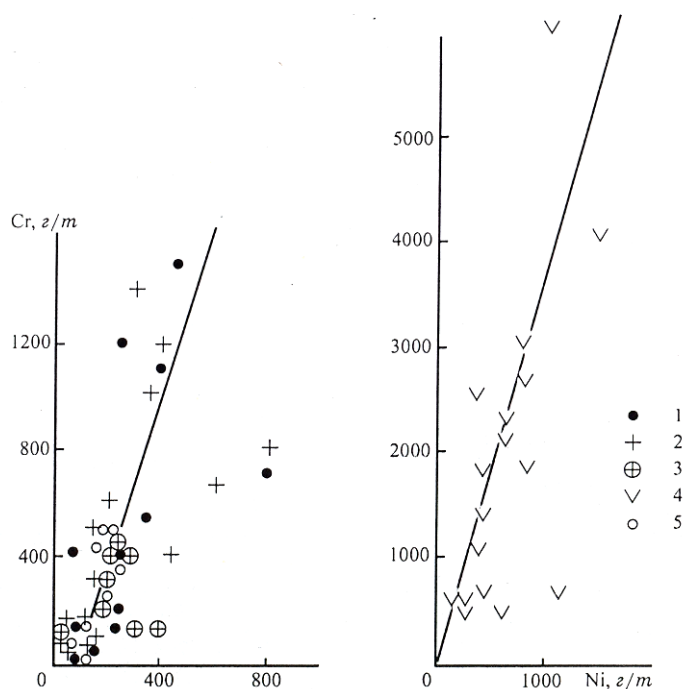


Рис. 5.12. Распределение Cr и Ni в амфиболах гнейсов гранулитовой (1) и амфиболитовой (5) фаций, гранитов гранулитовой (2) и амфиболитовой (3) фаций, основных ортопород (5) (Крылова и др., 1991)

Отношения и коэффициенты корреляции содержаний элементов в амфиболах разных пород и фаций приведены в таблице 5.14.

Таблица 5.14

Отношения и коэффициенты корреляции содержаний малых элементов в амфиболах разного состава, генезиса и степени метаморфизма (Крылова и др., 1991)

Основ- ность породы	Породы основного состава				Породы кислого со- става		Метасо- матиты (6)
	Основные кристал- лические сланцы (67)		Основные ортопоро- ды (8)		Гнейсы и гранитоиды (58)		
	А	Г	А	Г	А	Г	
Cr/Ni R _{Cr-Ni}	<u>0,44-4,24</u> (1,70) 0,80	<u>0,45-10,1</u> (2,40) 0,61	<u>0,60-8,9</u> (3,46) -	<u>2,60-6,0</u> (4,10) -	<u>0,18-2,8</u> (1,45) 0,84	<u>0,14-6,66</u> (2,04) 0,71	<u>0,17-1,87</u> (1,05) -
Y/Ti R _{Y-Ti}	<u>0,02-0,14</u> (0,06) 0,56	<u>0,02-0,2</u> (0,07) 0,54	<u>0,04-0,1</u> (0,08) -	<u>0,04-0,1</u> (0,06) -	<u>0,02-0,1</u> (0,06) -0,17	<u>0,01-0,11</u> (0,04) 0,55	<u>0,02-0,15</u> (0,05) -
Y/Yb R _{Y-yb}	<u>2,22-28,9</u> (12,87) 0,77	<u>3,33-24,2</u> (13,22) 0,53	<u>8,75-12,3</u> (10,52) -	<u>1,22-12,3</u> (8,22) -	<u>7,50-15,4</u> (11,53) -	<u>3,60-26,7</u> (14,90) 0,85	<u>16,0-30,0</u> (22,37) -
Zr/Ti R _{Zr-Ti}	<u>0,00-0,03</u> (0,01) 0,35	<u>0,01-0,04</u> (0,01) 0,44	<u>0,01-0,12</u> (0,02) -	<u>0,01-0,11</u> (0,03) -	<u>0,01-0,10</u> (0,04) 0,12	<u>0,00-0,03</u> (0,01) 0,76	<u>0,01-0,10</u> (0,03) -
Sc/Y R _{Sc-Y}	<u>0,29-4,25</u> (1,21) 0,19	<u>0,39-3,31</u> (1,07) 0,44	<u>0,57-1,72</u> (1,13) -	<u>0,90-1,21</u> (1,02) -	<u>0,31-1,60</u> (0,81) 0,37	<u>0,19-1,11</u> (0,54) 0,84	<u>0,19-0,53</u> (0,37) -

Примечания: прочерк – коэффициент корреляции не вычислялся; в скобках: в заголовке – количество проб, в таблице – средние значения

В паре ванадий - титан концентрация титана в несколько раз, а во многих случаях в несколько десятков раз превышает содержание ванадия. Эти элементы также в более высоких количествах входят в амфиболы гранулитовой фации, и более отчетливо это проявлено в амфиболах пород кислого состава - гнейсов и гранитоидов (рис.5.13).

Для пары иттрий - иттербий характерна наиболее постоянная картина распределения. В амфиболах всех пород содержание иттрия превышает содержание четко связанного с ним иттербия в 10-20 раз и различий ни по абсолютному содержанию этих элементов, ни по отношению между ними в амфиболах двух фаций не наблюдается. В амфиболах из пород кислого состава содержания этих элементов всегда наиболее высокие.

Следует отметить, что амфиболы таких метасоматических образований, как зоны перекристаллизации и зоны порфиروبластеза характеризуются такой же, как и ранние метаморфические амфиболы, картиной распределения, причём нередко она является почти идеальной.

Не имеет выдержанного характера распределение цирконий - титан, скандий - иттрий, цирконий - иттрий. Так, в амфиболах основных кристаллических сланцев и ортопород обеих фаций наблюдается прямая корреляция циркония и титана, однако различий по фациям в этой группе не выявляется. Иная картина характерна для распределения этих элементов в амфиболах гнейсов и гранитоидов. В этой группе амфиболы гранулитовой и амфиболитовой фаций формируют два различных тренда (рис.5.14). В амфиболах метасоматических пород корреляции между цирконием и титаном вообще не наблюдается.

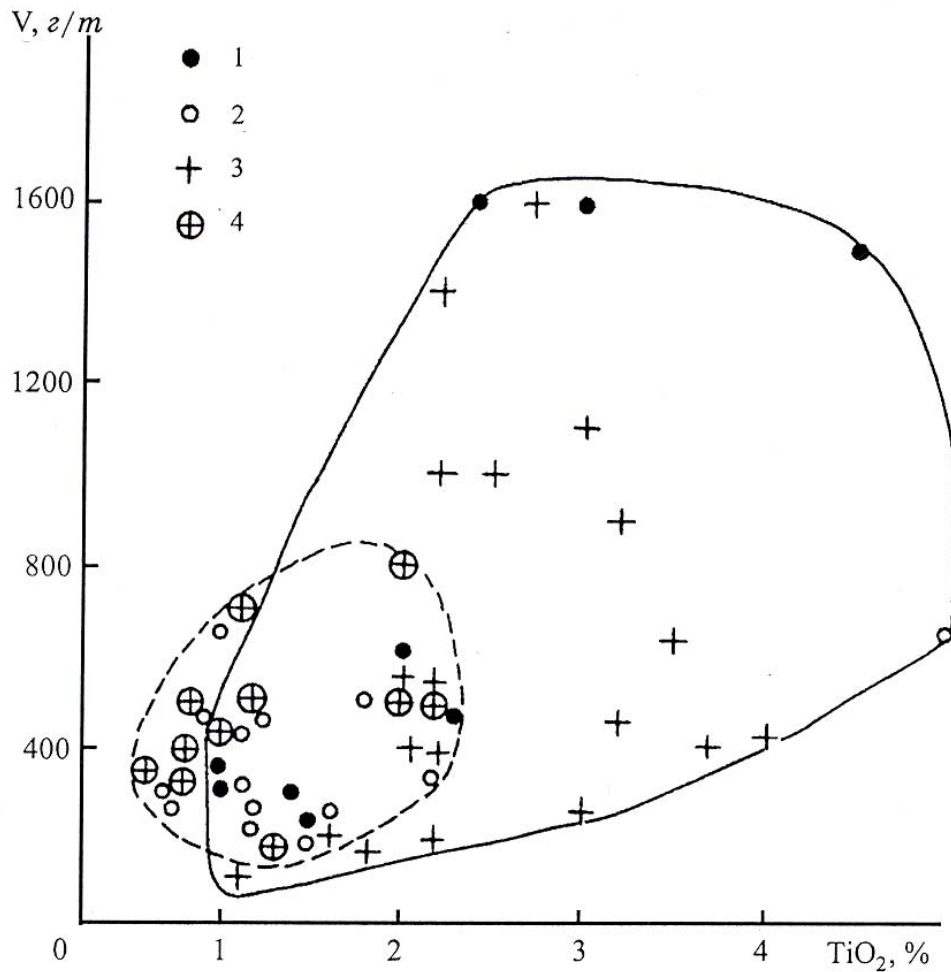


Рис. 5.13. Распределение V Ti в амфиболах гнейсов гранулитовой (1) и амфиболитовой (2) фаций и гранитов гранулитовой (3) и амфиболитовой (4) фаций (Крылова и др., 1971)

Пара скандий - иттрий связана положительной корреляцией в амфиболах кристаллических сланцев основного состава и в амфиболах кислых пород. В амфиболах же метасоматических пород наблюдается отрицательная корреляция. По фациям распределение этих элементов не различается.

Близкая картина характерна для распределения циркония с иттрием. Положительная, хотя и с большим разбросом точек, корреляционная связь этих элементов наблюдается в амфиболах пород основного состава (кристаллических сланцев и ортопород). В амфиболах из гнейсов и гранитоидов корреляционной связи между цирконием и иттрием не наблюдается, разброс точек очень велик, а в амфиболах метасоматических образований намечается отрицательная корреляция. Следует отметить в целом более высокие содержания циркония и иттрия в амфиболах пород кислого состава.

В амфиболах основных кристаллических сланцев и метабазитов концентрации малых элементов распределяются в такой последовательности: Ti>Mn>V>Y>Zr>Cr>Sc>Ni>Co>Nb>Yb>Cu>Be; Zr и Y нередко меняются местами.

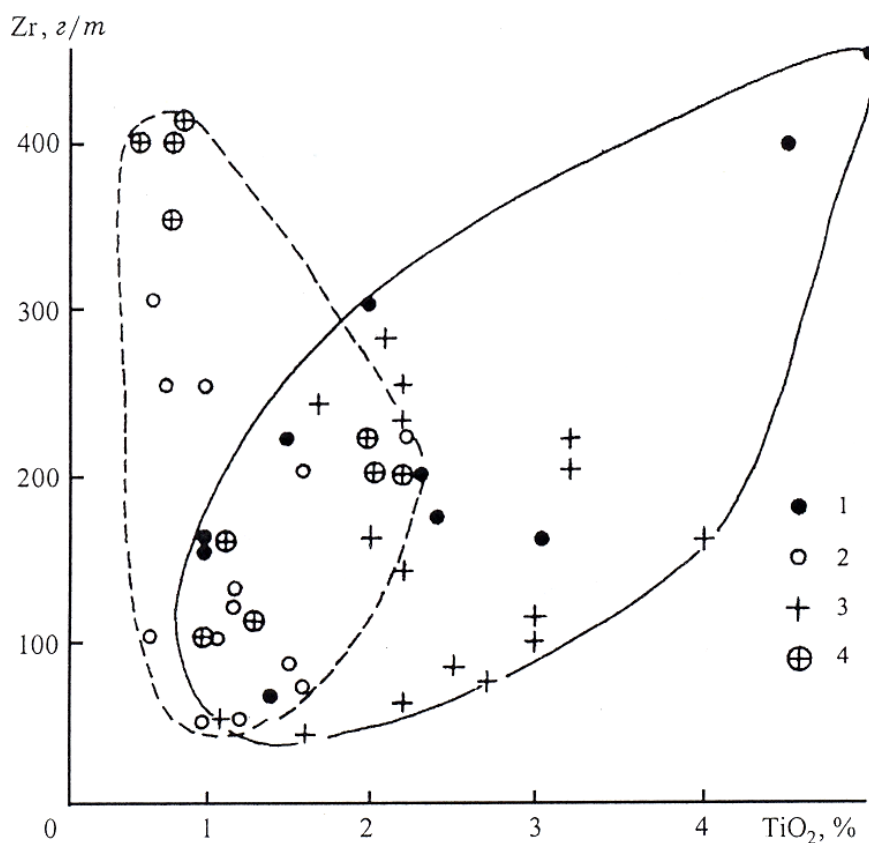


Рис. 62. Распределение Zr Ti в амфиболах гнейсов гранулитовой (1) и амфиболитовой (2) фаций и гранитов гранулитовой (3) и амфиболитовой (4) фаций (Крылова и др., 1971)

5.5. Контрольные задания

Для закрепления степени усвоения изложенного материала предлагается 30 вариантов контрольных заданий, приведённых в таблице 4.15. От выполняющего эти задания требуется следующее:

7. Произвести расчёт и написать кристаллохимическую формулу амфиболов.
8. По вычисленным коэффициентам кристаллохимической формулы рассчитать и записать минеральный состав амфиболов.
9. Определить условия образования данного амфибола.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Закономерности распределения элементов в общей формуле амфиболов?
2. Структурные позиции в кристаллической решётке амфиболов?
3. Особенности классификации амфиболов?
4. Основные минералы амфиболов?
5. Особенности расчёта кристаллических формул и минерального состава амфиболов?
6. Классификационные тетраэдры амфиболов?
7. Особенности написания кристаллохимических формул амфиболов?
8. Характерные изоморфные замещения амфиболов? Их особенности?
9. Зависимость между составом и парагенезисом кальциевых амфиболов?
10. Поведение алюминия в метаморфических амфиболах?
11. Вариации содержаний петрогенных элементов в кальциевых амфиболах?
12. Типоморфные особенности моноклиновых железо-магнезиальных амфиболов.
13. Типоморфные особенности ромбических железо-магнезиальных амфиболов?

14. Особенности распределения в амфиболах элементов-примесей?

Таблица 4.10

Варианты контрольных заданий по расчёту амфиболов

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
1	46.81	1.66	8.98	0.11	10.15	0.12	13.92	12.28	1.50	0.68	2.17
2	52.32	-	3.93	0.30	8.81	0.26	18.83	12.24	0.51	0.19	1.76
3	44.30	0.80	11.81	-	10.08	0.71	14.79	11.75	2.10	1.14	1.64
4	57.45	0.60	1.29	-	3.59	-	20.84	13.20	1.05	0.29	1.08
5	46.65	0.24	9.03	-	8.06	0.72	17.93	11.36	3.94	0.20	1.84
6	42.70	2.19	11.42	2.90	11.94	0.16	12.10	11.41	1.86	1.62	1.66
7	40.95	0.63	16.30	1.91	3.32	0.05	17.05	12.72	2.34	2.83	1.35
8	52.14	0.28	12.18	0.46	9.52	0.52	20.76	0.98	0.82	0.10	2.24
9	48.13	0.54	13.17	2.52	4.63	0.06	16.33	9.73	2.74	0.73	0.96
10	45.70	0.31	11.22	3.71	3.53	0.06	19.94	10.49	2.36	0.24	2.06
11	57.08	0.16	5.28	0.16	11.67	0.10	13.10	6.18	4.25	-	-
12	41.52	1.02	10.90	6.80	11.88	0.24	11.10	12.04	1.74	1.00	2.94
13	41.04	0.80	16.45	4.60	14.73	0.28	7.02	10.76	1.95	0.37	1.66
14	50.67	0.54	5.22	0.84	9.95	0.17	16.85	12.45	0.48	0.49	1.95
15	46.44	1.15	6.29	7.36	8.90	0.48	13.56	12.21	1.01	0.60	1.85
16	47.73	0.15	10.79	4.45	1.78	-	15.67	8.00	6.14	0.05	2.00
17	44.60	0.66	12.24	2.54	13.72	0.40	11.79	9.34	2.24	0.18	2.53
18	54.28	0.36	3.21	2.25	10.00	-	15.10	10.14	1.92	0.11	2.00
19	53.56	-	1.53	6.40	0.14	-	17.74	18.06	0.55	0.25	2.04
20	48.82	0.63	5.55	0.24	0.04	0.14	15.59	12.05	1.80	0.39	-
21	40.10	0.57	13.19	-	22.85	0.30	7.16	11.26	1.63	1.09	-
22	44.52	0.47	12.05	-	16.60	0.30	0.46	11.77	1.61	0.56	-
23	43.68	1.34	14.65	0.07	14.41	0.38	10.05	12.22	1.10	1.65	-
24	58.22	0.09	2.39	-	9.88	0.34	16.02	13.09	0.29	0.14	-
25	39.45	0.30	16.13	0.64	24.36	0.34	4.63	10.96	1.79	0.95	-
26	47.18	0.17	5.58	0.72	20.32	0.32	11.43	11.70	0.90	0.29	-
27	46.15	0.72	13.66	0.70	7.19	0.10	15.72	10.43	2.54	0.50	-
28	44.63	0.66	14.97	0.13	9.59	0.05	12.59	11.40	2.64	0.69	-
29	40.95	0.63	16.30	1.91	3.32	0.05	17.05	12.72	2.34	2.83	1.35
30	43.13	1.78	9.80	4.07	14.64	0.29	9.75	11.58	1.38	0.78	1.18

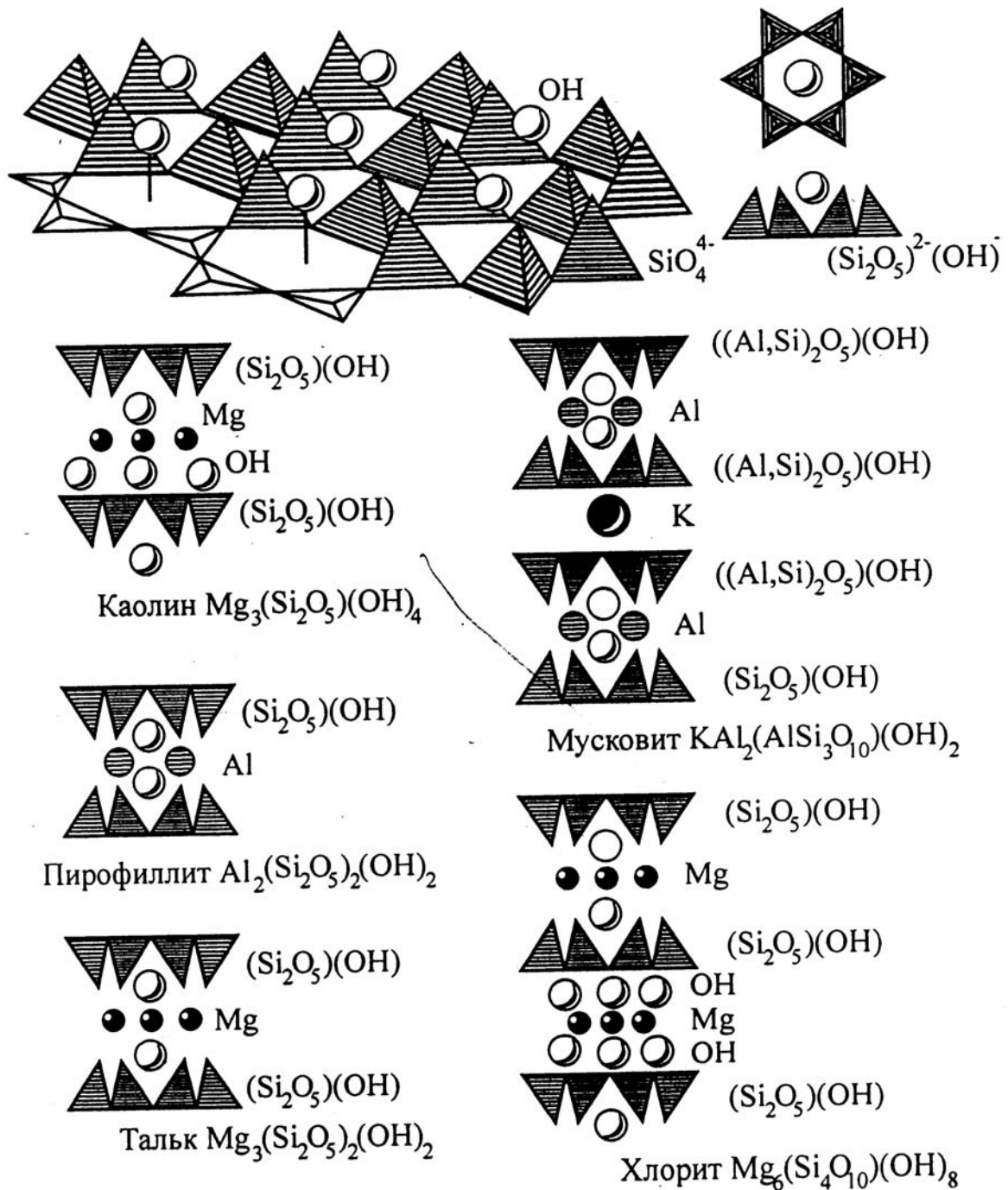


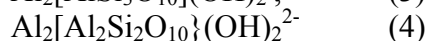
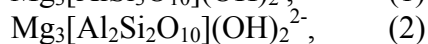
Рис. 6.2. Схемы главных типов структур силикатов и алюмосиликатов (Булах, 1989)

Каждый пакет имеет нулевой суммарный заряд, он скреплён с соседними (верхним и нижним) пакетами слабо, лишь остаточными (вандер-ваальсовскими) связями. Пакеты несколько смещены относительно друг друга. В каждом пакете Mg и Al занимают октаэдрические позиции, располагаясь между атомами O^{2-} и (OH). В серпентине три таких октаэдра, заполненные катионами (магнием) (см. рис. 64); в каолините их два, заполненных алюминием. Поэтому говорят, что серпентин - триоктаэдрический слоистый силикат, а каолинит - двуоктаэдрический. Эти термины широко используются при характеристике минералов из подкласса слоистых силикатов и алюмосиликатов.

В симметричном двуслойном пакете имеется два слоя тетраэдров, обращённых друг к другу вершинами, между ними в октаэдрических пустотах располагаются магний или алюминий. Так трактуются структуры талька и пирофиллита. Суммарный заряд пакетов нулевой. Сосед-

ние пакеты скреплены остаточными связями. Тальк - триоктаэдрический силикат, пирофиллит - двуоктаэдрический.

В слоистых (листовых) алюмосиликатах часть кремния в тетраэдрах (но не более половины) замещена алюминием. Установлен один тип пакетов - симметричный двухслойный. В нём чередуются (подобно тальку и серпентину) слой тетраэдров $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ с группами $(\text{OH})^-$, слой катионов магния или алюминия, слой тетраэдров $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ с группами $(\text{OH})^-$, но в каждом таком пакете часть тетраэдров (но не более половины) занята алюминием, а за счёт замены Si^{4+} на Al^{4+} пакет приобретает заряд. В результате получаем четыре формулы пакетов и их заряды:



За счёт избыточного заряда пакетов между ними в структуру входит слой катионов-компенсаторов. Это может быть K^+ (очень редко Na^+), Ca^{2+} , комплексный катион. В первой случае получается структура слюд (флогопит и мусковит), во втором - структура хрупких слюд, в третьем хлоритов. Рассмотрим структуры наиболее распространённых слюд и хлоритов.

В слюдах роль катиона-компенсатора играет K^+ (натриевые слюды редки). Из структуры талька выводится структура флогопита, из пиррофилита - мусковит (см. рис.6.2). Флогопит - это триоктаэдрическая слюда, мусковит - двуоктаэдрическая. Калий всюду имеет координационное число 12. Он плотно упакован между ионами кислорода, так как имеет равный с ними радиус (по В.М.Гольдшмидту): 0,133нм у K^+ ; 0,132нм у O^{2-} ; соотношение $R_{\text{K}}/R_{\text{O}}$ равно 1, что идеально отвечает координационному числу 12.

Структуры и формулы хлоритов выводятся из талькового пакета, роль компенсатора играет слой комплексных катионов. Если взять однозарядный пакет (1) и “катион” $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_8^+$ то получается амезит. Если взять двухзарядный пакет (2) и “катион” $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8^{2+}$, то будем иметь клинохлор.

Несмотря на близкую к гексагональной симметрию отдельных слоёв из AlO_4 - и SiO_4 - тетраэдров, слюды обычно кристаллизуются в низших сингониях из-за сдвига слоёв относительно друг друга в пачках (рис.6.3) и из-за различных искажений, возникающих вследствие замены Si^{4+} на Al^{3+} и появления крупных (реже мелких) межслоевых катионов. Слоистая структура приводит также к появлению большого числа политипов и возможности образования смешанно-слоистых минералов типа слюда-хлорит, флогопит-вермикулит, иллит-монтмориллонит, вермикулит-сметит.

Симметрия отдельных минералов осложняется переходом неупорядоченных структур к упорядоченным. Это проявляется как в расположении SiO_4 -, AlO_4 -тетраэдров, так и в упорядочивании катионов октаэдрических слоёв. Поэтому слюдяной слой с идеальной симметрией $C2/m$ приобретает симметрию $C2$, Cm , $C1$, $P2$, Pm , $P1$, $P1$. Различные политипы возникают комбинацией перечисленных слоёв в определённой последовательности. Так политипы $1M$ имеют в основе слои $C2/m$; $3T$ - $C2$ или $2M1$ - $C1$. Отдельные политипы устойчивы только при определённых давлениях и температурах и образуются только в определённой химической обстановке и поэтому их появление оказывается типоморфным для определённых условий минералообразования.

Основная часть минералов описываемого семейства кристаллизуется в моноклинной сингонии (L_2PC) и относится к политипам $1M$ ($C2h$ - $C2/c$ - мусковит, маргарит, глауконит) или к $2M(C2h-C2/m$ - биотит, флогопит, лепидолит). Реже встречаются политипы $2M2$, $2O$, $3T$, $6H$.

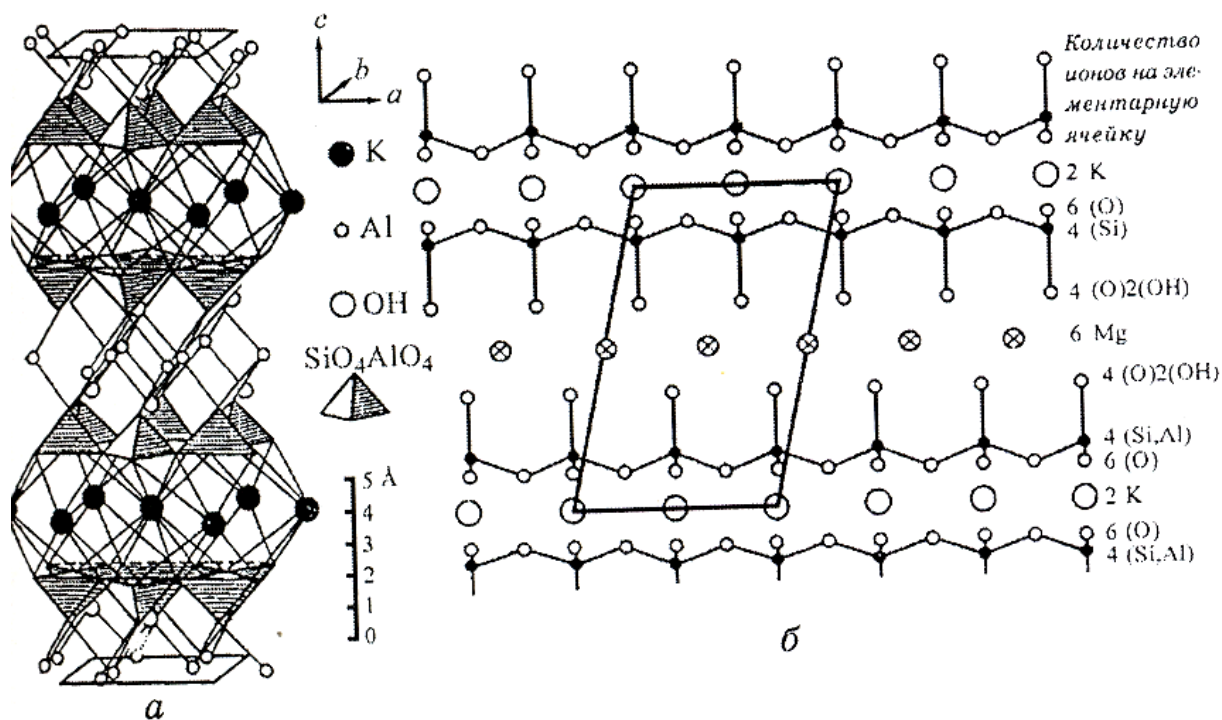
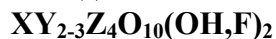


Рис. 6.3. Структура мусковита: а – шарико-полиэдрическая модель; б – схема выделения моноклинной элементарной ячейки

Химический состав слюд может быть выражен с помощью общей формулы:



где: **X** - K, Ca, Na, Ba, (H₃O), (NH₄); **Y** - Al, Cr³⁺, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Li, Mn²⁺, V³⁺, Zn; **Z** - Si, Al, Be, Fe³⁺.

Изоморфизм между ди- и триоктаэдрическими слюдами ограничен. Поэтому в природе встречаются либо те, либо другие, либо ди-триоктаэдрические минералы (литиевые слюды) с узким пределом в колебаниях суммарного количества катионов октаэдрического слоя Y. Из этого следует, что в диоктаэдрических слюдах Al не может замещаться, например на Mg и, наоборот, в триоктаэдрических Mg на Al. Однако суммарное число катионов (n) в первых слюдах сохраняется близким к 2 или 3. Компенсация же валентности осуществляется в первом случае заменой части Al на Si, во втором, наоборот, - части Si на Al. Таким образом, при единой схеме изоморфизма $Mg^{2+}Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+}Al^{3+}$, диоктаэдрические слюды в меньшей степени алюмосиликаты (роль Al^{IV} в них ниже), чем триоктаэдрические.

Сказанное принципиальное различие ди- и триоктаэдрических слюд отчётливо выявляется при нанесении анализов минералов на график зависимости суммарного заряда катионов Z. Оно определяется соотношением Y²⁺/Y³⁺, например, Mg и Al. В этом случае анализы мусковитов и параганитов (рис.6.4,а) распределяются не только вблизи точки теоретического состава - KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂, но занимают поле значительно левее и выше этого состава, что связано с заменой Al на Y²⁺ с одновременным повышением роли Si при замене на него части Al (Годовиков, 1975). Предельным составом, судя по экспериментальным данным, является фенгит - KMg_{0,5}Al_{1,5}[Al_{0,5}Si_{3,5}O₁₀] * (OH)₂. Анализы же основных триоктаэдрических слюд - флогопитов и биотитов проявляют противоположную тенденцию (рис.6.4,б), смещаясь вправо (повышение суммарного заряда Y в результате замены Mg на Al, Fe³⁺) и вниз (в результате снижения заряда Z при замене Si на Al. Предельным случаем для них, по экспериментальным данным, является состав, аналогичный K-эфеситу - K₂Mg₃[Al₂Si₂O₁₀](OH)₂. Диоктаэдрические иллиты занимают обширное поле влево и вверх от теоретического состава мусковита, т.е. для них характерны более низкий заряд катионов Y и более высокий Z. Из диоктаэдрических слюд самым большим замещением Si⁴⁺ на Al³⁺ отличается маргарит, далее идут мусковит с параганитом, иллиты и, наконец, глаукониты. В этом же направлении про-

исходит смена межслоевых катионов: Ca(маргарит) → NaCa(Na-маргарит) → NaK(парагонит, мусковит) → (иллиты, глауконит). Особое место по своему составу занимают среди рассматриваемых минералов глаукониты, отличающиеся высоким содержанием Fe^{2+} , а иногда и Fe^{3+} . На рис.4,а хорошо виден переход при изменении соотношения Si/Al и уменьшении роли катионов X при направлении маргарит → мусковит → бейделлит → пиррофиллит, а также иллиты → глаукониты → монтмориллониты.

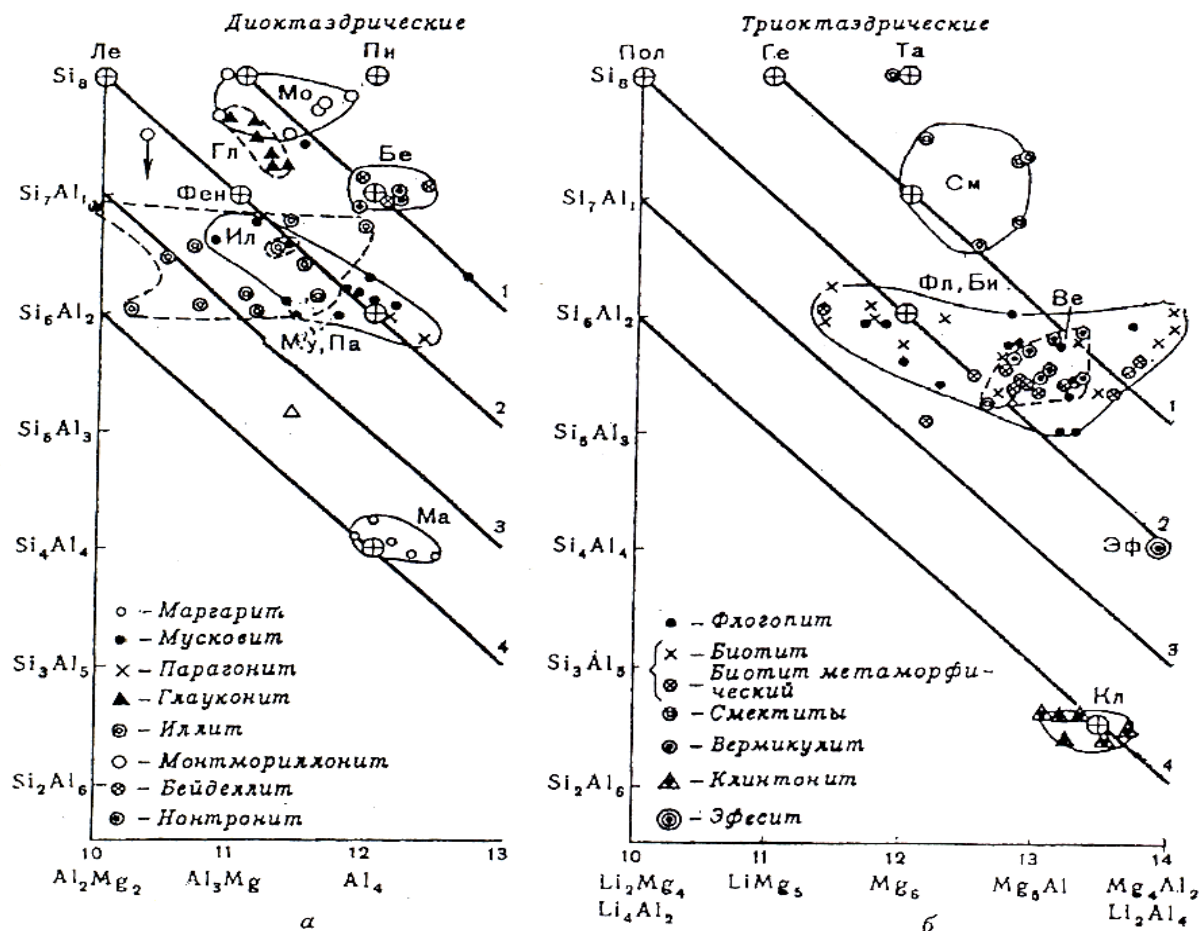


Рис. 6.4. Состав минералов семейства слюд и близких к ним слюдястых силикатов в зависимости от суммарного заряда катионов Y (абсцисса) и Z (ордината); наклонные линии отвечают различным постоянным величинам суммарного заряда пачек пиррофиллитового типа в диоктоэдрических слюдах (б), т.е. заряд межслоевых катионов (указан цифрами справа) (Годовиков, 1975). Бе – бейдерит, Гл – гр. Глауконита, Ил – иллиты (внутри их поля выделены 2 анализа серицитов), Ле – лейкофилл – $KmgAlSi_4O_{10}(OH)_2$. Ма – Маргарит, Мо - монтмориллонит, Му – мусковит, Пи – пиррофиллит, Би – биотиты, Ве – вермикулиты, Ге – гекторит, Кл – клинтонит, Пол – полилитонит, См – смектиты, Та – тальк, Фл – флогопит, Эф - эфесит; пунктиром вокруг поля вермикулита обведены анализы флогопитов и биотитов с избытком Al^{3+} и Fe^{3+} . Крупными кружками с вертикальными крестиками указаны теоретические составы соответствующих минералов.

Триоктаэдрические вермикулиты, которые по дефициту катионов X напоминают иллиты, располагаются совсем в иной части диаграммы. Их анализы образуют поле, накладывающееся на поле флогопита и биотита (рис.6б). Большой заряд катионов Y в триоктаэдрических слюдах проявляется в смещении вправо по сравнению с маргаритом состава эфесита и появлении поля клинтонитов. Общее направление увеличения отношения Si/Al в триоктаэдрических слюдах менее прямолинейно, чем в диоктаэдрических: клинтонит → флогопит, биотит → вермикулиты → иллиты. В этом же направлении происходит замена межслоевых катионов Ca → Na → K → Mg, а в вермикулитах появляется дополнительно кристаллогидратная вода, ещё более характерная для смектитов.

Схема классификации слоистых силикатов и алюмосиликатов, предложенная А.Г.Буряк, приведена в табл.6.1.

Таблица 6.1

Схема классификации групп слоистых силикатов и алюмосиликатов

Катионы в тетраэдрах	Межпакетный катион	Внутрипакетный октаэдрический катион	
		Mg ²⁺	Al ³⁺
Si	нет	серпентина	каолина
	нет	талька	пирофиллита
	нет	палыгорскита	
Al + Si	(комплекс) ⁿ⁺	монтмориллонита	
	K ⁺	флогопита	мусковита
	K ⁺	литиевых слюд	
	K ⁺	глауконита	
	Ca	хрупких слюд	
	(комплекс) ⁿ⁺	гидрослюд (иллитов)	
	(комплекс) ⁿ⁺	хлоритов	
	K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	смешано слойных минералов	

Классификация семейства слюд приведена ниже:

Группа флогопита-биотита

Флогопит - $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$
 Биотит - $K(Mg,Fe^{2+})_3[(Fe^{3+},Al)Si_3O_{10}](OH,F)_2$
 Анандит - $(K,Ca)(Fe^{2+},Mg)_3[(Fe^{3+},Al,Si)_4O_{10}](OH,O)_2$
 Аннит - $KFe^{2+}_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)$
 Тетраферрифлогопит - $KMg_3[Fe^{3+}Si_3O_{10}](OH)_2$
 Феррианнит - $K(Fe^{2+},Mg)_3[(Fe^{3+},Al)_4O_{10}](OH)_2$
 Хендриксит - $K(Zn,Mg,Mn)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$
 Натриевый флогопит - $NaMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$
 Монтдорит - $(K,Na)_2(Fe^{2+},Mg,Mn)_5[Si_8O_{22}](OH,F)_4$
 Киноситалит - $(Ba,K)(Mg,Mn,Al)_3[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$

Группа мусковита

Мусковит - $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$
 Парагонит - $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$
 Тобелит - $(NH_4,K)Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)$
 Черныхит - $(Ba,Na)(V^{3+},Al)_2[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_2$
 Роскоэлит - $K(Y,Al,Mg)_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

Группа литиевых слюд

Лепидолит - $K(LiAl_3)[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$
 Цинвальдит - $KLiFe^{2+}Al[(AlSi_3)O_{10}](OH,F)_2$
 Полилитионит - $KLi_2Al[Si_4O_{10}](OH,F)_2$
 Тайниолит - $KLiMg_2[Si_4O_{10}]F_2$

Группа хрупких слюд

Маргарит - $CaAl_2[(Al_2Si_2)O_{10}](OH)_2$
 Эфесит - $NaLiAl_2[(Al_2Si_2)O_{10}](OH)_2$
 Битиит - $CaLiAl_2[(AlBeSi_2)O_{10}](OH)_2$
 Клинтонит - $Ca(Mg,Al)_3[(Al_3Si)O_{10}](OH)_2$

Группа глауконита

Глауконит - $(K,Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_2$
 Селадонит - $K(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al)[Si_4O_{10}](OH)_2$
 Вонезит - $(Na,K)_2(Mg,Fe,Al)_6[(Al,Si)_8O_{20}](OH,F)_4$
 Прайссерстит - $NaMg_2Al[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$

Сидерофиллит - $KFe^{2+}2Al[(Al_2Si_2)O_{10}](OH,F)_2$

6.2. Особенности расчёта кристаллохимических формул и минального состава слюд

При расчёте формул по кислородному методу вычисление стехиометрических коэффициентов производится в последовательности описанной в главе 1. При этом для слюд общий делитель определяется по равенству 12 числа атомов кислорода в их теоретической формуле. Пример расчёта формул слюд по обычному кислородному методу дан в табл.6.2.

При написании кристаллохимической формулы, производимой справа налево, распределение катионов по структурным позициям осуществляется согласно общей теоретической формулы слюд и производится следующим образом:

1. Принимаем количество (ОН и F) равным 2, а количество кислорода равным 10.
2. Суммируем тетраэдрическую позицию **Z** до 4, начиная с Si, затем последовательно Al, Fe³⁺.
3. Оставшееся количество Al, Fe³⁺ и Ti объединяем в группу компонентов диоктаэдрических слюд (**Y**³⁺), величина суммы коэффициентов, в которой колеблется от 0 (в чисто триоктаэдрических слюдах) до 2,05 (в чисто диоктаэдрических слюдах).

Таблица 6.2

Расчёт формулы слюды по обычному кислородному методу

Компонент	Содержание в весовых процентах	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент
			Анионов	Катионов	
SiO ₂	36,34	605	1210	605	2,745
TiO ₂	1,83	023	46	23	0,104
Al ₂ O ₃	15,41	151	453	302	1,307
Fe ₂ O ₃	3,0	019	57	38	0,172
FeO	18,0	251	251	251	1,139
MnO	0,31	004	4	4	0,018
MgO	11,68	290	290	290	1,316
CaO	0,44	008	8	8	0,036
Na ₂ O	0,11	002	2	4	0,018
K ₂ O	9,45	100	100	100	0,907
H ₂ O	4,04	224	224	448	2,033
Сумма	100.01		2645/12 = 220,417		

Ионы Fe²⁺, Mg, Mn объединяются в группу компонентов триоктаэдрических слюд (**Y**²⁺), суммарная величина коэффициентов этой группы колеблется от 0 в диоктаэдрических слюдах, до 3,05 в триоктаэдрических.

5. Позицию **X** заполняем катионами K, Na, Ca - сумма их коэффициентов обычно колеблется от 0,9 до 1,05. Если эта сумма менее 0,9, то мы имеем дело с гидрослюдами. По ведущему положению одного из компонентов этой группы выделяются калиевые слюды - являющиеся наиболее распространенными и имеющими многочисленных представителей, и, намного реже встречаемые натриевые и кальциевые слюды.

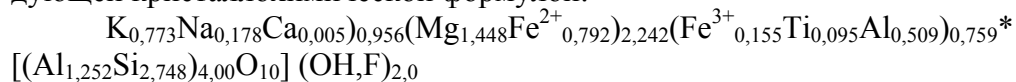
При ручном пересчёте минального состава слюд сумму элементов (K+Na+Ca), находящихся в позиции **X**, приравниваем к 100% и вычисляем процентное количество калиевых, натриевых и кальциевых слюд. Калий образует совместные миналы с двухвалентным желе-

зом (аннит), магнием (флогопит) и алюминием (мусковит). При этом на образование мусковита идёт алюминий (Al^{VI}) оставшийся после образования парагонита и хрупких слюд. Это количество алюминия определяется как разница между всем количеством алюминия, находящегося в шестерной координации, и удвоенной суммы количеств натрия и кальция:

$$(Al^{VI}-2(Na+Ca))=Al^{VI},=(Al^{VI}+Fe^{3+}+Ti)-2(Na+Ca).$$

Дальнейшего разделения на миналы кальциевых натриевых слюд не производим, условно считая, что натриевые слюды представлены одним парагонитом, а все кальциевые слюды относятся к группе хрупких слюд, представленную преимущественно маргаритом.

В качестве примера рассмотрим ручной пересчёт минального состава биотита со следующей кристаллохимической формулой:



1. Определяем молекулярные проценты парагонита, хрупких слюд и долю калиевых миналов (А):

$$Parag=100*0,178/0,956=18,6\%;$$

$$Хр.сл.=100*0,005/0,956=0,5\%;$$

$$A=100*0,773/0,956=80,9\%.$$

2. Находим долю алюминия (Al^{VI}) входящего в состав мусковита:

$$Al^{VI},=0,509-2(0,178+0,005)=0,143.$$

3. Определяем молекулярные проценты мусковита, флогопита и аннита:

$$Mus=80,9*0,143/2,385=4,9\%;$$

$$Flog=80,9*1,448/2,385=49,1\%;$$

$$Anit=80,9*0,794/2,385=26,9\%$$

Для существенного ускорения расчёта формул слюд и их минального состава нами описаны алгоритмы расчёта слюд.

Алгоритмы пересчёта химических анализов слюд включают несколько блоков. 1 - блок расчёта стехиометрических коэффициентов. 2 - блок расчёта количеств атомов алюминия в четверной и шестерной координациях и соотношения атомов. 3 - блок расчёта коэффициентов в кристаллохимической формуле. 4 - блок расчёта молекулярных процентов миналов.

1. Блок расчёта стехиометрических коэффициентов:

а) массовые содержания компонентов (M2) пересчитываем на молекулярные количества (M3): $M3(i)=M2(i)/M1(i)$, где: M1 - молекулярный вес компонента, а i - порядковый номер компонента;

б) рассчитываем атомные количества анионов (M4) и катионов (M5): $M4(i)=M3(i)*K1(i)$, где K1(i) - число атомов кислорода в комплексе; $M5(i)=M3(i)*K2(i)$, где K2(i) - число атомов катиона в формуле комплекса - I;

в) вычисляем общий делитель - K (расчётный фактор):

$K=\sum M4(i)/R(j)$, где R(j) - число атомов кислорода в теоретической формуле данного минерала (для слюд - R=12);

г) Находим стехиометрические коэффициенты (M):

$$M(i)=M5(i)/K, \text{ где } I \text{ - порядковый номер компонента.}$$

2. Блок расчёта атомов алюминия и соотношений атомов. При пересчёте слюд вычисляем:

а) количество атомов Al^{IV} в четверной координации:

$$Al^{IV}=4-Si$$

б) количество атомов Al^{VI} в шестерной координации:

$$Al^{VI}=Al-Al^{IV}$$

в) соотношение атомов: $Fe^{2+},=100*Fe^{2+}/T$; $Mg',=100*Mg/T$; $Ca',=100*Ca/T$; $Na',=100*Na/T$; $K',=100*K/T$, где $T=Fe^{2+}+Mg+Ca+Na+K$

г) железистость - f и магнезиальность - X:

$$f=(Fe^{3+}+Fe^{2+})/(Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn+Mg); X=Mg/(Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn+Mg).$$

3. Рассчитываем коэффициенты элементов и основных структурных позиций в кристаллохимической формуле:

а) рассчитываем коэффициенты элементов позиции **Z**:

$a_1 - (Si+Al) > 4, Al^{IV} = 4 - Si, Fe^{3+} = 0;$

$a_2 - (Si+Al) < 4, Al^{IV} = Al, Fe^{3+}_Z = 4 - (Si+Al);$

б) рассчитываем коэффициенты элементов в позиции **Y³⁺**:

$Al^{VI} = Al - Al^{IV}, Fe^{3+}_Y = Fe^{3+} - Fe^{3+}_Z, Ti_Y = Ti;$

в) рассчитываем коэффициенты элементов в позиции **Y²⁺**:

$Fe^{2+}_Y = Fe^{2+}, Mg_Y = Mg, Mn_Y = Mn;$

г) рассчитываем коэффициенты элементов в позиции **X**:

$K_X = K, Na_X = Na, Ca_X = Ca;$

д) определяем коэффициенты основных структурных позиций:

$X = (K+Na+Ca); Y^{2+} = (Mg+Fe^{2+}+Mn); Y^{3+} = (Al^{VI}+Fe^{3+}_{VI}+Ti);$

$Z = (Si+Al^{IV}+Fe^{3+}_{IV}) = 4, 0; H = (OH+F).$

4. Определяем процентное количество основных миналов (оперируя найденными коэффициентами в кристаллохимической формуле данного минерала): $Al' = (Al^{VI} - 2(Na+Ca));$
 $A = 100 * K / (K+Na+Ca);$ Parag = $100 * Na / (K+Na+Ca);$ Хруп. сл. = $100 * Ca / (K+Na+Ca);$
 $Mus = A * Al' / (Al' + Fe^{2+} + Mg);$ Flog = $A * Mg / (Al' + Fe^{2+} + Mg);$ Annit = $A * Fe^{2+} / (Al' + Fe^{2+} + Mg)$

Данные алгоритмы могут быть реализованы в любой программе.

При новом наборе программы производится обязательная проверка точности работы программы на всех возможных режимах, производимая путём вычисления контрольных примеров, приведённых ниже для каждого режима работы. В случае вызова отлаженной программы из внешнего носителя такой проверки не проводится.

Контрольные примеры для проверки точности работы программы на всех предусмотренных режимах:

Расчёт миналов и формул слюд по кислородному методу:

Проба N1: $SiO_2 = 45.87; TiO_2 = 0.00; Al_2O_3 = 38.69; Fe_2O_3; Cr_2O_3 = 0.00; FeO = 0.00;$
 $MnO = 0.00; MgO = 0.10; CaO = 0.00; Na_2O = 0.64; K_2O = 10.08; H_2O = 4.67; F = 0.00.$

Стехиометрические коэффициенты: $Si = 3.009; Ti = 0.000; Al = 2.992; Fe^{3+} = 0.000;$
 $Cr = 0.000; Fe^{2+} = 0.000; Mn = 0.000; Mg = 0.010; Ca = 0.000; Na = 0.081; K = 0.844; H = 2.044; F = 0.000;$
 Соотношение атомов: $Fe^{2+} = 0.000; Mg = 1.05; Ca = 0.000; Na = 8.71; K = 90.25;$
 $f = 0.00; x = 100; Al^{IV} = 0.991; Al^{VI} = 2.001.$

Молекулярные проценты миналов: $Mus = 90.72; Annit = 0.00; Flog = 0.48; Parag = 8.80;$
 Хруп. слюды = 0.00.

Кристаллохимическая формула:

$(K_{0,844}Na_{0,081}Ca_{0,000})_{0,985}(Mg_{0,010}Fe_{0,000}Mn_{0,000})_{0,010}$
 $(Fe_{0,000}Al_{2,001}Ti_{0,000})_{2,001}[(Al_{0,991}Si_{3,009})_{4,000}O_{10}] * ((OH)_{2,004}F_{0,000})_{2,004}$

Проба N2: $SiO_2 = 46.67; TiO_2 = 0.00; Al_2O_3 = 39.02; Fe_2O_3 = 2.01; Cr_2O_3 = 0.000; FeO = 0.000;$
 $MnO = 0.000; MgO = 0.000; CaO = 0.000; Na_2O = 6.37; K_2O = 1.36; H_2O = 4.91; F = 0.00.$

Стехиометрические коэффициенты: $Si = 2.979; Ti = 0.000; Al = 2.935; Fe^{3+} = 0.097;$
 $Cr = 0.000; Fe^{2+} = 0.000; Mn = 0.000; Mg = 0.000; Ca = 0.000; Na = 0.788; K = 0.111; H = 2.092; F = 0.000.$

Соотношение атомов: $Fe^{2+} = 0.000; Mg = 0.000; Ca = 0.000; Na = 87.68; K = 12.32; f = 1.00; x = 0.00;$
 $Al^{IV} = 1.021; Al^{VI} = 1.914.$

Молекулярные проценты миналов: $Mus = 12.32; Annit = 0.00; Flog = 0.00; Parag = 87.68;$
 Хруп. слюды = 0.00.

Кристаллохимическая формула:

$(K_{0,111}Na_{0,788}Ca_{0,000})_{0,899}(Mg_{0,000}Fe_{0,000}Mn_{0,000})_{0,000}$
 $* (Fe_{0,097}Al_{1,914}Ti_{0,000})_{2,011}[(Al_{1,021}Si_{2,979})_{4,000}O_{10}] ((OH)_{2,090}F_{0,000})_{2,090}$

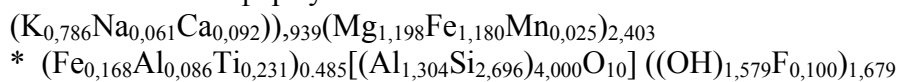
Проба N3: $SiO_2 = 34.96; TiO_2 = 3.99; Al_2O_3 = 15.29; Fe_2O_3 = 2.90; Cr_2O_3 = 0,00; FeO = 18.30;$
 $MnO = 0.39; MgO = 10.42; CaO = 1.11; Na_2O = 0.41; K_2O = 7.99; H_2O = 3.07; F = 0.41.$

Стехиометрические коэффициенты: $Si = 2.696; Ti = 0.231; Al = 1.390; Fe^{3+} = 0.168;$
 $Cr = 0.000; Fe^{2+} = 1.180; Mn = 0.025; Mg = 1.198; Ca = 0.092; Na = 0.061; K = 0.786; H = 1.579; F = 0.100;$

Соотношение атомов: $Fe^{2+}=35.58$; $Mg=36.10$; $Ca=2.77$; $Na=1.85$; $K=23.70$; $f=0.52$; $x=0.47$; $Al^{IV}=1.304$; $Al^{VI}=0.086$;

Молекулярные проценты миналов: $Mus=0.00$; $Annit=41.55$; $Flog=42.16$; $Parag=6.53$; Хруп.слюды=9.77.

Кристаллохимическая формула:

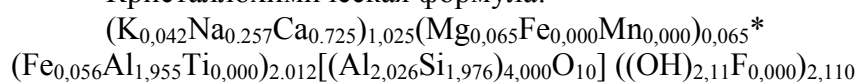


Проба N4: $SiO_2=29.78$; $TiO_2=0.00$; $Al_2O_3=50.94$; $Fe_2O_3=1,13$; $Cr_2O_3=0,000$; $FeO=0,00$; $MnO=0,00$; $MgO=0.66$; $CaO=10.21$; $Na_2O=2.00$; $K_2O=0.50$; $H_2O=4.77$; $F=0.00$.

Стехиометрические коэффициенты: $Si=1.974$; $Ti=0.000$; $Al=3.981$; $Fe^{3+}=0.056$; $Cr=0.000$; $Fe^{2+}=0.000$; $Mn=0.000$; $Mg=0.065$; $Ca=0.725$; $Na=0.257$; $K=0.042$; $H=2.110$; $F=0.000$.
Соотношение атомов: $Fe^{2+}=0.00$; $Mg=5.98$; $Ca=66.55$; $Na=23.59$; $K=3.88$; $f=0.46$; $x=0.54$; $Al^{IV}=2.026$; $Al^{VI}=1.955$.

Молекулярные проценты миналов: $Mus=0.00$; $Annit=0.00$; $Flog=4.13$; $Parg=25.09$; Хруп.слюды=70.78.

Кристаллохимическая формула:



6.3. Распределение петрогенных и малых элементов слюд

Ввиду многообразных изоморфных замещений содержание даже главных компонентов в слюдах из разных пород колеблется в очень широких пределах (табл.6.3).

Таблица 6.3

Пределы колебаний главных компонентов в слюдах

Компонент	Биотиты	Мусковиты	Компонент	Биотиты	Мусковиты
SiO_2	33,09-42,24	41,37-56,00	CaO	0,00-1,52	0,00-1,12
TiO_2	0,02-5,14	0,00-41	K_2O	6,55-9,83	6,09-11,23
Al_2O_3	11,82-20,52	23,52-38,89	Na_2O	0,15-2,67	0,17-2,72
Fe_2O_3	0,01-19,94	0,00-4,69	Li_2O	0,00-1,90	0,00-1,80
MgO	0,01-13,45	0,00-2,84	F	0,00-5,00	0,00-2,06
FeO	5,05-30,16	0,00-2,80	H_2O	0,60-5,03	3,06-7,14
MnO	0,01-1,01	0,00-0,62			

Колебания химического состава слюд довольно чётко связаны с химизмом материнских пород. Общие соотношения состава биотита и флогопита, присутствующих в тех или иных породах отображены на рис. 6.5.

На основе анализа этого графика У.А.Дир и др. Пришли к следующим выводам:

1. Биотиты из гранитных пегматитов характеризуются очень высокими содержаниями FeO (с максимальным значением около 30%), как MgO так и $(Fe_2O_3+TiO_2)$ менее 10%.

2. В слюдах гранитов, кварцевых монцонитов и гранодиоритов содержание FeO колеблется приблизительно от 12 до 25%, $(Fe_2O_3+TiO_2)$ - менее 10%, содержание MgO может достигать 12%.

3. В слюдах тоналитов и диоритов содержание FeO обычно ниже, количество $(Fe_2O_3+TiO_2)$ приблизительно такое же, а MgO - больше, чем в предыдущей группе.

4. В слюдах габбро содержание MgO колеблется от 15 до 20%, отношение $(FeO+MnO)/(Fe_2O_3+TiO_2)$ близко к 1. Максимальное содержание FeO примерно 10%, а Fe_2O_3 - 8%.

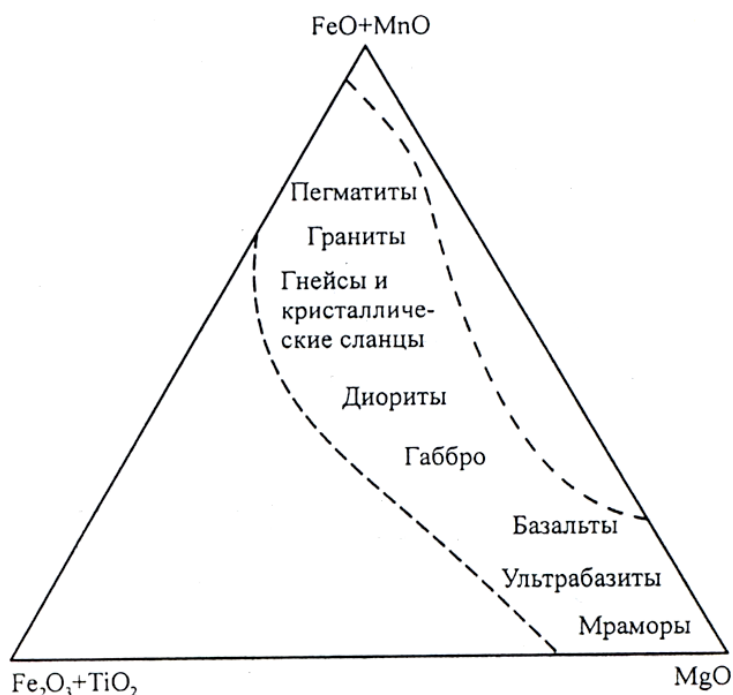


Рис.6.5. Колебания химического состава флогопитов и биотитов в зависимости от типа материнских пород (Heinrich? 1946)

5. В перидотитах и других ультраосновных породах присутствуют преимущественно флогопиты с максимальным содержанием FeO -5%, а Fe₂O₃ - 6%. Максимальное содержание MgO приближается к 30%. Содержание титана обычно мало.

6. В слюдах сиенитов и нефелиновых сиенитов высокое содержание FeO (максимально около 32%), наивысшее содержание Fe₂O₃, количество MgO редко превышает 7%.

7. В гнейсах и кристаллических сланцах состав слюд изменяется в довольно ограниченных пределах. Максимальное содержание FeO - 20%, но обычно в количестве не более 18%.

8. В метаморфизованных карбонатных породах присутствуют лишь флогопиты, обычно богатые MgO (максимальное содержание (FeO+Fe₂O₃) менее 10%).

Химический состав основных представителей семейства слюд со стехиометрическими коэффициентами в пересчёте на 12 атомов кислорода приведён в табл.6.4.

Зависимость химического состава слюд от условий их кристаллизации удобнее рассмотреть отдельно для каждой из групп.

6.3.1. Группа флогопита-биотита (триоктаэдрические слюды).

Трудно назвать какой-либо вид горных пород, в которых бы не встречались Fe-Mg слюды. В этих слюдах развит изоморфизм двух типов: изовалентный (Fe²⁺ ↔ Mg; Fe²⁺ ↔ Mn; Fe³⁺ ↔ Al; K ↔ Na и т.п.) и гетеровалентный (3(Fe,Mg)²⁺ ↔ 2Al или же 4A ↔ 3Si). Наиболее распространённый в триоктаэдрических слюдах изоморфизм Fe²⁺ Mg и Al (Mg,Fe) - обусловлен смесимостью четырёх главных миналов:

Сидерофиллит - K₂Fe₅Al₄Si₅O₂₀(OH)₄

Истонит - K₂Mg₅Al₄Si₅O₂₀(OH)₄

Аннит - K₂Fe₆Al₂Si₆O₂₀(OH)₄

Флогопит - K₂Mg₆Al₂Si₆O₂₀(OH)₄

Поэтому кристаллохимическую формулу теоретического биотита в системе FeO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂ - K₂O - H₂O принято записывать в следующем виде:

K₂(Fe,Mg)_{5+0,5n}Al_{4-n}Si_{5+0,5n}O₂₀(OH,F)₄, где n изменяется от 0 до 2. Обычно к биотитам относятся те члены серии, в которых отношение Mg/Fe²⁺ < 2.

Биотит, формирующийся в широком диапазоне химических и термодинамических условий, в природе распространён достаточно широко. Он входит в состав разнообразных

гнейсов и кристаллических сланцев, магматических пород кислого и среднего состава, а также метасоматических образований, является составной частью контактовых роговиков,

Таблица 6.4
Химический состав представителей слюд (Дир, Хаун, Зусман, 1966)

Компонент	Мусковит	Парагонит	Маргарит	Флогопит	Фуксит	Биотит из:			
						периодита	диорита	гранита	гнейса
Массовые проценты									
SiO ₂	45,87	65,67	29,78	41,18	45,97	34,96	38,22	37,17	37,35
TiO ₂	-	-	-	0,39	-	3,99	2,96	3,14	1,71
Al ₂ O ₃	38,69	39,02	50,94	12,52	31,67	15,29	14,71	14,60	20,31
Fe ₂ O ₃	-	2,01	1,13	-	2,56	2,90	3,83	3,75	2,80
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	4,81	-	-	-	-
FeO	-	-	-	-	0,53	18,30	13,44	26,85	12,89
MnO	-	-	-	0,04	-	0,39	0,52	0,06	0,04
MgO	0,10	-	0,66	27,32	0,31	10,42	13,45	4,23	13,27
CaO	-	-	10,21	-	0,15	1,21	1,46	0,17	0,06
Na ₂ O	0,64	6,37	2,21	0,88	1,03	0,41	0,50	0,15	1,25
K ₂ O	10,08	1,36	0,50	11,93	9,07	7,99	7,90	8,25	7,81
H ₂ O ⁺	4,67	4,91	4,77	1,06	3,48	3,07	1,89	1,35	2,95
H ₂ O ⁻	-	-	-	-	0,51	0,41	0,60	-	0,31
F	-	-	-	6,74	-	1,17	-	0,85	0,06
Сумма	100,0	100,3	100,2	100,1	100,1	100,2	99,56	100,2	99,87
Количество ионов в пересчёте на 12 (O, OH, F)									
Si	3,010	2,979	1,983	2,755	3,155	2,633	2,934	2,961	2,748
Ti	-	-	-	0,020	-	0,226	0,171	0,188	0,095
Al ^{IV}	0,990	1,021	2,017	0,987	0,865	1,357	1,066	1,039	1,252
Al ^{VI}	2,001	1,924	1,979	-	1,680	-	0,265	0,331	0,509
Fe ³⁺	-	0,097	0,067	-	0,131	0,164	0,221	0,225	0,155
Cr	-	-	-	-	0,259	-	-	-	-
Fe ²⁺	-	-	-	0,017	0,030	1,150	0,862	1,786	0,792
Mn	-	-	-	0,002	-	0,025	0,034	0,004	0,002
Mg	0,009	-	0,065	2,723	0,031	1,169	1,538	0,502	1,448
Ca	-	-	0,728	-	0,011	0,090	0,120	0,015	0,005
Na	0,082	0,788	0,298	0,114	0,136	0,064	0,074	0,023	0,178
K	0,843	0,111	0,042	1,018	0,789	0,767	0,773	0,838	0,733
H	2,043	2,090	1,884	0,473	1,582	1,747	0,968	0,117	1,447
F	-	-	-	1,425	-	0,279	-	0,214	0,014
Соотношения атомов									
Fe ²⁺	-	-	-	0,43	3,03	35,51	25,58	56,46	25,09
Mg	1,05	-	5,77	70,33	3,16	36,07	45,68	15,87	45,89
Na	8,71	87,68	26,28	2,95	13,65	1,98	2,21	0,73	5,65
Ca	-	-	64,20	-	1,10	2,76	3,56	0,46	0,15
K	90,25	12,32	3,74	26,29	79,07	23,68	22,97	26,49	23,27
F	0	1	0,464	0,006	0,737	0,524	0,408	0,799	0,395
X	1	0	0,536	0,993	0,163	0,466	0,579	0,199	0,604

продукт термального метаморфизма, присутствует в эффузивах, где может находиться в виде вкрапленников. В вулканических породах он обычно сильно резорбирован.

Флогопит же встречается преимущественно в метаморфизированных карбонатных породах - мраморах и кальцифирах, а среди магматических пород характерен для ультрабазитов, особенно для кимберлитов и пикроильменитов. Он обнаруживается также в лавах, где встречается как во вкрапленниках, так и в основной массе. Флогопит часто образуется в результате Mg-метасоматоза в жильных и других метасоматических породах.

Составы биотитов попадают в поле ограниченное четырьмя главными миналами - флогопитом, аннитом, сидерофиллитом и истонитом. В.Е.Трёгер предложил треугольник состава с вершинами Mg - (Fe²⁺+Mn) - (Al+Fe³⁺+Ti) где Fe-Mg слюды распределяются по четырём полям (рис.6.6).

Средний состав в вес.% и среднее содержание основных катионов в биотитах фациальных серий разных типов метаморфизма приведены в табл.6 .5.

Таблица 6.5

Средний состав (в весовых %) и среднее содержание (в форм. ед) некоторых биотитов фациальных серий разных типов метаморфизма (по материалам Д.А.Великославинского, 1972)

Компонент	Умеренных давлений			Низких давлений		
	Высокотемпературные (54)	Среднетемпературные (15)	Низкотемпературные (5)	Высокотемпературные (28)	Среднетемпературные (7)	Низкотемпературные (9)
SiO ₂	36,93	36,08	35,42	35,64	35,25	35,71
TiO ₂	5,22	2,23	2,00	3,51	1,95	1,80
Al ₂ O ₃	17,38	18,80	18,00	17,32	19,68	19,44
Fe ₂ O ₃	1,30	2,81	4,53	2,13	2,72	2,97
FeO	14,30	14,99	19,20	16,82	17,13	17,68
MnO	-	0,09	0,15	0,06	0,07	0,10
MgO	11,81	11,24	7,80	11,12	9,96	8,92
CaO	0,61	0,38	0,22	0,63	0,76	0,59
Na ₂ O	0,29	0,44	0,14	0,16	0,32	0,34
K ₂ O	8,54	8,50	7,86	9,35	8,19	8,04
H ₂ O	3,25	4,28	5,30	3,22	4,38	4,45
F	0,45	0,20	0,20	0,38	0,23	0,37
f ₀	42,3	50,8	62,6	48,6	50,6	56,4
f	40,5	42,8	56,6			
Si	2,67	2,69	2,81	2,65	2,63	2,68
Al ^{IV}	1,33	1,31	1,29	1,35	1,37	1,32
Al ^{VI}	0,12	0,34	0,38	0,17	0,35	0,39
Fe ³⁺	0,11	0,15	0,18	0,11	0,15	0,17
Al ^{VI} +Fe ³⁺	0,23	0,49	0,56	0,28	0,50	0,56
Mg+Fe ²⁺ +Mn	2,32	2,19	2,04	2,32	2,19	2,09
Ti	0,24	0,11	0,08	0,20	0,11	0,11
Ca	0,03	0,03	0,12	0,05	0,06	0,05
Na	0,05	0,06	0,07	0,02	0,04	0,06
K	0,83	0,81	0,64	0,89	0,78	0,87
H ₂ O	0,10	0,10	0,17	0,05	0,10	0,09
F	0,47	0,22	0,34	0,38	0,23	-

Содержание диоксида титана представляет характерный диагностический признак фациальной принадлежности биотита. Его содержания повышаются с ростом степени метаморфизма и не связано с его содержанием в породе.

Титан в слюдах может изоморфно замещать как кремний ($Ti \rightarrow Si$), так и двухвалентные катионы ($0,5Ti \rightarrow Fe^{2+}, Mg$). Изучение корреляционных связей в природных метаморфических биотитах показывает, что связь между кремнием и титаном отсутствует, то есть

изоморфизм $Si^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ в метаморфических биотитах не имеет распространения, и титан в них входит преимущественно в октаэдрическую позицию.

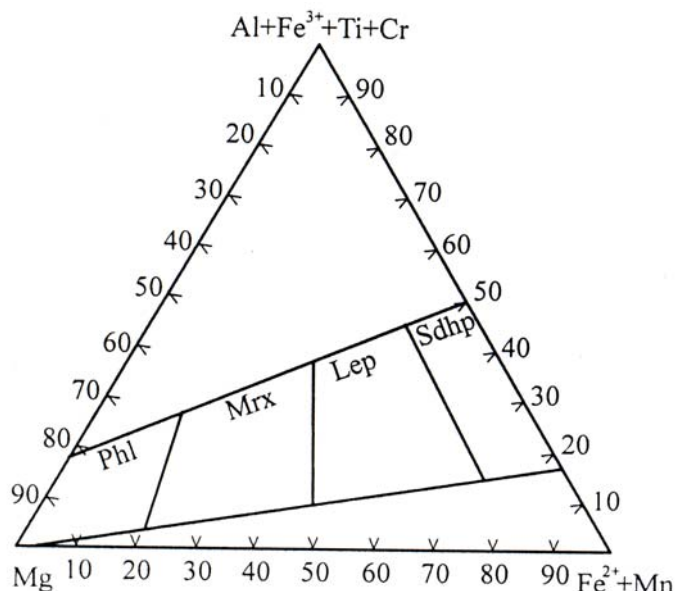


Рис.6.6. Составы Fe-Mg слюд, по В.Е.Трёгеру (в настоящее время термин мероксен не используется)

По содержанию титана слюды гранулитовой и амфиболитовой фаций различаются между собой. Среднее содержание диоксида титана в биотитах растёт последовательно по зонам: в ставролит-андалузитовой $X_{(14)}=1,56\%$; в силлиманит-мусковитовой $X_{(8)}=1,95\%$; в силлиманит-калиевошпатовой $X_{(21)}=3,41\%$; в гиперстеновой $X_{(17)}=4,33\%$. По данным С.П.Кориковского титанистость

биотита может служить температурным индикатором только в определённом интервале железистости ($F=40--55\%$), так как для биотитов низких степеней метаморфизма при данной температуре титанистость возрастает с ростом железистости.

В магматогенных триоктаэдрических слюдах происходит разделение титана; щелочная среда способствует стабилизации Ti^{4+}_{IV} , содержание которого в биотите определяется соотношением Al, Si и Ti. В таких условиях вхождение Ti^{4+}_{IV} - типоморфный признак повышенной щёлочности, пониженной глинозёмистости, а также признак умеренных давлений в среде минералообразования. Повышение же кремнекислотности Среды способствует стабилизации Ti^{3+}_{VI} , количество которого в биотите определяется в основном температурой кристаллизации. Так в дайках лампрофиров ранние кристаллы биотита содержат преимущественно Ti^{4+}_{IV} в более же позднем (более железистом) биотите титан находится в виде Ti^{3+}_{VI} . Таким образом, изменение давления вызывает смену координации. Следовательно, появление Ti^{3+}_{VI} в шестерной координации - признак повышенного давления.

Что же касается флогопитов метаморфических и метасоматических пород то в них содержание двуокиси титана обычно не превышает 1 вес. %. Оно несколько повышается во флогопитах ультраосновных пород (максимально до 3%) и лишь в щелочных породах иногда поднимается до 6%.

Содержание оксида марганца в биотите и флогопите в подавляющем большинстве не достигает 1%. Проявляется тенденция сравнительного повышения содержания марганца: в биотитах амфиболитовой фации относительно гранулитовой; в биотитах метаморфических комплексов низкого давления, относительно комплексов повышенного давления; и в биотитах гранитоидных пород, включая пегматиты, жильный материал мигматитов и гранитизированные породы, сравнительно с биотитами вмещающих метаморфитов.

Имеются разновидности Fe-Mg-слюд - манганофиллиты и мангофлогопиты, в которых содержание оксида марганца максимально может достигать 18,2%. Такие слюды чаще

встречаются в пегматитовых жилах или в ассоциации со скарнами. Имеются также находки мангановиллитов в слюдяных сланцах и кварцитах.

Для определения зависимости элементного состава биотитов от условий образования важным является содержание и поведение алюминия, как суммарного, так и тетраэдрического Al^{IV} и октаэдрического Al^{VI} . Многочисленными исследователями была показана зависимость содержания общего алюминия в биотитах от состава вмещающих пород: биотиты из пород бедных глинозёмом имеют и наиболее низкие содержания этого компонента.

Изучение поведения тетраэдрического и октаэдрического алюминия отдельно привело к появлению трёх точек зрения: 1) количество тетраэдрического алюминия увеличивается с возрастанием температуры метаморфизма; 2) содержание тетраэдрического алюминия сокращается с ростом температуры; 3) количество тетраэдрического алюминия практически не зависит от температуры. Проведённая на обширном материале с использованием математических методов проверка как будто показала справедливость третьей точки зрения. Тенденция сокращения тетраэдрического алюминия с ростом температуры метаморфизма проявляется лишь в биотитах некоторых групп пород, и то весьма незначительно.

Однако можно говорить о другой тенденции - влиянии давления на количество тетраэдрического алюминия в метаморфических биотитах. Для 98 биотитов разных метаморфических комплексов кианитового типа ($P=7-9$ кбар) среднее содержание тетраэдрического алюминия составило 1,21%, для биотитов андалузитового типа метаморфизма ($P=4-6$ кбар) - 1,32%, однако и здесь области перекрытия довольно значительны.

Изменение координации алюминия в силикатах при повышении давления с переходом от тетраэдрического алюминия к октаэдрическому было отмечено ранее (Соболев, 1970). Это проявляется в биотитах как метаморфических, так и интрузивных пород. Последовательное возрастание количества тетраэдрического алюминия со снижением давления было продемонстрировано М.Д.Крыловой для пород докембрия Балтийского щита следующей серии: гнейсов с гиперстен-силлиманитовой ассоциацией \rightarrow кристаллических сланцев основного и глинозёмистого состава \rightarrow эндербитов \rightarrow чарнокитов \rightarrow пегматитов и порфирированных гранитов (рис.6.7).

В отношении алюминия в шестерной координации (октаэдрический алюминий) мнения разных исследователей также не однозначны. Обработка большого количества химических анализов метаморфических биотитов (458 проб) показала достоверное уменьшение количества октаэдрического алюминия с возрастанием температуры (Ушакова, 1971). Ещё раньше Д.А.Великославинский (1960) для установления степени и типа метаморфизма предложил использовать в биотитах метапелитов содержание алюминия и изоморфного с ним трёхвалентного железа в группе катионов шестерной координации. Позже на примерах метаморфических комплексов низкого и умеренного давления было показано различное положение полей составов биотитов этих комплексов, а также тренд изменения состава в этой группе катионов шестерной координации (Великославский 1972)(рис.6.8, 6.9). Следовательно, количество $Al^{VI}+Fe^{3+}$ в биотитах понижается как с повышением температуры, так и с повышением давления.

Не менее убедительная картина была продемонстрирована В.В.Закруткиным (1970) на графике с координатами $(Al^{VI}+Fe^{3+})$, $(Mg+Fe^{2+}+Mn)$ в формульных единицах, на котором видно, что с усилением метаморфизма значение первого параметра снижается, а второго повышается. Поле перекрытия не велико, так сумма $(Mg+Fe^{2+}+Mn)$ варьирует в таких широких пределах: для биотитов гранулитовой фации - 5,5--4,3 ф.ед.; амфиболитовой (и эпидот-амфиболитовой) - 4,8--3,3 ф.ед.. При этом соотношение $Al^{VI} - Fe^{3+}$ отчётливо показывает, что чувствительный вклад в эти изменения вносит не Fe^{3+} , а именно Al^{VI} .

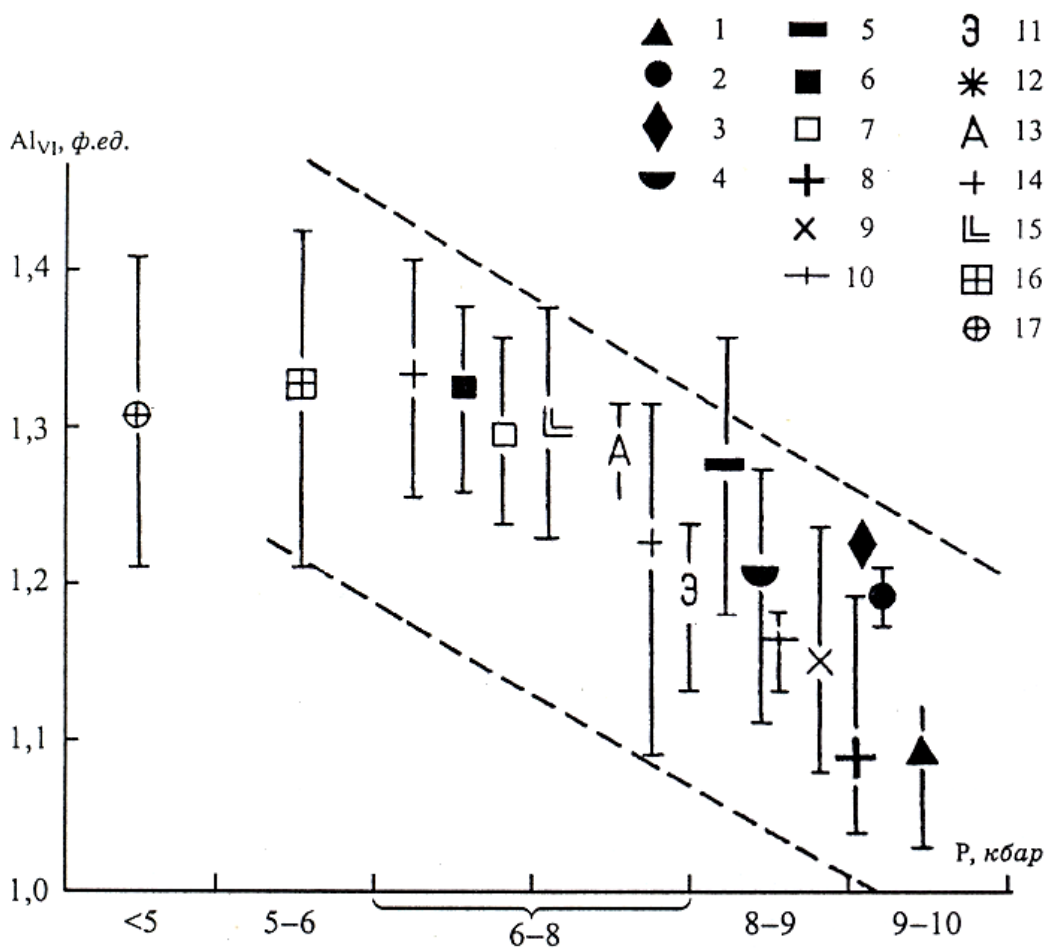


Рис. 6.7. Связь давления P и Al^{IV} в биотитах из метаморфических и гранитоидных пород докембрия Балтийского щита (Крылова и др., 1991).

Породы, вмещающие биотит: 1 – 3 – лампландский комплекс (1 – гиперстен-силлиманитовая ассоциация, 2 – разнообразные гнейсы и кристаллические сланцы, 3 – фемический метасоматит); 4 и 5 – беломорский комплекс (4 – глинозёмистые гнейсы амфиболитовой фации, 5 – то же, амфиболитовой и гранулитовой фаций); 6 и 7 – Кольская серия (6 – гнейсы и сланцы гранулитовой фации, 7 – то же амфиболитовой фации); 8 – 17 гранитоиды (8 – чарнокиты зон глубинных разломов, 9 – чарнокитоиды Балтийского щита, 10 – гранито-гнейсы беломорского комплекса, 11 – эндербиты умбинского комплекса, 12 – чарнокиты того же комплекса, 13 – аплиты беломорского комплекса, 14 – гранитоиды и жильный материал мигматитов Кольской серии, 15 – пегматиты беломорского комплекса, 16 – порфиоровидные граниты умбинского комплекса, 17 – рапакиви Салминского массива).

Соотношение $Si/Al^{IV} - Al^{VI}$ было использовано для выявления химических различий между тремя группами биотитов - магматическими, метаморфическими и биотитами из контактово-реакционной зоны вокруг массива гранитоидов герцинского возраста в Саламанке, Испания (Веа, 1980). Реликтовые метаморфические биотиты были диагностированы по их более высокому значению Al^{VI} и более низкому отношению Si/Al^{IV} (рис.6.10). При этом должен быть известен общий химический состав биотитов регионально-метаморфизованных пород региона.

Что же касается общей глинозёмистости, которая разными авторами выражается различными коэффициентами: $(Al_2O_3+Fe_2O_3)/(Fe+MgO+MnO)$ (Щербаков, 1965) или $(Al^{VI}+Fe^{3+})/(Mg+Fe^{2+}+Mn+Ti+Al^{VI}+Fe^{3+})$ (Великославский, 1965), то кривые распределения их в обоих случаях показывают существование значительных областей перекрытия полей биотитов разных фаций, хотя тенденция сокращения общей глинозёмистости биотитов с возрастанием степени метаморфизма проявляется. Наиболее высокая глинозёмистость характерна для биотитов контактовых роговиков.

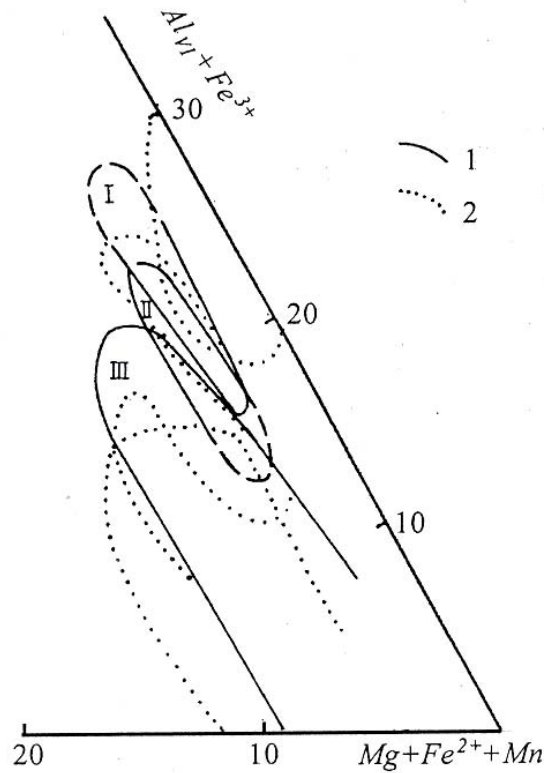
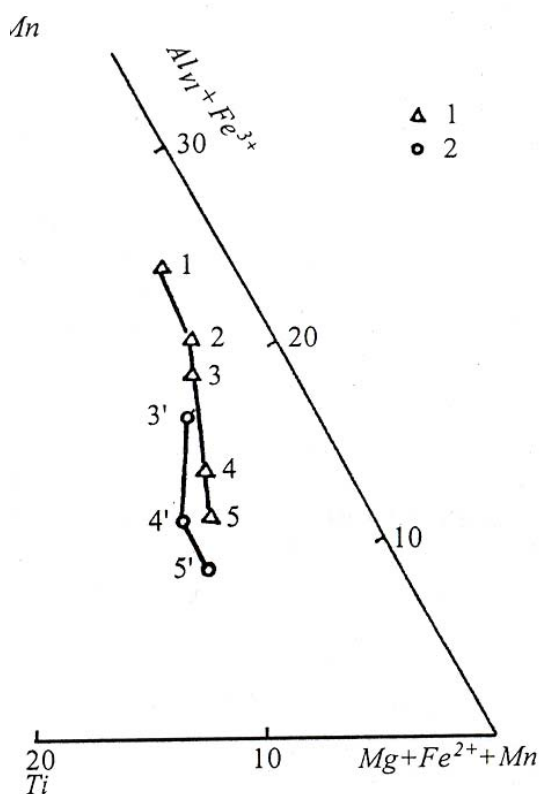


Рис.6.8. Составы биотитов разной степени регионального метаморфизма низкого давления (1) на фоне полей состава биотитов умеренного давления (2) (Великославинский, 1972).

Поля биотитов низкого давления: I – зоны ставролита, II – зоны силлиманита, III – зоны мигматизации+зоны гиперстена



6.9. Тренд изменения состава биотитов по катионам шестерной координации (Великославинский, 1972): 1 – биотиты регионального метаморфизма низкого давления; 2 – биотиты сопоставимых зон метаморфизма умеренного давления. Зоны (цифры на схеме): 1 – биотита и граната, 2 – ставролита, 3 – силлиманита, 4 – мигматитов, 5 – гиперстена (гранулитовая фация)

Для биотитов гранитоидов А.А.Маракушевым и П.А.Тараниным (1965) была установлена зависимость глинозёмистости биотита от щёлочности породы, что позволило использовать состав биотитов для выделения шести групп гранитов разной щёлочности.

Что же касается метаморфических биотитов, то такой зависимости их глинозёмистости от щёлочности пород не устанавливается, что, вероятно, связано с отсутствием широких вариаций щёлочности в метаморфических породах.

Содержание окиси магния в биотитах варьирует в широком интервале (6,5--19,0%) и в значительной мере определяется парагенезисом, оно повышается в более высокотемпературных

биотитах. Различия установлены для разных парагенетических групп биотитов гранулитовой, амфиболитовой и эпидот амфиболитовой фаций (Ушакова, 1971). Против ожидания для содержания оксида железа не выявилось отчётливой обратной тенденции: в ряде случаев биотиты, статистически значимо различающиеся по содержанию MgO, не различаются по содержанию FeO. Это обстоятельство, наряду с существованием значительных отрицательных связей Mg с Al ($r_{Mg-Al} = -0,48$) позволило предположить преимущественный изоморфизм $Mg \leftrightarrow AlAl$ (Ушакова, 1971).

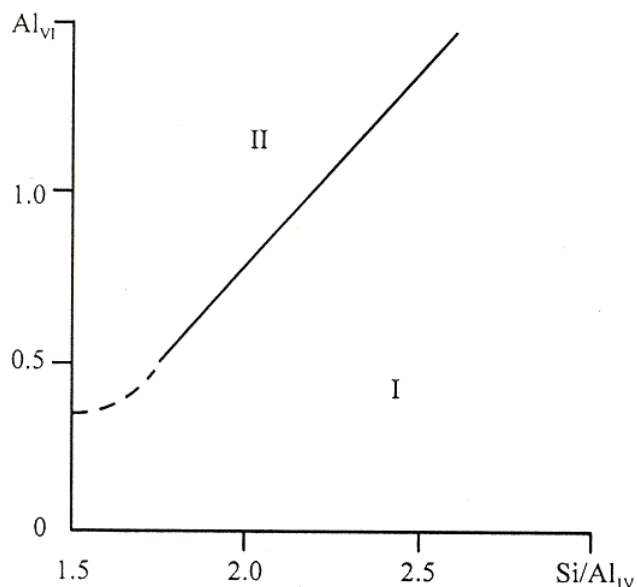


Рис.6.10. Поля магматических(I) и метаморфических (II) биотитов на диаграмме $Al^{IV} - Si/Al^{IV}$ (Bea, 1980)

Независимость в составе биотита суммы катионов Mg, Fe^{2+} и Mn от состава породы была продемонстрирована Д.А.Великославским (1972). Во флогопитах из разных пород оксид магния варьирует в интервале 19--28%.

Химический состав биотитов может быть использован и для разделения по фациям метаморфизма. Например, биотиты гранулированной фации отличаются более высокими содержаниями Ti, Mg и более низким

отношением тетраэдрического алюминия к октаэдрическому. Существование же небольшой области перекрытия полей двух фаций связано с присутствием в разной степени диавторезированных биотитов.

Л.Б.Кепежинский использовал химический состав биотитов с целью распознавания типа метаморфизма по давлению. Для средне- и высокотемпературных метапелитов им рассчитана дискриминантная функция, которая имеет следующий вид: $Dx = 41,132Si + 19,048Ti - 6,270Al + 6,872Fe^{3+} - 3,144Fe^{2+} - 1,406Mg - 28,00K - 4,149(OH)$

Для биотитов дистен-силлиманитового типа метаморфизма (высокое давление) $Dx > 72,20$, для биотитов андалузит-силлиманитового типа (низкое давление) $Dx > 70,60$; граничным принимается значение $Dx = 71,40$. Автор подчёркивает возможность определения типа метаморфизма по составу биотита силлиманит- и гранат содержащих пород даже в тех случаях, когда ни дистен ни андалузит не обнаружены (Кепежинский, 1972).

Что же касается железистости, то многие авторы отмечают её сокращение с возрастанием степени метаморфизма. На большом аналитическом материале для биотитов обеих фаций ($n=103$) В.В.Закруткиным (1970) было показано различие железистости по фациям с небольшим полем перекрытия, хотя связь F биотита - F породы проявлена внутри каждой фации. Снижение общей железистости биотита с возрастанием степени метаморфизма в зональных комплексах было продемонстрировано Д.А.Великославским (1972).

Если рассматривать железистость биотита внутри одного метаморфического комплекса, то всегда наблюдается её закономерное изменение в определённых сериях пород. Показательно в этом смысле прослеженное в ланшландском гранулитовом комплексе (Крылова, 1983) последовательное её возрастание от биотитов из гиперстен-силлиманитовой ассоциации в зоне разлома ($F=14--15\%$) через биотиты гнейсов и кристаллических сланцев разного состава (30-40%), биотиты эндербитов (45-50%) к биотитам чарнокитов (60-62%). Самые железистые биотиты характерны для высокожелезистых пород, а также для гранитов рапакиви (до 96%).

При региональной гранитизации железистость биотитов возрастает. В жильном материале мигматитов биотиты также имеют более высокую железистость, чем биотиты из парагенезисов с калиевым полевым шпатом. Повышение железистости биотитов при гранитизации С.П.Кориковский (1965) объясняет большой подвижностью магния, что можно приложить к процессу метасоматической гранитизации. Однако уже давно У.А.Дир (1937) обратил внимание на более высокое отношение Fe^{2+}/Mg в биотитах кислых пород. Поэтому рост железистости биотитов в гранитоидах и продуктах гранитизации скорее связан с тем, что содержание Fe^{2+} в биотитах возрастает при повышении кислотности породы, что подтверждается данными химических анализов биотитов из магматических серий разных регионов.

Что же касается флогопитов, то их состав ещё менее однороден, железистость в них меняется весьма широко - от долей процента до 23%. Первая прямая для определения общей железистости флогопита по формуле $f_{общ} = ((FeO + Fe_2O_3 + MnO + TiO_2) / (FeO + Fe_2O_3 + MnO + TiO_2 + Mg)) * 100\%$ была составлена Л.И.Шабыниным.

Для характеристики условий метаморфизма представляет интерес степень окисленности железа в биотите. По наблюдениям М.Д.Крыловой (1991) существует тенденция повышения этой величины в биотитах амфиболитовой фации сравнительно с биотитами гранулитовой, хотя нельзя не учитывать наличие широких вариаций. Сопоставление f_0 биотитов метаморфических пород, биотитов пегматитов и биотитов зон околосильных изменений показывает её последовательное возрастание в этом ряду слева направо, что логично отражает смену окислительных условий кристаллизации или перекристаллизации биотитов при снижающейся температуре.

Поскольку метаморфический флюид (как и магматический расплав) лишён свободного кислорода, окислительная обстановка обусловлена обводнённостью системы, что прямым образом связано с температурой. Отсюда степень окисленности железа в биотите должна быть относительно более низкой в более высокотемпературных образованиях.

Необходимо отметить ещё одно обстоятельство. Поскольку давление благоприятствует процессам восстановления и препятствует процессам окисления, коэффициент f_0 в биотитах, как впрочем, и в других минералах, также является определённым показателем и условий давления. Поэтому его различия в биотитах разных метаморфических комплексов могут быть связаны и с различием условий давления при кристаллизации этого минерала.

Содержание оксида калия в биотитах варьирует в интервале 5,5--11%. В подавляющем большинстве случаев оно лежит в пределах 7 - 9%. Наблюдается определённая тенденция обогащения биотита калием с повышением температуры.

Содержание конституционной воды в биотите давно привлекало к себе внимание с точки зрения возможности его использования для разделения биотитов по фациям метаморфизма. Вообще, вариации содержания H_2O в биотитах чрезвычайно широки - от 1,1 до 6,6%. Между тем, при сопоставлении величины $(OH+F)$ для биотитов разных парагенетических типов видно последовательное возрастание содержания воды в биотитах от гранулитовой фации через амфиболитовую до эпидот-амфиболитовой. Нехватку гидроксильной группы, часто наблюдаемую в биотитах гранулитовой фации, Д.А.Великославский (1965) объясняет увеличением роли галогенов (F, Cl) которые часто вообще не определяются химическим анализом.

К.Б.Кеппингас (1972) показал, что содержание группы (ОН) уменьшается не только с повышением температуры, но и с повышением давления.

Фтор замещает гидроксильную группу, причём отмечается, что изоморфная примесь фтора проявляется преимущественно в биотитах с повышенным содержанием титана. Ионы гидроксила также могут замещаться хлором.

В большинстве биотитов (и флогопитов) содержится барий, являющийся неплохим температурным индикатором - повышение температуры способствует вхождению большого количества Ва в решетку этих слюд.

Биотит (в широком спектре составов) устойчив в широком диапазоне P-T условий от зелёносланцевой до гранулитовой фации включительно, в условиях как низких, так и умеренно высоких давлений (T=500--800°C, P_{общ}=9 кбар).

Железистая гидроксильная слюда была синтезирована при T=580--590°C и P=750 бар. При P_{общ}=2 кбар и P_{O₂}=10-17 бар аннит устойчив до T=840°C. Предельное давление P_{O₂}, при котором устойчив аннит, соответствует линии фазового перехода магнетит-гематит.

Хорошо образованные кристаллы флогопита были получены из смеси MgO, γ-глинозёма и стекла состава K₂O₆SiO₂ при нагревании до T=950°C и P=1,05 кбар в течение 24 ч. Флогопит был синтезирован и при температуре около 400°C.

Изменения Fe-Mg-слюд связаны с падением температуры и действием растворов. Обычными являются замещения хлоритом, серицитом (или мусковитом) минералами группами эпидота-клиноцоизита, пренитом, карбонатами, сфеном. Для титанистых биотитов характерно их преобразование с выделением призм или игл рутила. Железистые биотиты в условиях восстановительной среды нередко преобразуются в сульфиды. В процессе выветривания биотита и флогопита возникает вермикулит.

Из всех породообразующих минералов, биотит наиболее богат элементами примесей, что объясняется как особенностью его кристаллической структуры, так и нахождением его в породах широкого спектра составов и генезиса.

Для биотитов основных кристаллических сланцев характерны повышенные концентрации кобальта (до 250 г/т), никеля (до 1700 г/т), хрома (до 3000 г/т) и пониженные марганца, циркония, ниобия и иттрия. Не исключено, что по аналогии с пироксенами и амфиболами высокие содержания никеля и кобальта в биотите позволяют предполагать первоначально магматическую природу заключающей его породы, тем более что биотит часто замещает пироксены и амфиболы, от которых наследует повышенные концентрации этих элементов. Однако для биотита это только предположение и требует специального исследования.

Биотиты кристаллических сланцев различаются по фациям (табл.6.6). В гранулитовых биотитах повышается содержание ванадия (до 14000 г/т), бария (до 1,5% BaO) и титана (до 6% TiO₂); в то же время в биотитах амфиболитовой фации всегда выше содержание марганца (до 0,30% MnO), Zr (до 270 г/т) и Cu (до 300 г/т).

Таблица 6.6

Содержания малых элементов в биотитах кристаллических сланцев основного состава и гнейсов (обеих фаций), г/т

Породы Фация	Гнейсы				Кристаллические сланцы			
	Амфиболитовая (42)		Гранулитовая (72)		Амфиболитовая (16)		Гранулитовая (21)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Co	77	1,6	81	1,5	92	1,8	88	1,4
Ni	217	2,5	269	2,1	287	2,9	285	2,7
Cr	313	3,2	542	2,3	427	3,2	430	2,6
V	410	2,0	744	1,8	374	2,2	559	1,8
MnO %	0,07	2,8	0,02	2,1	0,07	2,7	0,03	2,9
TiO ₂ %	2,65	1,4	4,05	1,4	1,56	1,6	3,40	1,6
Zr	97	2,0	78	2,2	60	1,9	43	2,2
Sc	34	1,8	23	1,9	18	2,3	18	2,1
Y	34	1,5	35	1,5	26	1,4	39	1,4
Nb	96	1,3	110	1,5	92	1,4	92	1,5
BaO %	0,22	1,6	0,26	1,8	0,26	1,9	0,35	1,8
Cu	20	3,2	18	2,6	23	4,0	14	2,6

Примечания: 1 – среднее; 2 – стандартный множитель; в скобках количество определений

В биотитах гнейсов концентрации кобальта, никеля и хрома высоки и близки к концентрации этих элементов в сланцах (см. табл.47). Очевидно, часть гнейсов представляет собой гранитизированные кристаллические сланцы основного состава, биотит которых наследует эти элементы от исходной породы, а последняя во многих случаях является первично-магматической. В биотитах гнейсов гранулитовой фации повышаются содержания ванадия, титана и ниобия, а в биотитах амфиболитовой фации выше концентрации марганца, скандия и меди.

Что же касается биотитов гранитоидов, то по содержанию хрома, никеля, ванадия, титана и марганца близки биотиты гранулитовой фации метасоматических гранитоидов и жильного материала мигматитов (табл.6.7). Сопоставление по фациям показывает, что в биотитах амфиболитовой фации (жильный материал) всегда выше содержание марганца (до 0,40% MnO), скандия (до 80 г/т) и меди (150 г/т).

Таблица 6.7

Содержания малых элементов в биотитах гранитоидов разных генетических типов амфиболитовой и гранулитовой фаций, г/т

Ком-плексы	Алданский						Разные комплексы (суммарно)							
	Жильный материал мигматита				Метасоматические граниты		Жильный материал мигматита				Метасоматические граниты		Интрузивные	
Порода	Амфиболитовая		Гранулитовая		Гранулитовая		Амфиболитовая		Гранулитовая		Гранулитовая		Гранулитовая	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Со	63	2,2	52	1,6	69	1,4	63	2,2	62	1,6	66	1,4	102	1,8
Ni	119	1,9	214	2,2	320	2,7	119	1,9	229	2,0	275	2,7	191	1,7
Cr	168	1,3	310	2,2	426	2,3	168	1,3	364	2,2	368	2,5	136	2,3
V	363	1,4	430	1,9	514	1,5	363	1,3	518	1,9	449	1,6	501	2,0
Mn	0,2	1,4	3,0	1,7	3,1	1,5	2,6	1,4	3,5	1,6	3,4	1,5	4,8	1,2
Ti	2,6	1,4	3,0	1,7	3,1	1,5	2,6	1,4	3,5	1,6	3,4	1,5	4,8	1,2
Ba	0,2	2,1	0,3	2,0	0,2	1,9	0,2	2,1	0,3	2,0	0,2	1,9	0,4	1,4
Zr	95	2,6	74	2,1	66	2,4	95	2,6	73	2,4	51	2,5	31	2,1
Sc	41	1,5	21	2,6	11	1,8	41	1,5	21	2,1	12	1,8	29	1,6
Y	37	1,4	46	1,4	35	1,4	37	1,4	44	1,6	32	1,4	-	-
Nb	143	1,4	118	1,2	112	2,0	143	1,4	123	1,2	102	1,8	94	1,3
Cu	35	3,0	11	2,6	23	2,5	35	3,0	16	2,7	18	2,5	22	2,6

Примечание: Содержания MnO –(Mn), TiO₂ –(Ti) и BaO-(Ba) даны в %

В биотитах интрузивных гранитоидов (гранулитовая фация) сравнительно с биотитами метасоматических гранитов и жильного материала мигматитов, выше количества титана и бария, что подтверждает относительно более высокие температуры их кристаллизации.

В биотитах гранитоидных пород С.Винсванатханом рассматривалось поведение цинка. Было установлено, что в биотитах истинно интрузивных гранитоидов отношение цинка к железу возрастает со степенью фракционирования, поскольку цинк входит в решетку более поздних биотитов. В биотитах других типов гранитоидов (анатектических и метасоматических), а также во вмещающих метаморфических породах это проявлено слабо. В биотитах анатектических тоналитов, метасоматических гранитоидов и исходных метаморфических пород содержания цинка в целом близки - в исследованных биотитах они приближались к 500 г/т. Автор считает, что приводимые им данные позволяют использовать содержание цинка в биотитах как критерий отличия магматических гранитоидов от анатектических и метасоматических (Viswanathan K., 1973).

Из гранитных пегматитов особенно богаты элементами-примесями биотиты гранитов рапакиви. На примере ряда плутонов южной части Балтийского щита это было показано Л.И.Гордиенко (1978). В составе этих биотитов помимо кобальта, никеля, хрома, ванадия,

скандия, циркония, бария, меди и иттрия были определены также олово, бериллий, иттербий, ниобий, литий, рубидий, скандий и фтор. Сравнительно со средним биотитом интрузивных гранитоидов СССР (Ляхович, 1972), биотиты рапакиви характеризуются более низкими содержаниями всех сидерофильных элементов: кобальта, никеля, ванадия, скандия, а также меди и циркония. Но содержания бериллия и ниобия в них повышены.

По содержанию малых элементов почти все флогопиты магнезиально-глинозёмистых пород почти идентичны (табл.49). В отличие от биотитов, характерно отсутствие кобальта, крайне низкое содержание никеля, хрома, ванадия, марганца, титана, скандия, иттрия и меди. Лишь по количеству ниобия и частично циркония флогопиты сближаются с биотитами. Такая геохимическая картина как бы подчёркивает метасоматическую природу минерала в этих породах.

Распределение хрома и никеля в биотитах не обнаруживает различия по фациям и во многих типах пород значения отношения хрома к никелю близки, варьируя от 1,0 до 2,0. Наиболее низки они в биотитах пегматитов (обычно менее 1,0), повышены в биотитах окварцованных пород и наиболее высоки в биотитах фемических метасоматитов (среднее из 3 составляет 10,78). Коэффициент корреляции Cr-Ni меняется в биотитах разных типов пород. Наиболее высокая корреляция между этими элементами характерна для биотитов кристаллических сланцев основного состава (рис.6.11). Отношения хрома к никелю наиболее контрастно различаются для биотитов пегматитов и метасоматических пород (табл.6.8). Интересно, что распределение хрома и никеля в биотитах окварцованных пород и близких к ним фемических метасоматитов таково, что точки ложатся на одну прямую, т.е. метасоматическая система была близка к равновесию.

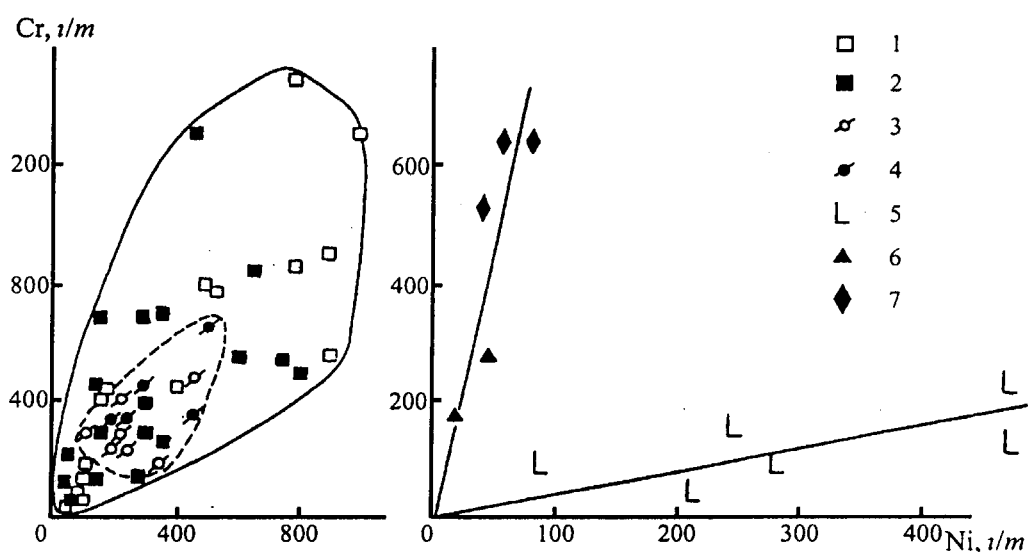


Рис. 6.11. Распределение Cr и Ni в биотитах кристаллических сланцев основного состава амфиболитовой (1) и гранулитовой (2) фаций, магнезиально-глинозёмистых пород амфиболитовой (3) и гранулитовой (4) фаций, пегматитовых жил (5), кварцевых (6) и фемических метасоматитов.

По значениям отношения марганца к титану биотиты различаются в породах амфиболитовой и гранулитовой фаций. В последних среднее значение этого отношения обычно значительно ниже, поскольку гранулитовые биотиты всегда богаче титаном и беднее марганцем, нежели биотиты амфиболитовой фации. Содержание титана в биотитах в несколько десятков (или сотен) раз превышает содержание в них марганца, а в высокотемпературных биотитах, например, из гранат-гиперстен-сапфириновых пород, это превышение в некоторых случаях может достигать и 1000 раз. В биотитах гранитоидов марганец и титан коррелируют отрицательно.

Отношение содержаний малых элементов в биотитах пород разного состава, генезиса и степени метаморфизма

Тип породы	Фация	$\frac{Cr}{Ni}$	$\frac{Mn}{Ti}$	$\frac{Y}{Ti}$	$\frac{BaO}{TiO_2}$	$\frac{Sc}{Y}$
Кристаллические сланцы основного состава (35)	А	$\frac{0,80-3,00}{1,56}$	$\frac{0,01-0,17}{0,06}$	$\frac{0,01-0,13}{0,04}$	$\frac{0,08-0,37}{0,17}$	$\frac{0,40-3,00}{1,24}$
	Г	$\frac{0,52-4,37}{1,80}$	$\frac{0,002-0,04}{0,01}$	$\frac{0,005-0,06}{0,03}$	$\frac{0,06-0,22}{0,12}$	$\frac{0,51-1,62}{1,02}$
Магнезиально-глинозёмистые породы	А	$\frac{0,57-1,80}{1,22}$	$\frac{0,01-0,06}{0,03}$	$\frac{0,01-0,03}{0,02}$	Ba	$\frac{0,91-3,33}{2,15}$
	Г	$\frac{1,40-2,46}{1,74}$	$\frac{0,001-0,01}{0,002}$	$\frac{0,01-0,02}{0,02}$	Ba	$\frac{0,50-2,57}{1,28}$
Гнейсы (96)	А	$\frac{0,18-5,00}{1,71}$	$\frac{0,004-0,25}{0,05}$	$\frac{0,005-0,10}{0,03}$	$\frac{0,03-0,17}{0,08}$	$\frac{0,35-2,96}{1,30}$
	Г	$\frac{0,27-5,55}{2,25}$	$\frac{0,002-0,04}{0,01}$	$\frac{0,01-0,08}{0,03}$	$\frac{0,03-0,16}{0,07}$	$\frac{0,34-2,33}{0,96}$
Кварцевые метасоматиты (7)	Г	$\frac{1,31-8,75}{4,43}$	$\frac{0,004-0,01}{0,005}$	$\frac{0,01-0,02}{0,0015}$	$\frac{0,03-0,09}{0,06}$	Y
Фемические метасоматиты (3)	Г	$\frac{8,0-13,25}{10,78}$	$\frac{0,01-0,04}{0,02}$	$\frac{0,01-0,04}{0,02}$	$\frac{0,17-0,34}{0,24}$	Y
Метасоматические граниты (19)	А	$\frac{0,43-1,40}{1,00}$	$\frac{0,02-0,06}{0,04}$	$\frac{0,006-0,01}{0,01}$	$\frac{0,01-0,05}{0,03}$	$\frac{0,78-1,08}{0,92}$
	Г	$\frac{0,63-3,14}{2,45}$	$\frac{0,003-0,02}{0,01}$	$\frac{0,01-0,05}{0,02}$	$\frac{0,02-0,14}{0,06}$	$\frac{0,44-0,53}{0,47}$
Жильный материал мигматитов (37)	А	$\frac{0,78-2,28}{1,35}$	$\frac{0,02-0,27}{0,07}$	$\frac{0,01-0,04}{0,02}$	$\frac{0,03-0,15}{0,08}$	$\frac{0,71-1,83}{1,21}$
	Г	$\frac{0,32-4,35}{1,85}$	$\frac{0,002-0,60}{0,02}$	$\frac{0,01-0,07}{0,03}$	$\frac{0,04-0,25}{0,09}$	$\frac{0,38-2,00}{1,21}$
Интрузивные граниты (20)	А	$\frac{0,91-0,94}{0,93}$	$\frac{0,02-0,07}{0,04}$	$\frac{0,003-0,02}{0,01}$	$\frac{0,02-0,13}{0,06}$	Y
	Г	$\frac{0,26-3,33}{1,00}$	$\frac{0,002-0,03}{0,01}$	$\frac{0,006-0,05}{0,02}$	$\frac{0,06-0,13}{0,08}$	Y
Пегматиты (6)	А	$\frac{0,21-1,28}{0,50}$	$\frac{0,03-0,05}{0,04}$	$\frac{0,01-0,07}{0,03}$	$\frac{0,04-0,23}{0,12}$	$\frac{1,14-1,86}{1,52}$

Примечание: В числителе – вариации отношений; в знаменателе - среднее; А – амфиболитовая фация; Г – гранулитовая фация; в скобках – число проб.

В паре ванадий - титан наиболее сильная связь отличает биотиты магнезиально-глинозёмистых пород обеих метаморфических фаций. В биотитах других пород эта связь ослаблена. Что же касается различия значений отношения ванадия к титану по фациям, то для метаморфических пород можно говорить лишь о тенденции их снижения в биотитах кристаллических сланцев основного состава и магнезиально-глинозёмистых пород гранулитовой фации сравнительно с амфиболитовой. Для биотитов же пород кислого состава наблюдается обратная тенденция. В такой неоднородной картине отражается, с одной стороны, высокая титанистость более высокотемпературных биотитов, а с другой неоднозначно проявленная тенденция возрастания концентрации ванадия в биотитах пород гранулитовой фации.

В биотитах всех пород содержание диоксида титана всегда выше содержания оксида бария: в 3-6 раз в биотитах фемических метасоматитов, до 30 раз в биотитах рейсов и до 100 раз в биотитах метасоматических гранитоидов. В большинстве биотитов барий и титан имеют прямую корреляционную связь (рис.6.12). Содержание обоих элементов возрастает с

температурой и соответственно повышается в биотитах гранулитовой фации. Наиболее отчётливо это проявлено в биотитах гнейсов и гранитов.

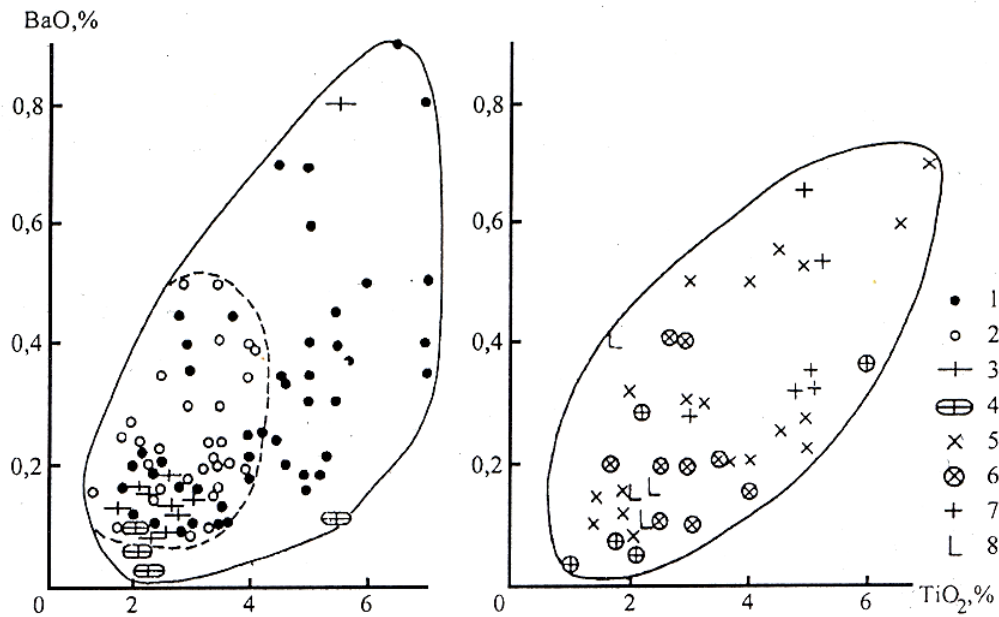


Рис. 6.12. Распределение Ва и Тi в биотитах гнейсов гранулитовой (1) и амфиболитовой (2) фаций, жильного материала мигматитов гранулитовой (5) и амфиболитовой (6) фаций, интрузивных пород (7) и пегматитов (8)

В распределении циркония и титана нет единообразия, как нет и чёткого различия по фациям. Связи циркония и титана в биотитах разных пород также меняются. Невысокая положительная корреляция этих элементов проявляется в биотитах гнейсов. В биотитах же кристаллических сланцев основного состава, магнезиально-глинозёмистых пород и всех типов гранитоидов циркон и титан не коррелируют, а в биотитах фемических и кварцевых метасоматитов эти элементы имеют обратную связь (рис.6.13). В последнем случае обращает на себя внимание распределение, близкое к идеальному.

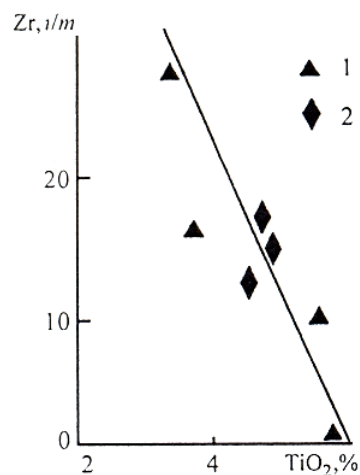


Рис. 6.13. Распределение Zr и Тi в биотитах кварцевых (1) и фемических (2) метасоматитов

Отношение скандия к иттрию в подавляющем большинстве случаев близко к 1,0. Однако в ряде случаев оно несколько повышается и может приблизиться к 3,0 (в биотитах амфиболитовой фации). В связи с тем, что биотиты гранулитовой фации менее скандиеносны, проявляется определённая тенденция снижения отношения скандия к иттрию в биотитах всех пород гранулитовой фации. Связь скандия с иттрием не однозначна. Высокая положительная корреляция отличает биотиты магнезиально-глинозёмистых пород и, в меньшей степени, биотиты гранитоидов (рис.6.14). В биотитах кристаллических сланцев, также как и гнейсов, такой связи практически нет.

Распределение малых элементов в биотитах схематически может быть показано в виде таких рядов концентрации: для биотитов из пород основного состава - $Ti > Ba > V, Mn > Ni > Nb > Co > Zr > Cu > Sc$; для биотитов из пород кислого состава - $Ti > Ba > Cr > V > Ni > Mn > Nb > Zr > Co > Sc > Cu$

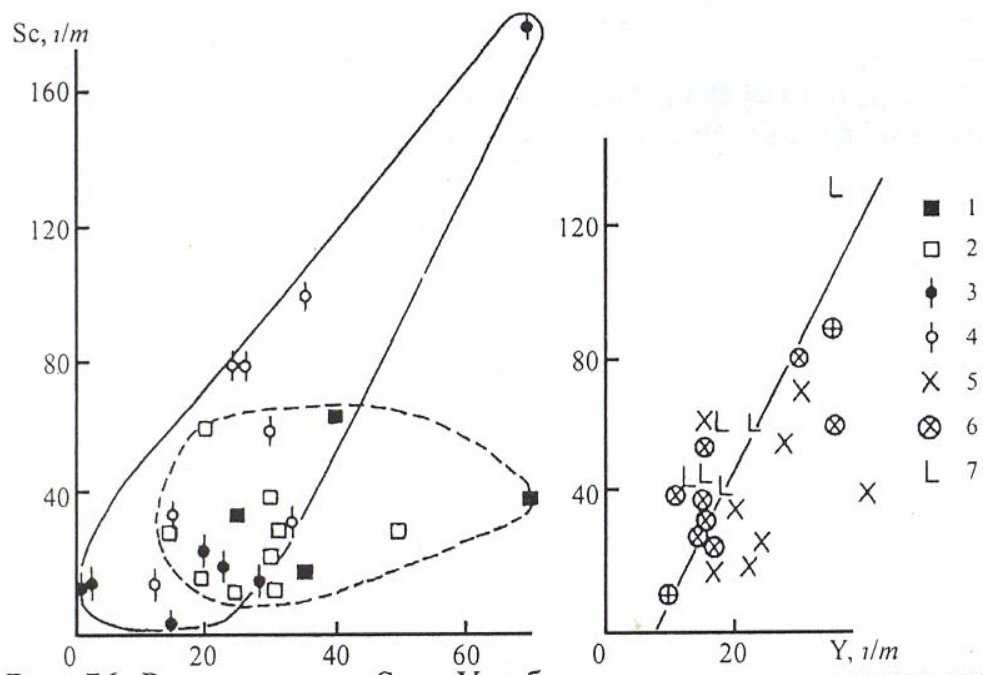
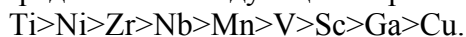


Рис. 6.14. Распределение Sc и Y в биотитах кристаллических сланцев основного состава гранулитовой (1) и амфиболитовой (2) фаций, магнезиально-глинозёмистых пород гранулитовой (3) и амфиболитовой (4) фаций, жильного материала мигматитов гранулитовой (5) и амфиболитовой (6) фаций и пегматитовых жил (7)

Во флогопитах хром с ванадием и никель, ванадий с титаном имеют прямую корреляционную связь, а цирконий с титаном и марганец с титаном коррелируют отрицательно. Содержание хрома всегда выше содержания ванадия в среднем в два раза. Отношение никеля к хрому широко варьирует, в среднем составляя 3,0. Титан в несколько десятков, или сотен, раз преобладает над марганцем и цирконием. В анализированных флогопитах малые элементы распределяются следующим образом:



6.3.2. Группа мусковита (диоктаэдрические слюды)

Эта группа слюд относится к слоистым алюмосиликатам с преимущественным изоморфизмом в ряду мусковит - параганит ($\text{K} \leftrightarrow \text{Na}$). Здесь наблюдается распад твёрдого раствора, причём субсолидус (кривая распада) резко смещён в сторону парагонитовой составляющей. В связи с этим в мусковите при высоких значениях температуры может присутствовать значительный процент парагонитовой составляющей.

Химический состав мусковитов обычно осложнён присутствием ряда изоморфных примесей, что обуславливает возникновение целого ряда разновидностей, к числу которых относятся:

1) **фенгит** $\text{KAl}_{2-x}(\text{Mg,Fe})_x(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{3+x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ - промежуточным по составу между мусковитом и селадонитом - $(\text{KY}^{2+}\text{Y}^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ где: Y^{2+} - Fe^{2+} , Mg^{2+} ; Y^{3+} - Al^{3+} , Fe^{3+}), смесь между которыми по экспериментальным данным ограничена и увеличивается с повышением давления и понижением температуры. При включении в октаэдрическую позицию лития выделяется литиевый фенгит. Предлагается также выделять ферримусковиты и феррингиты. Fe-Mg-Li мусковит возникает при частичном заполнении вакантных октаэдрических позиций по схеме замещения $2\text{Al}^{\text{VI}} + \square^{\text{VI}} \rightarrow 3(\text{Mg,Fe}^{3+})$ до суммы октаэдрических катионов равной 1,3. Природные слюды обычно совмещают замещения по этой и фенгитовой

схеме. Смеси́мость между мусковитом и биотит-флогопитом в природном минералообразовании явно ограничена.

2) **гидромусковит** (иллит) имеет дефицит К и избыточное количество Si и воды за счёт замещения $K^{XII} + Al^{IV} \rightarrow \square^{XII} + Si^{IV}$ или $K^+ \rightarrow H_3O^+$

.3) встречаются также некоторые экзотические разновидности, возникающие в специфических условиях: **эллахерит** (до 9,89% BaO), **роскоэлит** (до 17% V_2O_5), **фуксит** (до 6% Cr_2O_3).

В зависимости от размеров чешуек тонкочешуйчатую белую калиевую слюду называют **серицитом**, а крупночешуйчатую - **мусковитом**.

Образование мусковита в природе связано с метаморфическими, магматическими и постмагматическими процессами. В качестве одного из главных породообразующих минералов он присутствует в метаморфических породах низких и средних ступеней метаморфизма, в околорудных метасоматитах многих рудных и метасоматических формаций, в слюдоносных пегматитах. Широко распространён он также в гранитоидах и связанных с ними пегматитах, в разнообразных постмагматических и гидротермальных жилах.

Изучение В.А.Жариковым фазовых равновесий в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ показывает пределы устойчивости мусковита в зависимости от P, T, Eh и pH среды. Верхний температурный предел существования мусковита при $P_{общ}=P_{H_2O}=100$ МПа в бескварцевых метаморфических породах ограничивается температурой дегидратации ($591^\circ C$) по реакции *мусковит* = *калишпат* + *корунд* + H_2O . В кварцсодержащих породах температура разложения мусковита несколько ниже ($580^\circ C$) и определяется реакцией *мусковит* + *кварц* = *калишпат* + *андалузит* + H_2O . Увеличение давления сопровождается повышением температуры разложения мусковита и, согласно расчётам, при $P_{общ}=P_{H_2O}=600$ Мпа достигает температуры плавления гранита ($720^\circ C$). При понижении давления паров воды температура указанных реакций резко понижается и в малоглубинных гранитных массивах вместо мусковита образуется андалузит.

Таким образом, для метаморфических пород присутствие мусковита указывает (хотя и приближённо) на определённые P-T-фации метаморфизма. В гранитоидных породах мусковит служит индикатором фаций глубинности и степени водонасыщенности гранитной магмы. Для околорудных метасоматитов и жил выполнения присутствие или отсутствие мусковита зависит не столько от температуры, сколько от активности К и pH растворов. По этим параметрам условия образования мусковит содержащих пород соответствует некоторому промежуточному интервалу, так как, при максимальной кислотности мусковит сменяется андалузитом, пиррофиллитом или каолинитом (в зависимости от температуры), а при повышенной щёлочности - полевыми шпатами.

Если слюды группы биотита, как было показано выше, характеризуют довольно отчётливо особенности химизма магматогенных процессов минералообразования, то диоктаэдрические слюды несут богатую информацию о постмагматических процессах и метаморфогенном минералообразовании.

Так, В.И.Павлишин (1980) пишет: “Слюды - наиболее изоморфноёмкие минералы земной коры, поэтому в их типоморфизме первое место занимает химический состав: а) изоморфные замещения в тетраэдрическом слое, приводящие к образованию алюмосиликатных, силикатных (тетрасиликатных) и ферросиликатных слюд, отражают, прежде всего, геохимические условия минералообразующей среды - содержание (активность) и соотношение $Si/Al, Fe^{3+}$, б) изоморфизм катионов в октаэдрах и сопряжённые с ними замещения в тетраэдрах - индикаторы разнообразных генетических параметров (состава, глубины зарождения и степени дифференциации расплавов, тектонического положения, интенсивности и характера метасоматического преобразования гранитов; постмагматической истории пегматитов, щёлочности - кислотности, T, P, Eh; в) состав анионного окружения октаэдров - типоморфный признак состава, содержания летучих компонентов и тектонического режима”.

Павлишин иллюстрирует эти положения следующими примерами. В глинозёмистых слюдах метаморфического комплекса Криворожья увеличение количества Al, уменьшение

двухвалентных катионов, уход из структуры H_2O и увеличение K отражают повышение температуры при метаморфизме. Изменение состава в направлении мусковит \rightarrow фенгит \rightarrow селадонит указывает на увеличение давления при метаморфизме. Политипный переход $1M_d \rightarrow 1M \rightarrow 2M_1$ серицит - мусковит свидетельствует о повышении степени метаморфизма. Этому переходу благоприятствует повышение давления. Наличие в октаэдрическом слое Al -полиэдров с пятерной координацией говорит о высокотемпературном метаморфизме слюды, граничащем с пределом температурной устойчивости мусковита ($>600^\circ C$). Высокая упорядоченность катионов свидетельствует об образовании слюды в устойчивых условиях. Экспериментальные данные по стабильности мусковита и парагонита в зависимости от температуры и давления воды приведены на рис.6.15.

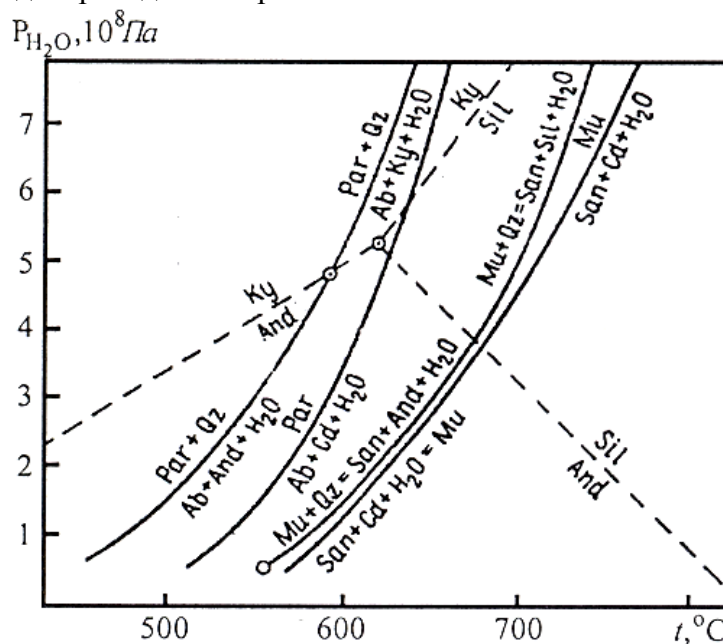


Рис.6.15. Зависимость устойчивости белых слюд и их парагенезисов с кварцем от температуры и давления (Перчук, Рябчиков, 1976)

Многочисленными наблюдениями в природе установлено, что в подавляющем большинстве случаев мусковит является более поздним, чем биотит минералом. В гранитоидах, в пегматитах, в грейзенах отчётливо прослеживаются процессы замещения ранних железистых слюд более поздними глинозёмистыми. Минимальное давление для кристаллизации первичного магматического мусковита оценивается примерно в 3 кбар. Однако отличить “первичный” мусковит от “вторичного” очень трудно. Считается (Miller C. Et al., 1981), что “первичный” мусковит богаче Ti , Na и Al и беднее Mg и Si . Примеси повышают поле устойчивости, поэтому он может кристаллизоваться из магмы на глубинах менее 10 км. Соотношение кривых устойчивости флогопита (биотита) и мусковита и минимальной температуры плавления гранита можно видеть на рис.6.16.

Но это замещение означает весьма существенное перераспределение минерального вещества. Это видно из сопоставления усреднённых составов биотита и мусковита гранитных пегматитов (табл.6.9).

Из приведённых данных следует, что превращение биотита в мусковит сопровождается высвобождением огромных количеств окислов Fe , Mg , Mn , Ti , Ca и поглощением значительных количеств кремнезёма, глинозёма, щелочей и воды. Перераспределяются при этом конечно, и редкие рассеянные элементы, входящие в состав слюд.

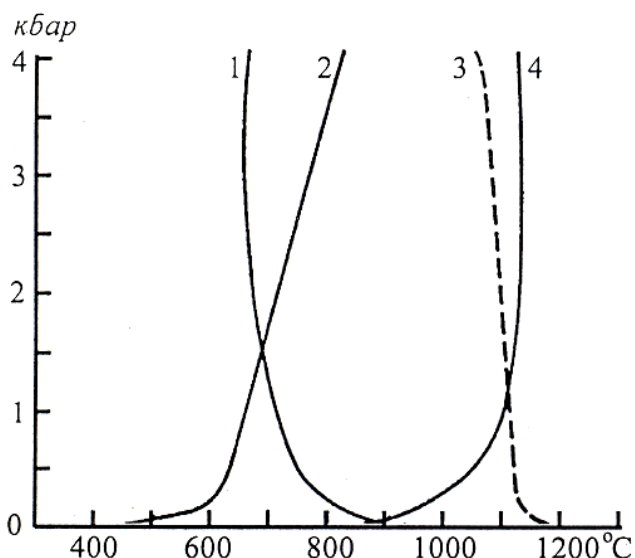


Рис.6.16. Соотношение кривых устойчивости флогопита (биотита) (4) и мусковита (2) с минимальной кривой плавкости гранита (1) и предполагаемой кривой плавкости базальта (3) (Барабанов, 1985)

Поскольку состав мусковитов в отношении главных компонентов Al^{IV} , Si^{IV} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, F, Na - чётко зависит от ряда параметров среды минералообразования (Т, Р, рН, Eh, активности H_2O , F, щелочей), то вариации состава могут быть использованы как индикаторные признаки для распознавания мусковитов различного генезиса

(магматического, метаморфического, постмагматического). С другой стороны они позволяют различать условия протекания того или иного процесса, проявления пространственной зональности, стадийности и др.

Таблица 6.9

Средний состав биотита и мусковита из гранитных пегматитов в % (Rankama, Sahama, 1952)

Окисел	Биотит (51 ан)	Мусковит (37 ан)
SiO_2	36,46	44,95
TiO_2	1,25	0,41
Al_2O_3	17,15	33,51
Fe_2O_3	8,17	1,76
FeO	14,46	0,64
MnO	0,56	0,05
MgO	8,70	0,81
CfO	0,98	0,37
Na_2O	0,91	1,32
K_2O	8,23	10,47
H_2O	2,87	5,30
F	0,18	0,13
Сумма	99,92	99,72

Для слюд различного генезиса по обобщению И.И.Куприяновой выявлено следующее:

1. Состав слюд зависит в значительной степени от давления (рис.6.17) и особенно от температуры, в меньшей степени от состава вмещающих пород.

2. Мусковит из гранитов по составу в целом отличается от мусковитов из метаморфических пород и лишь частично перекрываются с мусковитами из наиболее высокотемпературных фаций сравнительно низкого давления, что вполне соответствует условиям их образования (рис.6.18). Мусковиты из пегматитов занимают промежуточное значение между полями состава мусковитов из гранитов и метаморфических пород. В целом диоктаэдрические слюды из метаморфических пород имеют более широкие колебания состава, что следует из более широких вариаций состава вмещающих пород и Р-Т условий их кристаллизации. Каждая фация характеризуется специфическим составом мусковитов (рис.6.19).

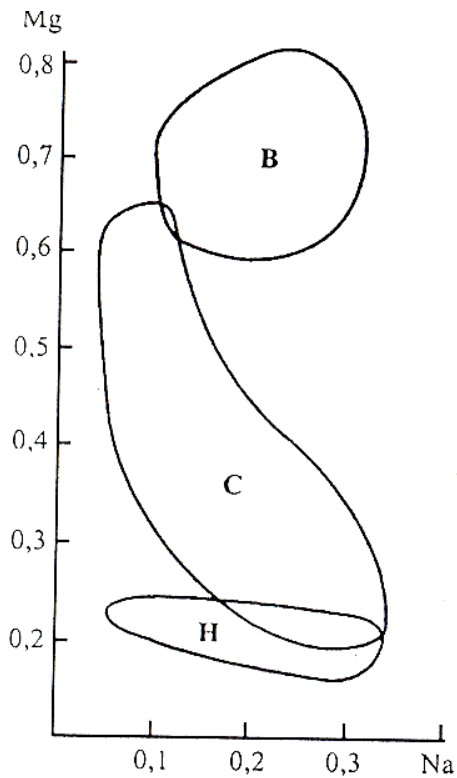


Рис.6.17. Поля состава мусковита в метаморфических фациях пород очень высоких (В), средних (С) и низких (Н) давлений

3. С возрастанием степени метаморфизма в слюдах убывает содержание фенгитовой составляющей и их состав приближается к теоретическому составу мусковита, что соответствует экспериментальным данным Б.Вельде, свидетельствующим о значительно устойчивости мусковита при высоких температурах, чем фенгита. Большая устойчивость фенгита в высокобарических условиях связана с тем, что он имеет более высокую плотность и более плоскую по сравнению с мусковитом решетку.

4. С повышением температуры весьма ощутимо уменьшается содержание Si и соответственно Si/Al^{IV} - отношение, что характерно и для других минералов (плаггиоклазов, амфиболов, пироксенов, хлоритов, биотитов).

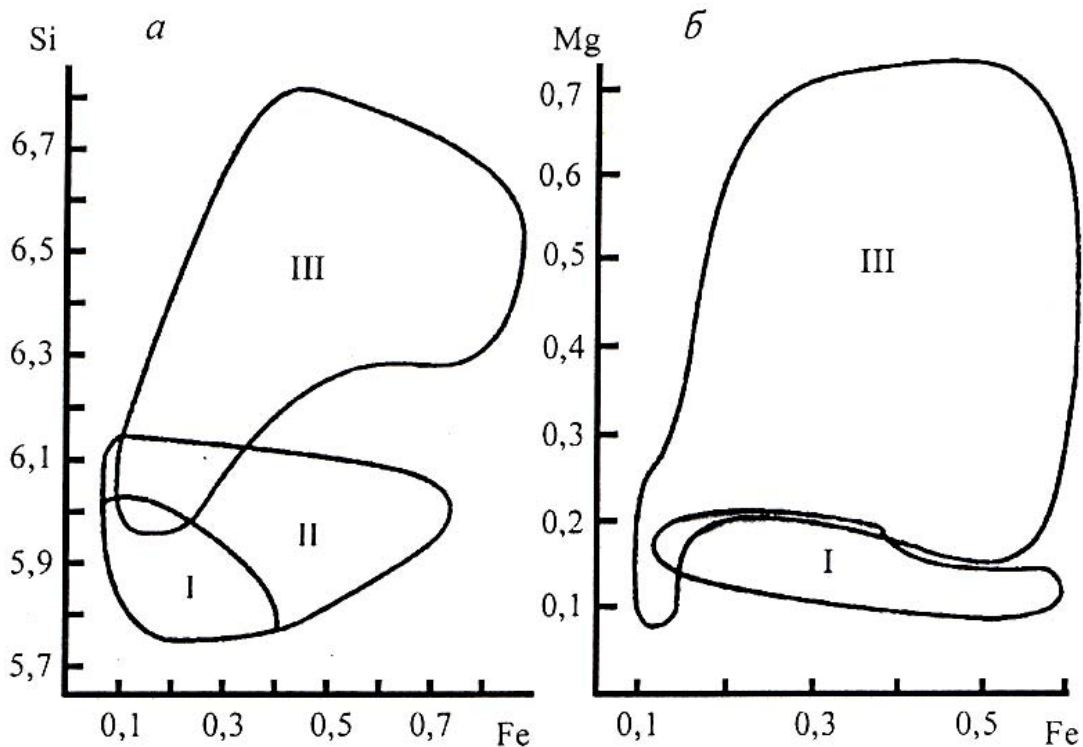


Рис. 6.18. Поля состава мусковита в породах различного генезиса: I – граниты; II - пегматиты и жилы; III – метаморфические породы.

5. В мусковитах метаморфических пород наблюдается возрастание содержания Na с повышением температуры до кианит-алмадин-мусковитовой субфации, а затем - при дальнейшем увеличении температуры, оно резко понижается на коротком интервале, где ещё устойчив мусковит, с образованием чёткого перегиба (рис.6.20). Такой же перегиб отмечается

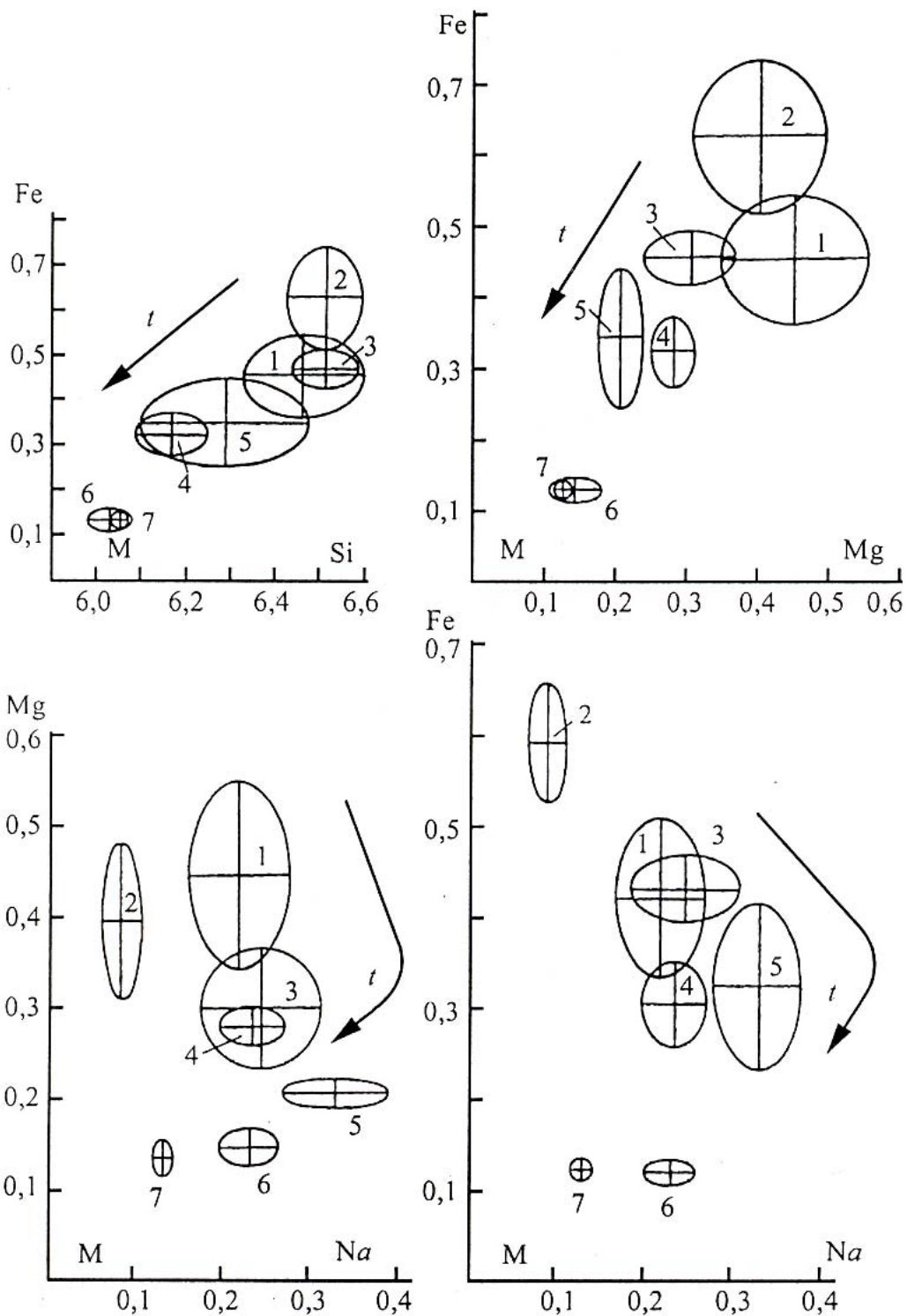


Рис. 6.19. Вариации состава слюд в породах различных метаморфических фаций (Cirigliani, 1971); 1 – б – субфации (кварц-альбит-мусковит-хлоритовая, кварц-альбит-эпидот-биотитовая, 3 – кварц-альбит-эпидот-альмандиновая, 4 – ставролит-альмандиновая, 5- кианит-альмандин-мусковитовая, 6 – силлиманит-альмандин-мусковитовая, 7 – ортоклазовая изограда, 8 – граниты, 9 – пегматиты, 10 – глаукофановые сланцы. М – теоретический мусковит. Направление стрелки показывает повышение температуры

на фазовой диаграмме Х.Юстером и Х.Йодером, на которой содержание Na возрастает с температурой в мусковите, ассоциирующим с парагонитом, а затем на коротком интервале, где он ассоциирует с полевыми шпатами - убывает. При 100 Мпа предел твёрдой растворимости парагонита в мусковите: при 500°C - 15%, при 600°C - 25%, при 650°C - 18%.

6. Вариации состава мусковитов дают большую генетическую информацию в расчлениении различных типов гранитоидов.

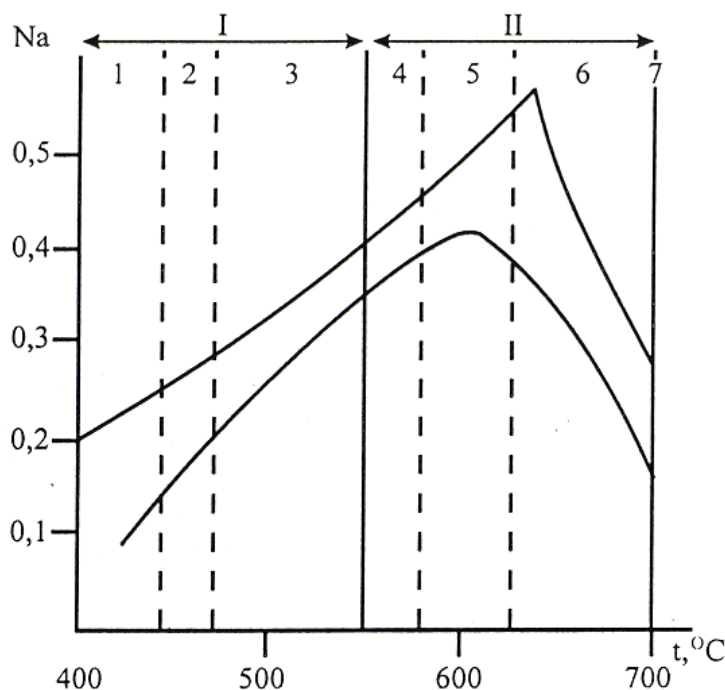


Рис. 6.20. Изменение содержания Na в мусковите метаморфических пород в зависимости от температуры (Куприянова, 1980).

Фации: I - зелёносланцевые; II - альмандин-амфиболовые; 1 - 7 - субфации (1 - кварц-альбит-мусковит-хлоритовая, 2 - кварц-альбит-эпидот-биотитовая, 3 - кварц-альбит-эпидот-альмандиновая, 4 - ставролит-альмандиновая, 5 - кианит-альмандин-мусковитовая, 6 - силлиманит-альмандин-мусковитовая, 7 - силлиманит-альмандин-ортотклазовая)

7. При развитии постмагматических процессов основными факторами

минералообразования (в отличие от метаморфических) являются вариации рН, активности летучих и других компонентов, а не Р и Т. Показано что:

а) в некоторых вольфрамовых месторождениях содержание фенгитового компонента в мусковитах увеличивается пропорционально химической активности летучих;

б) в оловоносных гнейсах Чешко-Моравских высот ассоциация *мусковит* + *биотит* в присутствии калиевого полевого шпата сменяется фенгитом в условиях повышенных P_{H_2O} и активности фтора.

8. В грейзеновом процессе с понижением температуры образования в составе мусковитов намечается отчётливое уменьшение содержания

Уменьшение железистости диоктаэдрических слюд от ранних ассоциаций к более поздним может быть использовано для определения эрозионного среза месторождения или рудного тела. Выявлено что размещение слюд различного состава подчиняется зональному размещению по вертикали последовательных минеральных ассоциаций. В случае прямой вертикальной зональности железистость слюд уменьшается от нижних горизонтов к верхним, в случае обратной зональности - увеличивается.

9. В более низкотемпературных месторождениях березитовой метасоматической формации, в отличие от грейзенов, отмечается обратная закономерность:

а) в слюдах этого типа месторождений снова возрастает содержание фенгитовой составляющей по сравнению с высокотемпературными грейзеновыми слюдами, что находится в соответствии с данными Т.Н.Соколовой и др., о полях устойчивости и образовании селадонита и лейкофилла в природе в более низкотемпературных условиях, чем мусковит;

б) другая линия изменения состава мусковита с понижением температуры связана с иллитовыми схемами изоморфизма ($K + Al^{IV} \rightarrow \square^{XII} + Si^{IV}$ и $K^+ \rightarrow H_3O^+$), в результате чего в низкотемпературных и метасоматических породах и гидротермальных жилах возникают высококремистые, но безжелезистые разновидности мусковита.

Таким образом, для постмагматических образований характерны два вида фенгитового типа, развитые:

1) в альбитизированных гранитах или апогранитных грейзенах стадии раннего отложения, часто обогащённые литием (литиевые фенгиты), а также железом и магнием (переходные разновидности с мусковитами). По условиям образования они сопоставимы со

слюдами метаморфических пород фаций относительно высокой температуры и низкого давления, а их обогащённость кремнием, не характерная для этих фаций, по-видимому, связана с высокой кремнекислотностью среды минералообразования;

2) в карбонатно-мусковитовых и пирит-мусковитовых породах типа березитов идентичные по составу фенгитам метаморфических пород фаций наиболее высокого давления (пример конвергенции свойств под влиянием различных факторов) и отличающиеся от них некоторыми структурными особенностями.

В результате волнообразного изменения кислотности постмагматических растворов на фоне постепенного снижения температуры количество примесей железа и магния в мусковитах изменяется также волнообразно при минимальном их количестве в мусковитах стадии позднего отложения и последующем повышении содержания в постгрейзеновых месторождениях.

В слюдах группы мусковита обычно содержится значительное количество элементов-примесей с широкими вариациями содержаний (табл.6.10). Минимальные содержания почти всех элементов-примесей наблюдаются в двухслюдяных гранитоидах и керамических пегматитах, а их максимальные концентрации в апогранитах и редкометальных пегматитах. Во всех других образованиях элементы-примеси (за исключением цезия) в мусковитах рассеиваются более или менее равномерно. Следует отметить уменьшение содержания цезия в грейзенах и гидротермальных образованиях.

Содержащиеся в слюдах группы мусковита элементы-примеси образуют ряды концентраций с некоторыми изменениями в зависимости от генетического типа. Схематично их можно представить так: для грейзенов - Rb>Li>Cs>Be; для гранитов - Rb>Li>Cs>Sn>Nb>Be>Ta; для пегматитов - Rb>Cs>Li>Sn>Nb>Ta>Be; для гидротермальных образований - Rb>Li>Sn>Cs>Be>Nb.

6.3.3. Группа литиевых слюд.

Среди литиевых слюд наиболее широко распространены литиевый мусковит, лепидолит, цинвальдит, полилитионит, в меньшей степени - протолитионит, литиевый фенгит и тайнионит.

Протолитионит $Li_{0,4-0,8}Y^{2+}_{0,9-1,7}Y^{3+}_{0,6-1,1}(Si_{2,9-3,4}Al_{1,1-0,6}O_{10})(F)_2$ - известен в камерных пегматитах, оловоносных и бериллиеносных грейзенах, а также на глубоких горизонтах массивов танталоносных гранитов плюмазитового типа, где слабо проявлены процессы метасоматоза и оруденения. Пролитионит также характерен для тантало-ниобиевых субщелочных метасоматитов, где встречается в переходных зонах между рибекитовыми и полилитионитовыми разностями пород. Он ассоциирует: в камерных пегматитах - с топазом; в оловоносных грейзенах - с топазом и касситеритом; в бериллоносных грейзенах - с КПШ, альбитом, топазом, флюоритом, касситеритом, хризобериллом, арсенопиритом; в редкометальных метасоматитах - с колумбитом, цирконом, торитом.

По химическому составу это магнезиально-железистая слюда с относительно небольшим содержанием лития (1,3-2,8% Li_2O) и обычно высоким содержанием фтора (4-6%); исключение составляет протолитионит камерных пегматитов - обычно низкофтористый (2,4% F).

Протолитионит - чуткий индикатор щёлочности минералообразующей среды, что проявлено в изменении его глинозёмистости - $a=100Al/(Al+Si+Fe+Mg)\%$. По мере повышения щёлочности среды минералообразования при переходе от оловоносных грейзенов к танталоносным метасоматитам кислого ряда и далее к тантало-ниобиевым метасоматитам субщелочного ряда глинозёмистость протолитионита соответственно понижается; от 38-40% до 29-30% и, наконец, до 17-24%. Одновременно в этом ряду увеличивается содержание двухвалентных катионов (по сравнению с трёхвалентными) и значительно уменьшается содержание алюминия в четверной координации (от 1,1 до 0,6 катионов).

Вариации и средние содержания элементов-примесей в мусковитах разного генезиса (Барабанов, 1985)

Элементы	Граниты			Грейзены		Пегматиты	
	Двуслюдяные	Мусковитовые	Апогранитовые	Слюдяные	Кварц-слюдяные	Керамические и слюдяные	Редкометалльные
Rb	<u>520-8300</u> 2014 (20)	<u>1480-6100</u> 2014 (20)	<u>546-8190</u> <u>4274 (38)</u>	<u>1220-4730</u> 2369 (14)	<u>1640-3460</u> 2310 (17)	<u>45-3460</u> 1903 (367)	<u>402-25840</u> 3935 (159)
Cs	<u>5-400</u> 167 (12)	<u>50-400</u> 167 (12)	<u>Сл-564</u> 218 (33)	<u>0-376</u> 76 (14)	<u>22-80</u> 39 (15)	<u>0-1770</u> 118 (200)	<u>12-25840</u> 39 (35)
Li	<u>230-4500</u> 1168 (22)	<u>173-4500</u> 1164 (14)	<u>497-6348</u> 2189 (48)	<u>70-2530</u> 823 (17)	<u>151-1890</u> 505 (17)	<u>0-1075</u> 142 (344)	<u>23-6780</u> 992 (163)
Nb	<u>9-231</u> 107 (31)	<u>60-250</u> 132 (12)	<u>60-28</u> 109 (16)	-	-	<u>10-520</u> 85 (45)	<u>36-708</u> 245 (137)
Ta	<u>2-49</u> 17 (31)	<u>6-46</u> 22 (11)	<u>8-43</u> 19 (16)	-	-	<u>0-140</u> 18 (44)	<u>8-295</u> 58 (139)
Sn	<u>19-600</u> 175 (24)	-	-	-	-	<u>1-800</u> 89 (84)	<u>40-1700</u> 489 (66)
Be	-	<u>10-50</u> 28 (10)	-	<u>8-38</u> 16 (10)	<u>3-36</u> 3-36	<u>1-30</u> 5 (195)	<u>14-60</u> 31 (19)

Примечания: в числителе - вариации содержаний; в знаменателе – средние содержания; в скобках – количество анализов; прочерк означает отсутствие выборки

Протолитионит оловоносных грейзенов существенно обогащён марганцем (0,8-2,2%) по сравнению с протолитионитом танталоносных метасоматитов (0,1-0,5%). Отмечены аномально высокие содержания цинка (4,7%) в протолитионите из субщелочных метасоматитов. Наиболее высокофтористые разности протолитионита характерны для танталаносных гранитов плюмазитового типа (5,6-6,3% F), низкофтористые - для камерных пегматитов.

Отношение лития к магнию в протолитионите может служить индикатором вертикальной зональности месторождений танталоносных метасоматитов кислого ряда. Обычно оно увеличивается снизу вверх (в интервале 600 м.) от 25 до 60 (Руб и др., 1971).

Цинвальдит $\text{KLi}_{0,9-1,1}\text{Y}^{2+}_{0,5-1,0}\text{Y}^{3+}_{1,0-1,2}(\text{Si}_{3,1-3,6}\text{Al}_{0,9-1,4})(\text{F},\text{OH})_2$ - наиболее характерная слюда грейзеновых образований. Он широко распространён в оловоносных грейзенах, камерных и редкометальных пегматитах, в месторождениях танталоносных гранитов плюмазитового типа и тантало-ниобиевых метасоматитов. В экзоконтактовых ореолах редкометальных пегматитов появляется рубидиево-цезиевый цинвальдит.

Характерны минеральные ассоциации цинвальдита в месторождениях разного генезиса: в грейзенах - с касситеритом, вольфрамитом и топазам; в танталоносных гранитах плюмазитового типа - с колумбитом и топазом, в тантало-ниобиевых субщелочных метасоматитах - с колумбитом и радиоактивным цирконом.

Цинвальдиты разного генезиса обычно очень близки по соотношению основных компонентов (лития, двух- и трёхвалентных катионов) и отношению кремния к алюминию (в тетраэдрических позициях). На этом фоне резко выделяются низкоглинозёмистые разности цинвальдита из субщелочных тантало-ниобиевых метасоматитов, образующиеся в условиях значительного дефицита алюминия. Для них характерна низкая степень замещения кремния на алюминий в тетраэдрической позиции ($\text{Si}=3,5-3,6$ атомов).

Характерна изменчивость состава цинвальдита в связи с вертикальной зональностью танталоносных метасоматитов кислого ряда. Так, цинвальдит глубинных зон месторождений, где слабо проявлено оруденение, имеет минимальное для него содержание Li (до 3% Li_2O) и низкое марганца (не более 1%). Цинвальдит верхних частей рудных зон обогащён марганцем (2,3-3,5%), а надинтрузивных - магнием. Повышенное содержание магния (0,9-1,1%) характерно и для цинвальдита из кварцевых жил с вольфрамитом и касситеритом.

В экзоконтактовых ореолах редкометальных пегматитов появляется рубидий-цезиевый цинвальдит - индикатор соответствующей минерализации в пегматитах.

Типоморфные элементы примеси в цинвальдите - Nb, Ta, Sn, Cs, состав и содержание которых зависят от характера минеральных ассоциаций. Так, цинвальдит из ассоциаций с тантало-ниобатами характеризуется повышенным содержанием ниобия и тантала (соответственно 0,п и 0,0п%), а из ассоциаций с касситеритом - повышенными содержаниями олова (0,п%). Для цинвальдита из редкометальных пегматитов свойственны более высокие содержания цезия (0,1-0,2% Cs_2O) по сравнению с цинвальдитами других типов месторождений (0,0п-0,00п%).

Лепидолит $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$ распространён преимущественно в пегматитах натро-литиевого типа в ассоциации с розовым и полихромным турмалином, воробьевитом, поллуцитом, манганотанталитом, воджинитом, микроклином и др.; широко развит в метасоматически изменённых гранитах кислого ряда в ассоциации с колумбит-танталитом, микроклином, топазом, известен в камерных пегматитах.

Лепидолит характеризуется очень изменчивым составом, что обусловлено широкими изоморфными замещениями катионов в октаэдрической и тетраэдрической позициях, а также в межслоевом промежутке. В состав лепидолитов могут входить значительные количества: рубидия до 3,8-4,5%, цезия 1,0-1,5%, железа 5-10%, марганца до 3,5%, магния 1,5-2,2% - вплоть до образования цезиевой, железистой, марганцовисто-железистой и магниевожелезистой разновидностей.

Лепидолит редкометальных пегматитов представлен в основном маложелезистыми (0-1,3% FeO) разностями с высокими содержаниями рубидия (0,7-4,3% Rb_2O) и цезия (0,2-1,3%

Cs₂O) и низким отношением рубидия к цезию Rb/Cs=(0,7-4,0%). Типоморфна примесь Fe₂O₃ (от 0,п до 1,8%, обычно 0,п%).

Лепидолит из танталоносных метасоматитов характеризуется высокими содержаниями Fe²⁺ (1,5-8,7% FeO), марганца (0,5-3,6% MnO), иногда магния (до 2,2% MgO) при повышенных содержаниях рубидия (0,7-1,6% Rb₂) и особенно цезия (0,02-0,04 Cs₂O) и высоким отношением рубидия к цезию Rb/Cs (30-60). Содержание Fe₂O₃ низкое (0-0,9%). Типоморфное значение для танталоносных метасоматитов имеет отношение лития к магнию в лепидолите, маркирующее его положение относительно кровли (вертикальная зональность). В лепидолите из рудных зон отношение лития к магнию составляет 15-42, тогда как во вмещающих породах оно уменьшается до 3-5 в связи со значительным обогащением этих разностей лепидолита магнием.

Полилитионит KLi₂Al[Si₄O₁₀]F₂ - характерный минерал щелочных пегматитов, зон щелочного метасоматоза, а также субщелочных и щелочных метасоматитов с редкометальной минерализацией. В пегматитах полилитионит ассоциирует с натролитом, эгирином, тайнионитом и другими минералами; в щелочных метасоматитах - с эгирином; в субщелочных метасоматитах - с целой гаммой редкометальных минералов (колумбитом, гагаринитом, торитом и др.). В редкометальных щелочных метасоматитах образование полилитионита связано с высвобождением лития из литиевого рибекита в процессе его эгиринизации.

Полилитионит - наиболее высоколитиевая (5,5-8,0% Li₂O) и высокофтористая (6-10% F) слюда с отсутствием или незначительной степенью замещения кремния на алюминий в тетраэдрической позиции.

В ряде случаев для минерала характерны высокие содержания железа (5,5-8,5% FeO+Fe₂O₃) и цинка (до 3% ZnO) с образованием железистых и цинково-железистых разностей. Полилитиониту свойственна стабильность состава в образованиях различного генезиса, за исключением полилитионита из субщелочных метасоматитов. В последних он обычно железистый, иногда с заметным содержанием цинка ((Fe+Mn+Zn)=5,0-8,5%) по сравнению с полилитионитом щелочных пегматитов и щелочных метасоматитов (Fe+Mn+Zn) соответственно (0,1-1,5 и 0-2,2%).

Литиевый фенгит KLi_{0,1-0,6}Y²⁺_{0,8-1,2}Y³⁺_{1,1-1,6}[Si_{3,2-3,4}Al_{0,8-0,6}O₁₀](OH)₂ - типоморфный минерал редкометальных метасоматитов субщелочного и щелочного ряда, где он ассоциирует с эгирином, альбитом и целым рядом редкометальных минералов (колумбитом, пироксеном, цирконом, торитом и др.). Химический состав литиевого фенгита сильно варьирует, особенно в отношении таких компонентов, как литий (0,4-2,2% Li₂O), железо (6-16% FeO+Fe₂O₃), магний (0-3,9% MgO), фтор (0,1-4,4%).

Состав минерала определяется в первую очередь особенностями состава слюд субстрата, по которым он развивается, а также изменением режима кислотности-щёлочности минералообразующих растворов при метасоматозе.

Тайнионит KLiMg₂[Si₄O₁₀]F₂ - довольно редкая литий-магниевая слюда безалюминиевая и высокофтористая (содержание лития от 2,5 до 3,8%) - образуется в условиях высокой щёлочности в пегматитах нефелиновых сиенитов и в зонах щелочного метасоматоза.

Тайниониту из разных геологических образований свойственны определённые парагенетические ассоциации: в пегматитах - с натролитом, полилитионитом, апатитом, нептуитом, шизолитом; в щелочных метасоматитах - с магниезальным щелочным амфиболом, обогащённым литием и фтором, а также бериллиевыми и редкометальными минералами (лейкофан, бритолит, бастнезит). Как в пегматитах, так и в щелочных метасоматитах, встречаются разности тайнионита обогащённые железом - до 1,9%.

Хрупкие слюды (группа маргарита).

В эту группу входят:

1) **диоктаэдрический маргарит** - CaAl₂[Al₂Si₂O₁₀](OH)₂ и его разновидность Намаргарит (замещение по схеме Ca^{XII}Al^{IV} ← Na^{XII}Si^{IV}), широко развиты в метаморфических породах;

2) **диоктаэдрический эфесит** $\text{NaLiAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (замещение Ca на Na по схеме $\text{Ca}^{\text{XII}}\square^{\text{VI}} \leftarrow \text{Na}^{\text{XII}}\text{Li}^{\text{VI}}$, с суммой октаэдрических катионов в формуле до 2,76), встречающийся в более низкотемпературных постмагматических месторождениях (реже пегматитах);

3) **диоктаэдрический битиит** $\text{CaLiAl}_2[\text{BeAlSi}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (замещение Al на Be по схеме $\square^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}} \leftarrow \text{Li}^{\text{VI}}\text{Be}^{\text{IV}}$, с суммой октаэдрических катионов меньше 2,3), развит в более высокотемпературных постмагматических месторождениях и особенно пегматитах.

Маргарит известен в качестве порообразующего минерала, присутствующего в породах низких и средних ступеней метаморфизма многих регионов. Несмотря на достаточно широкую распространённость, маргарит по физико-химическим параметрам имеет относительно узкие поля стабильности по сравнению с другими порообразующими минералами. Поэтому его присутствие типоморфно для определённых условий минералообразования. Установлено, что маргарит устойчив до $P_{\text{H}_2\text{O}}=1400$ Мпа при $T=530^\circ\text{C}$ и до 900 Мпа при $T=670^\circ\text{C}$.

Устойчивость парагенезисов *маргарит + кварц* ограничена линиями *Al-силикат + плагиоклаз* и *Al-силикат + клиноцоизит*, поэтому в присутствии плагиоклаза маргарит характерен для пород с дефицитом кремнезёма. Однако при повышенной кислотности (низком рН) анортит неустойчив и тогда кристаллизуются *маргарит + кварц*.

Обычный в породах парагенезис *маргарит + кварц* устойчив в интервале температур $300-560^\circ\text{C}$ до максимального давления $P_{\text{H}_2\text{O}}=860$ Мпа. Это объясняет приуроченность парагенезиса *кварц + маргарит* лишь к метаморфическим породам низкой и средней ступени метаморфизма.

При повышении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ выше 860 Мпа парагенезис кварц + маргарит сменяется более высокобарическим парагенезисом цоизит + кианит, обычным для эклогитов зелёносланцевой и амфиболитовой фаций метаморфизма. Поэтому парагенезис *кварц + маргарит* может служить индикатором низкого и умеренного давлений при метаморфизме. Если активность H_2O в метаморфизирующем флюиде понижена за счёт присутствия в нём других газов (CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2S и др.), то поле стабильности парагенезиса *маргарит + кварц* сдвигается в сторону ещё более низких температур и давлений. Так, при мол. доле H_2O , равной 0,7, он устойчив до 500°C и 600 Мпа.

В серии парагонит - маргарит аналогично плагиоклазам наблюдается парное замещение между $\text{Na}^{\text{XII}}\text{Si}^{\text{IV}}$ (парагонит) и $\text{Ca}^{\text{XII}}\text{Al}^{\text{IV}}$ (маргарит), причём оба крайних членов ряда могут содержать значительные количества другого компонента. Содержание парагонита в маргарите может достигать (мол. доли %) - 50, а маргарита в парагоните - 30, т.е. в системе парагонит - маргарит при $P_{\text{H}_2\text{O}}$ от 100 до 600 Мпа существует разрыв смесимости, положение которого не зависит от давлений из-за малой разницы в мольных объёмах маргарита и парагонита, но в некоторой степени зависит от температуры: при 400°C от 20 до 55% маргарита, а при 600°C - от 30 до 45% маргарита. То есть смесимость с парагонитом возрастает с температурой, что означает то, что увеличение содержания Na и Si в маргарите связано с повышением температуры и активности натрия в среде минералообразования. Однако температурную зависимость растворимости в маргарите использовать в качестве геотермометра пока нельзя из-за недостаточной точности её определения. Маргарит может включать также до 10 мол. долей % мусковита.

Эфесит встречается в разнообразных постмагматических месторождениях. Он обнаружен: 1) в марганцевых рудах Постмасбурга (ЮАР) в виде пластинок розового цвета в ассоциации с браунитом, биксбиитом, манган-диаспором; 2) в рудах крупного флюоритового месторождения в Приморье относящегося к низкотемпературным фациям грейзеновой формации, где он выделяется среди апокарбонатных мусковит-флюоритовых грейзенов главным образом по периферии главного рудного тела в участках чередования флюоритовых пород с известняками. То есть, возникновение эфесита наряду с мусковитом и вместо его, связано с зонами наиболее интенсивного воздействия вмещающих пород на состав рудообразующих (грейзенизирующих) растворов. Эфесит выделяется в составе ячеистых флюоритовых пород в виде мелкозернистых (0,05-0,1 мм) агрегатов, выполняющих промежутки между линзовид-

ными зёрнами флюорита; 3) в пегматитах нефелиновых сиенитов массива Илимаусак, где он развивается при гидротермальном замещении полилитионита.

Битиит характерен для литиевых пегматитов. Он встречается в виде мелких гексагональных пластинок в ассоциации с рубеллитом и лепиболитом и в микроклин-петалитовых пегматитах в ассоциации с бавенитом, альбитом, щелочным бериллом, касситеритом и др.

Таким образом, для группы маргарита типоморфно само присутствие минералов, образование которых происходит в условиях дефицита кремнезёма, обогащённости глинозёмом и в относительно узких пределах T, P и pH. Индикаторами условий минералообразования и типов оруденения могут служить примеси натрия, лития и бериллия, приводящие к возникновению различных минералов, Na-маргарита, эфесита, битиита, бериллий-маргарита, специфических для определённых условий образования.

6.4. Задания для самостоятельных работ

Для закрепления степени усвоения изложенного материала предлагается 30 вариантов контрольных заданий, приведённых в таблице 3.7. От выполняющего эти задания требуется следующее:

10. Произвести расчёт и написать кристаллохимическую формулу слюды.
11. По вычисленным коэффициентам кристаллохимической формулы рассчитать и записать минеральный состав слюды.
12. Определить условия образования данной слюды.

Таблица 3.7

Варианты контрольных заданий по расчёту слюд

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
1	36.02	2.40	17.76	-	23.22	0.22	6.68	-	-	9.54	4.25
2	34.63	1.87	17.22	0.06	23.11	0.12	8.48	-	0.12	9.06	4.76
3	36.09	2.28	18.41	-	21.74	-	7.32	-	0.17	9.84	3.88
4	34.83	1.46	18.52	1.31	20.32	0.45	7.85	0.11	0.57	9.30	4.16
5	48.87	-	38.72	0.98	-	-	0.10	-	1.68	8.09	4.80
6	35.27	1.72	18.50	6.01	15.02	0.45	7.62	0.25	0.28	9.30	4.34
7	36.93	5.22	17.38	1.30	14.30	-	11.81	0.61	0.29	8.54	3.55
8	41.61	0.48	17.40	1.26	3.77	0.11	19.41	0.10	0.23	10.46	4.38
9	48.79	0.58	28.20	1.06	1.25	0.01	3.48	0.08	1.09	9.35	5.33
10	35.61	5.02	16.12	2.89	16.68	0.16	9.55	0.56	0.15	9.75	4.18
11	36.65	1.32	18.1	3.04	14.41	0.14	13.39	0.14	0.32	8.00	4.03
12	36.94	1.99	20.82	1.54	15.62	0.06	11.28	0.14	0.20	9.13	2.41
13	38.34	2.19	19.40	1.26	14.93	0.05	12.16	0.12	0.39	9.29	2.35
14	37.78	4.82	26.30	1.23	14.24	0.03	12.37	0.16	0.14	9.41	3.23
15	37.44	2.60	16.00	1.23	18.00	0.25	10.80	0.25	0.18	8.30	4.00
16	33.00	2.85	20.60	2.69	19.21	0.14	9.99	-	0.30	6.45	4.38
17	46.20	0.62	36.60	1.30	0.12	0.02	0.76	-	1.95	8.27	4.70
18	49.90	0.92	34.20	1.40	0.27	0.01	0.94	-	1.34	9.07	4.57
19	48.15	1.23	34.00	1.50	0.14	0.02	0.82	-	0.99	9.11	4.19
20	46.43	1.16	34.20	1.46	0.67	0.01	0.97	-	0.89	9.82	4.43
21	45.98	0.24	29.41	-	3.36	-	1.36	-	0.64	10.17	5.22
22	38.72	1.87	16.75	-	18.00	0.14	9.39	0.22	3.77	10.27	0.83
23	34.69	1.45	16.60	1.26	15.29	0.09	14.75	0.18	0.40	9.23	4.26
24	37.59	1.62	18.55	1.02	17.31	0.38	11.60	0.09	0.24	9.11	2.47

25	39.55	1/11	14/80	1.87	5.03	0.02	24.24	0.09	0.77	8.32	4.07
26	38.54	1.56	19.20	0.26	9.22	-	21.41	0.22	0.69	7.69	-
27	41.42	0.75	14.40	0.40	2.32	0.01	25.98	0.63	0.42	10.53	3.52
28	39.32	0.65	15.77	-	4.31	0.01	23.57	0.16	0.24	10.81	3.65
29	36.48	4.32	14.37	-	19.93	0.04	11.79	-	0.05	9.35	-
30	46.39	1.71	20.87	0.37	6.34	0.02	18.84	0.02	0.67	8.77	4.22

6.5 Контрольные вопросы

1. Типы пакетов в структурах слоистых силикатов?
2. Закономерности размещения элементов в общей формуле слюд?
3. В чём заключаются различия в катионном составе диоктаэдрических и триоктаэдрических слюд?
4. Классификация семейства слюд?
5. Номенклатура минералов группы флогопита?
6. Номенклатура минералов группы мусковита?
7. Особенности расчёта кристаллохимических формул и минерального состава слюд?
8. Особенности написания кристаллохимических формул слюд?
9. Как проявляется зависимость колебания состава слюд от их генезиса?
10. Особенности поведения алюминия в кристаллической решетке слюд.
11. Особенности использования химического состава биотитов для разделения пород по фациям метаморфизма?
12. Типоморфные элементы примеси биотитов?
13. Индикаторные признаки мусковитов различного генезиса?
14. Типоморфные особенности литиевых слюд?

7. ТИПОХИМИЗМ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

7.1. Классификация полевых шпатов

Полевые шпаты относятся к подклассу каркасных силикатов и алюмосиликатов. В каркасных силикатах все тетраэдры соединены друг с другом общими вершинными атомами кислорода, образуя жёсткую трёхмерную структуру. Если Si не замещается другими ионами, весь каркас имеет состав SiO_2 и для соединения с интерстициальными катионами не остаётся свободных связей, и образуются минералы группы кварца.

В полевых шпатах 25-50% тетраэдров каркаса содержат Al^{3+} вместо Si^{4+} и интерстиции в каркасе заняты ионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} или Ba^{2+} . Основой конструкции этого каркаса являются кольца из четырёх тетраэдров с чередующимися парами тетраэдров, направленных вершинами в противоположные стороны. Эти кольца соединяются в слои, образующие структуру типа изображённой на рис.7.1,а. Рис.7.1,б показывает способ соединения этих колец в плоскости, перпендикулярной плоскости рис.7.1,а. Этот каркас можно наглядно представить в виде таких цепочек, напоминающих коленчатый вал, которые протягиваются вдоль оси X и соединяются с соседними цепочками вершинами тетраэдров. Туннели между соединёнными цепочками служат в этой структуре позициями для катионов. На каждые четыре тетраэдра приходится одна интерстициальная катионная позиция, и эти позиции всегда полностью заняты. Таким образом, идеальная общая формула полевых шпатов AT_4O_8 . Когда позиция A представлена Na^+ или K^+ , один из атомов T является Al, а если $\text{A}=\text{Ca}^{2+}$ или Ba^{2+} , то в позиции T имеются два атома Al. Исходя из этого, получают конечные члены полевошпатовой серии - ортоклаз KAlSi_3O_8 , альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Большинство полевых шпатов являются представителями тройной системы KAlSi_3O_8 - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Это калиевый, натриевый и известковый полевые шпаты. Систематика главных групп полевых шпатов отображена на рис. 7.2,а. Влияние высоких температур на основной каркас проявляется в расширении цепочек-коленчатых валов, делая возможным существование непрерывного твёрдого раствора между Na и K-конечными членами, так же как и между Na и Ca-конечными членами. Между K и Ca возможно лишь частичное смещение, и поэтому существуют лишь две серии полевых шпатов - щелочные полевые шпата и плагиоклазы. Минералы промежуточные по составу между KAlSi_3O_8 и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ называются щелочными полевыми шпатами, а минералы, промежуточные между $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - плагиоклазами.

Ионы меньшего размера, такие как Fe, Mg, Sr и т.д., которые обычно входят в состав цепочечных и слоистых силикатов, не встречаются в полевых шпатах в сколько-нибудь заметных количествах, потому что катионные позиции слишком велики и каркас не может сомкнуться вокруг маленьких ионов. Из входящих в полевые шпаты катионов, K и Ba, благодаря своим большим размерам, способны удерживать каркас от сжатия при охлаждении структуры; полевые шпаты, содержащие меньшие ионы Na и Ca, при охлаждении испытывают сжатие структуры вокруг катионных позиций. Механизм, с помощью которого структура полевых шпатов реагирует на нагревание и охлаждение, близок к механизму других силикатов в том отношении, что тетраэдры остаются жёсткими, а расширение и сжатие происходят за счёт изменения размеров катионных позиций. Таким образом, одна из сторон поведения полевых шпатов при охлаждении заключается в этой тенденции каркаса искажаться с появлением более низкой симметрии за счёт сжатия вокруг небольших катионов Na и Ca.

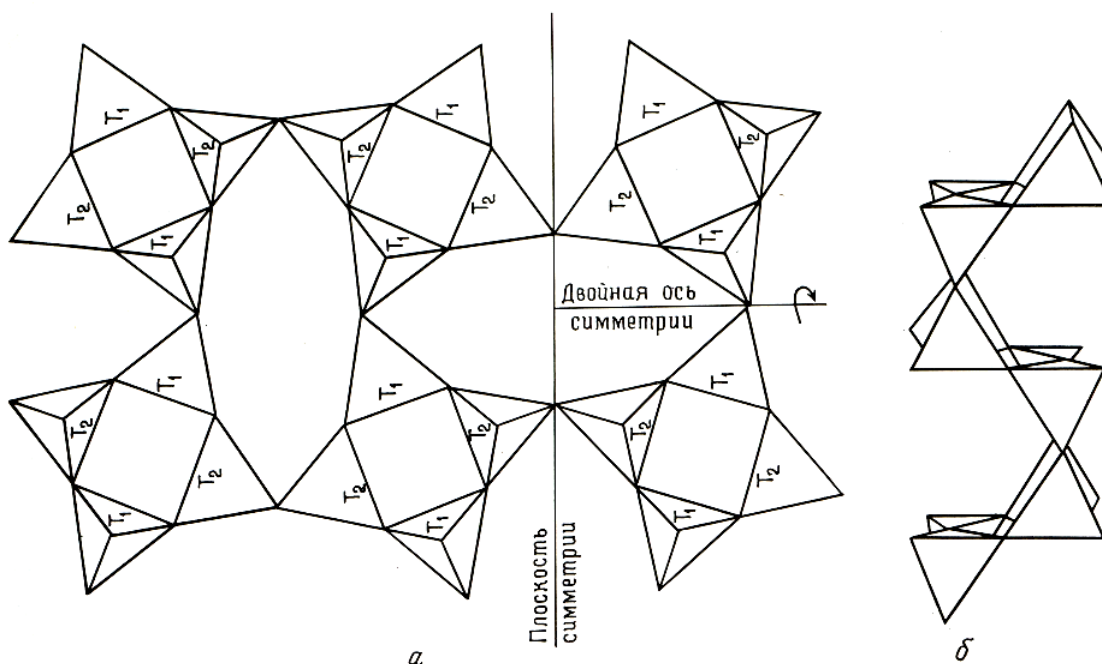


Рис. 7.1. а – идеализированная каркасная структура полевых шпатов из тетраэдров; б – проекция полевошпатовой структуры перпендикулярная к X, на которой видны цепочки тетраэдров, напоминающие коленчатый вал

Второй аспект поведения полевых шпатов при охлаждении связан с областью существования твёрдого раствора между конечными членами по мере сокращения катионных позиций. Основываясь только на ионных радиусах, мы не могли бы рассчитывать, что твёрдый раствор между K- и Na конечными членами будет сохраняться до низких температур. То обстоятельство, что каркас структуры богатых Na полевых шпатов сжимается вокруг иона Na, ещё больше сужает область, где Na полевые шпаты при падении температуры могут принимать в твёрдый раствор ион K большего размера. Таким образом, часть непрерывного при высоких температурах твёрдого раствора, приходящаяся на щелочные полевые шпаты, при низких температурах разлагается на богатый Na и богатый K участки.

Если полагать, что ионные радиусы Na и Ca очень близки, то можно ожидать, что составы во всём интервале твёрдого раствора плагиоклазов будут одинаково реагировать на изменение температуры, по крайней мере, в отношении распределения Na и Ca. При таких условиях можно было бы ожидать, что разупорядоченное при низких температурах сменится так или иначе упорядоченным распределением. Однако в плагиоклазах ситуация серьёзно усложняется тем обстоятельством, что конечные члены альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ имеют различное отношение Al/Si и, следовательно, это отношение в ряду твёрдого раствора будет переменным. Для сохранения баланса заряда местами в структуре должны существовать связи Na-Si и Ca-Al. Ионы Na и Ca не могут свободно перемещаться по тетраэдрическому каркасу, так как их поведение тесно связано с поведением атомов Si и Al в тетраэдрах. В полевых шпатах Si и Al в тетраэдрах играют активную роль при охлаждении, и для исследования возможных распределений Si и Al мы должны снова вернуться к рассмотрению структуры.

Поведение Si и Al в полевых шпатах управляется двумя факторами. Первый, известный как принцип разобщения алюминия, заключается в том, что каждый тетраэдр, содержащий Al стремится быть окружённым тетраэдрами, содержащими Si, так что в каркасе не возникает связей типа Al - O - Al. Другими словами, ионы Al и Si стремятся к упорядочению. Второй фактор состоит в том, что любая миграция атомов Al и Si в структуре, которая могла бы привести к такому упорядочению, сильно заторможена.

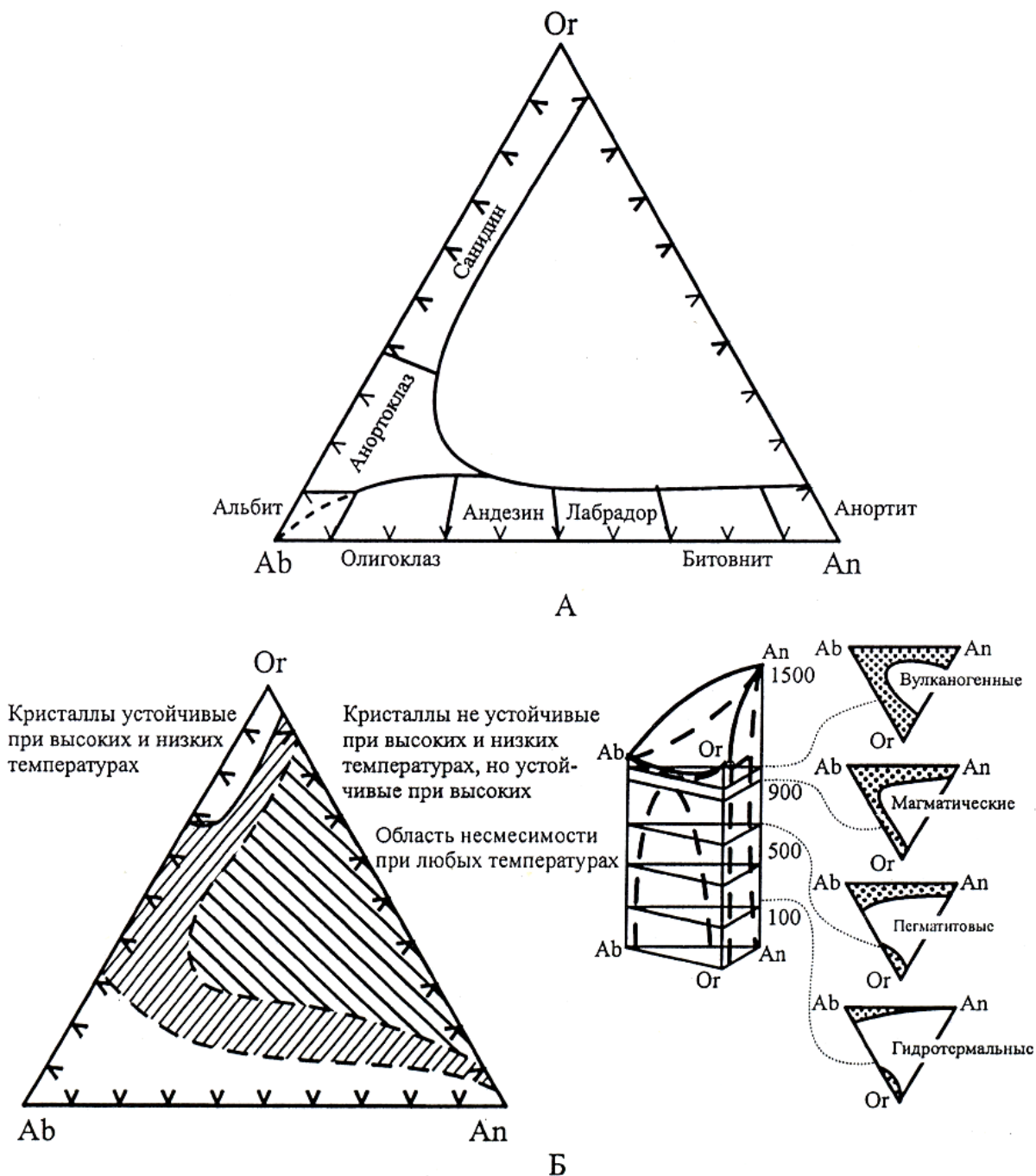


Рис. 7.2. Высокотемпературные полевые шпаты: а – состав и номенклатура; б - зависимость пределов смесимости от условий образования

Что бы представить себе, хотя бы в общих чертах, сложные процессы, протекающие в полевых шпатах в связи с изменением распределения Al и Si, необходимо рассмотреть структуру основного каркаса, показанную на рис.7.1,а. Топологическая симметрия (т.е. наивысшая симметрия, какой может достигать каркас, если снять влияние искажений и химического содержания) приводит к появлению двух наборов тетраэдров. Те, что обозначены на рис. 7.1,а как T_1 , равнозначны между собой так же, как и обозначенные как T_2 . В этих идеализированных условиях каркас имеет моноклинную элементарную ячейку и может рассматриваться как структурный тип, из которого можно вывести структуру более высокотемпературных полевых шпатов.

Что бы более чётко проиллюстрировать эти два типа тетраэдров, А.Паткис (Паткис, Марк-Коннел. 1983) нарисовал схематическую диаграмму, на которой обозначены лишь центры тетраэдров, т.е. атомы Al или Si в такой проекции, которая изображает частично пер-

спективный вид напоминающих колечкатые валы цепочек тетраэдров. На рис.7.3 изображена одна такая цепочка с типами тетраэдров моноклинной структуры, обозначенными T_1 и T_2 .

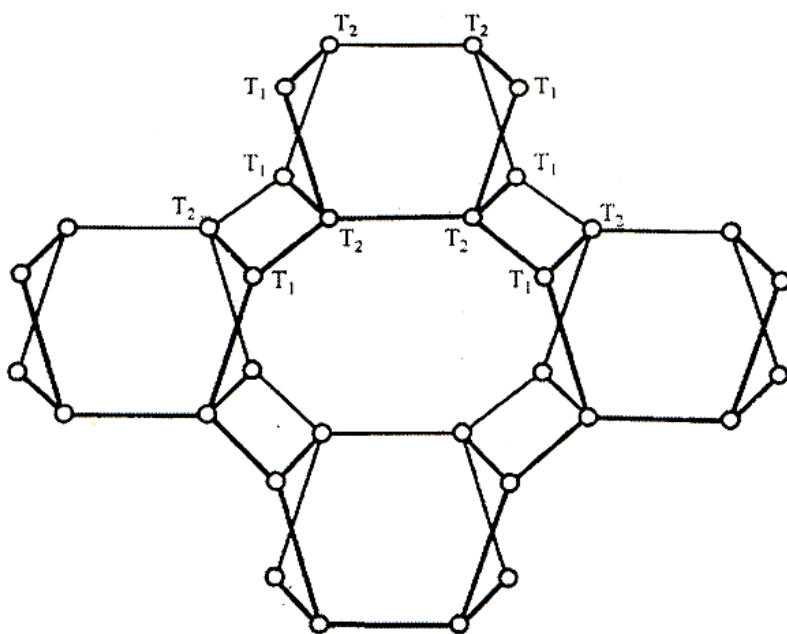


Рис. 7.3. Полуперспективное изображение структуры полевого шпата, на котором видно расположение тетраэдров. Показаны только центры тетраэдров, обозначенные, как на рис.1,а, T_1 и T_2 (Патнис, Мак-Коннелл, 1983)

Такую моноклинную структуру имеет высокотемпературный санидин $KAlSi_3O_8$. Если ионы Si и Al остаются разупорядоченными, структура сохраняется моноклинной и тенденция к сжатию не наблюдается, так как ион K достаточно велик, чтобы препятствовать

сжатию каркаса при охлаждении. Если же происходит упорядочение Si и Al, как это бывает при падении температуры, то структура не может оставаться моноклинной и симметрия должна понизиться. Это связано с тем, что при отношении Al/Si равном 1/3, и при наличии только двух типов тетраэдрических позиций T_1 и T_2 упорядочение не может иметь места. Любое предпочтительное вхождение Al в один из типов позиций (скажем, T_1) ведёт к тому, что эти позиции перестанут быть эквивалентными. Изменение симметрии, вызванное упорядочиванием Si и Al за счёт искажения каркаса, понижают симметрию до триклинной, и приводит к расщеплению этих двух типов позиций на четыре, одна из которых занята Al, а три другие - Si (рис.7.4). Полностью упорядоченная форма называется микроклином. Миграция Al и Si в процессе упорядочения в $KAlSi_3O_8$ происходит при упорядочении и переходе в триклинную симметрию, создают серьёзные помехи, в результате чего даже за геологическое время полное упорядочение может быть не завершено. Адуляр и ортоклаз - две формы $KAlSi_3O_8$ представляющие промежуточные состояния процесса упорядочения.

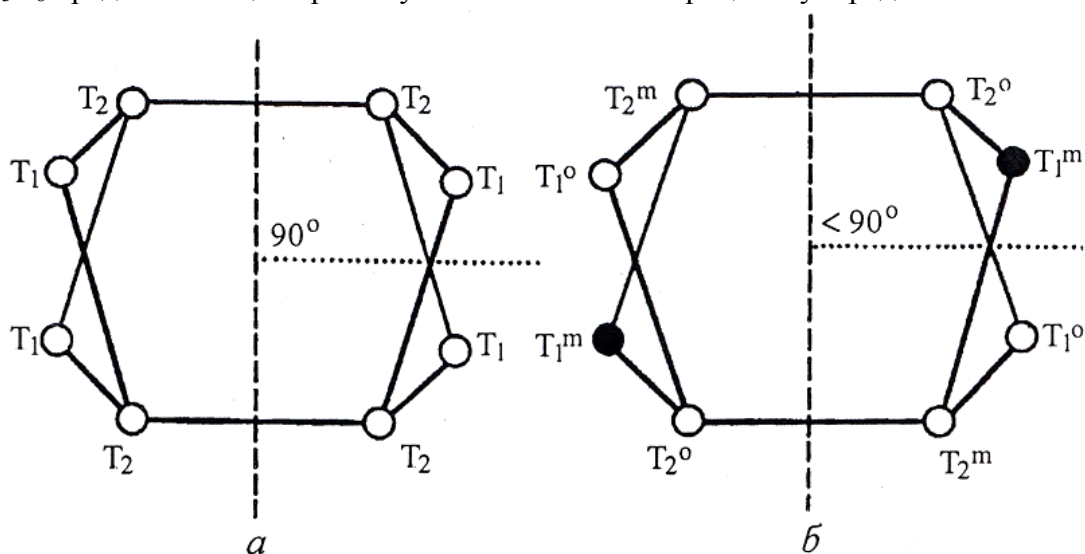


Рис.7.4. а – неискажённая структура моноклинного полевого шпата, когда оба тетраэдра T_1 и T_2 одинаково заполнены Al и Si; б – упорядоченная структура полевого шпата, где Al занимает позиции T_1M , приводя к искажению симметрии до триклинной (Пантис, Мак-Коннелл, 1983)

Структуры санидина, ортоклаза, микроклина почти тождественны друг другу и различаются только особенностями расселения алюминия в тетраэдрах. Каркас в их структуре (рис.7.5) образован чередующимися и по-разному ориентированными в пространстве четвёрками тетраэдров с общей формулой (T_4O_8) ; соединяясь вершинами, они образуют каркасный остов структуры. В каждой такой четвёрке один из тетраэдров (и только один) обязательно занят алюминием, отсюда, анионный радикал имеет форму $[AlSi_3O_8]^-$. Итак, в структуре есть кремнекислородные и алюмокислородные тетраэдры. Первые меньше, расстояние от центра до вершины составляет в них 0,174 нм. Но где же размещается этот один атом алюминия, в каком из тетраэдров? Оказывается, что в каждой четвёрке имеются тетраэдры двух сортов T_1 и T_2 . Эти тетраэдры несколько различаются по своему положению относительно атомов калия, одни тетраэдры несколько ближе к калию, другие чуть дальше. В санидине алюминий может занять любой из тетраэдров, в каждой четвёрке свой. В целом по структуре этот элемент распределён хаотически, усреднено, размер всех тетраэдров одинаков, расстояние от центра до вершины составляет в них 0,164 нм (это значение получают следующим образом: $(0,161*3+0,174*1)/4=0,164$). В микроклине в каждой из четвёрок алюминий занимает тетраэдр типа T_1 , но из двух тетраэдров этого типа всегда избирает только одну его разновидность, определённым образом ориентированную в структуре минералов. В каждом кольце и в целом по структуре чётко выделяются тетраэдры разного размера. В каждом кольце один тетраэдр (алюминиевый) большой (расстояние от центра тетраэдра до вершины 0,174 нм), а три тетраэдра (кремниевые) маленькие (расстояние от центра до вершины 0,161 нм).

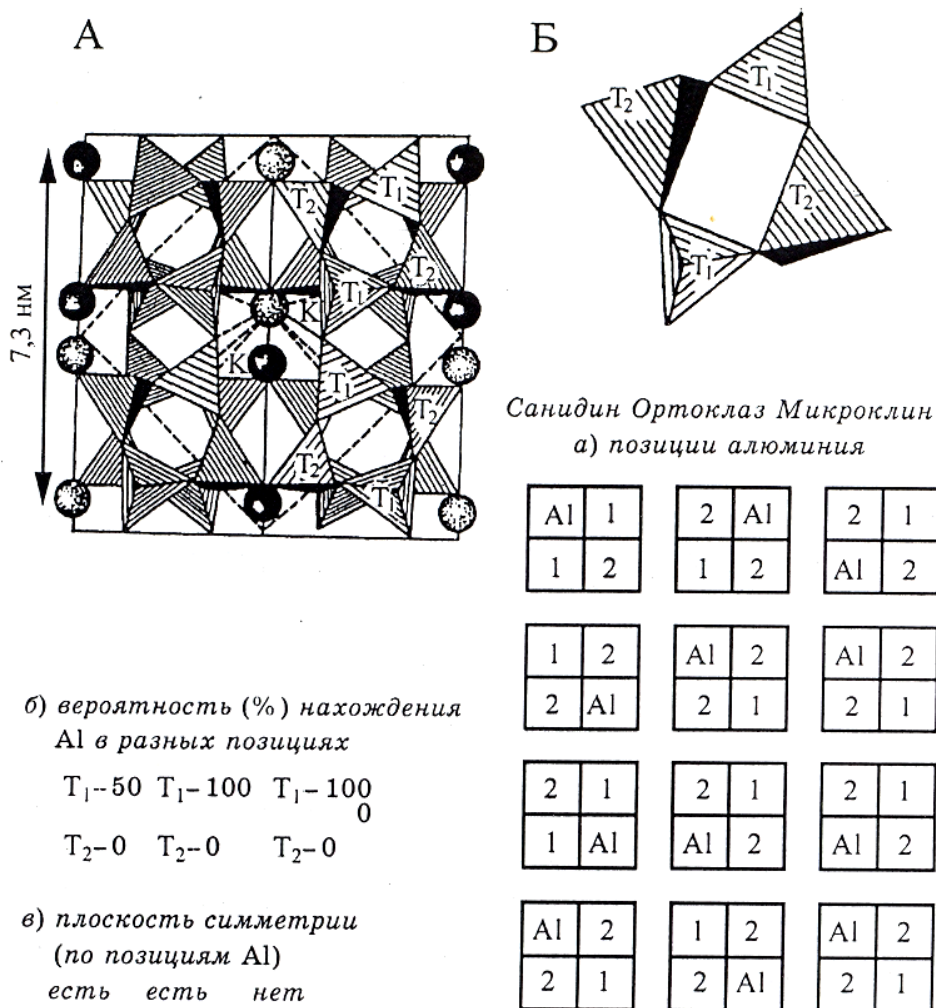


Рис. 7.5. Структура полевого шпата: а – общая схема структуры санидина, К – калий, T_1 и T_2 – тетраэдры; б – характер расселения Al по разным структурным позициям

Имеются разные, промежуточные между этими идеальными схемами санидина и микроклина, варианты расселения алюминия в тетраэдрах. В идеальном ортоклазе, например, этот элемент занимает позиции T_1 . Их две в каждой четвёрке, алюминий занимает в разных четвёрках то одну, то другую позиции T_1 . В целом, усреднено по всей структуре имеются тетраэдры двух размеров - половина их маленькая (это кремнекислородные тетраэдры) с расстоянием от центра до вершины в 0,161 нм, половина их больше по размеру - в 0,166 нм (среднее между 0,161 и 0,174 нм).

Характер распределения алюминия в санидине, микроклине, ортоклазе показан схематически на рис.7.5.

На схеме из структуры выделено одно кольцо. Хорошо заметно, что в санидине распределение алюминия случайное, полностью неупорядоченное, в идеальном микроклине - полностью упорядоченное (такой идеальный микроклин иногда называют максимальным микроклином). Ортоклаз является частично упорядоченным полевым шпатом. При сравнении схем для каждого из трёх полевых шпатов видно, что в ортоклазе можно мысленно провести плоскость симметрии, влево и вправо от неё будет статистически одинаковое число атомов алюминия. В микроклине такая плоскость не возможна. Внешне в морфологии кристаллов это проявляется в том, что у ортоклаза они моноклинные с набором элементов симметрии L_2PC , у микроклина - триклинные, только с центром симметрии C . В санидине плоскость симметрии обусловлена статистически равновероятным нахождением алюминия в любой позиции, его кристаллы тоже моноклинные (L_2PC). Итак, в санидине распределение алюминия случайное, полностью неупорядоченное, в идеальном микроклине - полностью упорядоченное. Ортоклаз является частично упорядоченным полевым шпатом.

Другой конечный член щелочных полевых шпатов $Na[AlSi_3O_8]$ мы начнём рассматривать с высокотемпературной моноклинной структуры, близкой к санидину (рис.7.4). Прежде чем успеет произойти какое-либо упорядочение Si и Al каркас сжимается вокруг маленьких ионов Na и в результате возникает триклинная структура, похожая на изображённую на рис. 7.4,б, несмотря на то, что каркас разупорядочен. В этой триклинной структуре атомы Si и Al способны к упорядочению независимо от помех, которые создаются местными искажениями. То есть упорядочение здесь уже не вызывает дальнейшего изменения симметрии, и поэтому этот переход, хотя всё ещё и очень вялый вследствие медленной миграции Si и Al, по мере падения температуры протекает довольно монотонно

Таким образом, мы можем различать три процесса, происходящие при охлаждении: во-первых, сжатие структуры в области состава $Na[AlSi_3O_8]$; во-вторых, обособление богатых Na и богатых K участков в результате сокращения области существования твёрдого раствора; наконец, упорядочение Al и Si, которое представляет особо трудную проблему для составов, где каркас не успел сжаться до триклинной симметрии. В щелочных полевых шпатах отношение Al/Si постоянное - оно равно 1/3, так как Na и K одновалентны, то нет серьёзных причин, мешающих рассматривать поведение этих катионов отдельно от поведения Al и Si. Другими словами Na и K способны мигрировать через каркас структуры, не нарушая при этом баланса заряда. Иная картина наблюдается для плагиоклазов, поведение которых при низких температурах более сложное. Общие принципы, управляющие их поведением, можно понять, рассмотрев упорядочение Si и Al в двух конечных членах - анортите $Ca[Al_2Si_2O_8]$ и альбите $Na[AlSi_3O_8]$.

В анортите, в отличие от щелочных полевых шпатов, атомы Al и Si остаются полностью упорядоченными вплоть до самой точки плавления, потому что при отношении Al/Si, равном 2/2, возможна простая схема упорядочения, где чередуются тетраэдры, содержащие атомы Al и Si (рис.7.6). Это вызывает увеличение вдвое размера элементарной ячейки. Упорядоченное распределение Al и Si приводит к устойчивости триклинной элементарной ячейки во всём диапазоне температур, хотя при более высоких температурах продолжается дальнейшее сжатие каркаса вокруг небольшого атома Ca, ещё более понижающее симметрию триклинной структуры. Главное, что следует здесь отметить относительно структуры анор-

тита, это схема упорядочения при отношении равном 2/2. Мы уже видели, что в альбите, где отношение Al/Si равно 1/3, существует иная схема упорядочения.

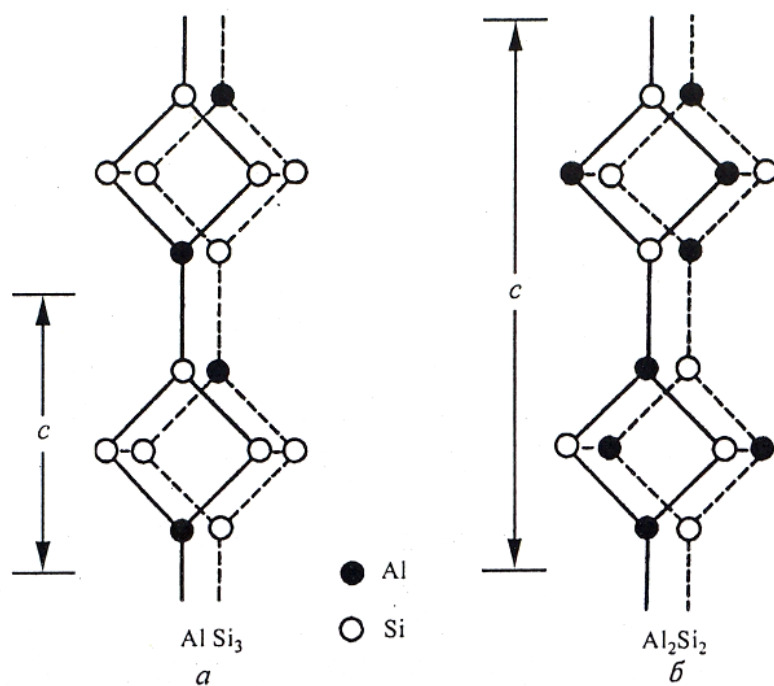


Рис. 7.6. а – совершенная упорядоченность по Al и Si в микроклине и низком альбите с Al: Si=1: 3; б – совершенная упорядоченность по Al и Si в анортите и низком альбите с Al: Si=2: 2 (Патнис, Мак-Коннелл, 1983)

Рассматривая вероятное поведение плагиоклазов промежуточных составов, мы уже указывали, что миграция атомов Na и Ca в структуре не может происходить независимо от распределения Al и Si. Следовательно, поведение разупорядоченного плагиоклаза промежуточного состава зависит от того, каким образом атомы Al и Si

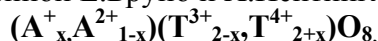
реагируют на охлаждение. Принимая, что они будут стремиться, каким-то образом, упорядочиться, можно предполагать два возможных пути: либо каждый промежуточный состав будет иметь свою собственную схему упорядочения Al и Si, подчиняющуюся принципу разобщения алюминия, либо будут возникать отдельные участки то с альбитовой, то анортитовой схемой упорядочения. В действительности ни одна из этих возможностей не реализуется по следующим причинам. Схемы упорядочения в альбите и анортите коренным образом различаются, и за счёт подстановки Si вместо Al переход от одной к другой невозможен. Таким образом, в промежуточных составах не существует полностью упорядоченных структур. Альтернативное же предположение о распаде на участки альбита и анортита должно допускать значительную миграцию атомов Al и Si через структуру, а это исключительно медленный процесс. Таким образом, даже если бы разложение на альбит + анортит и было наилучшим решением проблемы упорядочения в плагиоклазах промежуточного состава, скорость этого разложения была бы слишком медленной, чтобы её можно было заметить даже при очень медленном охлаждении, характерном для геологических процессов.

Сложность микроструктур, наблюдаемых в промежуточных плагиоклазах, связана с различными путями, которые разные составы находят, или пытаются найти, чтобы разрешить эту проблему. Поскольку эти процессы регулируются кинетикой, важным фактором в определении пути перехода является история остывания.

В начале этого обзора было показано, что благодаря близким размерам ионов Na и Ca можно ожидать, что при охлаждении может происходить скорее упорядочение, чем распад. Само по себе упорядочение Na и Ca вело бы к образованию гомогенных промежуточных плагиоклазов. Упорядочение же Al и Si способствует распаду на альбито- и анортитоподобные участки, поскольку для промежуточных составов возможных схем упорядочения нет. Таким образом, упорядочение Na и Al действуют в противоположных направлениях. Однако необходимость сохранения баланса заряда ставит эти процессы в зависимость один от другого. Конечным результатом такой ситуации будет компромиссная ситуация: получающаяся структура отражает некое взаимодействие между упорядочением Na и Ca, с одной стороны, и упорядочением Al и Si - с другой.

В связи с описанными особенностями структуры в полевых шпатах могут проявляться три типа беспорядка: 1) беспорядочное распределение катионов В (К, Na, Са) в положениях с координационным числом 8, 9, 10; 2) беспорядочное расположение катионов (Al, Si) в позициях T_1 и T_2 ; 3) беспорядочное чередование четвёрок тетраэдров, что обуславливает появление среди полевых шпатов высокотемпературных модификаций с неупорядоченной структурой - Н-альбит, Н-санидин, Н-анортит, в отличие от низкотемпературных полевых шпатов, имеющих упорядоченную структуру - L-альбит, L-анортит, (индексы Н и L являются начальными буквами английских слов High и Low, используемых в качестве приставок при обозначении высоко- и низкотемпературных модификаций соответственно. В отечественной литературе используются также термины “высокие” и “низкие” полевые шпаты.

Химический состав и изоморфные связи полевых шпатов хорошо отражаются в общей формуле полевых шпатов, предложенной Е.Бруно и Х.Пентингхаузом:



где: $0 \leq x \leq 1$; A^+ - Na, K, Rb, Tl, NH_4 ; A^{2+} - Ca, Sr, Ba, Pb; T^{3+} - Al, B, Ga, Fe^{3+} ; T^{4+} - Si, Ge.

Химический состав основных представителей группы полевых шпатов со стехиометрическими коэффициентами в пересчёту на 32 атома кислорода и с подсчётом молекулярных процентов ведущих миналов приведён в табл.7.1.

Таблица 7.1

Химический состав полевых шпатов (Дир, Хауи, Зусман, 1966)

Компонент	Ортоклаз	Микроклин	Санидин	Альбит	Олигоклаз	Андезин	Лабрадор	Битовнит	Анортит
Массовые проценты									
SiO ₂	63,6	65,10	63,58	68,71	61,60	59,13	53,44	47,67	43,88
TiO ₂	-	0,01	0,00	-	-	0,02	0,02	-	-
Al ₂ O ₃	19,54	18,80	19,07	19,63	23,76	25,86	29,58	33,46	36,18
Fe ₂ O ₃	0,10	0,05	0,18	-	0,52	0,05	0,13	-	0,08
FeO	-	0,05	0,07	-	-	0,05	0,14	-	-
MgO	-	0,09	0,05	-	0,05	0,05	0,06	0,35	-
CaO	0,50	0,02	0,69	0,22	4,32	7,44	11,83	16,23	19,37
Na ₂ O	0,80	1,99	2,77	11,78	8,55	6,89	4,51	2,19	0,22
K ₂ O	15,60	14,14	11,96	0,03	0,58	0,32	0,26	0,07	-
H ₂ O ⁺	-	0,11	0,57	-	0,58	0,06	0,07	-	0,28
H ₂ O ⁻	-	0,01	0,22	-	0,18	0,04	-	-	0,09
Сумма	100,2	100,4	99,76	100,3	100,2	100,0	100,0	99,97	100,2
Количество ионов в пересчёте на 32 (O)									
Si	11,76	11,93	11,75	11,97	11,00	10,56	9,66	8,74	8,13
Al	4,25	4,06	4,15	4,03	5,00	5,45	6,31	7,23	7,90
Fe ³⁺	0,01	0,01	0,03	-	0,07	0,01	0,02	-	0,01
Ti	-	0,001	-	-	-	0,003	0,003	-	-
Mg	-	0,024	0,179	-	0,013	0,016	0,016	0,096	-
Na	0,286	0,707	0,993	3,957	2,960	2,387	1,581	0,778	0,079
Ca	0,099	0,004	0,137	0,041	0,826	1,425	2,293	3,188	3,844
K	3,676	3,305	2,820	0,054	0,132	0,073	0,060	0,016	-
Молекулярные проценты основных миналов группы									
Ort	90,5	81,8	68,1	0,2	75,3	11,9	1,6	0,4	-
Ab	7,1	17,5	24,0	98,8	21,3	60,9	39,5	19,1	2,0
An	2,4	0,7	7,9	1,0	3,4	37,2	58,9	80,5	98,0

Состав трёх важнейших полевых шпатов может быть выражен следующим образом (Барабанов, 1985):

Ортоклаз (микроклин)			Альбит			Анортит		
K	Al	Si ₃ O ₈	Na	Al	Si ₃ O ₈	Ca	Al ₂	Si ₂ O ₈
Na	Fe ³⁺	Ge	K	Fe ³⁺	Ge	Ba	Fe ³⁺	Ge
Rb	Ti	Ti	Ba	Ti	Ti	Sr	Ga	Ti
Cs	Ga	Zr	Sr	Ga	Zr	Mg	Ti	Zr
Sr	V	Be	Ca	-	-	Mn	W	Be
Ba	Cr	-	-	-	-	Be	Mo	-
Li	Sc	-	-	-	-	Li	-	-
Tl	Vn	-	-	-	-	U	-	-
Pb	W	-	-	-	-	Th	-	-
Be	Mo	-	-	-	-	TR	-	-
NH ₄	-	-	-	-	-	-	-	-
Ra	-	-	-	-	-	-	-	-

Учитывая сказанное, среди полевых шпатов выделяют две основные подгруппы: 1) калиевые (щелочные) полевые шпаты; 2) натрий-кальциевые полевые шпаты - плагиоклазы. Особое место среди полевых шпатов занимают редкие в природе бариевые и стронциевые полевые шпаты. Принятая классификация полевых шпатов приведена ниже:

Калиевые (щелочные) полевые шпаты:

- Микроклин - K[AlSi₃O₈] триг. с.
- Анортоклаз - (Na,K)[AlSi₃O₈] триг. с.
- Ортоклаз - K[AlSi₃O₈] мон. с.
- Санидин - (K,Na)[AlSi₃O₈] мон. С
- .Батингтонит - (NH₄)[AlSi₃O₈] мон. с.

Натрий-кальциевые полевые шпаты (плагиоклазы):

- Альбит - Na[AlSi₃O₈] (Ab)
- Олигоклаз - An₁₀₋₃₀
- Андезин - An₃₀₋₅₀ трикл. с.
- Лабладор - An₅₀₋₇₀
- Битовнит - An₇₀₋₉₀
- Анортит - Ca[Al₂Si₂O₈] (An)
- Ридмерджерит - Na[BAlSi₃O₈] трикл. с.

Бариевые и стронциевые полевые шпаты:

- Цельзиан - Ba[Al₂Si₂O₈] мон. с.
- Парацельзиан - Ba[Al₂Si₂O₈] мон. с.
- Гиалофан - (K,Ba)[Al(Al,Si)₃O₈] мон. с.
- Слаусонит - (Sr,Ca)[Al₂Si₂O₈] мон. с.
- Банальсит - BaNa₂[Al₄Si₄O₁₆] ромб. С.
- Строналсит - SrNa₂[Al₄Si₄O₁₆] ромб. с.

7.2. Особенности расчёта кристаллохимических формул и минального состава полевых шпатов

При расчёте формул полевых шпатов по кислородному методу вычисления стехиометрических коэффициентов производится в последовательности описанной в главе 1. При этом для полевых шпатов общий делитель определяется по равенству 32 числа атомов ки-

слорода в их теоретической формуле. Пример расчёта формулы полевых шпатов по обычному кислородному методу дан в таблице 7.2.

Написание кристаллохимической формулы полевых шпатов производится справа налево в следующем порядке:

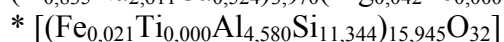
1. Принимаем количество кислорода равным 32.
2. В тетраэдрическую позицию записываем всё количество Si, Al, Ti, Fe³⁺ (обычно сумма их коэффициентов колеблется около 16,00).
3. Отдельно записываем коэффициенты Mg, Mn и Fe²⁺ (их сумма обычно не превышает 0,3), коэффициенты Ca, Ba, Sr (их сумма колеблется от 0,0 до 4,00) и коэффициенты Na, K, Rb (их сумма также может колебаться от 0,0 до 4,00).

Таблица 7.2

Расчёт формулы полевого шпата по обычному кислородному методу

Компонент	Содержание в весовых процентах	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент
			Анионов	Катионов	
SiO ₂	63,70	1060	2120	1060	11,344
TiO ₂	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	21,83	214	642	428	4,58
Fe ₂ O ₃	0,18	001	3	2	0,021
FeO	-	-	-	-	-
MnO	-	-	-	-	-
MgO	0,14	004	4	4	0,042
CaO	2,75	049	49	49	0,524
Na ₂ O	7,55	122	122	244	2,611
K ₂ O	3,75	039	39	78	0,835
H ₂ O	0,19	0,11	11	22	0,235
Сумма	100,09		2990/32=93,438		

Для приведённого в табл. 7.2 примера кристаллохимическая формула запишется следующим образом:



При расчёте минального состава полевых шпатов сумму коэффициентов калия, натрия и кальция приравняем к 100% и находим относительный процент калиевой (ортоклаз), натриевой (альбит) и кальциевой (анортит) составляющих.

$$Ort=100 \times 0,835 / (0,524 + 2,611 + 0,835) = 21,0$$

$$Ab=100 \times 2,611 / (0,524 + 2,611 + 0,835) = 65,8$$

$$An=100 \times 0,524 / (0,524 + 2,611 + 0,835) = 13,2$$

Для существенного ускорения расчёта формул полевых шпатов и их минального состава нами составлены алгоритмы расчёта полевых шпатов.

Алгоритмы пересчёта химических анализов полевых шпатов включают несколько блоков: 1 - блок расчёта стехиометрических коэффициентов; 2 - блок расчёта коэффициентов в кристаллохимической формуле; 3 - блок расчёта молекулярных процентов миналов.

Блок расчёта стехиометрических коэффициентов:

1. Блок расчёта стехиометрических коэффициентов:

а) массовые содержания компонентов (M2) пересчитываем на молекулярные количества (M3): $M3(i) = M2(i) / M1(i)$, где: M1 - молекулярный вес компонента, а i - порядковый номер компонента.

б) рассчитываем атомные количества анионов (M4) и катионов (M5): $M4(i) = M3(i) \cdot K1(i)$, где $K1(i)$ - число атомов кислорода в комплексе; $M5(i) = M3(i) \cdot K2(i)$, где $K2(i)$ - число атомов катиона в формуле комплекса - I.

в) вычисляем общий делитель - K (расчётный фактор):

$K = \sum M4(i)/R(j)$, где $R(j)$ - число атомов кислорода в теоретической формуле данного минерала (для оливинов $R=4$, для слюд $R=12$, гранатов $R=12$, пироксенов - $R=6$, амфиболов - $R=24$, полевых шпатов - $R=32$).

г) Находим стехиометрические коэффициенты (M):

$M(i) = M5(i)/K$, где I - порядковый номер компонента.

2. Рассчитываем коэффициенты в кристаллохимической формуле:

- коэффициенты всех элементов в кристаллохимической формуле равны их стехиометрическим коэффициентам;

- определяем сумму коэффициентов в тетраэдрической позиции $T = (Si + Al + Ti + Fe^{3+})$;

- вычисляем сумму коэффициентов элементов рассеянных в решетке полевых шпатов $B = (Mg + Fe^{2+} + Mn)$;

г) вычисляем сумму коэффициентов двухвалентных катионов $A^{2+} = (Ca + Ba + Sr)$;

д) вычисляем сумму коэффициентов одновалентных катионов $A^+ = (Na + K + Rb)$;

3. Определяем процентное количество основных миналов (оперируя найденными коэффициентами в кристаллохимической формуле данного минерала) $Ab = 100 \cdot Na / (K + Na + Ca)$, $An = 100 \cdot Ca / (K + Na + Ca)$, $Ort = 100 \cdot K / (K + Na + Ca)$.

При новом наборе программы производится обязательная проверка точности работы программы на всех возможных режимах путём вычисления контрольных примеров, приведённых ниже для каждого режима работы. В случае вызова отлаженной программы из внешнего носителя такой проверки не проводится.

Контрольные примеры для проверки точности работы программы:

Проба № 3: Расчёт формулы полевых шпатов по кислородному методу:

$SiO_2 = 63,58$; $TiO_2 = 0,00$; $Al_2O_3 = 19,07$; $Fe_2O_3 = 0,18$; $Cr_2O_3 = 0,00$; $FeO = 0,07$; $MnO = 0,00$; $MgO = 0,05$; $CaO = 0,69$; $Na_2O = 2,77$; $K_2O = 11,96$; $H_2O = 0,57$; $F = 0,00$

Стехиометрические коэффициенты: $Si = 11,654$; $Ti = 0,000$; $Al = 4,156$; $Fe^{3+} = 0,025$; $Cr = 0,000$; $Fe^{2+} = 0,011$; $Mn = 0,000$; $Mg = 0,014$; $Ca = 0,137$; $Na = 0,993$; $k = 2,821$; $H = 0,703$; $F = 0,000$.

Молекулярные проценты миналов: $Ort = 71,41$; $Ab = 25,13$; $An = 3,46$.

Кристаллохимическая формула:

$K_{2,821}Na_{0,993}Ca_{0,137}Mg_{0,014}Fe_{0,011}Mn_{0,000}O_{0,025}[(Fe_{0,025}Ti_{0,000}Al_{4,156}Si_{11,654})_{15,836}O_{32}]$

7.3. Распределение элементного состава и структурное состояние полевых шпатов

Независимо от состава кислые, щелочные, промежуточные и основные магматические породы сложены главным образом полевыми шпатами. Минералы этой группы отсутствуют лишь в некоторых ультраосновных и в ряде редких щелочных пород. Полевые шпаты - наиболее важные минералы пегматитов и жильных пород. Они входят, как главные составные части в большинство гнейсов и кристаллических сланцев и широко распространены в нормально и в регионально метаморфизованных породах. Также они широко распространены и в осадочных породах, в которых они встречаются как в виде обломочных зёрен, так и в виде аутогенных кристаллов. Лишь в глинистых и во многих карбонатных породах полевые шпаты относительно редки.

Зависимость химического состава и структурных особенностей калиевых и кальций-натровых полевых шпатов от условий их кристаллизации удобнее рассматривать отдельно.

7.3.1 Щелочные полевые шпаты

Щелочные полевые шпаты (КПШ) наряду с кварцем и плагиоклазами - главная составная часть пород континентальной земной коры. Они характерны для кислых, щелочных и в меньшей степени, средних магматических пород, пегматитов, метаморфических пород (гнейсов, мигматитов, чарнокитов, гранулитов и др.), щелочных метасоматитов, ряда осадочных терригенных пород распространены в грейзеновых и гидротермальных жильных месторождениях, в жилах альпийского типа.

В интрузивных породах - гранитах, гранодиоритах, сиенитах (включая щелочные и нефелиновые), монцонитах - КПШ обычно представлены ортоклазом и микроклином; присутствие в них иногда санидина является признаком кристаллизации пород из сухих (дегазированных) расплавов в условиях малых глубин.

Для эффузивных пород - риолитов, дацитов, латитов, трахитов, фонолитов - типичны санидины и анортоклаз, причём в щелочных лавах (фонолиты, пантеллериты) анортоклаз преобладает.

В кислых магматических породах КПШ находятся в парагенезисе с кислыми плагиоклазами An_{0-30} (альбит, олигоклаз), в породах средней основности - с An_{30-50} (андезин).

В щелочных полевых шпатах выделяются следующие основные ряды: 1) микроклин - микроклин-пертит - L-альбит; 2) ортоклаз - ортоклаз-пертит - L-альбит; 3) санидин - анортоклаз - H-альбит; 4) H-санидин - H-альбит. Порядок их перечисления отвечает постепенному увеличению температуры образования (рис.7.7), увеличению степени смесимости, сокращению поля пертитов.

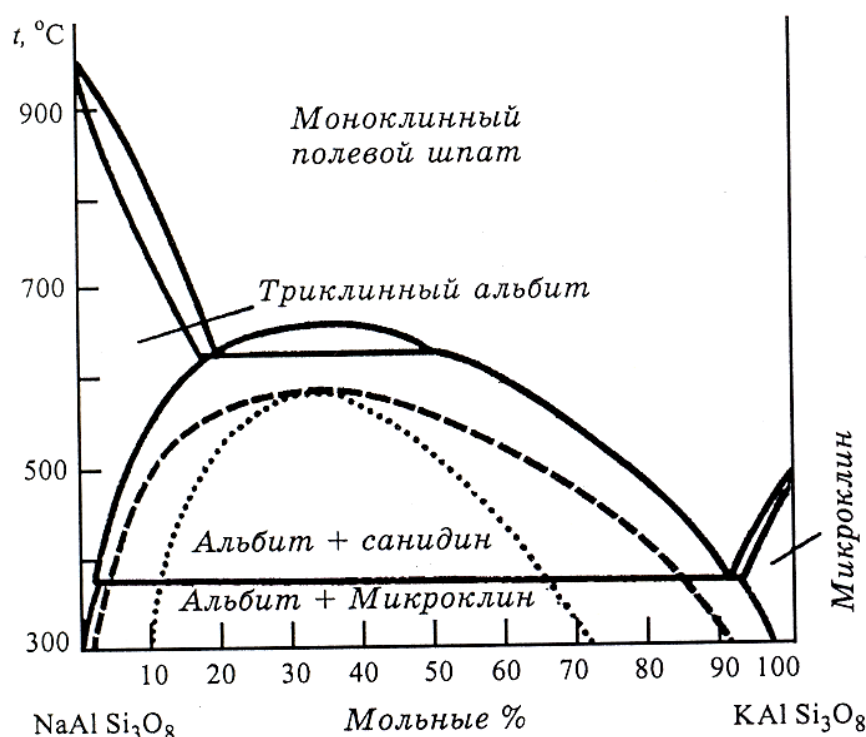


Рис. 7.7. Равновесная фазовая диаграмма субсолидуса щелочных полевых шпатов. Пунктирная линия - когерентный сольвус, а точечная линия - когерентный спинодаль

Так в ряду микроклин - L-альбит смесимость крайне ограничена. Здесь широко развиты пертиты.

В ряду ортоклаз - L-альбит разрыв смесимости находится в пределах $Or_{20}-Or_{85}$. В интервале $Or_{85}-Or_{100}$ образцы гомогенны; в интервале $Or_{20}-Or_0$ (т.е. $Ab_{80}-Ab_{100}$) могут содержаться заметные примеси An .

В ряду санидин - анортоклаз - Н-альбит разрыв смесимости лежит в пределах $Or_{25} - Or_{50}$

Для ряда Н-санидин - Н-альбит в лабораторных условиях получены гомогенные полевые шпаты во всём интервале составов. В природе, однако, состав санидинов ограничивается Or_{67} .

При высоких температурах оба конечных члена, моноклинный альбит $Na[AlSi_3O_8]$ и санидин $K[AlSi_3O_8]$ изоструктурны и между ними существует непрерывный твёрдый раствор (см. рис.7.7). Как уже отмечалось ранее в предыдущем разделе, на поведение щелочных полевых шпатов при охлаждении оказывают влияние два фактора. Во-первых, сжатие Si-Al каркаса вокруг небольших атомов Na в богатых Na полевых шпатах приводит к образованию триклинной структуры. В чисто Na-полевом шпате это превращение происходит при высокой температуре (около $1100^{\circ}C$). По мере замещения Na^+ на K^+ в моноклинной структуре эта температура снижается. Вторым фактором является упорядочение Al и Si в тетраэдрических позициях. В Na-полевых шпатах это упорядочение происходит в триклинной структуре. В K-полевых шпатах нет такого структурного сжатия, как в Na-полевых шпатах, благодаря большему размеру иона K^+ , и упорядочение Si и Al происходит в моноклинной структуре. Упорядочение Si и Al приводит к снижению симметрии K-полевых шпатов до триклинной. Это происходит при температуре около $500^{\circ}C$.

Гомогенные КПШ с высоким содержанием Na сохраняются чрезвычайно редко, только при резком закаливании магматических продуктов (вулканические выбросы). Более продолжительное остывание приводит к образованию криптопертитов (эффузивные породы), микропертитов (интрузивные породы) и макропертитов (пегматиты).

Образование пертитов распада - признак кристаллизации первичного гомогенного K-Na полевого шпата при температурах выше температуры щелочно-полевошпатового сольвуса. Поскольку в системе $K[AlSi_3O_8] - Na[AlSi_3O_8] - OH$ с увеличением парциального давления паров воды температура сольвуса повышается, а температура солидуса понижается и при $P_{H_2O} > 4500$ кгс/см² линии солидуса и сольвуса пересекаются, фазовые взаимоотношения сосуществующих в магматической породе КПШ и альбита являются в известной степени индикатором флюидного давления при кристаллизации расплава (рис.7.8). В равновесных условиях при P_{H_2O} менее 4500 кгс/см² из расплава $(K,Na)[AlSi_3O_8]$ с любым K/Na-отношением по достижению температур солидуса кристаллизуется одна гомогенная фаза - K-Na полевой шпат, который в процессе охлаждения без закаливания претерпевает распад с образованием пертита. При P_{H_2O} выше 4500 кгс/см² из расплава одновременно кристаллизуются два полевых шпата - богатый K и богатый Na, которые сосуществуют в виде обособленных минеральных зёрен, а не пертитовых сростаний. В условиях медленного охлаждения богатый калием полевой шпат может распадаться с образованием пертитов.

Таким образом, нахождение ассоциирующего с КПШ альбита исключительно в составе пертитов распада свидетельствует о кристаллизации пород из водонасыщенных магм (при низких давлениях водного флюида), а одновременное присутствие слабо пертитизированного КПШ и обособленных кристаллов натриевого плагиоклаза - о кристаллизации пород из богатых водой расплавов в условиях высоких флюидных давлений.

В регионально-метаморфических комплексах КПШ - типичные минералы силлиманитовой зоны и входят в состав наиболее высокотемпературных парагенезисов амфиболитовой (биотит+силлиманит+ КПШ+плагиоклаз+кварц) и гранулитовой (кварц+КПШ+плагиоклаз+гранат+силлиманит) фаций. В породах высоких ступеней метаморфизма и гранитизации КПШ представлены ортоклаз-пертитом - продуктом распада первично гомогенного K-Na полевого шпата, образованного при температурах выше сольвуса. В породах средних ступеней метаморфизма КПШ почти всегда представлен микроклином. В пелитовых породах низкой ступени метаморфизма (за исключением кварц-полевошпатовых) КПШ отсутствует, но характерен альбит.

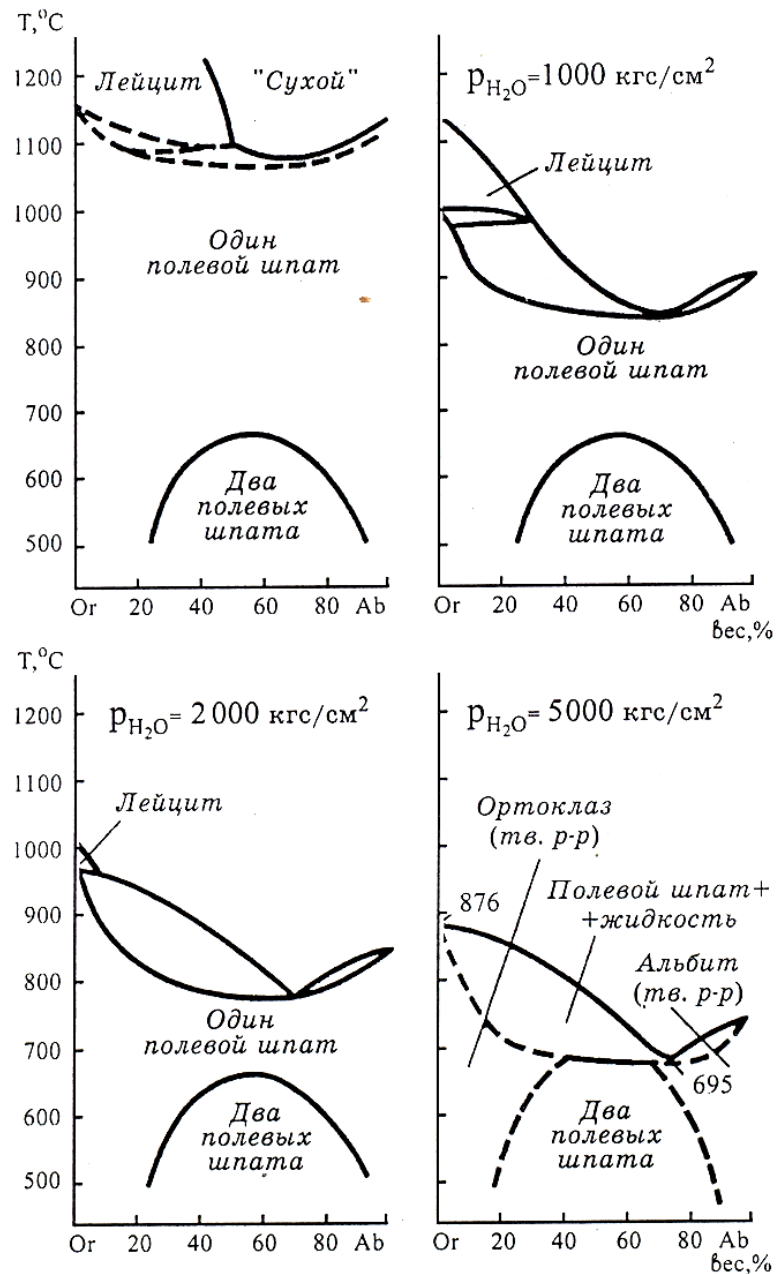


Рис. 7.8. Изобарические $T - X$ диаграммы системы ортоклаз (Or) - альбит (Ab) в сухих условиях (левая диаграмма) и при разных давлениях водяного пара

В метаморфизованных пелитовых породах (сланцы, гнейсы), вблизи кислых интрузий, часто развиваются метасоматические КПШ (ортоклаз, микроклин) в виде порфиробластов.

Метасоматическое развитие КПШ по плагиоклазу и натриевого плагиоклаза по КПШ широко распространено в магматических породах - гранитах, гранодиоритах, кератофирах, ортофирах и др. Типичные образования - пертиты и антипертиты замещения. Метасоматический микроклин обычно свободен от пертитовых вростков альбита и образует идиоморфные кристаллы.

КПШ (ортоклаз, микроклин) вместе с плагиоклазом - главные породообразующие минералы пегматитов. Характерны закономерные прорастания КПШ кварцем с типично графической структурой (письменный гранит - продукт эвтектической кристаллизации).

Ортоклаз и микроклин - обычные компоненты терригенных основных пород; среди них аркозовые песчаники содержат до 30% КПШ. Обычно в осадочных породах КПШ - минералы обломочного происхождения, но они могут быть и аутигенными. Последние образуются как одновременно с осадконакоплением, так и на стадии диагенеза. КПШ кристаллизуются

ются в пустотах и трещинах осадка и нарастают на обломочные частицы полевого шпата. При этом на обломках ортоклаза всегда кристаллизуется ортоклаз, а на обломках микроклина - как микроклин, так и ортоклаз. Аутигенные КППШ отличаются отсутствием пертитов, прозрачностью, идиоморфизмом и малой величиной кристаллов, обычно со специфическим (адуляровым) обликом кристаллов.

Чисто калиевые полевые шпаты в природе образуются редко, обычно КППШ являются натриево-калиевыми по составу. Содержание Na в КППШ в значительной степени зависит от температуры их образования, а форма нахождения (изоморфная, ламели распада) - от скорости остывания. Эта зависимость обусловлена снижением способности Na изоморфно замещать K в структуре КППШ по мере уменьшения температуры. При оценке температуры образования КППШ по двухполевошпатовому геотермометру учитывается общее содержание Na в КППШ: как в изоморфной форме в его матрице, так и в составе ламелей распада (пертитовых вростков альбита); однако наличие пертитов замещения искажает указанную зависимость.

Наиболее высокими содержаниями Na характеризуются ранние, высокотемпературные КППШ эффузивных и интрузивных пород, а также метаморфических пород высоких ступеней метаморфизма (гранулитовая фация). Низкотемпературный КППШ из жил альпийского типа (адуляр) содержит 7-18% альбитового компонента, а в аутигенных КППШ осадочных пород содержание Na может понижаться до 0,1%.

Влияние химизма среды на K-Na состав КППШ наиболее чётко проявлено в магматических породах. Ортоклаз гранитоидов содержит 20-50% альбита (обычно 35%), ортоклаз сиенитов - 50-75% альбита. Состав вкрапленников КППШ (санидин) в кислых эффузивных породах зависит от общего содержания в породе кальция: при низких содержаниях в состав санидина входит больше альбитового, чем ортоклазового компонента.

Для гранитов характерна тенденция к накоплению в КППШ Rb, Cs, Li, Be, Tl, Pb и уменьшению содержаний Ba и Sr, а также Ba/Sr и K/Rb отношений от ранних дифференциатов к поздним. В соответствии с этой тенденцией и в связи с увеличением изоморфной ёмкости КППШ по мере возрастания температуры наиболее высокотемпературным КППШ свойственны повышенные концентрации Ba и Sr. Однако обогащённые Ba КППШ отмечаются и в конце магматического этапа формирования некоторых гранитоидов (главным образом анатектических) одновременно с увеличением калиевости КППШ. Содержание Ba в КППШ при этом возрастает до некоторого предела определяемого, вероятно, его содержанием в анатектическом расплаве. Повышенные содержания Ba и Sr в КППШ характерны для пород, формировавшихся на значительных глубинах, например слюдоносных пегматитов (0,9-1,2% Ba, 0,05-0,07% Sr) и для гибридных пород, развивающихся по субстрату среднего и основного состава. Некоторые исследователи отмечают зависимость распределений Sr между сосуществующими КППШ и плагиоклазом от температуры кристаллизации.

В отличие от Ba и Sr накопление Rb и Cs в КППШ происходит к концу процесса дифференциации гранитного расплава. Их наиболее высокие концентрации присущи КППШ из пегматитов, гранитов и метасоматитов с оловянным и редкометальным (Tl, Li, Cs) оруденением (рис.7.9).

Накопление в КППШ Rb и Cs сопровождается увеличением содержаний Li и Tl, что особенно характерно для редкометальных пегматитов с высокорубидиевым КППШ.

Характерной особенностью микроклина редкометальных пегматитов и метасоматитов является повышенное содержание марганца в КППШ (более 50 г/т MnO). В ортоклазе оловяносных гранитоидов, напротив, содержание марганца значительно ниже, чем в ортоклазе безрудных пород. Примеси Na, Be, Y характерны для КППШ редкометальных комплексов.

Отношение Ba/Rb в КППШ понижается с уменьшением глубины формирования пород, и, согласно Б.М.Шмакину, может служить индикатором давления. Вместе с тем Ba/Rb и Ba/Sr отношения являются индикаторами геохимической специализации пегматитов. Так, для КППШ мусковитовых пегматитов они составляют соответственно $n \cdot 10$ и $n \cdot 10^{-1}$, а в редкометальных пегматитах - $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-4}$ и $n \cdot 10^{-1}$ - $n \cdot 10^{-2}$.

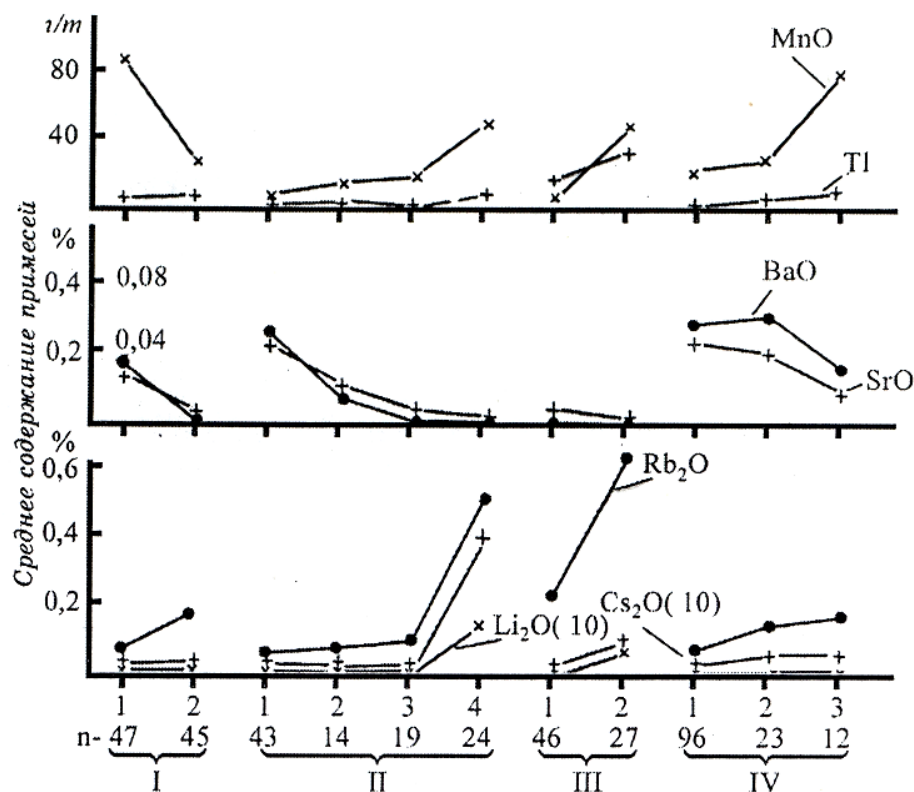


Рис. 7.9. Средние содержания примесей в калиевых полевых шпатах разных пород (Каравеева и др., 1980):

I – оловорудные провинции: КПШ безрудных (1) и оловоносных (2) гранитоидов и метасоматитов; II – пегматитовый пояс: микроклины гранитов и гранитогнейсов (1), кварц-полевошпатовых жил (2), безрудных (3) и редкометальных (4) пегматитов; III – танталоносные гранитоиды: PZ₃ - Mz амзониты безрудных амзонитизированных гранитов и метасоматитов (1) и редкометальных метасоматитов (2); IV – зоны активизации протерозоя: микроклины пегматитов и гранитогнейсов (1), метасоматитов с Ta – Be оруденением (2), метасоматитов с Be оруденением (3); n – число анализов

Важным петрогенетическим индикатором является структурное состояние КПШ. Оно определяется эффективным размером катионной позиции и степенью порядка-беспорядка в размещении Al и Si по разносортным тетраэдрам T₁₀, T_{1m}, T₂₀, T_{2m}, образующим каркас кристаллической структуры полевых шпатов.

Эффективный размер катионной позиции можно изменить тремя способами: путём изменения температуры, содержания калия или давления. На этом основании Хазен предсказал, что богатые калием щелочные полевые шпаты, в разупорядоченном состоянии оставшиеся моноклинными при комнатной температуре, при возрастающем давлении должны переходить в триклинное состояние, причем, чем выше калиевоcть санидинов, тем больших давлений они потребуют для этого перехода. Эксперименты, которые он затем выполнил, подтвердили это предсказание для санидина состава Or₆₇, испытавшего превращение при 12±1кбар, а санидина состава Or₈₂ испытавшего превращение при 18±1кбар при комнатной температуре. Таким образом, в этом случае температура, давление и состав вели себя как структурно аналогичные переменные, причём увеличение давления было эквивалентно понижению температуры или увеличению отношения Na/K.

Эти результаты свидетельствуют о том, что можно определить некоторое давление P, температуру T и состав X, при которых структура находится в критической геометрии и готова к сжатию в триклинную симметрию. Это можно изобразить на изоструктурной поверхности РТХ (рис.7.10).

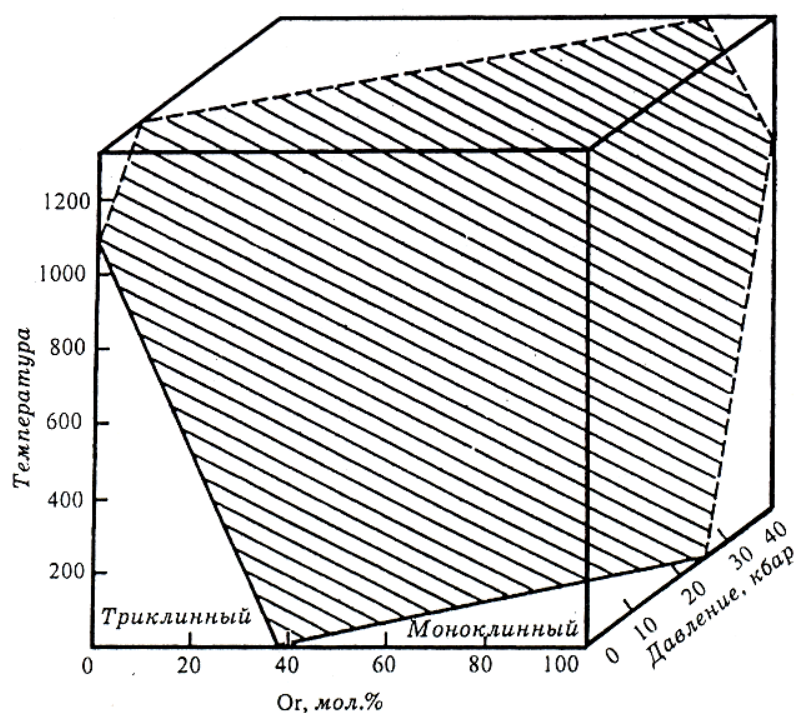


Рис. 7.10. Поверхность – давление – температура – состав (РХТ) для перехода в моноклиный – триклинный в разупорядоченных полевых шпатах (Хазену, 1976)

В моноклином КПШ Al либо распределён в решетке статистически (равномерно), либо проявляет тенденцию к концентрации в тетраэдрах T_1 , а максимально упорядоченных триклинных КПШ практически весь Al сосредоточен в позиции T_{1o} (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Распределения Al по тетраэдрическим подрешеткам полевых шпатов

Фаза	Сингония	T_{1o}	T_{1m}	T_{2o}	T_{2m}
Санидин	Моноклиная	0,25		0,25	
Ортоклаз	Моноклиная	0,30		0,19	
Микроклин	Моноклиная Триклиная	0,25	0,56	0,07	0,08
Н-альбит (высокий)	Триклиная	0,25	0,25	0,25	0,25
Л-альбит (низкий)	Триклиная	0,80	0,00	0,22	0,10

Al/Si - распределение характеризуется посредством указания относительного содержания Al(t) в разноразных тетраэдрах ($t_{общ} = t_1 + t_2 = 1$; $t_1 = t_{1o} + t_{1m}$; $t_2 = t_{2o} + t_{2m}$). Поскольку обычно $t_{2o} = t_{2m} = 1/2 t_2$, а $t_2 = 1 - t_1$, Al/Si-распределение однозначно задаётся суммарным и разностным содержанием Al в позициях T_{1o} и T_{1m} ($T_1 = t_{1o} + t_{1m}$ и $\Delta t_1 = t_{1o} - t_{1m}$). Величина t_1 (а также $\Delta t = t_1 - t_2$) характеризует $T_1 - T_2$, или, “моноклиную” упорядоченность КПШ. Величина Δt_1 служит показателем $T_{1o} - T_{1m}$, или “триклиной” упорядоченности КПШ. Для оценки структурного состояния КПШ используют рентгенографический метод Д.Стюарта и Т.Райта и его экспрессные варианты, а также ИК-спектроскопический метод.

Различные полиморфные модификации КПШ характеризуются следующим Al/Si распределением: санидин ($t_1 = 0,5 - 0,74$; $\Delta t_1 = 0$); ортоклаз ($t_1 = 0,75 - 1,0$; $\Delta t_1 = 0$); микроклин ($t_1 = 0,75 - 1,0$; $0 < \Delta t_1 < 1,0$). Различают высокое, низкое и промежуточное термическое (структурное) состояние каждой модификации, но наиболее часто выделяют следующие структурные разновидности: высокий санидин ($0,50 < t_1 < 0,60$), высокий ортоклаз ($0,75 < t_1 < 0,80$), промежуточный ортоклаз ($t_1 = 0,80 - 0,94$), низкий ортоклаз ($0,95 \leq t_1 < 1,0$), высокий микроклин

($0,75 \leq t_1 < 0,80$; $0 \leq \Delta t_1 < 0,5$), промежуточный микроклин ($0,80 \leq t_1 < 0,95$; $0 < \Delta t_1 \leq 1,0$), а также максимальный микроклин ($0,95 \leq t_1 \leq 1,05$; $0,8 < \Delta t_1 < 1,0$; $0,9 < t_1 \leq 1,0$). Адуляр чисто морфологическая разновидность КПШ и по структурному состоянию может соответствовать как ортоклазу, так и микроклину.

T_1 - T_2 упорядоченность КПШ определяется главным образом температурным режимом формирования пород. Нижний температурный предел устойчивости санидина ($t < 0,75$) оценивается В.Н.Зыряновым в $655-680^\circ\text{C}$, Э.Э.Сендеровым в 500°C (рис.7.11), далее вниз по температурной шкале простирается поле устойчивости существования микроклина, в котором может метастабильно образовываться и ортоклаз. При этом верхний температурный предел максимального микроклина ($t_1=1,0$, $\Delta t_1=1,0$) равен $375 \pm 25^\circ\text{C}$. В области выше 600°C кривые зависимости t_1 КПШ от температуры, полученные разными исследователями близки между собой, и могут быть использованы для достаточно надёжной оценки температуры, при которой была достигнута равновесная T_1 - T_2 упорядоченность КПШ.

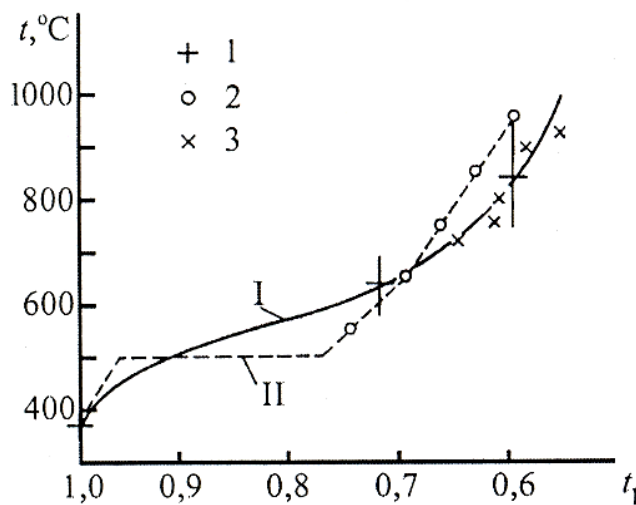


Рис.7.11. Изменение равновесной (Al/Si), упорядоченности КПШ (t_1) от температуры: I - по Стефарт; II - по Сендерову. 1 - КПШ; 2 - Dr_{100} ; 3 - $\text{Ab}_{30} - \text{Dr}_{40}$

При падении температуры от ~ 1000 до $\sim 500^\circ\text{C}$ происходит непрерывное изменение T_1 - T_2 упорядоченности КПШ, и результирующее равновесное значение этой величины зависит от скорости охлаждения. Существует прямая корреляция между T_1 - T_2 упорядоченностью в КПШ и продолжительностью остывания пород. Чем выше скорость охлаждения, тем ближе структурное состояние КПШ к

равновесному при начальной температуре остывания, поэтому величина t_1 санидина - закалённой формы КПШ - может быть использована для оценки температур извержения эффузивных пород. Низкие скорости охлаждения интрузивных пород способствуют образованию в них КПШ с гораздо более высокой степенью T_1 - T_2 порядка в распределении Al и Si по сравнению с эффузивными породами. "Первичные" КПШ абиссальных гранитоидных интрузивов чаще всего представлены ортоклазом, но при быстром охлаждении магматических расплавов в гипабиссальных условиях возможно сохранение санидина ($t_1 < 0,75$).

Упорядочение Al/Si распределения КПШ происходит при обязательном участии флюидной фазы. Давление паров воды оказывает каталитическое влияние на процесс Al/Si упорядочения в КПШ, причём повышение парциального давления воды и активности других летучих (в частности фтора) особенно стимулирует T_{10} - T_{1m} упорядочение. Из расплавов с низким содержанием летучих всегда формируются моноклинные КПШ (санидин или ортоклаз в зависимости от начальной температуры и скорости остывания расплава), из расплавов, обогащённых летучими, по мнению некоторых исследователей, возможно формирование микроклина. С высокой фугитивностью летучих связано образование упорядоченных микроклинов в высокотемпературных пегматитах и грейзенах. Влияние летучих (в частности фтора) скорее всего, является причиной повышения степени упорядоченности КПШ в редкометалльных гранитоидах.

В метаморфических породах зависимость структурного состояния КПШ от степени регионального метаморфизма обусловлена главным образом температурным фактором. Для высоких ступеней метаморфизма (гранулитовая фация) характерно образование разупорядоченных ортоклазов, тогда как на средних ступенях (амфиболитовая фация) в присутствии

воды (катализатора) образуются высокоупорядоченные микроклины. Тоже характерно для продуктов гранитизации. Чёткая зависимость структурного состояния КПШ от степени метаморфизма проявляется лишь при изохимическом метаморфизме. Процессы метасоматоза нарушают эту зависимость.

При температурах ниже 550-650°C на кинетику процесса Al/Si упорядочения КПШ активно влияет повышение щёлочности флюида. Согласно Э.Э.Сендорову, ниже критической точки воды скорость упорядочения пропорциональна концентрации гидроксил-ионов. В соответствии с этим в условиях щелочного метасоматоза, как правило, формируются упорядоченные микроклины ($\Delta t_1=0,68-0,9$).

На поздних стадиях постмагматического процесса в условиях высоких P_{H_2O} и низких температур стабильной формой является максимальный микроклин.

Однако упорядочение в структуре КПШ при низких температурах протекает значительно медленнее, чем при высоких, и степень упорядоченности КПШ в значительной мере определяется скоростью кристаллизации. Быстрая кристаллизация препятствует достижению максимального порядка в размещении Al и Si. Низкотемпературные разупорядоченные ортоклазы и промежуточные микроклины типичны, в частности для близповерхностных золото-серебряных и других месторождений, сопровождающихся пропилитизацией.

При наложении активной гидротермальной деятельности на ранее сформированные породы (например, гранитоиды) под влиянием каталитической деятельности воды происходит упорядочение Al/Si распределения в КПШ в твёрдом состоянии. В гидротермально изменённых породах КПШ характеризуются более высокой Al/Si упорядоченностью по сравнению с КПШ аналогичных неизменённых пород. Так, образование решетчатых микроклинов во многих гранитоидных интрузиях связано с воздействием на них гидротермальных растворов в ходе охлаждения плутона. Аналогичный эффект может быть обусловлен процессами автотемпературного метаморфизма гранитов.

В пределах одного магматического комплекса структурная упорядоченность КПШ в рудоносных породах обычно выше, а степень совершенства кристаллической структуры ниже, чем в безрудных породах (рис.7.12). Например, для санидина и ортоклаза безрудных гранитоидов мезозойских оловорудных провинций характерно $t_1=0,73-0,83$, для ортоклаза оловоносных гранитоидов - $t_1=0,83-0,90$. В редкометальных гранитоидах, как уже отмечалось ранее, КПШ обладают более высокой триклинной упорядоченностью, чем в безрудных.

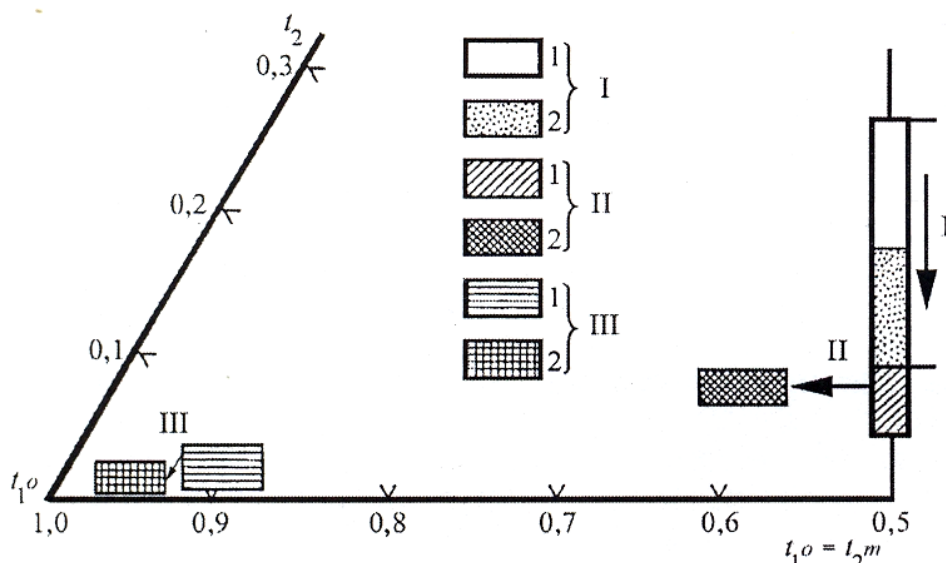


Рис.7.12 Al/Si упорядоченность КПШ безрудных (1) и рудоносных или рудовмещающих (2) пород (фрагмент диаграммы структурного состояния): I – гранитоиды оловоносной провинции; II – палигенные граниты редкометальной провинции; III – редкометальные микроклинизированные граниты

Величина общего (изостатического) давления мало влияет на структурное состояние КПШ.

Л.Л.Перчук с И.Д.Рябчиковым (Перчук, Рябчиков, 1976) предприняли попытку вывести единую шкалу по степени упорядочения полевых шпатов системы $K[AlSi_3O_8] - Na[AlSi_3O_8]$ (рис. 7.13). В натриевой части этой системы принято, что $\chi^{Fsp}_{Ord} = 1 - (2\theta_{131-131})/2$ где χ - степень упорядоченности, θ - угол отражения рентгеновского пучка от плоскостей 131 и 131.

С помощью диаграммы на рис.7.13 можно проводить некоторое сравнение различных полевых шпатов по степени их упорядоченности. Допустим, что в образце гранита найдены альбит $Ab_{80}Or_{20}$ и ортоклаз $Or_{80}Ab_{20}$. Для альбита по рентгеновским данным определено $2\theta=1,0$, т.е. $\chi^{Fsp}_{Ord} = 1 - 0,5 = 0,5$. Можно допустить, что и степень упорядочения ортоклаза близка к этой цифре. Если в породе сосуществует альбит $2\theta_{131-131}=0,4^\circ$ и микроклин со степенью триклинности 0,2 можно допустить, что обе фазы имеют степень упорядоченности 0,8, а их составы характеризуются такими формулами: $Na_{0,73}K_{0,27}[AlSi_3O_8] + Na_{0,6}K_{0,4}[AlSi_3O_8]$.

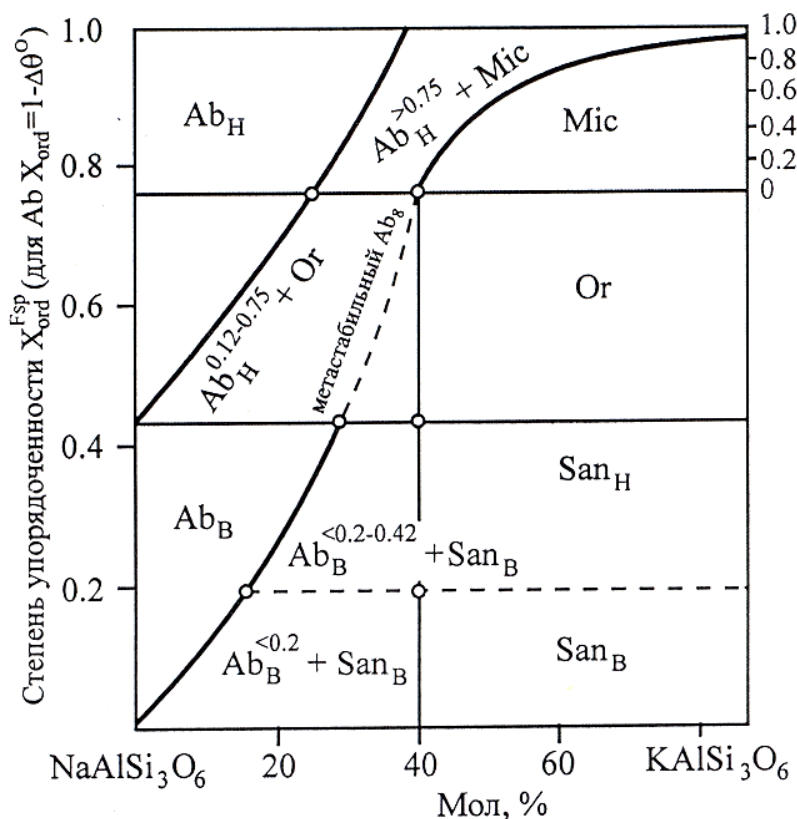


Рис. 7.13. Условная степень упорядоченности алюмоокислородного тетраэдра в щелочных полевых шпатах при $T=500^\circ C$ и $P_{H_2O}=1-8$ Па по экспериментальным данным (Перчук, Рябчиков, 1976.). Ab_H – низкий альбит; Ab_B – высокий альбит

А.Патнис и Дж.Коннелл свели воедино различные возможные варианты поведения калиевого полевого шпата при охлаждении на схематической диаграмме (рис.7.14) показывающей соотношение кинетики и температуры при возможных различных процессах.

При петрогенетической интерпретации данных о структурном состоянии КПШ следует учитывать влияние изоморфных примесей как крупных катионов - Ba, Sr, Rb, Cs, замещающих K, так и Fe^{3+} , замещающего тетраэдрические катионы, присутствие которых не благоприятствует Al/Si упорядочению и вызывает снижение его равновесных значений.

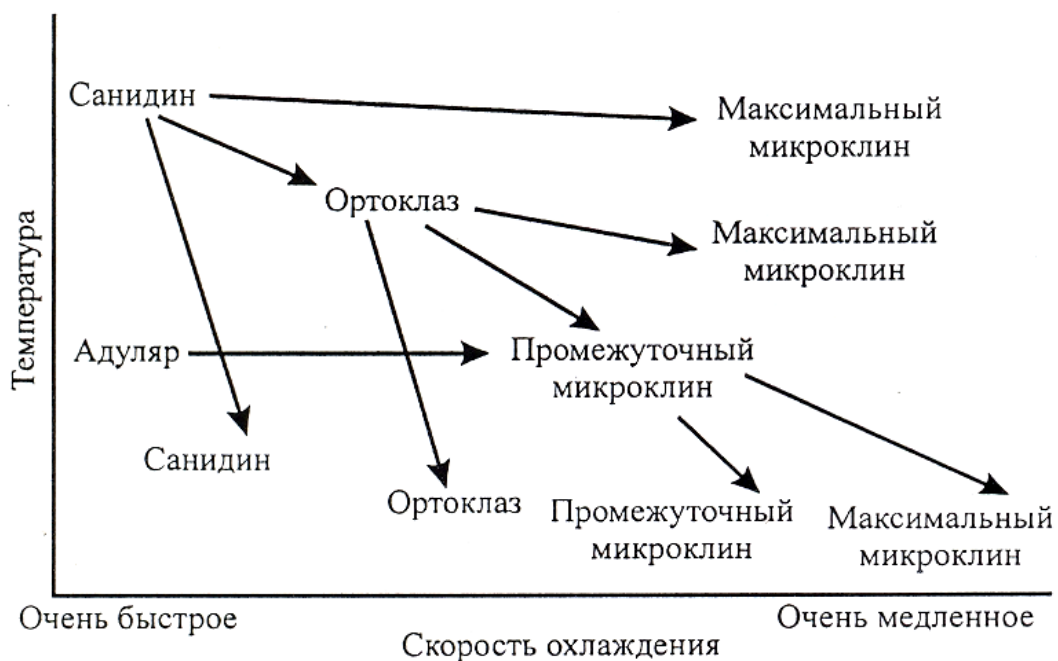


Рис. 7.14. Схематическая карта «маршрутов» показывающая возможные варианты поведения калиевого полевого шпата в зависимости от температуры и времени (Патнис, Мак-Коннелл, 1983)

7.3.2. Плагиоклазы

Плагиоклазы представляют серию твёрдых растворов с конечными членами альбит (Ab) $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - анортит (An) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Плагиоклазы - наиболее широко распространённые минералы, входящие в состав магматических, метаморфических и метасоматических пород. В плагиоклазах обычно содержится примесь ортоклазового минерала, содержание которого увеличивается в направлении более кислых представителей. В плагиоклазах в весьма ограниченном количестве могут присутствовать: Ti, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn, Mg, Ba, Sr. Считается, что Fe^{3+} и Ti замещают в структуре минерала Al, а Fe^{2+} , Mn, Mg, также как и Sr замещают Ca; Ba замещает K ортоклазового минерала.

Существование плагиоклазов обычно объясняют проявлением гетеровалентного изоморфизма по схеме: $\text{Na}^+(\text{Si}^{4+}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{Al}^{3+})$. Состав плагиоклазов принято характеризовать номером, обозначающим процентное содержание анортитовой составляющей. Сравнение формул альбита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) и анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) показывает, что в первом из них относительная роль SiO_2 выше. Поэтому их кислотность уменьшается от альбита к анортиту. В связи с этим все плагиоклазы условно разделяются на кислые (от 0 до 30 номера), средние (30-70) и основные (70-100).

Для промежуточных разновидностей ряда плагиоклазов используются самостоятельные названия (табл.7.4, верхний ряд). Однако такой непрерывный ряд гомогенных твёрдых растворов в природе возможен только при высоких температурах. При понижении температуры в плагиоклазах происходят температурные превращения с образованием их нескольких структурных разновидностей (табл.7.4, нижний ряд), причём плагиоклаз № 5-25 распадается на две полевошпатовые фазы. Они образуют тончайшие пластинчатые сростания друг с другом. Такие структуры называются перистеритами.

Взаимоотношения между крайними членами ряда плагиоклазов альбитом и анортитом осложняются из-за того что: 1) каркас альбита сложен четвёрками тетраэдров, а анортита восьмёрками тетраэдров; 2) альбит имеет упорядоченную низкотемпературную модификацию моноклинной сингонии - L-альбит и высокотемпературную модификацию моноклинной сингонии - H-альбит (мональбит), тогда как у анортита обе модификации имеют триклинную

сингонию (упорядоченная с пространственной группой P_1 - примитивный анортит, и высокотемпературная неупорядоченная с пространственной группой J_1 - объёмцентрированный анортит). Всё это приводит к большому количеству различных промежуточных вариантов, либо гомогенных (высокотемпературных), либо представляющих собой структуры распада (при низких температурах), определяющихся составом и температурой образования, скоростью охлаждения. Влияние температуры на структуры различных низкотемпературных плагиоклазов схематически показано на рис.7.15. Точные температурные границы между структурами провести невозможно. Во всех случаях, за исключением образцов с очень высоким содержанием кальция, переход от высокотемпературного состояния к низкотемпературному при охлаждении осуществляется крайне медленно и является, в пределах лабораторного времени, почти необратимым. Сходным образом нельзя провести точные границы составов; приведённая на рис.7.15 диаграмма может служить лишь для иллюстрации последовательности смены структур при изменении состава. Экспериментальные исследования по нагреванию полевых шпатов и изучение природных образцов различного парагенезиса показали, что в природе не существует отдельной высокотемпературной и отдельной низкотемпературной плагиоклазовых серий, но имеется промежуточная температурная серия. Для простоты восприятия процессы разупорядочения в структурах плагиоклазов, вызванные увеличением температуры, искусственно разделяются на процессы, касающиеся разделения атомов Si и Al и процессы разупорядочения атомов Na и Ca; однако, по существу, эти два процесса могут протекать лишь в строгой зависимости друг от друга.

Таблица 7.4

Ряды плагиоклазов при разных температурах

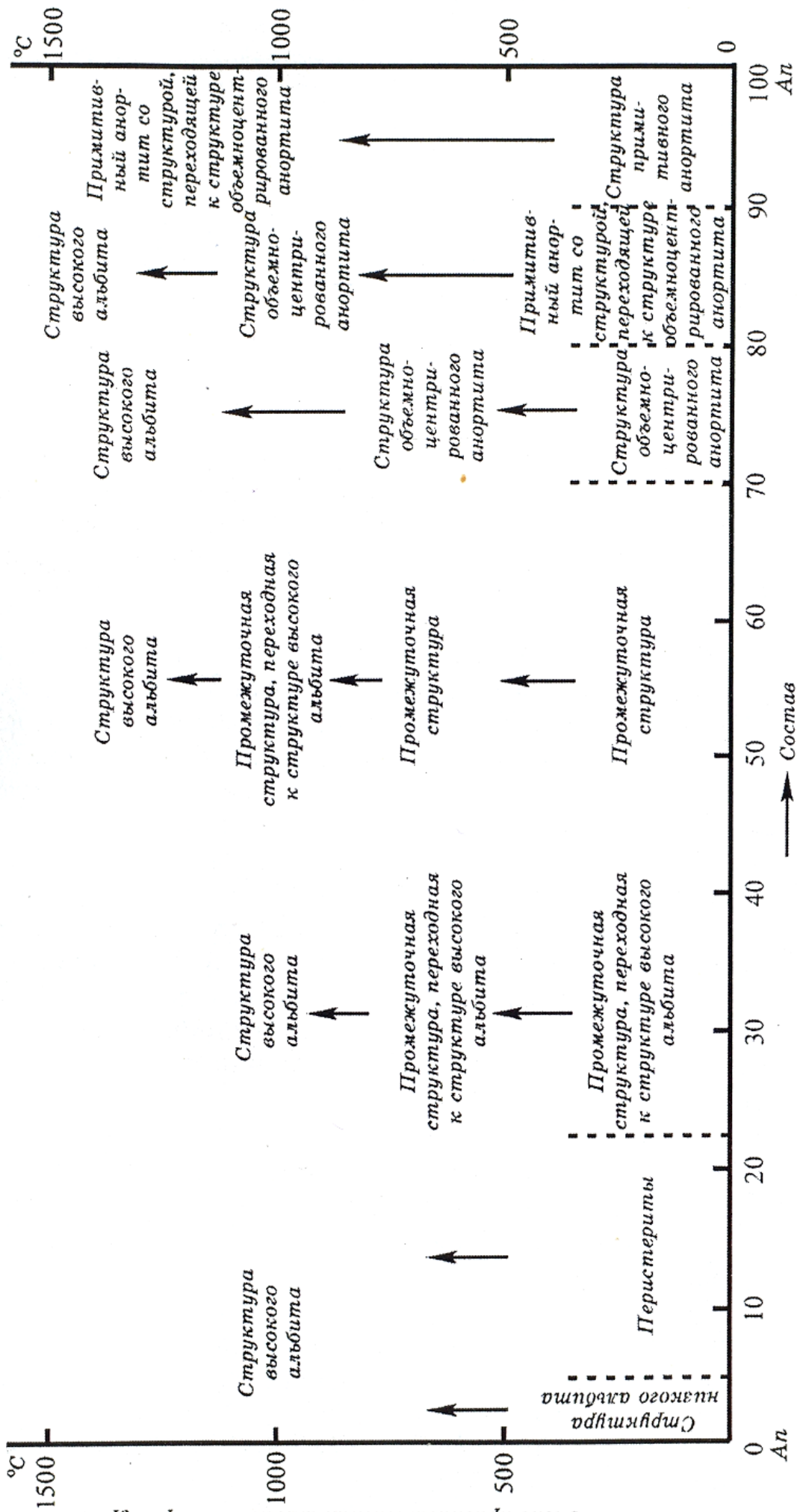
Альбит	Олигоклаз	Андезин	Лабрадор	Битовнит	Анортит
10	30	50	70	90	
Альбит	Перестерит	Фаза А	Фаза Б	Фаза Г	Анортит

Полиморфные превращения в конечных членах - альбите $Na[AlSi_3O_8]$ и анортите $Ca[Al_2Si_2O_8]$, а также в промежуточных плагиоклазах обусловлены, прежде всего, упорядочением Al и Si по тетраэдрам алюмосиликатного каркаса. Однако поведение их в каждом случае различно, что связано как с отношением Si/Al, так и с природой катионов в каркасе.

Превращения в альбите $Na[AlSi_3O_8]$. Самая характерная черта процесса упорядочения Si и Al в альбите состоит в том, что он происходит в триклинной структуре. Ещё до начала упорядочения при температуре около $1100^\circ C$ происходит переход из моноклинного состояния в триклинное. Переход в триклинную структуру происходит настолько быстро, что его невозможно зафиксировать закалкой. Температура этого перехода, по-видимому, зависит от термической истории образца, а, следовательно, от степени местной упорядоченности Al и Si.

Одна из важнейших особенностей перехода моноклинной симметрии в триклинную состоит в том, что вследствие изменения симметрии, из материнской моноклинной структуры образуются четыре возможные ориентировки искажённой триклинной ячейки. Как это происходит, показано на рис.7.16.

В моноклинной ячейке оси c и b взаимно перпендикулярны и лежат параллельно плоскости симметрии и оси второго порядка соответственно. При переходе в триклинную структуру ячейка искажается, и плоскость симметрии и ось второго порядка исчезают. Само искажение с равной вероятностью может быть либо “левым” либо “правым”. При нуклеации, однако, возникают участки этих двух различных конфигураций, а граница между ними представляет собой двойниковый шов. Далее, эти два участка могут соотноситься между собой двумя различными способами, то есть возникают два типа двойниковых швов. Если эти участки расположены так, что у них совпадает направление c, то двойниковый шов совпадает со старой плоскостью симметрии моноклинной структуры, и эти двойники называются альбито



выми. Если же у них совпадает направление b и двойниковый шов параллелен прежней оси второго порядка, образуются периклиновые двойники. Как можно видеть на рис.7.16, для того чтобы связать участок переклинового двойника с альбитовым, необходимо слегка его повернуть и таким образом получить все четыре возможные ориентировки. Альбитовый двойниковый шов имеет меньшую энергию, чем переклиновый, и, поэтому можно ожидать, что он будет более предпочтительным

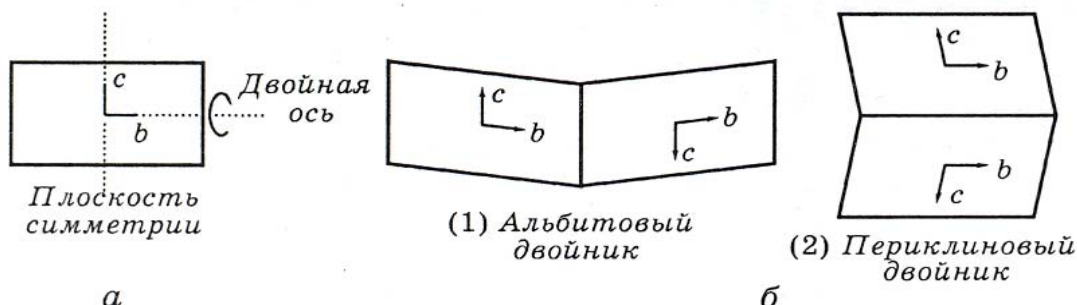


Рис. 7.16. а – элементарная ячейка моноклинного альбита, имеющая плоскость симметрии и ось второго порядка; б – два различных варианта соотношений двух равновероятных искажений в триклинную ячейку: 1 – с параллельными осями, приводящими к альбитовому двойнику, 2 – с параллельными осями, приводящими к периклиновому двойнику

В структуре триклинного альбита имеются четыре различных набора тетраэдрических позиций, обозначаемых T_{10} , T_{1m} , T_{20} , T_{2m} , как было показано на рис.7.4. При отношении Al/Si равном 1:3, возможно образование полностью упорядоченной структуры за счёт выделения атомов Al в один набор позиций. В альбите алюминий диффундирует в позиции T_{10} , так как атомы кислорода в этом тетраэдре более тесно связаны с атомом натрия, и поэтому более низковалентный алюминий электростатически более предпочтителен для локализации в этой позиции, чем кремний. На рис.7.17 показано распределение алюминия по этим четырём позициям в зависимости от температуры. В разупорядоченном состоянии степень заполнения алюминием всех четырёх позиций равна 0,256, тогда как в полностью упорядоченном состоянии весь алюминий сосредоточен в T_{10} .

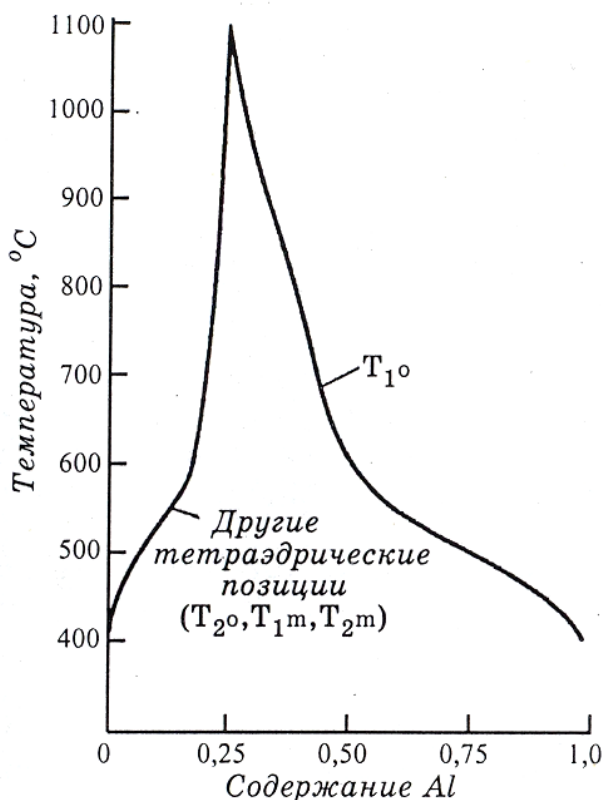


Рис. 7.17. Распределение в альбите в зависимости от температуры. В полностью разупорядоченном состоянии занятость каждой позиции Al составляет 0,25. При охлаждении Al мигрирует из трёх других позиций в позицию T_{10} . При 400°C весь Al находится в позиции T_{10} (Стюарт и Риббе, 1969)

Разупорядоченный триклинный альбит принято называть высоким альбитом, а низкотемпературную упорядоченную форму - низким альбитом. Любой промежуточной температуре соответствует "равновесная" степень упорядоченности, достигаемая после длительного обжига. Эти промежуточные состояния упорядоченности обычно называются промежуточными альбитами. Поскольку промежуточные альбиты не очень широко распространены, было высказано предположение, что превращение высокий - низкий альбит не является непрерывным процессом, а может включать в

себя скачкообразное изменение параметра упорядоченности при некоторой критической температуре.

Превращения в анортите $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Анортит отличается от альбита несколькими важными особенностями. Несмотря на близость основной каркасной структуры, распределения алюминия и кремния определяется присутствием в каркасе двухвалентного кальция и, следовательно, отношением Al/Si равным 1:1, что обуславливает сохранение баланса заряда. В результате этого анортит имеет большую тенденцию к упорядоченному распределению алюминия и кремния, чем альбит и можно считать, что чистый анортит, An_{100} , остаётся полностью упорядоченным практически вплоть до точки плавления.

Как схематически было показано на рис.7.6, чередующиеся атомы алюминия и кремния вызывают необходимость удвоения по сравнению с высоким альбитом, элементарной ячейки по оси *C*. Эта ячейка триклинна. Такое упорядочение алюминия и кремния называется анортитовой схемой упорядочения. Полностью упорядоченная структура возможна лишь в чистом анортите; добавление альбитового компонента вызывает парное замещение: $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$, что неизбежно вносит некоторую неупорядоченность. При высоких температурах это приводит к образованию разупорядоченного твёрдого раствора с триклинным конечным членом - высоким альбитом. После этого, разупорядоченный твёрдый раствор, по направлению к анортиту, выклинивается в связи с удвоением ячейки вследствие сильной тенденции к упорядочению по анортитовой схеме.

В плагиоклазах состава приблизительно от An_{70} до An_{90} при охлаждении происходит переход от разупорядоченного твёрдого раствора высокого альбита к структуре анортита. Поскольку это сопровождается удвоением размера ячейки, имеется возможность образования трансляционных вариантов анортитовой структуры. Границы между этими участками представляют собой антифазные домены. Изучение таких доменов в богатых кальцием плагиоклазах, образовавшихся в различных геологических условиях, приводит к предположению, что их размеры и морфология зависят как от состава, так и от термической истории. Следовательно, они могут быть полезны для определения геологических скоростей остывания. Зависимость от состава выражается в том, что температура перехода к анортитовой схеме упорядочения понижается по мере повышения содержания альбита. Вот почему увеличение содержания альбита неизбежно понижает возможную степень упорядочения по алюминию и кремнию и позволяет переходу от упорядоченного к разупорядоченному состоянию происходить при более низкой температуре. Следовательно, при данной скорости охлаждения в более богатых кальцием плагиоклазах будут возникать более крупные домены, которые испытывают превращение при более высоких температурах, когда диффузия алюминия и кремния ускоряется.

В чистом анортите выше приблизительно 240°C относительно маленький атом кальция способен “болтаться” в упорядоченном алюмосиликатном каркасе и в этом смысле оставаться не упорядоченным. Ниже этой температуры каркас скручивается и сжимается вокруг катиона, который в результате смещается одним из двух возможных путей. Это изменение можно рассматривать как переход от ближнего к дальнему порядку атомов кальция. Такое превращение снижает трансляционную симметрию триклинной структуры, и, таким образом, снова появляется возможность образования структуры антифазных доменов.

Превращения в плагиоклазах промежуточного состава. Несмотря на огромное количество исследований, сделанных по плагиоклазам, детали их поведения всё ещё недостаточно понятны. Особенности химизма и структуры полевых шпатов, регулирующие поведение плагиоклазов, довольно хорошо изучены и уже были охарактеризованы при обсуждении структуры полевых шпатов и поведения альбитового и анортитового конечных членов при охлаждении. Подчёркивалось, что пути достижения низкотемпературного упорядоченного состояния конечными членами различны и что упорядоченное расположение кремния и алюминия в каждой фазе уникально. Вследствие электростатических связей между кальцием и алюминием, с одной стороны, и натрием и кремнием, с другой, образование гомогенного упорядоченного плагиоклаза в составах отличных от An_{0-2} и An_{95-100} невозможно. Другими

словами, некоторая добавка анортитового компонента к упорядоченному альбиту неизбежно вызовет некоторую разупорядоченность по кремнию и алюминию в схеме упорядоченности низкого альбита. Аналогично, добавление альбитового компонента к упорядоченному анортиту также должно внести некоторую разупорядоченность. Единственным типом упорядоченной структуры в промежуточных составах должен быть тот, в котором участки альбитового и анортитового типов отделяются друг от друга какой-либо границей.

По этой причине большинство обсуждений промежуточных плагиоклазов основано на представлении, что при низких температурах наиболее стабильными образованиями являются низкий альбит и низкий анортит и, что в равновесных условиях все промежуточные составы, в конце концов, распадаются на сростания этих конечных членов.

Эти представления суммированы А.Патнис и Дж.Коннелл с помощью равновесной фазовой диаграммы (рис.7.18) на которой показаны полиморфные превращения конечных членов с интервалами инверсии, пересекающими простой сольвус. Такой сольвус неизбежно должен быть ассиметричным благодаря гораздо более высоким температурам упорядочения в анортитовой части твёрдого раствора высокого альбита. Более того, замещение альбитового компонента упорядоченным альбитом, несмотря на привнесение некоторого беспорядка в распределение алюминия и кремния, возможно в гораздо большей степени, чем замещение анортитового компонента упорядоченным альбитом. Последнее сопровождается образованием связей Al-O-Al, противоречащих принципу разобщения алюминия. Альбитовая схема упорядочения, следовательно, ограничена составами близкими к чистому альбиту, тогда как анортитовая схема упорядочения допускает гораздо больший диапазон отношений алюминия к кремнию.

Принимается, что при условии достаточного времени для установления равновесия поведение всех плагиоклазов может быть сведено к равновесной диаграмме типа изображённой на рис.7.18. Однако, если плагиоклазы когда-нибудь и ведут себя подобным образом, то очень редко. Это связано с тем, что процессы, проходящие в этой твёрдофазовой системе, чрезвычайно замедлены вследствие высокой энергии активизации для диффузии кремния и

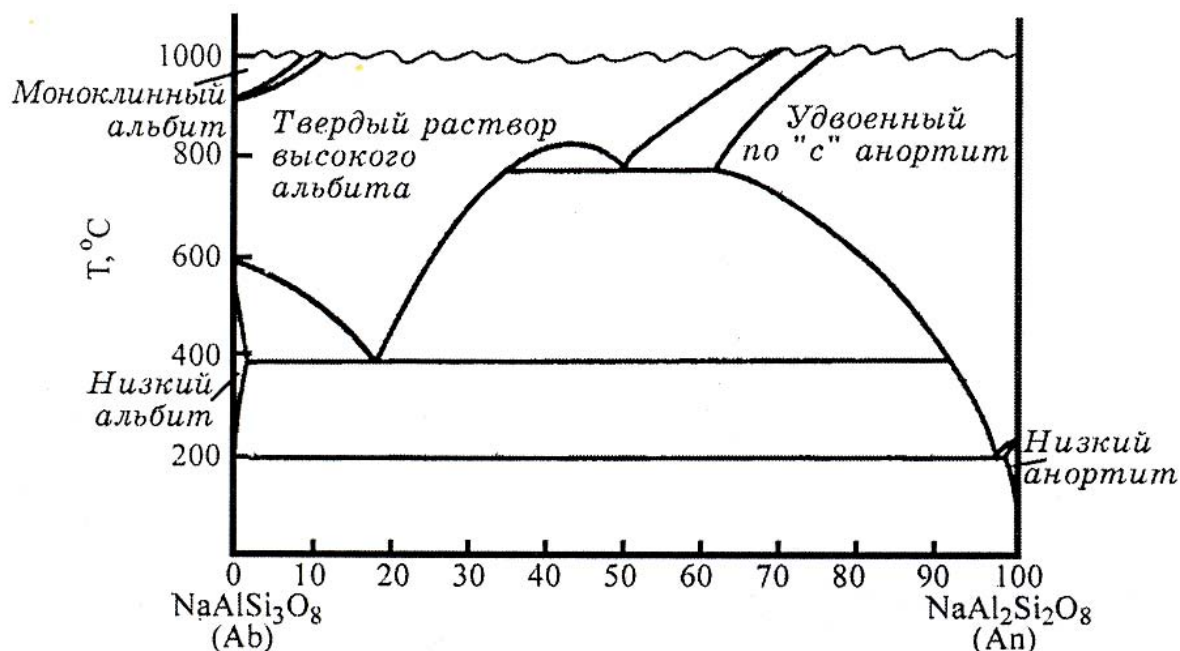


Рис. 7.18. Гипотетическая равновесная фазовая диаграмма плагиоклазовой системы (Пантис, Мак-Коннелл, 1983)

алюминия. Даже при геологическом медленном охлаждении равновесие не поддерживается, и вместо образования сростаний альбита и анортита метастабильно сохраняются промежу-

точные составы, а при охлаждении развиваются характерные микроструктуры, зависящие как от состава, так и от скорости охлаждения. Другими словами, процессы, происходящие в этих плагиоклазах, представляют собой метастабильную альтернативу истинно равновесному поведению. При таких условиях важно иметь в виду, что поведение плагиоклазов не обязательно будет следовать равновесной диаграмме, а будет реализовываться кинетикой.

Упорядочение катионов в промежуточных плагиоклазах неизбежно связано с неким компромиссным распределением алюминия с кремнием и кальция с натрием, вызванным уже упоминавшимся взаимодействием зарядов. Любая попытка упорядочения алюминия и кремния должна основываться на схеме упорядочения анортитового типа, поскольку альбитовая схема упорядочения не допускает значительных отклонений отношения алюминия к кремнию от 1:3 и, следовательно, неприемлема для промежуточных составов.

В любом процессе локального упорядочения, протекающем по анортитовой схеме, существует равная вероятность образования участков каждой из двух антифазных конфигураций.

Проследим также тенденцию упорядочения натрия и кальция. Промежуточные составы не могут образовывать участки, в которых упорядочены и алюминий с кремнием, и кальций с натрием. Чтобы сохранить локальный баланс заряда в участке, упорядоченном по алюминию и кремнию, катионы кальция и натрия должны оставаться разупорядоченными, и наоборот, если упорядочены кальций и натрий, то алюминий и кремний должны быть локально разупорядочены. В промежуточных плагиоклазах эта проблема разрешается следующим образом. Хотя не все детали ещё ясны, представляется, что единственный минимум свободной энергии достигается с помощью упорядоченно-модулированной структуры, наподобие показанной схематически на рис.7.19. Пики и впадины на диаграмме соответствуют максимальной степени упорядоченности алюминия и кремния; знаки <<+>> и <<->> представляют два антифазных варианта, присущих анортитовой схеме упорядочения. Граница между этими антифазными доменами обязательно разупорядочена в отношении алюминия и кремния. В пределах этих разупорядоченных пограничных участков натрия и кальция могут упорядочиваться, снижая, таким образом, общую свободную энергию.

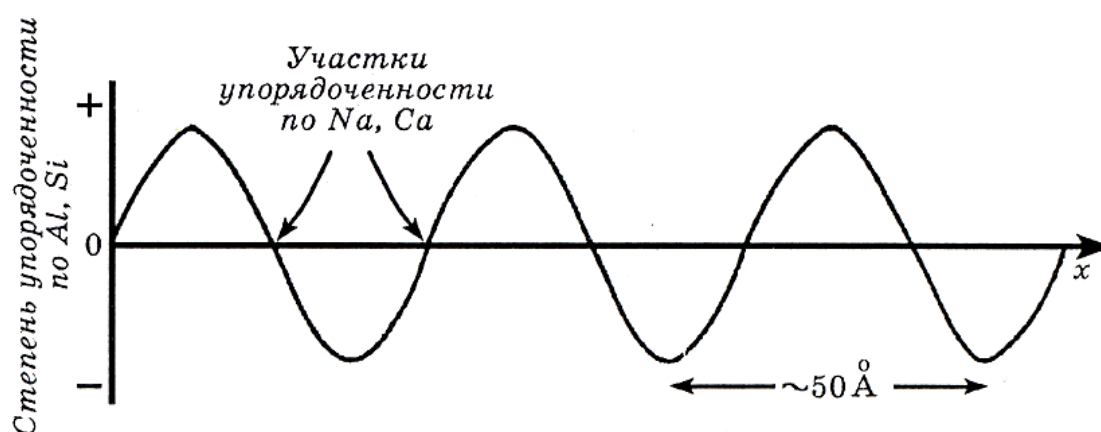


Рис. 7.19. Модель упорядоченно-модулированной структуры промежуточного плагиоклаза. Пики и впадины соответствуют участкам максимальной упорядоченности алюминия и кремния в антифазе. Между этими участками алюминий и кремний разупорядочены, зато имеется некоторая упорядоченность натрия и кальция

Это взаимодействие между упорядочением алюминия с кремнием и кальция с натрием стабилизирует упорядоченно-модулированную структуру, длина волны и ориентировка которой зависят от состава. Масштаб этой модуляции исключительно тонкий, с длиной волны около 50Å. Эти тонкомасштабные микроструктуры называют упорядоченно-модулированными структурами, отражающими состояние частичной упорядоченности по алюминию с кремнием и по кальцию с натрием.

Наряду с этими тонкими структурами во многих природных плагиоклазах обнаруживаются более грубые срastания различных по составу фаз, возникшие в результате процессов разделения фаз. Различаются три главных типа таких срastаний, приуроченные к различным областям состава:

1. В области промежуточных составов от An_{45} до An_{60} - срastания Беггильда.
2. Вблизи альбитового конца системы между An_0 и An_{10} - перистеритовые срastания.
3. Вблизи анортитового конца системы, приблизительно между An_{65} и An_{90} - срastания Хуттенлохера.

Эти срastания обычно имеют пластинчатый характер и могут достигать масштабов, различимых с помощью оптического микроскопа.

Всестороннее исследование влияния термической истории на микроструктуру основных плагиоклазов было выполнено Гровом (1977), который пришёл к выводу, что многие черты срastаний Хуттенлохера в плагиоклазах могут быть использованы как индикаторы термической истории. То обстоятельство, что большинство природных плагиоклазов химически зональны, обеспечивает переменный валовый состав, который в условиях конкретной истории охлаждения приведёт к возникновению вариаций микроструктуры поперёк монокристалла. Таким образом, тщательное изучение одного такого кристалла может дать много сведений о геологической истории вмещающей породы.

На рис.7.20 показаны диапазоны валовых составов, в которых могут возникать три широко распространённых типа срastаний, и помечены составы пластинок в плагиоклазах, претерпевших длительный отжиг при соответствующих температурах. Тем не менее, даже они отражают только наиболее близкое приближение к равновесию и фактически образовались с помощью метастабильных процессов, в которых играли роль, как упорядочение, так и распад.

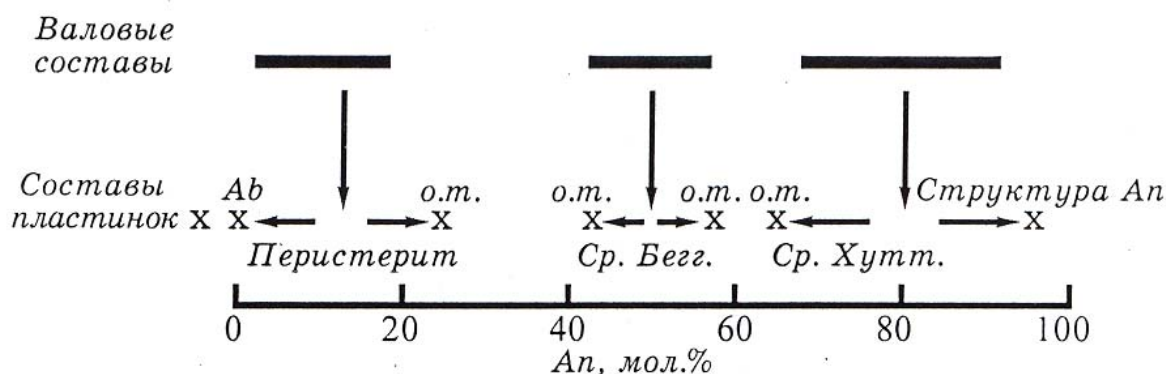


Рис. 7.20. Сводная схема срastаний плагиоклазов, показывающая валовые составы, в которых могут образоваться три распространённых типа срastаний, и приблизительные составы пластинок, которые могут быть достигнуты (Смиту, 1975) o.m – упорядоченно-модулированная структура; Ср.Бегг. – срastания Беггильда; Ср.Хутт – срastания Хуттенлохера

Для интрузивных пород анортит необычен и встречается очень редко. Чаще всего в интрузивных породах наиболее ранним плагиоклазом является битовнит, характерный для основных и ультраосновных комплексов. В кварцевых биотитовых норитах обычен плагиоклаз №45; в диоритах - №34-27; в гранодиоритах - №20. В соответствии с изменением номера плагиоклаза изменяется и состав минералов, с которыми он ассоциирует, от фемических (оливин, пироксены, затем роговая обманка, биотит) к салическим (КПШ, кварц).

Плагиоклазы анортозитов имеют непостоянный состав. Для разных анортозитов известны колебания их номера от 30 до 85.

В пегматитах, главным образом кислых (гранитных и щелочных), плагиоклазы представлены преимущественно альбитом и в меньшей мере олигоклазом, который выделяется в начальные этапы кристаллизации пегматитов совместно с микроклином; альбит же выделя-

ется одним из последних и часто метасоматическим путём, замещая все ранее выделившиеся минералы.

Альбит - обычный минерал многих метасоматически-изменённых силикатных пород. Так при их изменении под действием высокотемпературных флюидов происходит альбитизация, часто вместе с амазонитизацией гранитов - образование апогранитов, альбитизация гранитных пегматитов. Альбит - обычный минерал фенитов. В значительных масштабах альбитизация проявляется вблизи гидротермальных жил и в областях активного вулканизма.

В осадочных породах достаточно часто встречается аутигенный плагиоклаз.

Плагиоклазы различного состава могут возникать при контактово-метасоматических процессах изменения загрязнённых известняков под действием кислых (гранитных) интрузий.

Широко распространены плагиоклазы и в метаморфических породах, где состав плагиоклаза тесно связан с условиями образования и степенью метаморфизма.

Плагиоклазы хлоритовой фации метаморфизма содержат не более 40% анортита и находятся в альбит-эпидот-хлоритовых, хлорит-биотит-эпидот-альбитовых и хлорит-альбитовых сланцах.

Для амфиболитов характерны вкрапленники и прожилки олигоклаза (№20-30).

На более глубоких ступенях метаморфизма эпидот, цоизит и другие минералы вступают в реакцию с КПШ с образованием более основных плагиоклазов. Некоторые исследователи полагают, что граница между зелёными и альмандиновыми сланцами определяется присутствием В-первых альбита (№0-7), а во вторых - олигоклаза (№15-30) при этом переходные плагиоклазы от №7 до №15 отсутствуют. Кианитовая субфация метаморфизма характеризуется андезином или натровым лабрадором.

В гранулитовую фацию метаморфизма плагиоклазы совместно с ортопироксенами обнаруживаются за счёт амфиболов.

Сходной реакцией объясняется появление плагиоклазов в биотит-пироксен-плагиоклазовых роговиках.

В условиях двупироксеновой фации плагиоклазы становятся неустойчивыми и переходят в пироксены (омфациит), пироп-альмандиновый гранат.

Олигоклаз, реже битовнит и даже анортит составляют 5-10% большинства хондритов; в ахондритах установлены также битовнит и анортит.

Плагиоклазы, главным образом основные (№80-85), также обнаружены во многих образцах лунных пород.

7.3.2 Бариевые полевые шпаты.

Бариевые полевые шпаты. В небольших количествах ион бария присутствует в большинстве полевых шпатов. Однако в качестве основного компонента он встречается редко. Относительно чистый бариевый полевой шпат, в котором содержание $Ba[Al_2Si_2O_8]$ превышает 90%, называется цельзианом. Подавляющее количество бариевых полевых шпатов содержит $Ba[Al_2Si_2O_8]$ до 40% и называются гиалофанами. Бариевые полевые шпаты следует рассматривать как представителей четырёхкомпонентной системы $K[AlSi_3O_8] - Na[AlSi_3O_8] - Ca[Al_2Si_2O_8] - Ba[Al_2Si_2O_8]$. Бариевые полевые шпаты структурно очень близки к калиевым полевым шпатам. Хотя барий и обладает большим зарядом, чем калий, его ионный радиус близок к ионному радиусу калия, следствием чего барий обычно в той или иной степени замещает калий, а также кальций и натрий.

Бариевые полевые шпаты сравнительно редки. Они известны в некоторых контактово-метасоматических месторождениях с браунитом, родонитом, кнебелитом, родохрозитом, спессартином, кроме того, они отмечаются в ассоциации с кварцем и баритом в гнейсах в виде крупных кристаллов в зональных апатитсодержащих пегматитах, секущих гнейсы, в биотит-кальцит-диопсид-скаполит-апатитовых жилах, секущих пироксен-амфиболитовые гнейсы.

Рассматривая закономерности распределения в полевых шпатах элементов-примесей, Г.Шиберт указал на связь изоморфных замещений в полевых шпатах с теплотой их образования (табл.7.5). Он полагал, что для одновалентных замещений наиболее вероятны Rb и Cs; Cu, Ag, и Au - совершенно к таким замещениям не способны. Присутствие Li и Ti допустимо в небольших количествах в молекуле анортита (табл.7.5) по Шиберту устойчивыми могут быть Sr-, Ba- и Pb-примеси, а Be-, Mg-, Zn-, Cd-, Hg-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-анортиты по тем же причинам являются неустойчивыми. Многие из этих элементов-примесей установлены в полевых шпатах опытным путём. При этом Е.Д.Белянкина (1953) отметила тот замечательный факт, что Sr и Ba всегда концентрируются в полевых шпатах, а Ga, Ca, Fe, Mg, Mn и Ti содержатся в количествах меньших, чем в породах.

Таблица 7.5

Теплота образования ΔH^0_{298} гипотетических полевых шпатов из окислов (Барабанов, 185)

Гипотетический полевой шпат	ΔH^0_{298} ккал/моль	Гипотетический полевой шпат	ΔH^0_{298} ккал/моль
CsAlSi ₃ O ₈	-145	MnAlSi ₂ O ₈	+42
BaAlSi ₃ O ₈	-133	FeAlSi ₂ O ₈	+44
RbAlSi ₃ O ₈	-130	MgAl ₂ Si ₂ O ₈	+62
SrAl ₂ Si ₃ O ₈	-92	HgAl ₂ Si ₂ O ₈	+67
KAlSi ₃ O ₈	-51,3	CuAlSi ₂ O ₈	+91
TlAlSi ₃ O ₈	-46	CoAl ₂ Si ₂ O ₈	+92
NaAlSi ₃ O ₈	-36,1	ZnAl ₂ Si ₂ O ₈	+100
PbAl ₂ Si ₃ O ₈	-34	NiAl ₂ Si ₂ O ₈	+109
CaAl ₂ Si ₃ O ₈	-21,9	AgAlSi ₂ O ₈	+126
LiAlSi ₃ O ₈	+35	AuAlSi ₂ O ₈	
CdAl ₂ Si ₃ O ₈	+41	BeAl ₂ Si ₂ O ₈	214

Содержание Ba, Rb, Cs, Li, Tl, Pb, Ga и Be в полевых шпатах приведено в табл.7.6. В обобщающей сводке по составу микропримесей в полевых шпатах Н.И.Тихомирова (1973) подтверждает, что поскольку главными факторами, определяющими содержание элементов-примесей в полевых шпатах, являются их генезис и температура образования, это позволяет использовать содержания микропримесей для оценки условий и времени формирования полевошпатовых пород.

Оценивая типоморфизм состава полевых шпатов, В.И.Павлишин (1980) отмечает важность использования индикаторных отношений в них: K/Rb - для установления степени дифференциации и продуктивности камерных пегматитов, Na/Rb - для оценки степени метасоматических преобразований. Присутствие NH₃, по его мнению, является признаком глубинного происхождения расплава и наличия органического вещества, свидетельствующего об участии в их генезисе флюидов с высоким содержанием CO₂.

Таблица 7.6

Элементы примеси в полевых шпатах (Тихомирова, 1973), г/т

Породы	Микроклин, ортоклаз	Плагиоклаз	Микроклин, ортоклаз	Плагиоклаз	Микроклин, ортоклаз	Плагиоклаз	Микроклин, ортоклаз	Плаги- оклаз
	Ba		Rb		Sr		Cs	
Гранитоиды:	<u>50-17000</u> 4169 (103)	<u>40-1500</u> 500 (28)	<u>46-5300</u> 507 (282)	<u>0-280</u> 97 (27)	<u>10-5300</u> 894 (125)	<u>410-300</u> 1335 (25)	<u>-51</u> 12 (61)	
Простые			<u>129-1418</u> 377 (136)				<u>Сл-51</u> 12 (61)	
редкометальные			<u>310-5300</u> 1190(35)	<u>0-280</u> 72 (14)				
Пегматиты, свя- занные с грани- тоидами	<u>50-12800</u> 1501 (71)		<u>41-36200</u> 4310 (639)		<u>7-1344</u> 205 (76)		<u>Сл-6580</u> 654 (360)	<u>8-420</u> 58 (12)
с простыми	<u>66-12800</u> 3418 (24)	<u>2-342</u> 70 (22)	<u>60-1190</u> 367 (113)		<u>7-720</u> 220 (25)	<u>13-492</u> 209 (22)	<u>Сл-12</u> 3 (23)	
С редкометаль- ными			<u>450-36200</u> 6895 (365)	<u>1-780</u> 214 (11)			<u>16-6580</u> 874 (255)	<u>8-420</u> 58 (12)
Щелочные поро- ды и связанные с ними пегматиты	<u>400-22200</u> 6895 (15)		<u>200-1070</u> 461 (44)		<u>80-5000</u> 2379 (10)		<u>2-41</u> 16 (11)	
Продукты регио- нального мета- морфизма	<u>1300-7000</u> 3734 (17)		<u>46-1260</u> 526 (28)				<u>Сл-16</u> 4 (11)	

Породы	Микроклин, ортоклаз	Плагиоклаз	Микроклин, ортоклаз	Плагиоклаз	Микроклин, ортоклаз	Плагиоклаз	Микроклин, ортоклаз	Плаги- оклаз
	Li		Ti		Pb		Be	
Гранитоиды:	$\frac{1-7}{8}$ (64)	$\frac{0-70}{22}$ (21)	$\frac{0,5-30}{4,5}$ (100)	$\frac{6-100}{36}$ (127)	$\frac{10-80}{25}$ (40)	$\frac{19-100}{42}$ (33)	$\frac{0-11}{2,5}$ (53)	$\frac{2-50}{15}$ (43)
Простые			$\frac{2-11}{5}$ (28)				$\frac{0,6-11}{3}$ (20)	$\frac{2-21}{7}$ (18)
редкометальные	$\frac{10-70}{20}$ (16)	$\frac{0-60}{19}$ (15)					$\frac{0-7}{2}$ (28)	$\frac{3-42}{19}$ (22)
Пегматиты, свя- занные с грани- тоидами	$\frac{\text{Сл-2800}}{113}$ (399)		$\frac{0,4-610}{43}$ (169)	$\frac{1-280}{39}$ (66)	$\frac{3-90}{32}$ (24)	$\frac{9-90}{32}$ (13)	$\frac{0,2-60}{6}$ (46)	
с простыми	$\frac{1-37}{13}$ (114)			$\frac{3-12}{8}$ (6)		$\frac{0,2-6}{1,3}$ (28)		
С редкометаль- ными	$\frac{\text{Сл-2800}}{113}$ (399)		$\frac{4-610}{93}$ (51)		$\frac{3-66}{37}$ (14)		$\frac{4-60}{13}$ (18)	
Щелочные поро- ды и связанные с ними пегматиты	$\frac{1-50}{10}$ (17)				$\frac{1-90}{39}$ (25)	$\frac{10-115}{63}$ (11)		
Продукты регио- нального мета- морфизма	$\frac{0,3-70}{0,8}$ (25)			$\frac{1-38}{17}$ (12)				

7.4. Задания для самостоятельных работ

Для закрепления степени усвоения изложенного материала предлагается 30 вариантов контрольных заданий, приведённых в таблице 7.6. От выполняющего эти задания требуется следующее:

1. Произвести расчёт и написать кристаллохимическую формулу полевых шпатов.
2. По вычисленным коэффициентам кристаллохимической формулы рассчитать и записать минеральный состав полевых шпатов
3. Определить условия образования данного полевого шпата.

Таблица 7.6

Варианты контрольных заданий по расчёту полевых шпатов

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
1	63.25	-	22.67	-	-	-	-	3.66	9.53	-	-
2	61.66	-	24.12	-	-	-	-	5.78	8.30	0.09	-
3	64.98	-	19.64	0.64	-	-	-	0.84	6.00	7.33	0.40
4	63.66	-	19.54	0.10	-	-	-	0.50	0.80	15.00	-
5	65.52	0.09	19.39	0.62	-	-	-	1.10	6.35	6.58	0.42
6	64.24	-	20.24	0.22	-	-	-	0.56	1.80	12.87	0.50
7	66.46	-	18.89	0.75	-	-	-	0.61	7.68	5.17	0.69
8	68.22	-	19.06	0.15	-	-	-	0.40	11.47	0.20	0.69
9	63.08	-	22.90	0.46	-	-	-	3.80	8.80	0.56	0.32
10	59.78	0.03	25.43	0.06	0.07	-	0.05	7.01	7.17	0.25	0.07
11	52.06	0.07	30.09	0.41	0.25	-	0.18	13.00	3.64	0.35	0.05
12	53.38	0.06	29.71	0.05	0.14	-	0.11	11.86	4.44	0.18	0.06
13	46.04	0.06	34.36	0.88	-	-	0.05	17.92	1.18	-	0.08
14	51.09	0.05	31.02	0.28	0.12	0.01	0.27	13.95	3.30	0.13	0.07
15	45.88	0.04	34.31	0.83	-	-	-	18.28	0.82	0/11	0.14
16	56.18	-	27.14	0.54	-	-	0.04	10.55	5.10	0.55	0.16
17	56.10	0.04	27.66	0.08	0.15	-	0.06	9.70	5.48	0.62	0.10
18	62.94	-	22.04	0.47	-	-	0.29	6.69	7.03	1.02	-
19	60.87	0.01	24.44	0.06	0.04	-	0.03	5.81	7.59	0.59	0.43
20	64.92	-	22.20	-	-	-	-	2.64	9.28	1.27	0.12
21	62.20	-	23.72	0.26	-	-	-	4.74	8.93	0.07	-
22	61.66	-	24.12	0.12	-	-	-	5.78	8.90	0.19	-
23	65.70	-	18.65	-	-	-	-	0.38	2.44	12.50	0.20
24	64.80	-	18.80	-	-	-	0.08	0.14	1.39	14.40	0.20
25	68.70	-	19.40	-	-	-	0.04	0.34	10.71	0.30	0.31
26	69.20	-	19.05	-	-	-	0.13	0.96	10.33	0.12	0.20
27	56.17	0.02	26.36	-	-	-	-	8.11	6.91	0.21	-
28	60.28	0.01	24.50	-	-	-	-	6.15	8.01	0.37	-
29	59.86	0.01	25.00	-	-	-	-	6.36	7.80	0.53	-
30	62.45	0.01	23.64	-	-	-	-	4.87	9.24	0.36	-

7.5. Контрольные вопросы

1. Закономерности распределения элементов в общей формуле полевых шпатов?
2. Номенклатура полевых шпатов?
3. Особенности размещения петрогенных элементов?
4. Типы тетраэдров в кристаллической решётке полевых шпатов?
5. Процессы изменения кристаллической структуры полевых шпатов при их охлаждении?
6. Особенности расчёта кристаллических формул и минерального состава полевых шпатов?
7. Особенности написания кристаллохимических формул полевых шпатов?
8. В состав каких пород входят полевые шпаты?
9. Особенности составов щелочных полевых шпатов из разных генетических типов пород?
10. Структурные состояния и полиморфные модификации КПШ?
11. Варианты поведения КПШ зависимости от скорости остывания?
12. Номенклатура плагиоклазов? Их номер?
13. Структурные превращения в альбите?
14. Структурные превращения в анортите?
15. Элементы примеси полевых шпатов?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом при обсуждении химических и кристаллохимических особенностей минералов и при анализе физико-химических условий их образования удобным и общепринятым является представление состава минералов в виде кристаллохимических формул и в виде соотношения минералов. При этом под минералами понимаются условные молекулы в виде твёрдых растворов, которыми можно описать химический состав минералов. В качестве минералов могут применяться как реальные, так и гипотетические вещества.

Информативно и распределение малых элементов между сосуществующими минералами. Характерно, например, что в породах близких по генезису, в минералах обычно наблюдаются и близкие значения отношений элементов, так что фигуративные точки легко объединяются в одно поле. Сила и знак корреляционных связей между элементами может меняться в зависимости от изменения различных условий генезиса. Наиболее высокие корреляционные связи между элементами отмечаются в одноименных минералах из тех комплексов, которые наиболее близки по Р-Т условиям.

На основе изучения кристаллохимизма минералов могут решаться следующие вопросы генетической минералогии.

Определение Р-Т параметров минералообразования производится: по специфическим геохимическим показателям; по составу сосуществующих парагенных минералов и коэффициентам распределения компонентов; по особенностям строения кристаллической решетки минералов; по содержанию и количественному набору элементов-примесей.

Расшифровка химизма процессов осуществляется: по минеральным парагенезисам; по соотношению компонентов в структурных позициях минералов, по соотношению минерального состава минералов.

Оценка активности компонентов и фугитивности летучих соединений производится: по химизму минералов переменного состава (в том числе по соотношению компонентов изоморфных рядов); степени нестехиометричности структурных формул минералов; соотношению в составе минералов летучих компонентов; минеральным парагенезисам.

Оценка кислотности и щелочности среды минералообразования производится: по химическому составу минералов; соотношениям элементов различной основности в составе минералов; структурной позиции и координационному числу атомов алюминия и других амфотерных элементов в кристаллической решетке минералов.

Оценка окислительно-восстановительных условий минералообразования осуществляется: по соотношениям в составе минералов разновалентных ионов одного элемента (Fe^{3+} , Fe^{2+} ; Ti^{3+} , Ti^{4+} ; Mn^{3+} , Mn^{2+} ; и др.), а также по физическим свойствам минералов отражающих эти соотношения.

Определение типа метаморфизма и выявления фациальной метаморфизма базируется: на изучении индекса минералов фации метаморфизма, пространственного распределения минеральных парагенезисов; изменении состава минералов с повышением степени метаморфизма; изменению кристаллохимических особенностей, структурных позиций и структурных модификаций минералов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Авидон В.П. Таблицы для пересчёта весовых процентных содержаний окислов в формульные и атомные (ионные) количества. - М.: Недра, 1968. - 107 с.
- Барабанов В.Ф. Генетическая минералогия. - Л.: Недра, 1977. - 327 с.
- Барабанов В.Ф. Геохимия. - Л.: Недра, 1985. - 423 с.
- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. - М.: Недра, 1976. - 323 с.
- Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. - М.: Изд-во АН СССР, 1947. - 237 с.
- Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. - М.: Изд-во АН СССР, 1961. - 68 с.
- Блинов В.А., Галицкая В.В., Клюкин А.В. Изоморфное замещение $Si^{4+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ в структуре диопсида // Минер. Журн., 1987. - Т.9. №1. - С. 63-68.
- Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчёту формул минералов. - М.: Наука, 1964. - 223 с.
- Борнеман-Старынкевич И.Д. Расчёт химической формулы минерала по данным химического анализа // Методы химического анализа и состав минералов. - М.: Наука, 1971. - С. 79-152.
- Борнеман-Старынкевич И.Д. Методы химического анализа пород и минералов. - М.: Наука, 1973. - 212 с.
- Буланов В.А., Сизых А.И., Резницкий Л.З. Типохимизм основных породообразующих минералов. - Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 2000. 288 с.
- Булах А.Г. Руководство и таблицы для расчёта формул минералов. - М.: Недра, 1967. - 143 с.
- Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии. - М.: Недра, 1989. - 351 с.
- Булах А.Г. Общая минералогия. - СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2002. - 356 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарёв А.А. Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. - СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1995. - 218 с.
- Вальтер А.А., Городецкая Л.И., Зверев Н.Л., Романов В.П. О двух типах распределения атомов железа в структуре пироксенов близких к геденбергиту (по данным мессбауэровской спектроскопии) // ДАН СССР, 1970. - Т.192. - №3. - С. 629-632.
- Великославинский Д.А. Сравнительная характеристика регионального метаморфизма умеренных и низких давлений. - Л.: Наука, 1972. - 189 с.
- Великославинский Д.А. Изменение соотношений в группе катионов шестерной координации в биотитах при региональном метаморфизме // Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. - Л.: Наука, 1965. - С. 47-60.
- Великославинский Д.А. Изменение состава биотитов и гранатов из разных метаморфических зон мамско-бодайбинской толщи // Труды ЛАГЕД АН СССР, 1960. - Вып.11. - С. 302-307.
- Великославинский Д.А. Химический состав биотитов как показатель степени и типа регионального метаморфизма // Доклады сов. Геол. На XXIII сессии МГК. Геология докембрия. - М.: Наука, 1968. - С. 218-228.
- Великославинский Д.А. Влияние состава вмещающих пород и специфических особенностей метаморфизма на состав пиральспитовых гранатов // Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. - Л.: Наука, 1965. - С. 21-32.
- Великославинский Д.А. Сравнительная характеристика регионального метаморфизма умеренных и низких давлений. - Л.: Наука, 1972. - 189 с.
- Вишневский А.Н. Особенности химизма гранатов из полиметаморфических пород Анабарского щита // Минералогия и геохимия осадочных и магматических пород формаций прибрежных районов Советской Арктики. - Л.: 1976. - С. 49-59.

- Гинсбург И.В., Осолодкина Г.А. О самом магнезиальном антофиллите // Новые данные о минералах СССР // Труды минер. Музея АН СССР, 1966. - Вып. 17.- С. 201-202.
- Гинсбург И.В. Новое в кристаллохимии пироксенов и петрогенезис // Актуальные вопросы современной петрографии. - М.: Наука, 1974. - С. 264-273.
- Годовиков А.А. Минералогия.- М.: Недра, 1975. - 520 с.
- Гордиенко В.В., Пономарёв Н.И., Сметанникова О.Г. Главные породообразующие минералы пегматитов // Слюдоносные пегматиты Северной Карелии. - Л.: Недра, 1976. - С. 141-227.
- Гордиенко Л.И. Элементы-примеси в биотитах гранитов рапакиви // Анортозит-рапакиви-гранитная формация. Восточно-Европейская платформа. - Л.: Наука, 1978. - С. 141-144.
- Григорьев И.М., Авдонин А.С., Наумова И.С. Новые данные о голубом амфиболе - рихтерите из ирминита // Новые данные о минералах. - Вып. 35. - С. 198-203.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы: В 5 т. М.: Мир, 1965-1966. - Т.1. - 1965. - 372 с.; - Т.2. - 1965. - 406 с.; - Т.3. 1966. - 318 с.; - Т.4. 1966. - 482 с.; - Т.5. 1966. - 408 с.
- Добрецов Н.Л., Ревердатто В.В., Соболев В.С. и др. Фации метаморфизма. - М.: Наука, 1971 - 432 с.
- Добрецов Н.Л. Глаукофановые и эклогит-глаукофановые комплексы СССР. - Новосибирск: Наука, 1974. - 429 с.
- Другова Г.М., Московиченко Н.И. Петрогенетическое значение гранатов Юго-Западного Памира // ДАН СССР, 1973. - Т.212. - № 2. - С. 463-466.
- Другова Г.М., Глебовицкий В.А. Некоторые закономерности изменения состава граната, биотита, роговой обманки при региональном метаморфизме // Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. - Л.: Наука, 1965, - С. 33-46.
- Другова Г.М., Московиченко Н.И., Никитина Л.П. Роговые обманки гранулитов Юго-Западного Памира // Минералы и парагенезисы минералов метасоматических и метаморфических пород. - Л.: 1975. - С. 64-72.
- Другова Г.М., Московиченко Н.И., Никитина Л.П. Биотиты докембрийского комплекса Юго-Западного Памира // Изв. АН СССР. Сер. Геол., 1976. - № 8. - С. 37-45.
- Дуг Г.Г. Эволюция химического состава основных метаморфических пород в разных типах метаморфизма // Изв. ФН СССР. Сер. Геол., 1976. - № 1. - С. 12-23.
- Жариков В.А. Соответствие составов сосуществующих пироксена и граната известковых скарнов // ДАН СССР, 1966. - Т.170. - № 2. - С. 425-428.
- Жариков В.А., Власова Д.К. Диаграмма состав - свойства для пироксенов изоморфной серии диопсид-геденбергит-иогансенит // ДАН СССР, 1955. - Т.105. - № 4. - С. 814-818.
- Жариков В.А., Подлесский К.К. О поведении пироксена как минерала переменного состава в инфильтрационных скарновых зонах // ДАН СССР, 1955. - Т.105. - № 5. - С. 1096-1100.
- Закруткин В.В. Об эволюции амфиболов при метаморфизме // Зап. ВМО, 1968. - Ч. 97. - Вып. 1.- С. 13-23.
- Закруткин В.В. Об изменении химического состава биотитов при метаморфизме // Геология и геофизика, 1970. - № 3. - С. 64-73.
- Зотов И.А., Сидоренко Г.А. О магнезиальном жедрите Юго-Западного Памира // ДАН СССР, 1968. - Т.180. - № 3. - С. 700-703.
- Кепежинская К.Б. Зависимость состава биотитов среднетемпературных метапелитов от давления // ДАН СССР, 1972. - Т.204. - № 2.- С. 440-443.
- Кепежинская К.Б. Влияние давления на состав гранатов среднетемпературных метапелитов // ДАН СССР, 1972. - Т.203.- № 1.- С. 196-199.
- Кицул В.И. Химические анализы биотитов из метаморфических пород иегрской серии и унгринского комплекса Алданского щита // Геология и петрология докембрия Алданского щита. - М.: Наука, 1966. - С. 241-245.

- Кицул В.И. Оптические свойства и химический состав пироксенов иенгрской серии Алданского щита. - М.: Наука, 1966. - С. 204-221.
- Кицул В.И. Кристаллооптические свойства и химический состав амфиболов из метаморфических пород иенгрской серии и унгринского комплекса Алданского щита // Геология и петрология докембрия Алданского щита. - М.: Наука, 1966. - С. 183-203.
- Козлов В.Д., Свадковская Л.Н., Карпов И.К. Слюды магматитов Забайкалья // Вопросы генезиса и рудоносности гранитоидов. - Новосибирск, 1978. - 150 с.
- Кольцова Т.В., Левковский Р.З. Степень окисленности железа как возможный индикатор сохранности Ag^{40} в биотитах из пород формаций рапакиви // Изв. АН СССР. Сер. Геол., 1978. - № 9. - С. 33-41.
- Коренбаум С.А. О минералогических критериях фтористости растворов вольфрамовых месторождений // Геология окраин континентов. - Владивосток, 1979. - С. 142-144.
- Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - 182 с.
- Кориковский С.П. Биотиты из пород зелёсланцевой и амфиболитовой фаций метаморфизма // ДАН СССР, 1965. - Т.160. - № 1. - С. 189-192.
- Кориковский С.П. Влияние некоторых внешних условий на состав и парагенезисы кальциевых амфиболов // Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. - М.: Наука, 1968. - С. 138-164.
- Кориковский С.П., Кислякова Н.Г. Реакционные структуры и фазовые равновесия в гиперстен-силлиманитовых кристаллосланцах сутамского комплекса Алданского щита // Метасоматиты и оруденение. - М.: Наука, 1975. - С. 75-98.
- Крылова М.Д. Использование рассеянных элементов для оценки термодинамических условий метаморфизма // Термо- и барометрия метаморфических пород. - Л.: 1977. - С. 174-183.
- Крылова М.Д., Климов Л.В. Ромбические пироксены беломорского комплекса // Геохимия, 1978. - № 9. - С. 1395-1402.
- Крылова М.Д., Галибин В.А., Крылов Д.Н. Главные темноцветные минералы высокометаморфизованных комплексов. - Л.: Недра, 1991. - 350 с.
- Крылова М.Д., Галибин В.А. Никель и хром в гиперстенах основных и кислых пород гранулитовых комплексов // Геохимия, 1980. - № 8. - С. 1174-1182.
- Крылова М.Д. Геолого-геохимическая эволюция лапландского гранулитового комплекса. - Л.: Наука, 1983. - 160 с.
- Куприянова И.И. Группа мусковита // Типоморфизм минералов. - М.: Недра, 1989. - С. 299-313
- Лапидес И.Д., Валетов Т.А. Упорядоченность катионов в амфиболах. - М.: Наука, 1986. - 124 с.
- Лапидес И.Д., Коваленко В.И., Коваль П.В. Слюды редкометальных гранитоидов. - Новосибирск, Наука СО, 1977. - 217 с.
- Левицкий В.И., Петрова З.И., Лаврентьев Ю.Г. и др. Бариевые флогопиты из Слюдянского района (Прибайкалье) // Записки ВМО, 1977. - Ч.106. - Вып. 2. - С. 232-235.
- Лепезин Г.Г. Роговые обманки и биотиты из зонально-метаморфического комплекса Горного Алтая // Геология и геофизика, 1968. - № 1 - С. 58-65.
- Летников Ф.А. О влиянии регионального метаморфизма на процессы перераспределения рудного вещества // Метаморфогенное рудообразование. - Ч.2. Киев, Наука думка, 1972. - С. 107-116.
- Лик Б.Э. Соотношение между составом известковых амфиболов и степенью метаморфизма // Природа метаморфизма. - М.: Мир, 1967. - С. 311-320.
- Литвин А.Л. Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. - Киев: Наукова думка, 1977. - 325 с.
- Ляхович В.В. Состав минералов - важный поисковый признак // Сов.геология, 1987. - № 6 - С. 83-90.

- Малахов И.А. Состав моноклинных пироксенов как критерий глубинности их кристаллизации // Вопросы петрологии и металлогении Урала. Ч.1. - Свердловск, 1981. - С. 56-57.
- Маракушев А.А., Кудрявцев В.А. Парагенезис гиперстена с силлиманитом и его петрологическое значение // ДАН СССР, 1965. - Т.164. - С. 179-183.
- Маракушев А.А., Таранин И.А. О минералогических критериях щёлочности гранитоидов // Изв.АН СССР. Сер. Геол., 1965. - № 3. - С. 20-27.
- Маракушев А.А. Влияние температуры на состав биотита в метаморфических породах // Изв. АН СССР. Сер. Геол., 1966. - № 7. - С. 21-38.
- Масленников А.В., Рождественская И.В., Никитина Л.П. Уточнение структуры диопсида смешанного состава, прокалённого при различных температурах // Кристаллография, 1977. - Т.22. - Вып.4. - С. 753-758.
- Минералогия Восточной Сибири на пороге XXI века (новые и редкие минералы) – М.: Интернет Инжиниринг, 2001. – 240 с.
- Минералы. Справочник. М.: Наука, 1981. - Т.3. - Вып.2. - 687 с.
- Михайлов Д.А., Крылова М.Д. Состав моноклинных пироксенов магнезиальных скарнов докембрия в сравнении с пироксенами метаморфических пород // Геохимия, 1978 - № 5. - С. 709-718.
- Новая международная номенклатура пироксенов // Минералогический журнал, 1989. - Т.11. - № 6. - С.67-84.
- Номенклатура слюд: заключительный доклад подкомитета по слюдам комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) // ЗВМО. 1998. № 5. – С 55-65
- Овчинников Л.Н., Капитонова Т.А., Челишев Н.Ф. Микронеоднородность и изоморфизм в слюдах // Тезисы докладов XI съезда ММА. - Т.2. - Новосибирск, 1978. - С.79-80.
- Очерки физико-химической петрологии. - Вып. 3. - М.: Наука, 1973. - С. 71-95.
- Павлишин В.И. Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях. - Киев: Наукова думка, 1983. - 232 с.
- Патнис А., Мак-Коннелл Дж. Основные черты поведения минералов. - М.: Мир. 1983. - 304 с.
- Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. - М.: Наука, 1970. - 391 с.
- Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. - М.: Недра, 1976. - 287 с.
- Петрова З.И., Левицкий В.И. Слюды из флогопитовых провинций Восточной Сибири // Породообразующие минералы. Материалы XI съезда в Новосибирске, 1978 г. - М.: Наука, 1981. - С. 151-159.
- Резницкий Л.З., Скляр Е.В., Ущуповская З.Ф. Наталиит $\text{Na}(\text{V},\text{Cr})\text{Si}_2\text{O}_6$ - новый хромо-ванадиевый пироксен из Слюдянки // Зап.ВМО, 1985. - Ч.114. - Вып. 5. - С. 630-635.
- Резницкий Л.З., Скляр Е.В., Карманов Н.С. Первая находка космохлора (юриита) в метаосадочных породах // ДАН. 1999. – Т.364. - № 4. – С. 523-526
- Руб А.К., Руб М.Г., Лосева Т.И. Слюды как индикатор рудоносности гранитоидов // Изв. АН СССР. Сер. Геол., 1971.- № 10. - С. 73-85.
- Салье М.С. Регрессивный метаморфизм - главный этап рудогенеза орто- и реометаморфических месторождений // Основы металлогении метаморфических поясов докембрия. - Л.: Наука, 1984. - С. 48-85.
- Седова И.С., Дук Г.Г. Особенности состава биотитов гранитоидов южного обрамления Алданского щита // Зап. ВМО, 1970. - Ч. 99.- Вып.4. - С. 399-410.
- Сердюченко Д.П. Магнезиально-железистые слюды Южной Якутии. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - С. 358-381.
- Сердюченко Д.П. Амфиболы из магнетитовых и флогопитовых месторождений Алдана // Железные руды Южной Якутии. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - С. 326-350.

- Сизых А.И. Докембрий Бирюсинского метаморфического пояса. - Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1987. - 240 с.
- Сизых А.И., Буланов В.А. Термометрия, барометрия, петрохимия магматических и метаморфических пород. - Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1991. - 232 с.
- Скосырева М.В., Власова Е.В., Жуклистов А.Д., Багдасаров Ю.А. Первая находка природной слюды (феррифлогопита) с магнием в тетраэдрической координации // ДАН СССР, 1985. - Т.1 - С. 208-211.
- Смирнова Н.П. Мусковит // Средние содержания элементов-примесей в минералах. - М.: Недра, 1973. - С. 173-178.
- Соболев В.С., Костюк Е.А. Группа амфиболов // Фации метаморфизма. - М.: Недра, 1970. - С. 379-400.
- Соболев В.С., Соболев А.В. Основные законы изменения структур минералов в зависимости от температуры, давления и состава // Фации метаморфизма. - М.: Наука, 1970. - С. 178-180.
- Соболев Р.Н., Фельдман В.И. Методы петрохимических пересчётов горных пород и минералов. - М.: Недра, 1984. - 224 с.
- Соболев Н.В. Гранаты // Фации метаморфизма. - М.: Недра, 1970. - С. 328-340.
- Соболев Н.В. Парагенетические типы гранатов. - М.: Наука, 1964. - 218 с.
- Соколов Ю.М. Метаморфогенные мусковитовые пегматиты. - М.: Наука, 1970. - 190 с.
- Таблицы химических составов и кристаллохимических формул минералов из метаморфических пород и гранитоидов Алданского щита // Под. ред. В.И. Кицула. - Якутск, 1983. - 360 с.
- Тепикин В.Е. О координации титана в слюде // Конституция и свойства минералов. - Т.1. Киев: Наукова думка, 1966. - С. 19-24.
- Шурига Т.Н., Жукристов А.П., Звягин Б.Б. и др. Типоморфизм литиевых слюд и его практическое использование // Новые данные о типоморфизме минералов. - М.: 1980. - С. 228-243.
- Типоморфизм минералов. Под. Ред. Л.В. Чернышовой. - М.: Недра, 1989. - 560 с.
- Трёгер В.Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. - М.: Недра, 1958. - 185 с.
- Удовкина Н.Г. О роговых обманках типа каринтина из эклогитов и кварцево-мусковитовых жил южной части хребта Марун-Кену (Полярный Урал) // Труды ИГЕМ АН СССР, 1962. - Вып. 77. - С. 292-306.
- Удовкина Н.Г. Эклогиты СССР. - М.: Наука, 1985. - 285 с.
- Усенко И.С., Щербаков И.Б., Заяц А.П. Биотиты докембрия. - Киев, Наукова думка, 1972. - 207 с.
- Ушакова В.Г. Биотиты метаморфических пород. - М.: Наука, 1971. - 346 с.
- Ферштатер Г.Б. Биотиты и роговые обманки из гранитоидов Урала // Труды Ин-та геологии и геохимии Урал. Науч. Центра АН СССР, 1975. - Вып. 122. - С. 68-82.
- Химические анализы минералов Карелии // Отв. Ред. И.Д. Борнеман-Старынкевич. - Петрозаводск: 1977. - 226 с.
- Химические анализы минералов Кольского полуострова. - Апатиты: 1970. - 508 с.
- Шабынин Л.И. О границах термина "фассаит" и некоторых различиях пироксенов пород формации магнезиальных скарнов // Метасоматиты и оруденение. - М.: Наука. 1975. - С. 289-312.
- Шемякин В.М., Афанасьева Л.И., Терентьева М.В. Гидроксилсодержащий ромбический пироксен из чарнокитов Северной Карелии // ДАН СССР, 1967. - Т.175. - № 2. - С. 438-440.
- Щербаков И.Б. Биотиты докембрия Украинского щита. Киев: - Наукова думка, 1972. - 208 с.
- Щербаков И.Б. О глинозёмистости биотитов из метаморфических пород // Геол. Журн., 1965. - № 25. - Вып. 1. - С. 23-33.

Ackermann D., Morteani G. Occurrence and breakdown of paragonite and margarite in the Griener Schiefer series (Zillertal Alps, Tyrol) // *Contr. Mintr. Petrol.*, 1973. - Vol. 40. - № 4. - P. 293-304.

Arima M. And Onuma K. The solubility of alumina in enstatite and the phase equilibria in the join $MgSiO_3$ - $MgAl_2SiO_6$ at 10-25 kbar. // *CMP*, 1977. - Vol. 61. - № 3. - P. 251-265.

Bard J.P. Composition of Hornblende formed during the Hercynian progressive metamorphism of the Arocena metamorphic belt SW Shain // *CMP*, 1970/ - Vol. 28. - № 2. - P. 117-134.

Bea Fern. Geochemistry of biotites in an assimilation process. An approach to recognition of metamorphic biotites from magmatic occurrence // *Krystalinikum*, 1980. - № 15. - P. 103-124.

Beeson R. The geochemistry of orthoamphiboles and coexisting cordierites and phlogopites from South Norway // *CMP*, 1978. - Vol. 66, № 1. - P. 5-14.

Boyd F.R., England I.L. The system enstatite-pyroxene // *Ann. Rept. Dir. Geoph. Lab. Carnt-die Inst. Year book 63*, 1964. - P. 37-44

Bunch T.E. and Okrusch M. Al-reaches Amphibole der Tschermakit- Pargasit -Reihe. *Fortschr. Miner.*, 1972. - B.50. - Bh. 1. - P. 17-19.

Cameron M. And Parke J.J. Amphibole crystal chemistry: a review // *Fortschr. Mintr.*, 1979, - B.57. - H. 1. - P. 28-67.

Cipriani C., Sassi F.P., Scolari A. Metamorphic white micas: definition of paragenetic fields // *Schweiz. Mintr. Petrogr. Mitt.* 1971. - Bd. 51. - Hf. 1. P. 259-302.

Chatterjee N.D. Margarite stability and compatibility relation in the system CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - as a pressure-temperature indicator // *Amtr. Mintr.*, 1976. - Vol. 61. - № 7-8. - P. 699-709.

Coltman R.G., Lanphere M.A. Distribution and amphibolites from Oregon and California // *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1971. - 82. - № 9. - P. 2397-2412.

Coes L.Jr. High pressure minerals // *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 1955. - Vol.38. - P. 298.

Guidotti C.V., Cheney J.T. Margarite pseudomorphous after chialstolite in the Rangeley area, Mainer., 1976. - Vol. 61, № 5. P. 431-434.

Engel A.E., Engel C.G. Hornblende formed during progressive metamorphism of amphibolites, north-west Adirondack mountains, New York // *Dull. Geol. Amtr.*, 1962, vol. 73. № 12. P. 1499-1518.

Essene E.I., Fyfe W.S. Omphacite in Californian metamorphic rocks // *CMP*, 1967. - Vol. 15. - № 1. - P. 1-23.

Girardi V.A., Ulbrich H.G.J. A sapphirine-orthopyroxene-spinel occurrence in the Pien area, Parana, Southern Brasil // *Rev. Brazil geocinc.*, 1978. - № 4. - P. 284-293.

Henriques A. The influence of cations on the optical properties of orthopyroxenes // *Arkiv. Miner. Geol.*, 1958. - 2. - H.4. - P. 18-36

Fiala J. The distribution of elements in mineral phases of some garnet peridotites from the Bohemian massif *Krystalinikum*, 1966.- № 4. - P. 31-53.

Fiala J., Padera K. The chemistry of the minerals of the pyroxene unit from borehole T-7 itar Stare (Bohemia) // *Tschermaks mintr. Und petrog. Mitt.*, 1977. - 24. - № 4. - P. 205-219.

Forestier F.H. and Lasnier B. Decouverte de niveaux amphibolites a pargasite, anorthite, corindon et sapphirine dans la zone Haut-Allier // *CMP*, 1969. - Vol. 23. - № 3. - P. 194-235.

Lamoine H., Van. Ti-zoning in corona Hornblende of a metamorphosed iron from Susimaki, South-West Finland // *Neues Jahrb. Mintr., Monattsh.*, 1980. P. 88-96.

Leake B.E. Nomenclature of amphiboles // *Miner., Mag.*, 1978. - Vol. 42. - № 324. - P. 533-563.

Leake B.E. The relationship between tetrahedral aluminium and the maximum possible octahedral aluminium in natural calciferous and sub calciferous amphiboles // *Amer. Mintr.*, 1965. - Vol. 50. 38. - P. 843-851.

Leake B.E., Janardhanan A.S., Kemp A. High H₂O and Hornblende in The Sittampundi Complex, India // *Miner. Mag.*, 1976. - Vol. 40. - № 313. - P. 525-526.

- Liu Lin-Gun. The pyroxene-garnet transformation and its implication for the 200-km seismic discontinuity // *Phys. Earth and planet. Inter.*, 1980. - Vol. 23. - № 4. - P. 286-291.
- Mahabaleswar B., J.R. Vasant Kumar. Mineral chemistry of hornblendes from charnockites of Karnataka, India // *Материалы XIII конгресса ММА, Варна, 1982.* - С. 623-634.
- Mason S., Nelen J., White J.S. Olivine-garnet transformation in a meteorite // *Science*, 1968. - Vol. 190. - № 3823. - P. 66-67.
- Mc Gregor I.D. The system Mg-Al₂O₃-SiO₂: solubility of Al₂O₃ in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions *Amtr. Miner.*, 1974. - Vol. 59. - P. 1-2.
- Morteani G. High-aluminium amphiboles From the Penninic rocks the Western Tauern window (Tirol, Austria) // *Neues Jahrb. Miner. Abh.*, 1978. - B. 133. - H. 2. - P. 132-148.
- Nottana A., Edgar A.D. The significance of amphibole composition in the genesis of eclogites // *Lithos*, 1970. - Vol. 3. - № 1. - P. 37-39.
- Nemec D. Fluorine phengites from tin-bearing orthogneiss of the Bohemian-Moravian Heights, Czechoslovakia // *Natur Jahrb. Miner. Abh.*, 1980. - T. 139. P. 127-143
- Oki Y. Biotites in metamorphic rocks // *Japan Journ. Geol. And Geogr.*, 1961. - Vol. - 32. - № 3-4. - P. 497-506.
- Raase P. Al and Ti contents of Hornblende, indicators of pressure and temperature of regional metamorphism // *CMP*, 1974. - Vol. 45. - № 3. - P. 231-236.
- Reenen D.D., van. Hydration of cordierite and hypersthene and a description of the retrograde orthoamphibole isograd in the Limpopo belt, South Africa // *Amtr. Mintr.*, 1986. - Vol. 71. - № 7-8. - P. 900-915.
- Saxena S.K. Intracrystalline chemical variations in certain calcic pyroxenes and biotites // *Neues Jahrb. Miner. Abh.*, 1967. B. 107. H. 3. P. 299-316.
- Schreurs J. Prograde metamorphism of metapelites, garnet-biotite thermometry and prograde changes of biotite chemistry in high-grade rocks of West Uusimaa, South-West Finland // *Lithos*, 1985. - Vol. 128. - № 2. - P. 69-80.
- Smulikowski K. Chemical differentiation of garnets and clinopyroxenes in eclogites // *Bull. Acad. Pol. Sci., ser. Sci. Gtol., geogr.*, 1965. - Vol. 13. - № 1. - P. 42-61
- Spear F.S. The gedrite-anthophyllite solvus and the composition limits of orthoamphibole from the Post Pond Volcanics, Vermont // *Amtr. Mintr.*, 1980. - Vol. 65. - № 11-12. - P. 1103-1118.
- Stout J.H. Phase petrology and mineral chemistry of coexisting amphiboles from Telemark, Norway // *Journ. Petrology*, 1972. - № 1. - P. 99-146.
- Teal G.S. Margarite from the ophiolite Province of South Australia // *Miner. Mag.*, 1979. - Vol. 43. - № 327. - P. 433-435.
- Terunis A., Kwak P. Ti in biotite and muscovite as indication of metamorphic grade in almandine amphibolite facies from Sudbury, Ontario // *Geochim. Et/ Cosmoch. Acta*, 1968. - Vol. 32. - № 11. - P. 1222-1229.
- Wilson A.F. Aluminium in coexisting pyroxenes as a sensitive indicator of changes in metamorphic grade within the misfit granulite of the Frazer Range, Western Australia // *CMH*. 1976. - Vol. 56. - P. 255-277.
- Woodford P.J. and Wilson A.F. Chemistry of coexisting pyroxenes, Hornblendes and plagioclases in magmatic granulites, Strangways Range, Central Australia // *Neues Jahrb. Miner. Abh.*, 1976. - B. 128. - P. 1-40.

Владимир Александрович Буланов
Анатолий Иванович Сизых

Кристаллохимизм породообразующих минералов

Учебное пособие

Редактор М.А. Айзиман

Темплан 2005 г. Поз 39

Подписано в печать 30.05.05. Формат 60х90 1/8
Печать трафаретная. Уч.-изд.л. 12,2
Тираж 100 экз.

ISBN 5-9624-0035-6

Редакционно-издательский отдел
Иркутского государственного университета
664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 36