



**МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
НА
ДАЛЬНЕМ
ВОСТОКЕ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**Минералогические
исследования
на Дальнем Востоке**

ВЛАДИВОСТОК
1977

УДК 549.12

В статьях предлагаемого сборника рассмотрен широкий круг минералого-кристаллохимических вопросов, связанных с проблемами геотермобарометрии. Большое внимание уделено разработке методик определения состава и структурного состояния минералов современными физико-химическими методами.

*Издано по решению Редакционно-издательского совета
Дальневосточного научного центра АН СССР*

Отв редактор **В. О. Худоложкин**

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

МИНЕРАЛЫ
МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД
И РУД

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ МНОГОФАЗНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ И ЕГО ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ¹

Трудоемкость точных монокристалльных методов изучения структуры минералов вызывает необходимость дальнейшего развития доступных косвенных методов, позволяющих определить «оптическую», «рентгеновскую» или «инфракрасную» упорядоченность минералов.

Для определения «оптической» упорядоченности на основании замеров угла оптических осей $2V_{\text{Лр}}$ используются формулы А. С. Марфунина (1962) $S_{\text{лр}} = 0,025 (2V - 44^\circ)$, $S_{\text{м}} = 0,01 (2V \pm 60^\circ)$ для триклинного и моноклинного упорядочения и формула упорядоченности в интервале санидин — микроклин $C_y = \frac{1}{144} (2V + 60^\circ)$ (Щерба и др., 1964).

Для определения «рентгеновской» упорядоченности П. Рэгландом (Ragland, 1970) предложены формулы $\delta = \frac{9,063 + 2\Theta(060) - 2\Theta(\bar{2}04)}{0,340}$

и $\delta^1 = \frac{9,063 + 2\Theta(060) - 2\Theta(\bar{2}04)}{0,205}$, первая из которых определяет упорядоченность щелочных полевых шпатов в интервале ортоклазовая (0) — микроклиновая (1) серии, вторая — в интервале ортоклазовая (0) — санидиновая (—1) серии.

На наш взгляд, усреднение значений 2Θ для различных по содержанию К—Na полевых шпатов не оправдано, поэтому в нашей работе предлагаются другие формулы, выведенные по методу Рэгланда на основе материалов Райта (Wright, 1968), Орвиля (Orville, 1967):

$\delta_{\text{кф}} = \frac{9,045 + 2\Theta(060) - 2\Theta(\bar{2}04)}{0,327}$ — для интервала ортоклаз — микроклин;

$\delta'_{\text{кф}} = \frac{9,045 + 2\Theta(060) - 2\Theta(204)}{0,425}$ — для интервала ортоклаз — санидин;

$\delta_{\text{общ}} = \frac{9,47 + 2\Theta(060) - 2\Theta(\bar{2}04)}{0,752}$ — для интервала санидин — микроклин, где за 0 взята упорядоченность санидина, за 1 — упорядоченность микроклина.

Для альбита рационально рассчитывать только общую упорядоченность: $\delta_{\text{аб}} = \frac{9,22 + 2\Theta(060) - 2\Theta(\bar{2}04)}{0,62}$ (где за 0 принята упорядоченность «высокого», а за 1 — «низкого» альбита), потому что структура промежуточного альбита в ортоклазовой серии не изучена и не может служить уточняющей точкой, как в случае калишпата. Формулы Рэгланда для определения по δ распределения AL между тетраэд-

¹ Печатается в дискуссионном порядке. (Прим. ред.).

рическими положениями — $Al[T_1] = \frac{\delta + 2,331}{0,0333}$ (%) и $Al[T_1] = \frac{\delta^1 + 3,500}{0,0500}$ % — также соответственно изменены: $Al[T_1(o)] = \frac{\delta + 0,54}{0,0154}$ (%) и $Al[T_1(o)] = \frac{\delta^1 + 3,5}{0,01}$ (%), потому что содержание Al в положениях T_1 , т. е. $T_1(o) + T_1(m)$, определяет степень только моноклинного упорядочения, а мерой упорядоченности для любой структурной разновидности калишпата является содержание Al в положении $T_1(o)$. Индекс упорядоченности рассчитывается нами по формуле: $S' = \frac{Al[T_1(o)] - 25}{75}$ (%), так как для использования формулы Смита и Мак-Кензи (Smith and MacKenzie, 1961) $S = \frac{\sum_{i=1}^4 |0,25 - T_i|}{1,5}$ у нас нет данных.

Методика и графики для определения упорядоченности по паре волновых чисел на инфракрасных спектрах поглощения (ИКС) разработаны Ф. Лавесом и С. Хафнером (Laves, Hafner, 1956; Hafner, Laves, 1957). Формула «инфракрасной» упорядоченности калишпатов предложена Л. Г. Кузнецовой (1971): $\Theta = 0,05 (\Delta\nu - 90)$, где $\Delta\nu$ — разность частот двух максимумов поглощения в интервалах 530—550 (ν_1) и 630—650 (ν_2) см^{-1} . Указанная формула принципиально верна и более удобна в употреблении, чем графики, но пригодна только для чисто калиевых разностей. Применение ее для негомогенных минеральных систем приводит к получению некоторых средних величин Θ , зависящих не только от упорядоченности Si—Al каркаса, но и от соотношения Kf—Ab в пробе. Для получения генетической информации из структурного состояния негомогенных полевых шпатов автором (Иванова, 1973) предложена методика дифференцированного определения упорядоченности фаз пертитов по ИК-спектрам. Обоснование этой методики приводится ниже.

Из теории инфракрасной спектроскопии известно, что изоморфные примеси смещают частоту максимума поглощения вещества, в то время как механические примеси только осложняют основные максимумы дополнительными пиками. Пертитовые сростания представляют собой не изоморфные, а двухфазные «механические» смеси, и это должно отразиться на их спектрах. Смещение частоты максимума поглощения может вызвать только альбит, находящийся в твердом растворе. При изучении ИК-спектров пертитов из гранитоидов Центрального Сихотэ-Алиня (см. дальше) действительно оказалось возможным выделить в максимумах поглощения альбитовые и калишпатовые пики с разностью частот 1—5 (до 10) см^{-1} . Для проверки правильности данной точки зрения четыре пертитовых калишпата были подвергнуты нагреванию в течение четырех часов при температуре 1000—1030°C. Полной гомогенизации пертитов за это время не произошло, но сближение альбитовых и калишпатовых пиков в нагретых пертитах было заметно (табл. 1, рис. 1). Согласно экспериментальным исследованиям Ф. Лавеса и С. Хафнера, максимумы поглощения калишпата находятся в интервале частот 536—548 см^{-1} (18,65—18,29 μ) и 636,8—647 см^{-1} (15,71—15,47 μ), а альбитовые пики — в интервале 531—546 см^{-1} (18,82—18,31 μ) и 641—649,4 см^{-1} (15,45—15,6 μ). При нагревании частоты, соответствующие альбиту, всегда остаются большими в интервалах 636,8—649,4 см^{-1} и 539—545,5 см^{-1} , а в интервалах 531—539 и 545,5—548 см^{-1} наибольшая частота принадлежит калишпатовой фазе. При фазовом разделении максимумов поглощения необходимо руководствоваться этими данными. Некоторая неопределен-

Распределение Al по тетраэдрическим положениям решетки в щелочных полевых шпатах

Минералы	Точность и условия определения	Содержание Al, %						S, %	2V, град.	Автор
		T ₁ (o)	T ₁ (m)	T ₂ (o)	T ₂ (m)	Σ				
Сапидин (нагрет, 1075°C)	—	50	50	50	100	0	—43 (010)	Cole, Sögrum, Kennard (1949)		
Сапидин	—	63	37	37	100	8,8	—10⊥ (010)	Weitz (1972)		
Сапидин (нагрет)	—	51	55	55	95	0,7	—44 (010)	Weitz (1972)		
Ортоклаз	Приблизит. распредел.	60	40	40	100	6,75	—43,6	Джонс, Тэйлор (1964)		
Ортоклаз	»	66	30	30	96	10,7	—44,0	Stewart, Ribbe (1969)		
Промежуточный микро-клин	—	65	25	3	94	53,4	—76	Bailey, Taylor (1955)		
Максимальный микро-клин	—	94	3	1	100	92	—82	Brown, Bailey (1954)		
Максимальный микро-клин аутгешный	По расстоянию 0—0	92	2	6	100	89,5	—71; —76	Finney, Bailey (1964)		
Высокий альбит синтетический	Двумерное уточн. при t комн., при 180°C	39	14	18	29	18,7		Williams, Megaw (1964) Те же		
	Трехмерное уточн.	42	16	20	32	24				
Высокий альбит (нагрет, 1065°C)	Двумерное уточн.	31	21	24	27	8		Фергусон и др. (1964) Фергусон и др. (1967)		
	Трехмерное уточн.	29	27	20	22	5,3				
Низкий альбит	Двумерное уточн. при t комн., при 180°C	86	0	18	5	81,4	+75; +80,5	Фергусон и др. (1964) Williams, Megaw (1964) Фергусон и др. (1967)		
	Трехмерное уточн.	91	5	9	4	88				
		96	0	3	2	101	94,6			

Примечание. Распределение Al по тетраэдрическим положениям определено по графику, предложенному Брэггом и Кларингбуллом (1967).

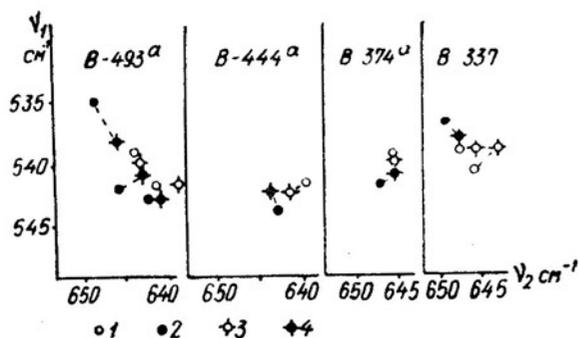


Рис. 1. Результаты гомогенизации пертитов. Природные: 1 — калишпатовая, 2 — альбитовая фазы. Нагретые: 3 — калишпатовая, 4 — альбитовая фазы

ность получается при частотах 539 и 545,5 см^{-1} , но в этих случаях альбитовые и калишпатовые пики очень близки между собой, так что ошибка определения упорядоченности будет велика.

Частота максимума поглощения ИКС для ионной связи определяется по формуле: $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$, где $K = N \frac{4e^2 Z_A Z_B}{r^3}$ — константа связи,

$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ — приведенная масса, r — межатомное расстояние, Z_A, Z_B —

валентности, $N = \frac{Z}{k\chi}$ — кратность связи, c — скорость света, $k\chi$ — ко-

ординационное число. Полоса поглощения в интервале 530—650 см^{-1} принадлежит деформационным колебаниям связи $\text{Si}(\text{Al}^{\text{IV}})\text{—O}$ в различных тетраэдрических положениях и зависит от расстояния катион—кислород. Смещение частот колебаний данной пары атомов при неизменных массах, валентности, координационном числе, ковалентности связи зависит только от изменения межатомного расстояния $\text{Si}(\text{Al})\text{—O}$, т. е. в данном случае от плотности Si—Al каркаса в некоторых кристаллографических направлениях, иначе говоря, отражает степень уплотнения Si—Al каркаса, которая в щелочных полевых шпатах коррелирует с уменьшением энтропии. В условиях постоянной температуры описанные изменения возможны только в связи с перераспределением Si—Al в структуре щелочного полевого шпата². На перегруппировку атомов указывает и тот факт, что одна сила связи $\text{Si}(\text{Al})\text{—O}$ увеличивается (возрастание ν_2), а другая уменьшается (снижение ν_1). Таким образом, $\Delta\nu$ несомненно отражает плотность решетки, структуру полевого шпата и в определенной степени (о чем будет сказано ниже) упорядоченность алюмо-кремниевого каркаса.

Для определения «инфракрасной» упорядоченности альбита по методу Л. Г. Кузнецовой (1971) и данным Ф. Лавеса и С. Хафнера выведена формула (Иванова, 1973): $\Theta_{ab} = 0,04 (\Delta\nu - 90)$. При расчете Θ для альбитовой и калишпатовой фаз наших пертитов оказалось, что Θ_{ab} значительно ниже Θ_{kf} . Это противоречит теоретическим представлениям и результатам измерения «рентгеновской» упорядоченности альбитов и калишпатов одной серии (Wright, 1968; Orville, 1967; Ragland, 1970). Этот факт натолкнул на мысль о разномасштабности вычисленных величин Θ_{ab} и Θ_{kf} и невозможности их сравнения. Действительно, $\Delta\nu$ высокого Аб и санидина соответственно равны 92 и 88 см^{-1} , т. е. близки, а $\Delta\nu$ максимального микроклина (110 см^{-1}) значительно меньше $\Delta\nu$ упорядоченного Аб (119 см^{-1}). Очевидно, разности частот 110 и 92 см^{-1} не являются конечными величинами упоря-

² Изменение приведенной массы μ , влияющее на частоту ν , также возможно только при перераспределении в тетраэдрах Si и Al.

дочивающейся решетки полевого шпата и надо брать интервал изменения $\Delta\nu$ от 88 см^{-1} (полностью разупорядоченная структура) до 119 см^{-1} (полностью упорядоченная структура). Доказательства идентичности структурных изменений и единой шкалы этих изменений для Ab и Kf следующие.

Упорядоченность высокого альбита не равна 0 (табл. 2). Полностью разупорядоченные альбиты неустойчивы при комнатной температуре, но при высоких температурах они существуют и даже в моноклинной форме (Мак-Кензи, 1956; Лавес, 1956; Brown, 1967). Поэтому разупорядоченный предел $\Delta\nu$ Ab, по всей вероятности, уменьшится до $\Delta\nu$ санидина.

Низкий альбит обладает структурой более упорядоченной, точнее структурой с большей плотностью решетки и меньшей энтропией, чем максимальный микроклин, в котором крупные ионы K служат тормозом для дальнейшего уменьшения энтропии. Это подтверждается большей физической и оптической плотностью альбита, положительным углом оптических осей, который при нагревании минерала переходит точку инверсии и становится одинаковым с углом $2V$ микроклина, более быстрой при нагревании разупорядоченностью Ab по сравнению с калишпатом (см. табл. 1), наконец, образованием низкого Ab в самый последний, самый низкотемпературный этап магматической деятельности. Неоднократные указания на положительный угол $2V$ в микроклинах (Казаков, 1956; Blasi, 1972) — дополнительное доказательство того, что микроклины с $2V_{Np} = 84^\circ$ не стоят на минимально возможном энергетическом уровне и при некоторых условиях их структура может приближаться к структуре низкого альбита.

Более глубокой перестройке структуры альбита, казалось бы, противоречат результаты монокристалльных структурных исследований (см. табл. 2), показывающие, что индексы упорядоченности низкого Ab (94,6%) и максимального микроклина (92%) почти равны. Однако распределение Al по всем тетраэдрическим положениям, учитывая необходимое изменение ориентировки микроклина (Laves, 1951), показывает, что структурные отличия этих минералов все же есть: в микроклине Al, не вошедший в положение $T_1(o)$, концентрируется в $T_1(m)$, а в альбите — в $T_2(o)$. Причиной кажущейся парадоксальности вышесказанного могут быть небольшие ошибки в определении структуры, хотя трехмерный структурный анализ дает для низкотемпературных структур довольно хорошую сходимость с результатами последующих уточнений (Фергусон и др., 1964). С другой стороны, не исключено, что распределение Al по тетраэдрическим положениям максимального микроклина и низкого альбита одинаково, а $\Delta\nu$ ИКС зависит не только от распределения Si—Al, но и от влияния щелочных катионов на угол связи Si—O—Si(Al) (Донней и др., 1964). Этому противоречит близость $\Delta\nu$ ИКС для высокого альбита и санидина. Возможно изменение ковалентности связи в низкотемпературных структурах. Однако изменение характера связи должно вызывать изменение угла связи (Брэгг, Кларингбулл, 1967), но значения углов Si—O—Si для кали-натровых полевых шпатов близки между собой и незначительно (в среднем на 15 минут) изменяются от высокого к низкому альбиту (Фергусон и др., 1964).

Возможно и принципиально другое объяснение противоречия между разным структурным состоянием и близкими индексами упорядоченности максимального микроклина и низкого альбита, а именно экстремум концентрации Al в положении $T_1(o)$, подобный экстремуму $2V_{Np} - 2V_{Nk}$, который наблюдается в ходе упорядочения альбита. Содержание Al в структуре щелочного полевого шпата доходит до 100% в положении $T_1(o)$, и дальнейшее уплотнение решетки возмож-

Результаты гомогенизации пертитов

Образец	Пертиты не нагретые						Пертиты, нагретые при 1000—1030° С							
	v_1 , см ⁻¹	Δv_1 , см ⁻¹	v_2 , см ⁻¹	Δv_2 , см ⁻¹	$\Delta v = v_2 - v_1$, см ⁻¹		v_1 , см ⁻¹	Δv_1 , см ⁻¹	v_2 , см ⁻¹	Δv_2 , см ⁻¹	$\Delta v = v_2 - v_1$, см ⁻¹			
					Главные фазы	Дополнительные фазы					Главные фазы	Дополнительные фазы		
					Ab	Kf				Ab	Kf			
B-493a	535		642,5		104	105	114	538		639		102	103	108
	539*		641,5				99,5	540*		641				97
	542*	3	644*	2			99,5	541*	1	643*	0			98
	543		646*					542		646				
B-440a			649					543						
	542*		637		99	98	102	542,5	0	641,5*		101,5	99	
	544*	2	640*	3			89			644*	2,5			
	543		645											
B-374a	548		643*											
	539,5*		645,5*		105	106	98	540*		645,5*	0	104,5	105,5	99
	542*	2,5	647*	1,5				541*	1	642				
	543		641					543						
B-337	537*		646		112	108,5	105	538*		643		109,5	107	104
	539*	2	647,5*	1,5				539*	1	646*	1,5			
	541		649*							647,5*				

* Частоты, соответствующие преобладающим фазам.

но только при переходе Al из $T_1(o)$ в $T_2(o)$, что и наблюдается в низком Ab. Экстремальная точка должна соответствовать, видимо, структуре с $2V$, равным 90° , и Δv , равной 112 см^{-1} (последняя величина выводится экстраполяцией значений Δv 110 см^{-1} для упорядоченности 92% и Δv 88 см^{-1} — для 0%, до Δv 112 см^{-1} — для 100%). Проверочные замеры угла оптических осей альбитов с Δv 112 и $111,5 \text{ см}^{-1}$ дали результаты 90 , (+) 88 и (+) $88,5$ градусов; Δv 117 см^{-1} соответствует $2V_{Ng}$ $75-75,5^\circ$, а Δv $119-119,5 \text{ см}^{-1}$ — углу (+) $68-71^\circ$. По современным представлениям, более упорядоченные (в отношении беспорядка замещения) структуры должны обладать более низким энергетическим уровнем, чем разупорядоченные. Пока нет данных для окончательного подтверждения или опровержения этой точки зрения, однако указания на существование не только плотнейших упорядоченных, но и плотнейших неупорядоченных (в отношении беспорядка упаковки) структур (Бернал, 1964) делает правомерной постановку вопроса о появлении плотнейших решеток и в структурах с беспорядком замещения. Полностью упорядоченные в отношении замещения структуры обладают нулевой конфигурационной энтропией, поэтому устойчивость их маловероятна. При любой возможности конфигурационная энтропия произвольно увеличивается (одновременно уменьшается упорядоченность), но это не обязательно вызывает увеличение суммарной энтропии системы, которая определяется многими термодинамическими факторами.

Непрерывность изменения структуры от санидина к низкому альбиту обнаруживается и по углам $2V$. Угол оптических осей зависит от соотношения оптических плотностей среды в разных кристаллографических направлениях, т. е., как и Δv ИКС, определяется не одним, а минимум двумя величинами, а именно их геометрической разностью, которая в свою очередь зависит от изменений в решетке, в данном случае от перераспределения атомов Si—Al. Проследив характер изменения угла оптических осей от санидина к микроклину и дальше к изомикроклину и альбиту, можно заметить, что качественные скачки в оптике (перемена плоскости оптических осей в санидине и смена знака $2V$ в альбите — микроклине) — результат непрерывного уплотнения решетки, значительно преобладающего по оси b . Так же непрерывно изменяется Δv ИКС. На более низкий энергетический уровень упорядоченного Ab по сравнению с микроклином косвенно указывают и плотности минералов. Низкий альбит плотнее высокого на $0,020 \text{ г/см}^3$, а разность плотностей санидина и микроклина равна $0,012 \text{ г/см}^3$ (Barth, 1969). Аналогичная зависимость наблюдается и по микротвердости минералов (Barth, 1969), однако в ряду калиевых полевых шпатов самым твердым является ортоклаз, а не микроклин.

Указанные закономерности обнаруживаются и по данным рентгеноструктурного анализа (Брэгг, Кларингбулл, 1967). Параметры решетки меняются от санидина к микроклину следующим образом: a уменьшается на $0,003 \text{ \AA}$, b — на $0,064 \text{ \AA}$, c увеличивается на $0,041 \text{ \AA}$. От альбита к альбиту: a уменьшается на $0,011 \text{ \AA}$, b — на $0,091 \text{ \AA}$, c увеличивается на $0,050 \text{ \AA}$.

Таким образом, все физические характеристики указывают на то, что структура щелочных полевых шпатов непрерывно изменяется от санидина до низкого альбита, достигая в альбите более низкой энтропии, чем в микроклине. Вероятно, это вызвано дальнейшим перераспределением атомов в каркасе решетки, а возможно, и другими факторами. Для петрологических выводов важно, что альбит обладает более низким энергетическим уровнем, чем максимальный микроклин, и что этот уровень определяется величинами $2V$ и Δv ИКС.

На основании изучения более 100 ИК-спектров щелочных полевых шпатов (примеры даны в табл. 3) автором получены следующие формулы для определения упорядоченности³:

$$\Theta = 4,17 (\Delta\nu - 88) \text{ при } \Delta\nu \leq 112 \text{ см}^{-1}; \quad (1)$$

$$\Theta = 4,17 (\Delta\nu - 88) - 200 \text{ при } \Delta\nu \geq 112 \text{ см}^{-1}. \quad (2)$$

Из-за невозможности в настоящее время оперировать абсолютными значениями энтропии, введем для определения энергетического уровня кали-натровых полевых шпатов обратную энтропии величину Ψ (степень увлотноения решетки), определяемую разностью $\Delta\nu$ ИКС, приняв Ψ санидина за 0, а Ψ низкого альбита за 100%:

$$\Psi = 3,23 (\Delta\nu - 88). \quad (3)$$

Уточнив по аналогии с «инфракрасной» упорядоченностью низкотемпературный предел «оптической» упорядоченности (приняв его соответствующим 90°), получаем для оптически отрицательных разностей формулы:

$$S_{\text{оп}} = 0,666 (60^\circ \pm 2V_{Np}), \quad (4)$$

$$\Psi_{\text{оп}} = 0,589 (60^\circ \pm 2V_{Np}) \quad (5)$$

для оптически положительных разностей:

$$S_{\text{оп}} = (-)0,666 (60^\circ + 2V_{Ng}), \quad (6)$$

$$\Psi_{\text{оп}} = 0,589 (240 - 2V_{Ng}). \quad (7)$$

Проведено сравнение величин степени упорядоченности, полученных рентгеновским, инфракрасным и оптическим методами. Из табл. 4, 5 и графиков (рис. 2) видно, что значения «рентгеновской» и «инфракрасной» упорядоченности близки, но не идентичны. Амплитуда величин «оптической» упорядоченности значительней.

Возможные причины расхождений: произвольность интерполяции; неточность методов определения; неоднородность минерала. Для устранения первой причины необходимы структурные исследования промежуточных членов, особенно альбитов. Судя по нашим материалам, наибольшую точность определения упорядоченности ($\pm 2,5\%$) дает метод ИК-спектроскопии. Неоднородность полевых шпатов затрудняет сопоставление соответствующих величин упорядоченности, определенных разными методами. В целом же $S_{\text{рентг}}$, Θ и $S_{\text{оп}}$ связаны прямой зависимостью, однако линейность установить трудно. О линейной зависимости Θ и $S_{\text{рентг}}$ от фактического распределения Si—Al говорить преждевременно. Нелинейность связи $2V$ с распределением Si—Al ясно видна из графика Г. Вейтца (Weitz, 1972).

При переходе от моноклиппной симметрии в триклинную $2V$ меняется скачкообразно (рис. 3, 4, 5) в калишпате и, возможно, в альбите (рис. 6). После уточнения «оптической» упорядоченности за счет введения промежуточной опорной точки — ортоклаз с $2V$ ($-$) $44^\circ \perp (010)$ и индексом упорядоченности $S' = 10,7\%$ — перегиб на кривой $S_{\text{оп}} - \Theta$ для калишпатов сглаживается (рис. 7). Это дает основание считать, что «инфракрасная» упорядоченность изменяется довольно монотонно, без скачков. Введение в интерполяцию промежуточной

³ Здесь и далее расчет по формулам ведется в %.

Таблица 3

Максимумы поглощения деформационных колебаний Si(Al)—O, инфракрасная упорядоченность и степень уплотнения решетки калинатровых полевых шпатов

Образец	v ₁ , см ⁻¹		v ₂ , см ⁻¹		Δv = v ₂ - v ₁ , см ⁻¹		Θ, %		Ψ, %		ΔΨ = = Ψ _{ab} - Ψ _{Kf} , %
	Ab	Kf	Ab	Kf	Ab	Kf	Ab	Kf	Ab	Kf	
Э-5	545	546,5	640	638	95	91,5	29,2	14,6	22,3	11,3	11,0
		548				88		0		0	
Вк-52	545	548	641	638	96	90	33,4	8,4	25,4	6,46	18,94
В-444а	543	548	645	637	102	89	58,4	41,7	35,6	3,23	32,0
	544	542	643	640	99	98	45,9	4,17	45,2	48,5	1,5
В-304а	541	539	645	643,5	104	104,5	66,7	68,9	51,6	53,3	-1,7
	539		646		107		79,2		61,4		8,1
В-397а	542	540	646	644	104	104	66,7	66,7	51,6	51,6	0
В-66а	535,5	539	647,5	646	110	105	91,6	70,9	71,0	54,9	16,1
	537,5		648,5	644	113	107	(-)96	79,2	80,7	61,4	19,3
В-79а	537,5	538,5	648,5	646	111	107,5	96	81,4	74,3	63,0	11,3
В-53м	536	538,5	647,5	647	110	108,5	91,6	85,5	71,0	66,2	3,8
	537,5		647,5		111,5		98,0		75,9		9,7
В-53г	532		649		117		-79,1		93,5		
В-300	530		648,5		118,5		-72,8		98,5		

Примечание Для сокращения объема статьи приводим только несколько примеров.

Таблица 4

Сравнение упорядоченности калишпатов, определенной рентгеновским и ИКС методами

Об- разец	$2\theta(060)$, град.	$2\theta(204)$, град.	δ	Al $T_{1(0)}$ %	S'_{p} %	$\Delta\nu$ ИКС, см^{-1}	θ , %	$\Psi_{\text{ик}}$, %	$\delta_{\text{общ}}$, %
Э-5	41,65	50,80	-0,247	32,53	10,02	91,5	14,6	11,3	42,5
»	41,65	50,75	-0,129	33,71	11,6	91,5	14,6	11,3	49,2
»	41,65	50,70	-0,012	34,9	13,3	91,5	14,6	11,3	55,9
В-228а	41,72	50,70	0,199	51,2	34,95	100	50,0	38,8	65,1
В-249а	41,65	50,65	0,367	58,9	45,1	103	62,5	48,5	62,5
В-476а	41,70	50,62	0,382	59,9	46,5	100	50,0	38,8	73,2
В-365а	41,65	50,60	0,29	53,9	38,6	102	58,4	45,2	69,3
»	41,80	50,62	0,322	56,0	41,4	102	58,4	45,2	70,6
В-219а	41,72	50,65	0,367	58,9	45,2	103	62,5	48,5	72,5
В-374а	41,72	50,60	0,505	67,9	57,2	106	75,0	58,0	78,5
В-472а	41,65	50,55	0,444	63,9	51,9	104	66,7	50,0	76,8
В-371а	41,72	50,61	0,475	65,9	54,5	105	70,9	54,9	77,1
В-493а	41,585	50,44	0,626	75,6	67,5	105	70,9	54,9	76,5
В-349а	41,76	50,65	0,475	65,9	54,5	103,5	64,6	50,0	77,1
В-53м	41,75	50,58	0,657	77,7	70,3	108,5	85,5	66,2	85,0
»	41,75	50,50	0,901	93,6	91,5	108,5	85,5	66,2	96,0
В-269п	41,67	50,68	0,107	42,0	22,7	99,5	48,0	37,2	61,2

Таблица 5

Сравнение упорядоченности альбитов и альбитовой фазы пертитов, определенной рентгеновским и ИКС методами

Обра- зец	$\delta_{\text{общ}}$	$\Delta\nu$ ИКС, см^{-1}	θ , %	$\Psi_{\text{ик}}$, %	Образец	$\delta_{\text{общ}}$	$\Delta\nu$ ИКС, см^{-1}	θ , %	$\Psi_{\text{ик}}$, %
Э-5	0,532	95	29,2	22,3	В-269п	0,93	106	75,0	58,0
»	0,048	95	29,2	22,3	»	0,758	102	58,4	45,2
Э-1	0,985	116	-83,0	90,5	В-365а	0,515	103	62,5	48,5
»	»	118	-75,0	97,0	В-371а	0,92	105	70,9	54,9
»	1,02	119,5	-69,0	101,5	»	0,436	105	70,9	54,9
В-228а	0,726	100,5	52,1	40,4	»	0,711	105	70,9	54,9
»	0,678	100,5	52,1	40,4	В-374а	0,193	105	70,9	54,9
»	0,274	99,5	48,0	37,2	»	0,597	105	70,9	54,9
»	0,226	99,5	48,0	37,2	В-472а	0,274	104	66,7	51,6
В-219а	0,355	105	70,9	54,9	»	0,675	104	66,7	51,6
»	0,435	105	70,9	54,9	»	0,79	104	66,7	51,6
»	0,516	105	70,9	54,9	В-476а	0,952	108	83,4	64,6
»	0,629	105	70,9	54,9	»	0,754	108	83,4	64,6
В-249а	0,404	107	79,2	61,4	»	0,242	102	58,4	45,2
»	0,323	103,5	64,6	50,0	В-493а	0,436	104	66,7	51,6
В-349а	0,629	109,5	89,5	69,5	»	0,646	114	-91,5	84,0
»	0,71	109,5	89,5	69,5	»	0,759	114	91,5	84,0
»	0,387	108	83,4	64,6	В-53м	0,886	110	91,6	71,0
»	0,467	108	83,4	64,6	»	0,886	111,5	98,0	75,9

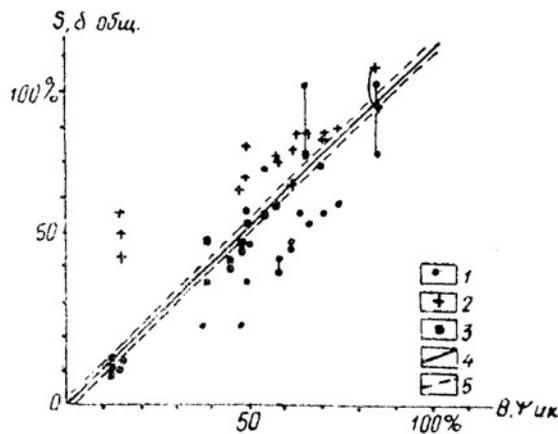


Рис. 2. Корреляция величин упорядоченности калишпатовой фазы, определенных рентгеновским и инфракрасным методами

1 — $\theta - S'_{p}$; 2 — $\theta - \delta_{\text{общ}}$; 3 — $\Psi_{\text{ик}} - S'_{p}$; 4 — линии равенства сопоставляемых величин; 5 — пределы ошибок измерения ν

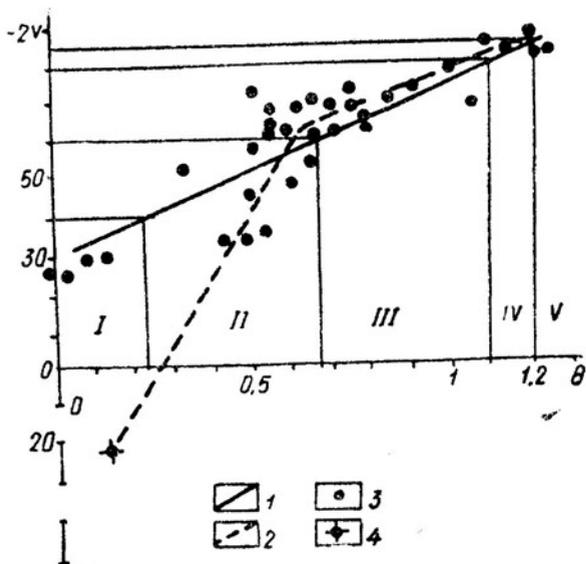


Рис. 3. Корреляция «инфракрасной» упорядоченности с углом $2V$.
 1, 3 — данные Л. Г. Кузнецовой (1971); 2, 4 — наши данные; I — санидины; II — высокие и высокие триклинные ортоклазы; III — промежуточные микроклины, промежуточные триклинные ортоклазы; IV — крипторешетчатые максимальные микроклины; V — микроклип-пертиты

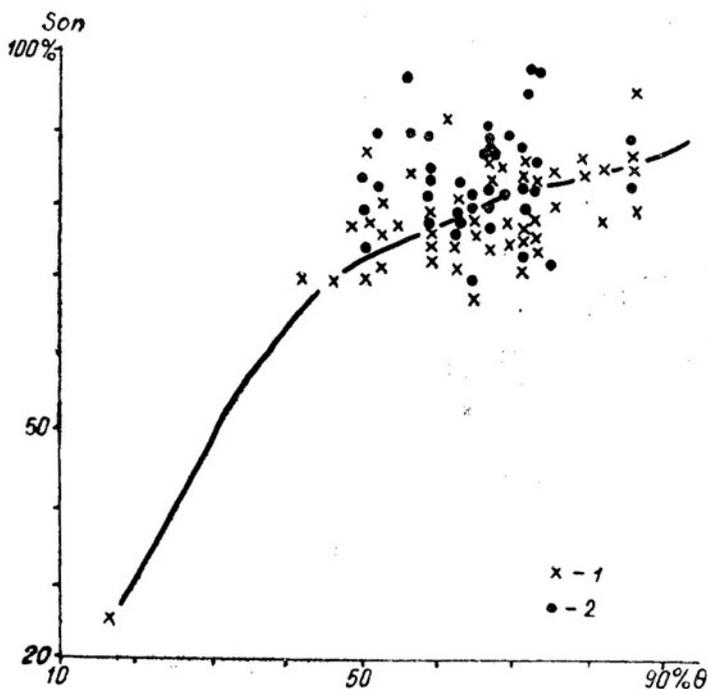


Рис. 4. Корреляция «оптической» и «инфракрасной» упорядоченности калишпатов
 Здесь и на рис. 5, 7: 1 — точки, соответствующие преобладающим углам $2V$; 2 — остальные замеры

опорной точки приводит к видоизменению формул моноклинной и триклинной «оптической» упорядоченности.

$$S'_{\text{м}} = \frac{(60 \pm 2V) \cdot 10,7}{104} = 0,103 (60 \pm 2V), \quad (8)$$

$$S'_{\text{тр}} = \frac{(2V - 44) \cdot 89,3}{46} + 10,7 = 1,94 (2V - 44) + 10,7. \quad (9)$$

Таким образом, в петрологических исследованиях самым оптимальным методом для изучения структурного состояния многофазных поле-

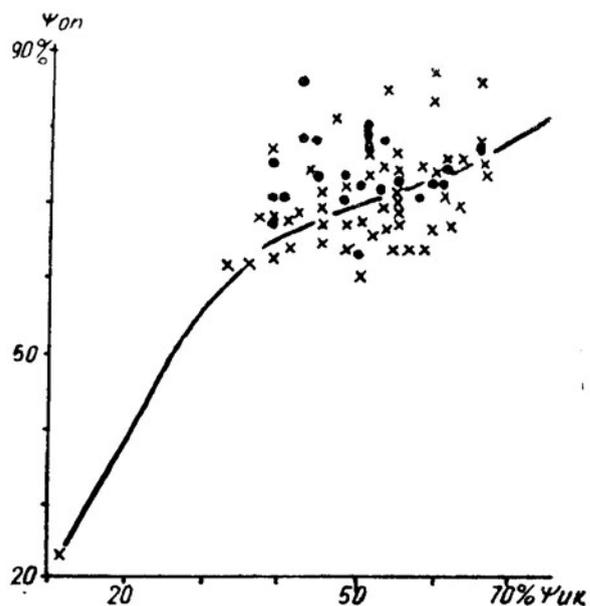


Рис. 5. Корреляция степени уплотнения решетки калишпата, определенной оптическим и инфракрасным методами

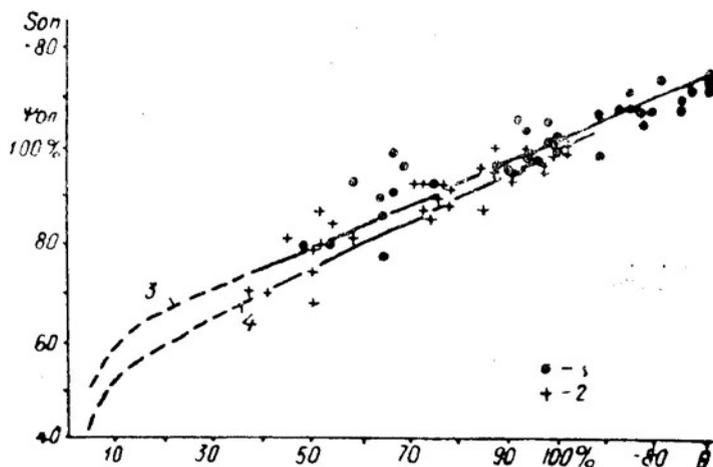


Рис. 6. Корреляция упорядоченности (1, 3) и степени уплотнения решетки (2, 4), определенных оптическим и инфракрасным методами в альбитах

вых шпатов является, на наш взгляд, ИКС, так как он дает наименьшие разбросы значений для одного образца и, кроме того, малая навеска (1 мг), используемая в этом методе, уменьшает влияние неоднородностей и механических примесей. При решении некоторых частных вопросов необходимо применение оптических и рентгеновских методов.

Предложенная методика дифференцированного определения упорядоченности многофазных полевых шпатов, как было уже отмечено, использовалась для изучения гранитоидов Среднего Сихотэ-Алиня (бассейн р. Дальняя и левых притоков р. Бикин, Приморский край).

Почти все массивы гранодиоритов — амаеллитов и гранитов имеют меловой возраст (Геология СССР, 1969). Основная полемика раз вернулась относительно формационной принадлежности Бисерского, Перевального и некоторых мелких массивов. Одни исследователи

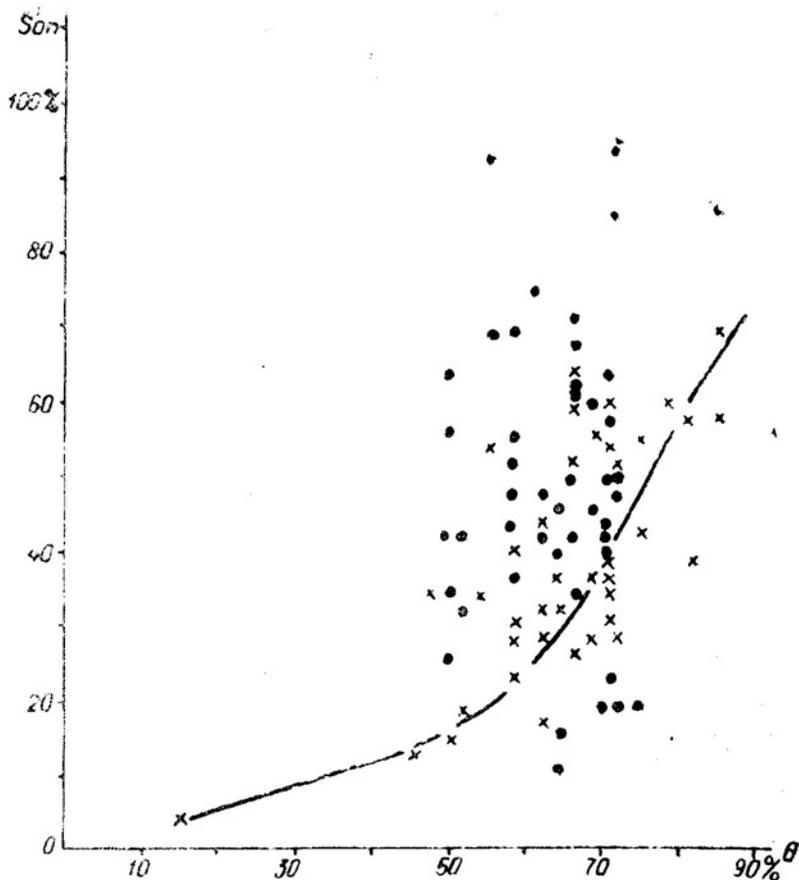


Рис. 7. Корреляция «инфракрасной» упорядоченности калишпата с «оптической» упорядоченностью, уточненной по промежуточной точке ортоклаза ($2V=44^\circ$, $S'_p=10,7\%$)

(И. И. Берсенева, Ю. Н. Размахнин, В. Н. Силантьев, Н. П. Черныш и др.) относят эти граниты к пермскому магматизму и объединяют в Татибо-Синанчинский комплекс, другие исследователи считают их комагматическими с меловыми гранитоидами (Говоров и др., 1972). Детальное изучение полевых шпатов названных гранитоидов позволило взглянуть на их формационную принадлежность с несколько иной (генетической) стороны.

Кали-натровые полевые шпаты из изученных гранитов и гранодиоритов относятся к высоким, по классификации А. С. Марфунина (1962), реже к промежуточным ортоклазам; для жильных фаций характерны промежуточные и низкие ортоклазы; калишпаты из лейкократовых гранитов (Бисерский массив) представлены промежуточными триклинными, реже высокими триклинными ортоклазами. Рентгеновская триклинность пертитов всех, кроме Бисерского, массивов равна 0 или близка к нему, пертитов Бисерского массива изменяется в пределах 0,46—0,687.

Оптическое изучение калишпатов показало неоднородность их строения. Углы оптических осей изменяются в широких интервалах не только в пределах массивов и образцов, но и в пределах одного зерна.

Во всех массивах, кроме Бисерского, неоднородность калишпатовой фазы обусловлена структурными изменениями в пятнах вокруг крипто- и микропертитовых вростков Ab . Угол $2V$ постепенно увеличивается от периферии пятна к альбитовому вростку, где становится

максимальным, но остается отрицательным, что указывает на промежуточную степень упорядоченности альбита, выпавшего из твердого раствора. Только в значительно упорядоченных калишпатах (аплит В-381а и пегматит В-53м) альбитовые вростки имеют положительный угол оптических осей.

В Бисерском массиве и в графических пегматитах (В-365а, В-367а) пертиты также имеют пятнистое строение, но принципиально другого характера. В крупных зернах центральные части бедны пертитовыми вростками (до полного их отсутствия) и отличаются относительно малыми углами $2V$ ($53-58^\circ$), периферические части (примыкающие к кварцу) содержат много пертитовых вростков и отдельные небольшие кристаллы Ab , причем углы оптических осей здесь возрастают до $(-)$ $67-87^\circ$. Переход от низкоупорядоченных зон к высокоупорядоченным хотя и плавный (в данном случае нельзя провести границу так же четко, как в резко зональных плагиоклазах), но хорошо заметен. Форма «чистых» пятен обычно изометричная, но бывает и удлиненная. В мелких зернах неоднородность заметна слабо, а чаще всего отсутствует. Чувствительность угла оптических осей к изменениям условий кристаллизации калишпатов очень велика. Например, в фенокристаллах из гранит-порфиров горы Сапог (В-269 г.) угол $2V_{\text{Лр}}$ равен 56° , а в мегакристаллах из той же породы (В-269а) — 77° . Тем не менее разделить гранитоиды на генетические группы по оптической упорядоченности калишпатов невозможно, так как при большом разнообразии значений $2V$ пределы их для всех интрузий перекрываются.

ИК-спектроскопия, как показано выше, дает возможность оценить структурное состояние каждой фазы пертитов. При сопоставлении степени уплотнения решетки альбитовой и калишпатовой фаз пертитов распада (табл. 6) легко заметить, что эти величины сравнительно близки между собой и в большинстве случаев $\Psi_{\text{аб}}$ больше $\Psi_{\text{кф}}$. Это дает основание считать, что при нормальной кристаллизации из магмы альбитовая фаза пертитов распада достигает более низкого энергетического уровня, чем калишпатовая, причем более длительному процессу кристаллизации (и большему температурному градиенту) соответствует большая $\Delta\Psi_{\text{аб-кф}}$. Это видно по соотношению разности $\Psi_{\text{аб}} - \Psi_{\text{кф}}$ — в фенокристаллах и зернах основной массы (см. табл. 6, В-263п—В-269о; В-45а—В-45о). Относительно малая $\Delta\Psi_{\text{аб-кф}}$ в мегакристаллах (В-269а) вызвана, очевидно, небольшим перепадом температур при их кристаллизации (автометасоматическая стадия).

Что же является причиной обратного соотношения $\Psi_{\text{аб}}$ и $\Psi_{\text{кф}}$ в некоторых пертитах? Рассмотрим несколько геологических примеров (рис. 8). Ксенолит лейкократового гранита (В-421ш) прогревается в туфе среднего состава, и в нем альбиты (выпавший из твердого раствора и наложенный) по сравнению с непрогретым образцом (В-425а) разупорядочиваются, а калишпат остается неизменным. В адамеллите (Вт-7) из зоны разлома под действием давления и, возможно, тепловых потоков, а также внедрившейся рядом дайки сиенитов изменились по сравнению с аналогичной породой (В-219), взятой в 100 м от разлома, обе фазы пертита, но Ab разупорядочился сильнее и $\Psi_{\text{аб}}$ сравнялась с $\Psi_{\text{кф}}$. Гранит из Стрельниковского массива (Никифорова, 1973; обр. Г-66) прорывается основной дайкой (образец взят в нескольких метрах от контакта), и разность $\Delta\Psi_{\text{аб кф}}$ в нем становится отрицательной в отличие от непрогретого пертита (Г-53), взятого вдали от даек. Образец Г-38 отобран из той же породы, прорванной дайкой гранитного состава (Никифорова, 1973). Обе фазы пертита в этом образце упорядочиваются по сравнению с Г-53, причем разность $\Delta\Psi_{\text{аб кф}}$ не изменяется. В пробе Г-38 в небольшом количестве присутствует другой, более неупорядоченный пертит. Природа этого пер-

Степень уплотнения решетки альбитовой и калишпатовой фаз пертита

№ п/п	Образец	Ψ, %		ΔΨ = =Ψ _{ab} - Ψ _{kf}	Порода
		Ab	Kf		
Гранитоиды мелового возраста					
1	B-228a	37,2; 40,4	38,8	-1,6; 1,6	полевошпато-кварцевая жила
2	B-219a	54,9	48,5	6,4	адамеллит
3	Bт-7	45,2	45,2	0	адамеллит из зоны разлома
4	B-249a	50,0	48,5	1,5; 9	адамеллит
5	B-239a	53,3	51,6	1,7	адамеллит
6	B-259a	51,6	51,6	0	гранит
7	B-260a	51,6	45,2	6,4	гранит-порфир
8	B-237a	54,9	53,3	1,6	сиенит
9	B-240a	64,6	43,6	21,0	сиенит-аплит
10	B-427a	66,2	59,7	6,5	гранит-порфир
11	B-384a	50,0	43,6	6,4	гранодиорит-плагногранит
12	B-374a	54,9	58,0	-3,1	адамеллит
13	B-371a	54,9	54,9	0	гранит
14	B-316a	46,5; 43,6	38,8	8; 4,8	гранит
15	B-362a	53,3	54,9	-1,6	аплит
16	B-363a	58,0	59,7	-0,3	негматит
17	B-365a	48,5	45,2	3,3	негматит
18	B-364a	64,6	45,2	19,4	аплит
19	B-381a	72,6	59,7	12,9	аплит
20	B-64a	46,8	40,4	6,4	гранит
21	B-304a	51,6; 61,4	53,3	-1,7; 8,1	гранит-порфир, мегакристалл
22	B-405a	53,3	53,3	0	адамеллит
23	B-337a	77,5	66,2	11,3	сиенит
24	B-349a	64,6	50,0	14,6	гранит лейкократовый
25	B-106a	65,5; 80,7	48,5; 64,6	8,0; 16,1	гранодиорит
26	B-122a	71,0	58,0	13,0	гранит-порфир
27	B-564a	51,6; 84,0	51,6; 67,8	0; 16,2	гранодиорит
28	B-444a	35,6	32,3	3,3	гранодиорит
29	B-443a	45,2	48,5	-3,3	адамеллит
30	B-469a	50,0	48,5	1,5	адамеллит
31	B-472a	51,6	50,0	1,6	адамеллит
32	B-492a	58,0	54,9	3,1	гранит
33	B-493a	51,6; 37,0	54,9; 37,0	-3,3; 0	гранит
34	B-493 ^а _ш	56,5	59,7	-3,2	сиенит, шпир в граните
35	B-476a	45,2	38,8	6,4	гранит
36	B-470a	58,0	53,3	4,7	аплит
37	B-269a	48,5	46,8	1,7	гранит-порфир, мегакристаллы
38	B-269п	45,2; 58,0	37,2; 42,0	8,0; 16,0	гранит-порфир, фенокристаллы
39	B-269о	46,8; 48,5	42,0; 43,6	4,8; 4,9	гранит-порфир, основная масса
40	B-267a	54,9; 67,8	58,0; 64,6	-3,1; 3,2	гранит
41	C-137 ^а _д	45,2; 27,4	37,2; 19,4	8,0; 8,0	гранит-порфир
42	B-397a	51,6	51,6	0	гранит слабопорфировидный
43	0,55	58,0; 43,6	53,3; 37,0	4,7; 6,6	гранит порфировидный
44	Г-53	59,7	53,3	6,4	гранит
45	Г-66	51,6	56,5	-4,9	гранит у контакта с основной дайкой
46	Г-38	63,0; 43,6	56,5; 54,9	6,5; -11,3	гранит у контакта с гранитной дайкой

№ п/п	Образец	Ψ, %		ΔΨ = =Ψ _{ab} - Ψ _{кf}	Порода
		Ab	Kf		
47	C-5233	53,3; 80,7	54,5	-1,6	гранит к/з, рудное поле
48	C-5235	50,0	56,5	-6,5	гранит к/з, рудное поле
49	C-5247	56,5; 32,3; 84,0	54,9; 24,5; 64,6	1,6; 16,1; 19,4	гранит м/з, рудное поле
50	C-5205	56,5	45,2	11,3	гранит м/з, рудное поле
51	C-275	54,9	51,6	3,3	гранит к/з
52	C-269-A	56,5	53,3	3,2	гранит к/з
Гранитоиды домелового возраста					
53	B-66a	71,0; 80,7	54,9; 61,4	16,1; 19,3	гранит
54	B-77a	71,0	59,7	11,3	гранит
55	B-79a	74,3	63,0	11,3	пегматит
56	B-385a	72,6	61,4	11,2	аплит
57	B-71a	71,0	67,8	3,2	гранит
58	B-53м	71,0; 75,9	66,2	3,8; 9,7	пегматит
59	B-6a	71,0; 82,4	53,3; 66,2	16,2; 16,7	пегматит
60	033	72,6; 67,8	66,2; 59,7	6,4; 8,1	гранит
61	B-425a	82,4; 84,0	64,6	17,8; 19,4	гранит
62	B-421 $\frac{a}{m}$	75,9; 77,5	64,6	11,3; 12,9	гранит, ксенолит в туфе
63	B-45a	74,3	59,7	14,6	гранит, фенокристаллы
64	B-45o	69,5	63,0	6,5	гранит, основная масса
65	B-286	87,2; 93,5	71,0; 75,9	16,2; 17,6	аплит, галька в туфо- брекчии
66	ТС-4030	80,7	66,2; 56,5	14,5; 24,2	гранит к/з
67	ТС-4010	71,0	59,7; 56,5	11,3; 14,5	гранит к/з
68	ТС-4008	77,5; 79,1	59,7; 64,6	17,8; 14,5	гранит к/з
Эталоны					
69	Э-5	22,3	11,3	11,0	перлит
70	V-50a	77,5	67,8	9,7	гранит докембрийский, основная масса
71	V-50b	77,5	72,6	4,9	гранит докембрийский, мегакристаллы
72	ВШ-327д	22,3	17,8	4,5	липарит
73	B-2267-1	21,0	14,5	6,5	гранит-порфир
74	ВШ-1049	16,2	16,2	0	липарит
75	ВШ-481	25,4	12,9	12,5	липарит
76	BK-52	25,4	6,5	18,9	игниобрит
Образцы, подвергнутые нагреванию					
77	B-493a	45,2; 32,3	48,5; 29,1	-3,3; 3,2	
78	B-444a	43,6	35,6	8	
79	B-374a	53,3	56,5	-3,2	
80	B-337a	69,5	61,4	8,1	

Примечание. 1-9 — Излучинский массив; 10, 41 — массив ключа Хвойного; 11-24 — Дальненский массив; 25-26 — шток ключа Восток-2; 27 — Лермонтовский шток; 28-36 Момбиассанский массив; 37-40 — массив горы Сапог; 42, 53-59 — Бисерский массив; 43 — Островной массив; 44-46 — Стрельниковский комплекс; 47-52 — Дальнеарминский массив; 60 — Перевальный массив; 63-64 — شماковские граниты; 66-68 — троицкие граниты; 70, 71 — граниты из Финляндии, гора Турку, 43, 47-52, 60, 66-68 — кол. А. А. Стрижковой; 44-46 — кол. И. К. Никифоровой; 63, 64 — кол. П. Г. Недашковского; 70, 71 — С. А. Щеки; 72-76 — Л. Ф. Мишина.

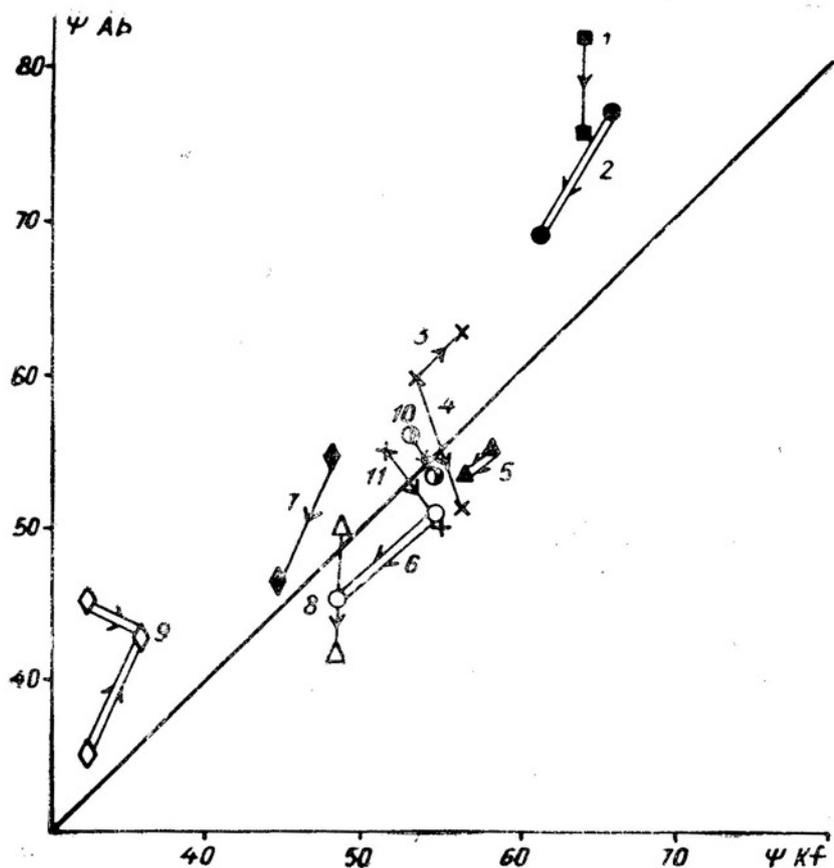


Рис. 8. Изменение соотношений Ψ_{Ab} и Ψ_{Kf} в пертитах в результате вторичного прогрева

1 — В-425а — В-421^а_{III}, 2 — В-337а — ВГ-337а, 3 — Г-53 — Г-38, 4 — Г-53 — Г-66, 5 — В-374а — ВГ-374а, 6 — В-493а — ВГ-493а, 7 — В-249 — Вт-7, 8 — В-469а — В-443а, 9 — В-444а — ВГ-444а, 10 — С-269А — С-5233, 11 — С-275 — С-5235; стрелками показано направление изменения Ψ_{Ab} и Ψ_{Kf} при естественном (одна черта) и искусственном (две черты) нагревании.

тита не ясна, но разность $\Psi_{Ab} - \Psi_{Kf}$ у него отрицательная, как и в других калишпатах, претерпевших высокотемпературный прогрев. В каждой из трех проб присутствует небольшое количество высокотемпературного калишпата, возможно, не распавшегося, так как не замечена соответствующая ему альбитовая фаза. Упорядоченность этого минерала увеличивается при низкотемпературном прогреве (Г-38) и особенно при высокотемпературном (Г-66).

Из описанных примеров видно, что при вторичном прогреве процесс перестройки алюмо-кремниевого каркаса в пертитовом Ab происходит быстрее, чем в инертной калишпатовой фазе, и $\Delta\Psi_{Ab-Kf}$ становится отрицательной. Заметна и еще одна закономерность: разупорядочение (в частности, более быстрое разупорядочение Ab) происходит при более высокой температуре, чем температура кристаллизации минерала. Прогрев при температуре ниже равновесной для данного структурного состояния приводит к упорядочению пертитов. Отсюда становится понятным поведение образцов, подвергнутых искусственному нагреванию (см. табл. 1, 6, рис. 8): в высоком ортоклазе (В-444а), для которого температура 1000°C оказалась ниже равновесной, происходит увеличение степени уплотнения решетки в обеих фазах; в низко-

температурном образце (В-337) обе фазы пертита и дополнительная фаза разупорядочилась в разность, $\Delta\Psi_{ab-kt}$ уменьшалась; пертиты (В-493а и В-375, 375а), уже прогретые в природных условиях, испытали некоторое снижение степени уплотнения решетки, но $\Delta\Psi_{ab-kt}$ осталась отрицательной и почти не изменилась; дополнительный разупорядоченный калишпат в одном случае (В-374а) несколько упорядочился, в другом (В-493а) — напротив, разупорядочился; упорядоченность низкого альбита (В-493а) уменьшилась. Таким образом, соотношение $\Psi_{ab} - \Psi_{kt}$ в пертитах распада зависит от скорости остывания породы (т. е. от равновесности минеральных фаз), от температуры и длительности вторичного прогрева.

Выявленные закономерности дают возможность качественно восстановить термическую историю породы после кристаллизации, в частности, уточнить взаимоотношения отдельных магматических фаз, что особенно важно для изучения слабообнаженных регионов. Используя соотношение степеней уплотнения решетки альбитовой и калишпатовой фаз пертитов распада, удалось выделить (рис. 9) поля меловых гранитоидов (III — главные фазы массивов, II — гранит-порфиры и некоторые эндоконтактовые разности главных фаз) и поле гранитоидов пермского и юрского возрастов (IV) ⁴. Точки проб спорного Бисерского массива попали как в V поле (лейкократовые среднезернистые граниты), так и в III поле (В-397, крупнозернистый слабопорфировидный биотитовый гранит), что подтверждает предположение о двуфазности и полихронности массива.

Надо заметить, что расчленив граниты на две группы удалось только благодаря различиям в условиях их кристаллизации. Породы сходного генезиса, но разного возраста по соотношению $\Psi_{ab} - \Psi_{kt}$ пертитов вряд ли будут различаться (см. табл. 6, обр. V-50, В-45).

Использование предложенных минералогических критериев позволило уточнить взаимоотношения и других магматических пород района. Так, подтверждены не фациальные, а фазовые взаимоотношения между биотито-роговообманковыми адамеллитами (В-374) и биотитовыми гранитами (В-371) Дальненского массива; между гранит-порфирами (В-260) и аплитовидными гранитами (В-259) второй фазы Излучинского массива (В-259); лейкократовыми биотитовыми гранитами (В-267) и гранит-порфирами (В-269) горы Сапог; адамеллитами (В-239а) и сиенитами (В-244б) Излучинского массива. Прогрев гранитов из Момбиассанского массива (В-443) и отсутствие прогрева в залегающих рядом гранодиоритах (В-444) — факт, указывающий на более поздний возраст биотитовых гранодиоритов по сравнению с биотито-роговообманковыми гранитами. Среди проб Дальнеарминского массива отрицательной $\Delta\Psi_{ab-kt}$ и, соответственно, вторичным прогревом отличаются крупнозернистые биотито-роговообманковые граниты только из рудного поля, где они прорываются мелкозернистыми биотитовыми гранитами. Гранодиориты-плагиограниты рудоносных штоков (В-106, В-564) попадают в поле меловых гранитоидов. Однако в небольшом количестве они содержат и низкотемпературные пертиты, которые являются результатом постмагматических процессов. Равенство Ψ_{ab} и Ψ_{kt} в пробе В-564 обусловлено прогревом гранодиоритов поздними штоками монцодиоритов.

Таким образом, дифференцированная оценка структурного состояния фаз пертитов является еще одним источником генетической инфор-

⁴ Поля санидинов (I) и метасоматических антипертитов из палеозойских и юрских гранитов (V) показаны для сравнения.

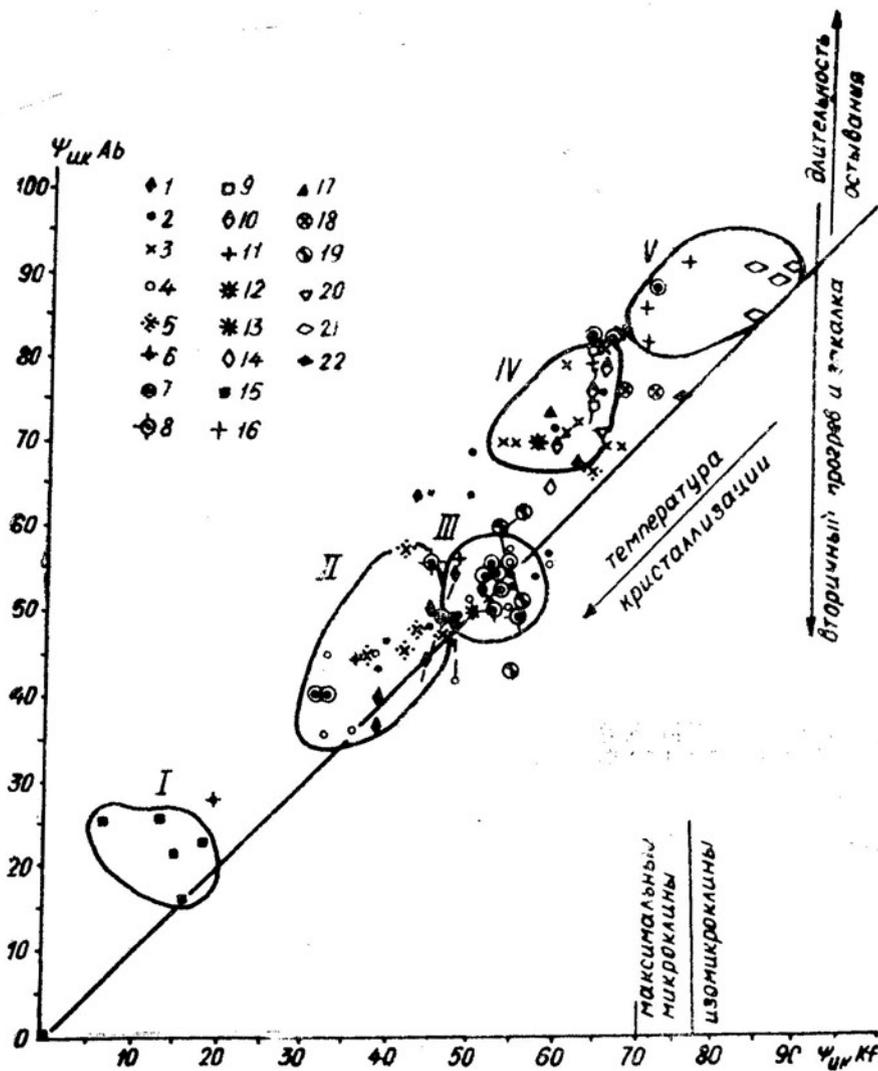


Рис. 9. Соотношение степеней уплотнения решетки альбитовой и калишпатовой фаз пертитов распада в гранитоидах
 Массивы: 1 — Излучинский, 2 — Дальненский, 3 — Бисерский, 4 — Момбиассанский, 5 — горы Сапог, 6 — ключа Хвойного, 7 — Дальнеарминский, 8 — Дальнеарминский, рудное поле, 9 — ключа Прямого, 10 — Троицкий, 11 — шток и 12 — гранит-порфиры ключа Восток-2, 13 — Лермонтовский, 14 — Тигринный, 15 — субвулканические липариты и игнимбриты, 16 — аплитовые гальки из пермских пород, 17 — шмаковские граниты, 18 — докембрийские граниты из Финляндии, 19 — граниты стрельниковского комплекса, 20 — Перевальный массив, 21 — метасоматические антипертиты, 22 — гродековские граниты. Поля: I — липариты и игнимбриты, II — эндоконтактовые и порфировые разности меловых гранитоидов, III — главные фазы меловых гранитоидов, IV — домеловые граниты, V — антипертиты

мации о калишпатсодержащих породах. Предложенная методика фазового анализа ИК-спектров щелочных полевых шпатов может быть, как показали наши исследования, применена и для изучения плагиоклазов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бернал Дж. Д. Порядок и беспорядок и их отражение в дифракции — В кн.: Физика минералов. М., «Мир», 1964, с. 11—30.
 Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Структура минералов. М., «Мир», 1967, 390 с.

- Говоров И. В., Левашов Г. Б., Радкевич Е. А., Стрижкова А. А.** Позднемезозойские гранитоидные серии Приморья и их петрогеохимическая специфика.— ДАН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 418—421.
- Джонс Дж. Б., Тэйлор В. Х.** Структура ортоклаза.— В кн.: Физика минералов. М., «Мир», 1964, с. 96—116.
- Донней Г., Виар Ж., Сабатье Г.** Структурный механизм термических и концентрационных превращений в силикатах.— В кн.: Физика минералов. М., «Мир», 1964, с. 31—38.
- Иванова В. Л.** Упорядоченность пертитовых полевых шпатов гранитоидов бассейна р. Татибе по ИК-спектрам.— В кн.: Вопросы магматизма, метаморфизма и оруденения Дальнего Востока (Материалы II петрографического совещания). Владивосток, 1973, с. 289—292.
- Казаков А. Н.** О распространенности положительных микроклинов. ЗВМО, 1956, вып. 3, ч. 85, с. 433—434.
- Кузнецова Л. Г.** Применение инфракрасной спектроскопии для определения степени упорядоченности калишпатовых полевых шпатов. Минер. сб. Львов, 1971, № 25, в.лп. I, с. 18—26.
- Лавес Ф.** Фазовые отношения щелочных полевых шпатов. II. Отношения стабильных и ложнравновесных фаз в щелочно-полевошпатовой системе.— В кн.: Полевые шпаты. М., ИЛ, 1956.
- Мак-Кензи В. С.** Влияние температуры на симметрию высокотемпературных существенно патриевых шпатов.— В кн.: Полевые шпаты. М., ИЛ, 1956, с. 131—151.
- Марфунин А. С.** Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. М., Изд-во АН СССР, 1962, 275 с.
- Никифорова И. К.** Минералого-петрографические особенности монцитонитов западной части Бикинского прогиба.— В кн.: Магматические породы Дальнего Востока. Владивосток, 1973, с. 137—170.
- Солнцева Л. С.** Инфракрасная спектроскопия и ее применение для изучения минералов.— В кн.: Современные методы минералогического исследования, ч. I. М., «Недра», 1969, с. 196—220.
- Фергусон Р. В., Трэйл Р. Дж., Тэйлор В. Х.** Кристаллические структуры низкотемпературного и высокотемпературного альбитов.— В кн.: Физика минералов. М., «Мир», 1964, с. 57—95.
- Щерба Г. Н., Гукова В. Д., Кудряшов А. В., Сончило Н. П.** Грейзены, жильный кварц и калишпаты MO—W месторождений Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1964, 308 с.
- Bailey S. W., Taylor W. H.** The structure of a triclinic potassium feldspar. Acta Cryst. 1955, 8, p. 621—632.
- Barth T. E. W.** Feldspars. Wiley-Interscience, 1969, 251 p.
- Blasi A.** «Iso-microkline» e gli altri varianti strutturali del K-feldspato coesistenti in uno stesso cristallo nei graniti del massiccio dell'Argentera (Alpi Marittime). Rendiconti della Soc. Itall. Miner. e Petrol. 1972, v. XXVIII, Fasc. II, p. 375—412.
- Brown B. E. and Bailey S. W.** The structure of maximum microcline. Acta Cryst. 1964, 17, p. 1391—1400.
- Brown W. L.** A reinterpretation of monalbite. Miner. Mag., v. 36, 1967, p. 80—82.
- Cole W. F., Sörum H., Kennard O.** The crystal structures of orthoclase and sanidinized orthoclase. Acta Cryst., 1949, v. 2, p. 280—287.
- Finney J. J. and Bailey S. W.** Crystal structure of an authigenic maximum microcline. Z. Kristallogr., 1964, B. 119, p. 413—436.
- Hafner S. und Laves F.** Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. II. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. Zur Struktur von Orthoklas und Adular. Z. Kristallogr., 1957, B. 109, S. 204—225.
- Laves F.** A revised orientation of microcline and its geometrical relation to albite and cryptophites. Journ. Geol., 1951, v. 59, p. 510—511.
- Laves F. und Hafner S.** Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. I. (Al, Si) — Verteilung in Feldspäten. Z. Kristallogr., 1956, B. 108, S. 52—63.
- Orville P. M.** Unit cell parameters of the microcline—low albite and the sanidine—high albite solid solution series. Amer. Mineral., 1967, v. 52, p. 55—86.
- Ragland P. C.** Composition and structural state of the potassic phase in perthites as related to petrogenesis of a granitic pluton. «Lithos» 1970, v. 3, № 2, p. 167—189.
- Smith J. V., MacKenzie W. S.** Atomic, chemical and physical factors that control the stability of alkali feldspars. Estudios Geol. Cursill. y Confer., 1961, v. 8, p. 39—52.
- Stewart D. B., Ribbe P. H.** Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si ordering. Amer. Journ. Sci., 1969, v. 267-A, p. 444—462.
- Weitz G.** Die Struktur des Sanidins bei verschiedenen Ordnungsgraden. Z. Kristallogr., 1972, B. 136, H 5/6, S. 418—426.
- Williams P. P. and Megaw H. D.** The crystal structure of low and high albites at (—) 180°C. Acta Cryst., 1964, v. 17.
- Wright T. L.** X-ray and optical study of alkali feldspar: II. An X-ray method for determining the composition and structural state from measurement of 2θ values for three reflections. Amer. Miner., 1968, v. 53, p. 88—104.

О. Н. ВОЛЫНЕЦ, Э. И. ПОПОЛИТОВ, Г. Б. ФЛЕРОВ, И. Т. КИРСАНОВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЯДА ГЛАВНЫХ И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАГИОКЛАЗАХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД И ВКЛЮЧЕНИЙ КУРИЛО-КАМЧАТСКОЙ ОСТРОВНОЙ ДУГИ

В течение последних лет был опубликован ряд работ о составе, морфологии, упорядоченности, количественном распределении вкрапленников плагиоклаза в четвертичных лавах Камчатки и Курил (Родионова и др., 1966; Волынец, 1971; Масуренков, 1972; Волынец, Колосков, 1973; Ванде-Кирков, 1974; и др.). Появились также данные и о плагиоклазах включений в вулканических породах (Богоявленская, Эрлих, 1969; Щека и др., 1970; Масуренков, Волынец, 1971; Селягин, 1974, 1975; Федорченко, Родионова, 1975). Наиболее полно такие материалы представлены в монографии О. Н. Волынца и А. В. Колоскова (1976). Однако в подавляющем большинстве опубликованных работ (кроме работ о включениях) данные о составе плагиоклазов основаны только на оптических определениях, а сведения о содержании микроэлементов в плагиоклазах лав Курило-Камчатской зоны вообще отсутствуют. Предлагаемое сообщение восполняет этот пробел.

В работе использовано около 140 анализов плагиоклазов на отдельные компоненты (Ca, Na, K, Rb, Li, Ba, Sr, Fe, Mn, Mg) и около 60 полных силикатных анализов мономинеральных проб, в числе которых 22 ранее опубликованных анализа (Влодавец, Пийп, 1957; Богоявленская, Эрлих, 1969; Щека и др., 1970; Ермаков, 1971; Масуренков, Волынец, 1971; Федорченко, Родионова, 1975) и 18 новых анализов (главным образом из плагиоклазов включений), любезно предоставленных авторам Э. Н. Эрлихом, С. А. Щекой и Ю. М. Дубиком. 135 анализов выполнены из вкрапленников плагиоклазов в лавах, остальные — из мегакристаллов в лавах и полнокристаллических включений в вулканитах. Полные силикатные анализы плагиоклазов выполнялись методом «мокрой химии» в лабораториях Института вулканологии, ДВГИ, ГЕОХИ АН СССР, частные анализы — в лабораториях ГЕОХИ СО АН СССР; аналитики: Г. И. Селиванова, В. М. Новиков, Т. В. Долгова, Г. И. Макарова, Ж. А. Щека. Содержание Ca, Mg, Fe, Mn определялось методом атомной абсорбции на приборе Perkin-Elmer-403; Na, K, Rb, Li — методом пламенной фотометрии на приборе ДФС-13; Ba и Sr — количественным спектральным методом, причем Sr, кроме того, и методом атомной абсорбции. По результатам выполненных определений рассчитано среднее содержание отдельных компонентов и молекулярные составы плагиоклазов различных типов четвертичных вулканических пород Камчатки и Курильских островов, а также плагиоклазов полнокристаллических включений в них. Для мономинеральных проб плагиоклаза из средних и кислых кварцсодержащих пород, засоренных кварцем (количество кварца определялось по результатам расчета молекулярного состава плагиоклаза), все измеренные компоненты пересчитаны на 100% плагиоклаза.

Общая характеристика плагиоклазов лав и полнокристаллических включений в них

Вкрапленники плагиоклаза встречаются практически во всех четвертичных лавах Камчатки и Курил, за исключением некоторых высоко-

комагнезических базальтов. При этом в среднем их количество постепенно убывает по мере увеличения кислотности пород от базальтов до липаритов, хотя вариации в содержании для каждой группы пород значительны (Волынец, Колосков, 1976). Коэффициент вариации содержания плагиоклаза также уменьшается от основных пород к кислым.

Вкрапленники плагиоклаза в лавах встречаются в следующих ассоциациях: в базальтах и андезито-базальтах — Пл+Ол, Пл+Пр, Пл+Ол+Пр±Кв, редко Ол+Амф+Пр±Би+Пл; в андезитах и андезито-дацитах — Пл+Пр, Пл+Пр+Амф±Кв, Пл+Ол+Пр±Амф±Кв; в дацитах и липарито-дацитах — Пл+Пр, Пл+Пр+Амф±Кв, Пл+Пр+Амф+Би±Кв, Пл+Амф+Би+Кв, Пл+Би+Кв; в липаритах — Пл+Пр, Пл+Амф+Би±Кв, Пл+Би±Кв. Отметим, что абсолютное большинство кайнозойских лав Камчатки и Курил однополевошпатовые, что соответствует существенно натровому характеру пород этого региона. Лишь совсем недавно М. Г. Патока обнаружил в Среднем лавном поле Камчатки двуполевошпатовые трахиандезиты и субщелочные дациты, отличающиеся высоким содержанием K_2O .

Характерная особенность вкрапленников плагиоклаза в изученных эффузивах — многочисленные «расплавные» микровключения вулканического стекла, стекла и газа, а также стекла, газа и минералов-узников.

Судя по данным оптических определений (Волынец, Колосков 1973, 1976), состав вкрапленников плагиоклаза в лавах колеблется в широких пределах, причем даже в одном шлифе его вариации могут лежать в пределах 30—50% Ап. Это обусловлено как обычно резко проявленной зональностью (прямой, повторяющейся, реже обратной), так и присутствием кристаллов с ядрами, значительно отличающимися по содержанию Ап. Эмпирическое распределение составов вкрапленников плагиоклаза в основных лавах и в большинстве средних лав не противоречит нормальному закону. В кислых лавах отклонения от нормального закона обычны, что может быть связано с наличием генераций, не являющихся продуктами равновесной кристаллизации расплавов данного состава. Это, в свою очередь, может указывать и на связь кислых расплавов с более основными магмами.

Средний модалный состав вкрапленников плагиоклаза характеризуется четкой линейной зависимостью от содержания SiO_2 в породах и от состава нормативного плагиоклаза, причем разница между модалным и нормативным составами всегда выше нуля. Кристаллизация вкрапленников плагиоклаза в четвертичных лавах Камчатки и Курил происходит в приповерхностных условиях, близких к условиям становления малоглубинных интрузий, при давлении водяного пара от 0 до 1,5—2,0 кб (Богоявленская и др., 1971; Волынец, Колосков, 1973, 1976). Интервал температур кристаллизации вкрапленников плагиоклазов в основных лавах составляет 1430—1100°C, в средних от 1350 до 950—1100, в кислых — от 1100 (и более) до 850° (Бакуменко, 1970; Гриб 1974; Селянгин, 1976; Волынец, Колосков, 1976; и др.).

Плагиоклазы полнокристаллических включений в вулканических породах весьма разнообразны по особенностям состава, морфологии соотношению модалного и нормативного составов, что связано не только с различиями состава пород включений, но и условий их образования (Волынец, Колосков, 1976). Так, в группе включений ряда габбро — гранит есть включения и родственные вмещающим лавам, и ксеногенные по отношению к ним. Плагиоклазы включений первого типа характеризуются теми же особенностями, что и плагиоклазы вкрапленников эффузивов. Плагиоклазы ксеногенных включений изменяются от почти незональных, часто с признаками заметной перекристаллиза-

ции кристаллов — во включениях глубинных интрузивных пород — до резкозональных, с широким интервалом изменения основности неравновесных кристаллов — во включениях интрузивных пород фашии малых глубин.

Особую группу составляют плагиоклазы троктолитовых, алливалитовых, эвкритовых включений с анортитом. Это, как правило, крупнокристаллические (до гигантокристаллических) породы, главным компонентом которых является незональный плагиоклаз анортитового состава. В лавах вулканов, где отмечаются подобные включения, обычно встречаются также мегакристаллы анортита (или битовнит-анортита). В отличие от плагиоклаза включений мегакристаллы плагиоклаза в лавах нередко имеют узкую кайму более натрового состава. Удивительно однообразие состава, морфологии и парагенетических ассоциаций плагиоклаза таких включений и мегакристаллов. Температуры кристаллизации подобных плагиоклазов 1340—1430°C (Селянгин, 1976).

Аналитические результаты

Молекулярные составы плагиоклазов. Состав валовых проб вкрапленников плагиоклаза в лавах, рассчитанный по содержанию кальция, натрия и калия, колеблется от анортитов в некоторых базальтах до олигоклаз-андезинов в дацитах и липаритах. При этом состав плагиоклазов в породах одинаковой основности может существенно различаться в зависимости от петрохимических особенностей материнских пород, в первую очередь от их щелочности. Так, средний состав плагиоклаза базальтов Камчатки варьирует от $Ap_{90,3}$ в низкощелочных (типа островных толеитов) разностях через $Al_{65,3}$ в базальтах умеренной щелочности до $Ap_{60,9}$ в субщелочных; аналогично в низкощелочных — липаритах — $Ap_{44,3}$, в липаритах умеренной щелочности — $Ap_{33,4}$ (табл. 1). В целом плагиоклазы пород низкощелочной серии во всем интервале изменения основности вулканитов от базальтов до липаритов отличает более кальциевый состав (рис. 1). Вместе с тем плагиоклазы курильских лав все же несколько более кальциевые, чем плагиоклазы соответствующих по щелочности и кремнекислотности камчатских лав (ср. табл. 1 и табл. 2). Это может быть связано с несколько более высоким содержанием в курильских лавах глинозема («Петрохимия...», 1966).

Наиболее полную картину связи химического состава плагиоклазов и материнских пород дает, по-видимому, сравнение молекулярного и нормативного составов плагиоклазов. Подобная диаграмма (рис. 2) не только показывает возрастание содержания Ap -молекулы в модельном плагиоклазе с увеличением кальциевости нормативного плагиоклаза, но и позволяет рассмотреть ряд новых аспектов этой связи. Так, оказывается, что при одинаковом нормативном составе плагиоклазов материнских пород молекулярный состав плагиоклазов в породах с безводными ассоциациями темноцветных минералов заметно более кальциевый, чем в породах с водосодержащими ассоциациями темноцветных минералов. Наличие же или отсутствие во вкрапленниках лав водосодержащих темноцветных минералов может, по-видимому, служить прямым указанием на степень газонасыщенности исходных расплавов. Объяснить наблюдаемый эффект влиянием температур кристаллизации (более высокотемпературные расплавы дают безводные ассоциации темноцветных минералов и соответственно более кальциевый плагиоклаз), очевидно, нельзя, поскольку, по данным ряда авторов (Бакуменко, 1970; Гриб, 1974), температуры гомогенизации первичных «расплавных» включений в плагиоклазах из амфиболсодержащих и безамфиболовых андезитов, андезито-дацитов и даже дацитов близки ($1340 \pm 10^\circ C$).

Состав вкрапленников плагиоклаза из различных типов четвертичных вулканических пород Камчатки

Компоненты	Базальты			Андезито-базальты	
	Щелочность				
	низкая	умеренная	повышенная	низкая	повышенная
Ca	13,13(14) 11,43—14,00	9,38(13) 8,30—9,94	8,85(15) 7,50—10,10	9,70(4) 8,0—11,50	8,24(8) 7,94—8,43
Na	0,79(14) 0,24—1,31	2,89(13) 2,28—3,26	3,12(15) 2,78—3,34	2,50(4) 1,47—3,75	3,35(8) 2,97—3,75
K	0,11(14) 0,03—0,19	0,31(13) 0,14—0,42	0,52(15) 0,33—0,78	0,18(4) 0,11—0,21	0,55(8) 0,33—0,73
Fe	0,57(10) 0,47—0,79	—	—	0,54(4) 0,37—0,68	0,41(1)
Mg	1050(9) 480—1870	—	—	740(4) 600—1020	300(1)
Mn	74(11) 46—155	—	—	74(4) 62—86	23(1)
Rb	0,8(12) 0,2—2,0	1,8(10) 0,4—3,5	1,7(4) 1,3—2,0	1,1(4) 0,6—2,0	2,9(3) 1,8—3,6
Li	1,5(11) 0,7—2,7	5,9(13) 2,0—14,6	4,0(4) 2,0—8,4	4,1(4) 1,6—7,2	7,2(3) 4,3—11,0
Ba	17(6) 10—27	205(17) 120—360	235(5) 200—270	92(4) 29—130	260(3) 190—320
Sr	445(6) 400—520	510(17) 430—650	530(5) 410—770	515(4) 450—600	540(3) 450—630
K/Rb	1270 1000—2380	1720 1000—4000	3060 2300—3080	1630 1050—2420	1890 1200—1900
Ca/Sr	293 252—311	184 155—218	166 97—216	186 133—256	153 148—183
Ba/Sr	38 25—51	402 246—820	443 351—580	179 64—217	482 190—712
×1000	90,3(14) 83,5—96,9	65,3(13) 61,7—71,2	60,9(15) 57,0—63,7	68,7(4) 55,6—82,0	57,6(8) 55,4—60,0
An	9,0(14) 2,7—15,5	32,3(13) 26,4—37,6	35,3(15) 32,7—39,9	30,0(4) 17,2—42,9	38,5(8) 34,7—42,3
Ab	0,7(14) 0,2—1,3	2,2(13) 1,1—2,8	3,8(15) 2,5—5,8	1,3(4) 0,8—1,6	3,9(8) 2,3—5,3
Or					

Обращает на себя внимание резкое отклонение фигуративных точек ряда анализов (см. рис. 2, поле 1б) от основной массы точек (поле 1а) в сторону более кальциевых модальных плагиоклазов. Во всех случаях аномальные анализы принадлежат плагиоклазам лав Восточной Камчатки и Курил. Такие отклонения могут объясняться принадлежностью существенной части вкрапленников к ксеногенной или протокристаллической фазам, связанным с кристаллизацией более основных по составу, еще недифференцированных расплавов. Это предположение согласуется с наличием во многих породах Восточной Камчатки и Курил редких крупных кристаллов (мегакристаллов) битовнит-анортита, состав которых не зависит от состава вмещающих пород (табл. 3), но близок к составу плагиоклазов низкощелочных базальтов, широко развитых в этой зоне (см. табл. 1—2), и особенно, анортитсодержащих включений типа алливалитов и троктолитов, весьма характерных для вулканитов этого региона (Богоявленская, Эрлих,

Компо- ненты	Андезиты		Андезито-дациты	
	Щелочность			
	низкая	умеренная	низкая	умеренная
Ca	9,08(4)	6,36(11)	8,30(1)	6,40(6)
	6,93—11,03	5,57—6,93		5,62—7,09
Na	2,81(4)	4,32(11)	3,60(1)	4,57(6)
	1,76—3,82	3,90—4,85		4,13—4,94
K	0,22(4)	0,39(11)	0,31(1)	0,47(6)
	0,10—0,30	0,20—0,63		0,30—0,65
Fe	0,52(4)	0,34(11)	0,45(1)	0,28(4)
	0,25—0,87	0,28—0,63		0,22—0,36
Mg	645(4)	510(11)	360(1)	360(4)
	500—1085	130—900		190—660
Mn	74(4)	58(11)	93(1)	46(4)
	46—86	46—87		39—57
Rb	2,2(4)	2,6(11)	1,5(1)	2,8(4)
	0,6—4,3	0,6—5,6		2,0—4,0
Li	10,6(4)	9,2(10)	4,3(1)	20,2(5)
	4,0—21,2	2,5—18,0		13,9—21,2
Ba	127(4)	336(8)	—	421(4)
	110—150	190—510		335—548
Sr	625(4)	790(8)	800(1)	788(4)
	570—600	560—1100		600—962
K/Rb	1000	1500	2070	1640
	583—3380	780—4520		1430—3280
Ca/Sr	145	80	104	80
	110—178	54—118		67—107
Ba/Sr ×1000	203	425	—	534
	183—238	173—708		348—649
An	64,2(4)	45,9(11)	57,1(1)	44,4(6)
	51,3—78,7	41,3—51,2		39,1—49,2
Ab	34,2(4)	51,2(11)	40,7(1)	52,2(6)
	20,6—46,4	47,3—55,7		47,2—56,7
Or	1,6(4)	2,8(11)	2,2(1)	3,4(6)
	0,7—2,3	1,5—4,4		2,1—4,6

1969; Щека и др., 1970; Федорченко, Родионова, 1975; Волюнец, Колосков, 1976).

Состав плагиоклазов полнокристаллических включений в вулканических породах, как и состав вкрапленников плагиоклаза в лавах, также колеблется в широких пределах — от анортитов до натровых андезинов (табл. 4). Анортитсодержащие включения (алливалиты, троктолиты, эвкриты) и битовнитовые габбро отмечены почти исключительно на вулканах, где проявлены низкощелочные базальты типа островных толеитов, хотя сами включения гораздо чаще встречаются в средних и кислых пирокластических отложениях, чем в базальтах. При сходстве составов плагиоклазов анортитсодержащих включений и вкрапленников низкощелочных базальтов в среднем плагиоклазы вкрапленников базальтов все же несколько менее кальциевые за счет развития вокруг анортитовых ядер вкрапленников кайм более натрового плагиоклаза. Наблюдаемое сходство составов может быть одним из аргументов в пользу высказанного ранее утверждения (Богоявленская, Эрлих, 1969; Щека и др., 1970; Селянгин, 1974; Волюнец, Колосков,

Компо- ненты	Дациты		Липариты	
	Щелочность			
	низкая	умеренная	низкая	умеренная
Ca	7,08(4)	5,60(10)	6,28(2)	4,82(6)
	6,79—7,44	4,64—6,53	6,00—6,57	3,30—5,00
Na	4,24(4)	5,00(10)	4,60(2)	5,45(6)
	4,07—4,60	4,36—5,62	4,30—5,00	5,02—5,82
K	0,28(4)	0,55(10)	0,28(2)	0,57(6)
	0,25—0,32	0,47—0,61	0,27—0,30	0,45—0,70
Fe	0,43(4)	0,32(7)	0,45(2)	0,30(5)
	0,40—0,48	0,22—0,44	0,38—0,52	0,24—0,43
Mg	590(4)	350(7)	265(2)	390(4)
	270—720	210—500	230—300	260—600
Mn	65(4)	74(7)	66(2)	72(6)
	54—78	70—93	54,78	67—79
Rb	1,5(4)	3,1(7)	1,0(2)	4,3(4)
	1,2—2,0	1,3—4,7	0,8—1,2	1,4—7,0
Li	16,0(4)	22,0(7)	17,8(2)	10,7(4)
	7,0—21,4	9,6—31,1	16,0—19,7	7,0—13,0
Ba	212(4)	445(7)	380(1)	570(6)
	190—250	284—600		450—760
Sr	528(4)	792(7)	530(1)	830(6)
	450—650	720—918		650—980
K/Rb	1870	1740	2800	1330
	1250—2380	1280—3615	2440—3750	1000—3570
Ca/Sr	134	68	113	58
	104—155	62—76		38—68
Ba/Sr	413	562	702	687
	358—489	326—780		563—776
An	49,4(4)	38,9(10)	44,3(2)	33,4(6)
	49,2—50,7	32,3—46,0	41,3—47,3	30,3—39,5
Ab	48,6(4)	57,1(10)	53,7(2)	62,4(6)
	47,1—50,8	49,6—64,1	50,7—56,6	57,2—66,1
Or	2,0(4)	4,0(10)	2,0(2)	4,0(6)
	1,7—2,4	3,3—4,8	2,0—2,1	3,3—5,0

Примечание. Здесь и в следующих таблицах в числителе — среднее содержание компонента, в скобках — количество анализов, в знаменателе — вариации содержания в образцах; Ca, Na, K, Fe в %, Mg, Mn, Rb, Li, Ba, Sr — в г/т, Ab, An, Or — в молекулярных %; содержание Fe и Mg, кроме особо оговоренных случаев, по данным атомно-абсорбционного метода.

1976; и др.) о родственном лавам происхождении аортитсодержащих включений. Показательно в этом отношении отмеченное отклонение от правила: ассоциация аортитсодержащих включений и мегакристаллов аортита не с низкощелочными, а с субщелочными базальтами (вулкан Алайд, Северные Курилы), поскольку и состав вкрапленников плагиоклаза в лавах в этом случае не характерен для субщелочных разновидностей, а, напротив, сходен с составом плагиоклазов низкощелочных базальтов — An₈₃ (см. табл. 2, 4).

Лабрадоровые габбро, андезин-лабрадоровые габбро-диориты и андезиновые гранодиориты отмечаются в породах с умеренной щелочностью, причем преимущественно в пирокластических отложениях среднего состава. Характерно, что все типы этих пород могут встречаться совместно, например в андезитах вулкана Шивелуч: габбро — An₆₁,

Состав вкрапленников плагиоклаза из различных типов четвертичных

Компоненты	Базальты			Андезито-базальты		
	Щелочность					
	низкая	умеренная	повышенная	низкая	умеренная	повышенная
Ca	$\frac{12,0(5)}{11,5-12,7}$	$\frac{11,28(2)}{10,85-11,70}$	$\frac{11,86(5)}{10,8-12,8}$	$\frac{11,04(3)}{9,96-12,70}$	$\frac{8,90(3)}{8,64-9,07}$	11,03(1)
Na	$\frac{1,10(5)}{0,60-1,25}$	$\frac{1,57(2)}{1,08-2,07}$	$\frac{1,37(5)}{0,62-2,12}$	$\frac{1,45(3)}{0,82-1,97}$	$\frac{2,87(3)}{2,82-2,87}$	2,02(1)
K	$\frac{0,13(5)}{0,06-0,26}$	$\frac{0,19(2)}{0,16-0,22}$	$\frac{0,20(5)}{0,13-0,26}$	$\frac{0,13(3)}{0,06-0,17}$	$\frac{0,21(3)}{0,19-0,22}$	0,27(1)
Fe	$\frac{0,68(5)}{0,54-0,89}$	$\frac{0,61(2)}{0,59-0,63}$	$\frac{0,63(3)}{0,42-0,75}$	$\frac{0,72(3)}{0,61-0,93}$	$\frac{0,71(3)}{0,60-0,75}$	0,55(1)
Mg	$\frac{1180(5)}{300-1390}$	$\frac{935(2)}{725-1145}$	—	$\frac{1040(3)}{420-1870}$	$\frac{1080(5)}{785-1450}$	1870(1)
Mn	$\frac{91(5)}{62-124}$	$\frac{81(2)}{77-26}$	—	$\frac{93(3)}{54-132}$	$\frac{95(3)}{78-100}$	78(1)
Rb	$\frac{1,5(5)}{0,2-3,7}$	$\frac{4,1(2)}{1,8-6,5}$	$\frac{1,1(3)}{0,8-1,6}$	$\frac{1,1(3)}{0,3-1,8}$	$\frac{2,0(3)}{1,0-2,4}$	3,0(1)
Li	$\frac{2,6(5)}{0,8-3,5}$	$\frac{4,8(2)}{3,0-6,6}$	—	$\frac{4,3(3)}{1,8-9,0}$	$\frac{9,8(3)}{6,0-15,3}$	4,0(1)
Ba	$\frac{17(5)}{10-27}$	$\frac{73,2}{57-90}$	$\frac{87,3}{55-150}$	$\frac{32(2)}{31-33}$	$\frac{100(3)}{90-120}$	—
Sr	$\frac{376(5)}{280-470}$	$\frac{585(2)}{410-760}$	$\frac{1093(3)}{1040-1160}$	$\frac{387(3)}{350-460}$	$\frac{543(3)}{460-620}$	1350(1)
K/Rb	$\frac{870}{625-3000}$	$\frac{460}{310-890}$	$\frac{1640}{1670-1780}$	$\frac{1180}{945-2000}$	$\frac{1050}{835-1900}$	900
Ca/Sr	$\frac{319}{245-454}$	$\frac{193}{143-285}$	$\frac{108}{100-120}$	$\frac{285}{276-300}$	$\frac{164}{145-188}$	82
Ba/Sr ×1000	$\frac{45}{36-57}$	$\frac{125}{118-139}$	$\frac{79}{50-140}$	$\frac{83}{81-89}$	$\frac{186}{148-261}$	—
Ap	$\frac{86,0(5)}{83,2-92,4}$	$\frac{80,4(2)}{75,0-85,8}$	$\frac{82,9(5)}{73,7-91,3}$	$\frac{81,0(3)}{74,5-90,0}$	$\frac{64,7(3)}{63,7-65,2}$	75,4(1)
Ab	$\frac{13,0(5)}{7,2-14,9}$	$\frac{18,3(2)}{13,0-23,5}$	$\frac{15,7(5)}{7,4-24,5}$	$\frac{18,0(3)}{9,5-24,2}$	$\frac{33,8(3)}{33,3-34,7}$	22,7(1)
Or	$\frac{0,9(5)}{0,4-1,9}$	$\frac{1,3(2)}{1,2-1,5}$	$\frac{1,4(5)}{0,9-1,8}$	$\frac{1,0(3)}{0,5-1,3}$	$\frac{1,5(3)}{1,3-1,6}$	1,9(1)

габбро-диориты — Ap₄₄₋₄₇, гранодиориты — Ap₃₄₋₃₇. Включения подобного рода могут быть как родственными вмещающим лавам, так и ксеногенными по отношению к ним (Селянгин, 1974; Масуренков, Воынец, 1971; Воынец, Богоявленская, 1976; Воынец, Колосков, 1973, 1976; и др.). Данные табл. 4, касающиеся включений указанных групп, относятся только к их ксеногенным разностям.

Содержание малых и редких элементов в плагиоклазах. Содержание ряда малых и редких элементов в плагиоклазах связано с валовыми составами плагиоклазов, но не для всех элементов эта связь отчетлива (рис. 3). Так, с содержанием Ap-молекулы в плагиоклазе обнаруживают сильную отрицательную корреляцию K, Ba, Sr, слабую отрицательную — Li, положительную — Fe. Для Mn определяется сложная криволинейная зависимость, а для Rb — связь весьма неотчетлива, хотя в среднем содержание Rb увеличивается от кальциевых плагиоклазов к натровым (см. табл. 1—3). Величины

вулканических пород Курильских островов

Андезиты		Андезито-дациты		Дациты
Щелочность				
низкая	умеренная	повышенная	низкая	низкая
10,79(2)	9,04(5)		9,57(5)	6,80(4)
9,28—12,30	8,24—9,79	8,0(1)	8,06—10,48	6,67—6,95
1,61(2)	3,14(5)		2,78(5)	4,53(4)
1,10—2,22	2,92—3,45	2,82(1)	2,26—3,68	4,42—4,62
0,12(2)	0,35(5)		0,27(5)	0,32(4)
0,06—0,18	0,19—0,54	0,46(1)	0,20—0,36	0,21—0,57
0,65(2)	0,70(5)		0,54(5)	0,42(4)
0,57—0,73	0,61—0,75	0,65(1)	0,38—0,68	0,40—0,43
995(2)	1570(5)		2190(5)	1040(3)
905—1085	665—2840	1930(1)	665—3860	770—1100
93(2)	96(5)		99,5	77(4)
78—108	78—116	100(1)	85—108	62—100
0,9(2)	4,7(5)		4,6(5)	3,5(4)
0,3—1,6	1,8—6,2	7,7(1)	1,5—6,8	1,6—7,0
5,2(2)	7,2(5)		12,8(5)	12,7(4)
3,4—7,0	5,0—10,0	1,7(1)	8,6—15,2	10,4—14,6
67(1)	146(4)		59(1)	151(4)
	100—224	370(1)	50—86	131—174
404(2)	487(4)		418(4)	489(4)
350—458	410—610	1000(1)	398—450	450—555
1330	745		590	914
1125—1430	415—1165	595	500—1600	810—1265
267	186		228	139
265—269	175—237	80	225—264	119—152
166	300		141	308
	239—476	370	64—217	236—379
78,8(2)	62,0(5)		66,4(5)	46,3(4)
70,8—86,8	57,1—67,1	61,1(1)	55,9—72,8	45,8—46,7
20,3(2)	35,7(5)		31,7(5)	51,4(4)
12,8—27,8	31,6—40,0	35,3(1)	25,8—42,0	49,4—52,8
0,9(2)	2,4(5)		2,0(5)	2,2(4)
0,4—1,4	1,3—3,8	3,6(1)	1,4—2,6	1,4—3,9

Ca/Sr отношения прямо коррелируют с содержанием An, для Ba/Sr наблюдается обратная корреляция, а величины K/Rb отношения вообще не зависят от состава плагиоклазов.

Величина концентраций ряда микроэлементов в плагиоклазах зависит и от состава пород. Так, при равном содержании An-молекулы плагиоклазы из пород низкощелочной серии отличаются от плагиоклазов пород с умеренной или повышенной щелочностью более низким содержанием K и Ba (см. рис. 3), т. е. элементов, концентрация которых в указанных сериях пород резко различна. Вместе с тем величины содержания Fe, Mn, Sr в плагиоклазах пород с низкой и умеренной щелочностью близки при (возможно, вследствие) близости их концентраций в породах обеих серий. Однако содержание Rb и Li в плагиоклазах не различается, несмотря на то что в породах разных по щелочности серий отличия в концентрации этих элементов весьма существенны. Причина этого несоответствия неясна.

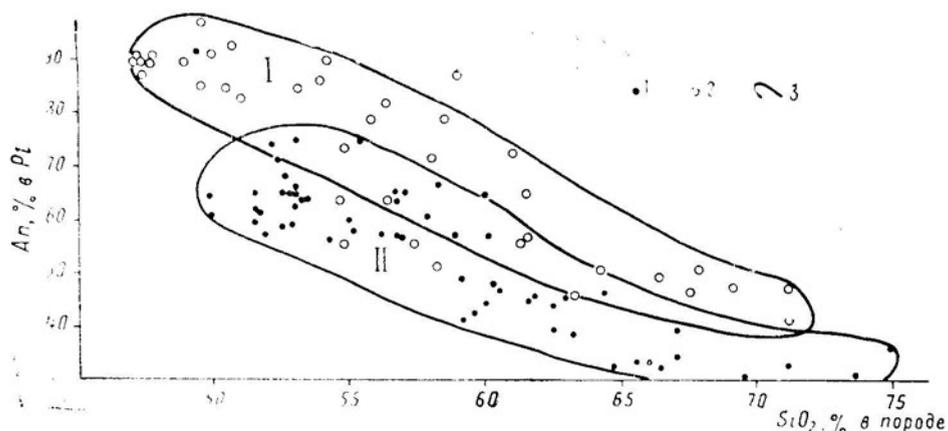


Рис. 1. Зависимость состава плагиоклазов от содержания кремнезема в породах 1— породы умеренной и повышенной щелочности, 2— породы пониженной щелочности; I—II— поля серий пород, различающихся по щелочности, 3— линия раздела полей (здесь и далее)

Следует подчеркнуть, что корреляция содержания различных элементов в плагиоклазах и материнских породах имеет множественный характер. Так, содержание Na, K, Ba, Sr в плагиоклазах зависит от концентрации соответствующих элементов во вмещающих породах (рис. 4), и вместе с тем содержание этих элементов в плагиоклазах и даже валовой состав плагиоклазов тесно связаны с концентрацией ряда главных химических элементов пород, например калия (рис. 5). Характер корреляции содержания малых элементов в плагиоклазах и валовых составах пород, как правило, не зависит от основности пород. Однако по темпу накопления Sr в плагиоклазе основные и средние породы заметно отличаются от кислых. Концентрации Rb и Li в плагиоклазах слабо связаны с содержанием в материнских породах как этих элементов, так и K.

Прекрасным примером, иллюстрирующим вариации содержания микроэлементов в плагиоклазах близкого состава в зависимости от их концентраций в лавах, являются данные табл. 5, согласно которым более чем двукратное изменение содержания Sr и величины Ca/Sr отношения в породах сопровождается аналогичными изменениями в плагиоклазах.

Содержание микроэлементов в плагиоклазах полнокристаллических включений изучено недостаточно полно. Тем не менее здесь прослеживается та же общая тенденция изменения концентраций микроэлементов в плагиоклазах в зависимости от их валового состава, как и для вкрапленников плагиоклаза в лавах (см. табл. 4). Наиболее полные данные получены для плагиоклазов алливалитовых и троктолитовых включений. Подобно сходству валовых составов плагиоклазов таких анортитсодержащих включений и мегакристаллов анортита с составами плагиоклазов базальтов тех вулканов, где такие включения встречаются, проявляется сходство и в содержании микроэлементов. Так, при близком составе плагиоклазов таких включений и мегакристаллов (во всех случаях это анортиты) из разных вулканов Восточной Камчатки и Курильских островов содержание Sr и величина Ca/Sr отношения в них заметно изменяется в соответствии с этими величинами в базальтах и вкрапленниках плагиоклазов в базальтах (табл. 6).

Обсуждение результатов

Представленные данные о содержании в плагиоклазах K, Ba, Sr, Mn хорошо согласуются с результатами, полученными с помощью ми-

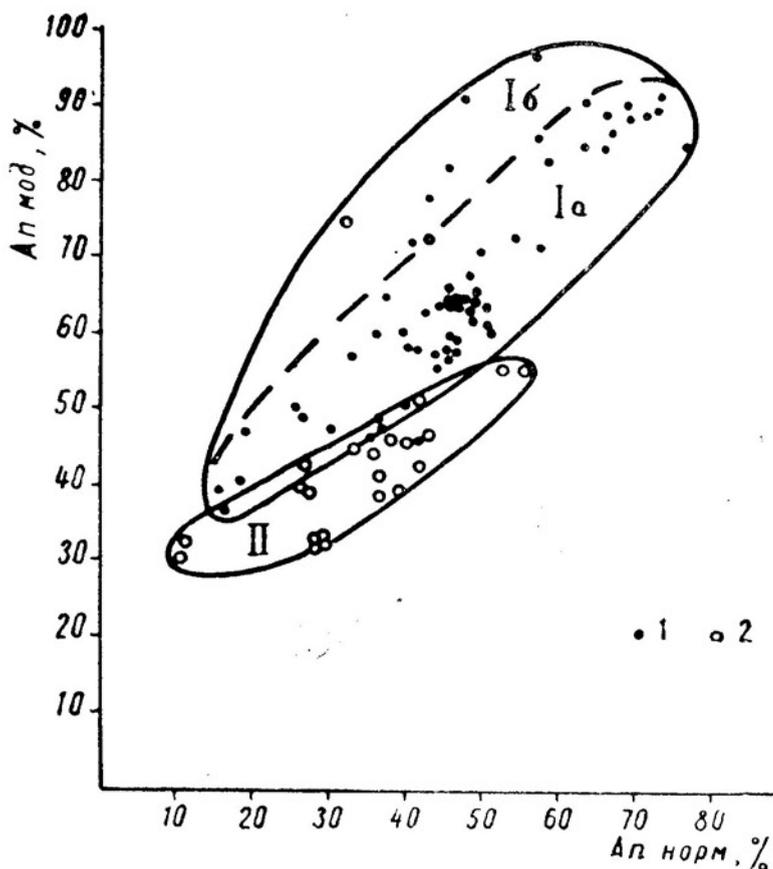


Рис. 2. Соотношение модалых и нормативных составов плагиоклазов
 1 — породы с безводными темноцветными минералами (поле Iа, Iб), 2 —
 породы с водосодержащими темноцветными минералами (поле II)

кроанализаторов для плагиоклазов соответствующего состава (Ribbe, Smith, 1966; Corlett, Ribbe, 1967). Однако максимальное содержание Fe и особенно Mg, по нашим наблюдениям, нередко выше, чем приведенное в цитированных работах: Fe — 0,9—0,93%, Mg — 0,28—0,38 против (соответственно) 0,68 (Corlett, Ribbe, 1967) и <0,02% (Ribbe, Smith, 1966). Еще более высокие концентрации Fe в плагиоклазах (до 1,2—1,4%) обнаружены при полных химических анализах. Повышенная концентрация Fe и Mg в плагиоклазах может быть связана с засорением проб включениями Fe—Mg минералов, а также с наличием в плагиоклазах эффузивов мелких и мельчайших включений вулканического стекла, от которых невозможно освободиться при подготовке проб. Однако закономерное увеличение содержания Fe от натровых плагиоклазов к кальциевым (см. рис. 3, табл. 1—4), даже когда кальциевые плагиоклазы весьма чистые (как в анортитсодержащих включениях), приводит к мысли, что существенная часть Fe (в виде Fe^{3+} , судя по данным химических анализов) входит в решетку плагиоклазов. В этом случае часть Fe-содержащих минералов (главным образом магнетитов), даже выступающая как включения в плагиоклазах, может являться результатом распада твердых растворов высокотемпературных Fe-содержащих плагиоклазов. Такое истолкование, основанное главным образом на структурных особенностях — четкой приуроченности окислов Fe к системам спайности плагиоклазов, было дано

Состав мегакристаллов плагиоклаза в вулканических породах Восточной Камчатки и Курильских островов

Компоненты	Курилы			Камчатка	
	базальты и андезитобазальты	андезиты	дациты	базальты и андезитобазальты	дациты
Ca	$\frac{13,16(8)}{12,64-13,08}$	$\frac{13,15(2)}{12,7-13,6}$	$\frac{12,30(2)}{12,12-12,48}$	$\frac{13,72(6)}{13,21-14,17}$	$\frac{13,75(2)}{13,51-14,00}$
Na	$\frac{0,89(8)}{0,45-1,11}$	$\frac{0,72(2)}{0,63-0,81}$	$\frac{1,20(2)}{1,09-1,30}$	$\frac{0,44(6)}{0,15-0,65}$	$\frac{0,52(2)}{0,44-0,60}$
K	$\frac{0,09(8)}{0,05-0,20}$	$\frac{0,07(2)}{0,05-0,09}$	$\frac{0,16(2)}{0,12-0,2}$	$\frac{0,06(6)}{0,05-0,08}$	$\frac{0,06(2)}{0,05-0,07}$
Fe	$\frac{0,63(4)}{0,50-0,77}$	—	$\frac{0,46(2)}{0,46-0,47}$	$\frac{0,74(3)^*}{0,73-0,77}$	$\frac{0,58(2)^*}{0,39-0,77}$
Mg	$\frac{900(3)}{600-1500}$	—	530(1)	—	—
Mn	$\frac{54(2)}{46-62}$	—	$\frac{73(2)}{68-77}$	—	—
Rb	$\frac{0,7(3)}{0,4-1,2}$	$\frac{0,4(2)}{0,2-0,6}$	$\frac{1,0(2)}{0,9-1,2}$	$\frac{0,4(3)}{0,3-0,5}$	—
Li	0,4(1)	—	$\frac{2,0(2)}{1,3-2,7}$	—	—
Ba	14(1)	<20(2)	—	<20(3)	—
Sr	$\frac{570(3)}{440-720}$	$\frac{650(2)}{645-655}$	$\frac{690(2)}{685-695}$	$\frac{920(3)}{825-995}$	—
K/Rb	$\frac{2500}{1000-1660}$	$\frac{1750}{1500-2000}$	$\frac{1600}{1400-1670}$	$\frac{1500}{1090-1330}$	—
Ca/Sr	$\frac{227}{179-291}$	$\frac{202}{197-208}$	$\frac{178}{165-176}$	$\frac{149}{133-167}$	—
Ba/Sr × ×1000	32	—	—	—	—
An	$\frac{91,4(8)}{85,8-94,4}$	$\frac{91,3(2)}{90,0-92,6}$	$\frac{85,2(2)}{83,8-86,6}$	$\frac{94,4(6)}{92,4-98,2}$	$\frac{96,9(2)}{96,1-97,8}$
Ab	$\frac{8,0(8)}{5,1-13,0}$	$\frac{8,3(2)}{7,1-9,4}$	$\frac{13,6(2)}{12,5-14,8}$	$\frac{5,3(6)}{1,6-7,3}$	$\frac{2,9(2)}{2,0-3,7}$
Or	$\frac{0,6(8)}{0,3-1,1}$	$\frac{0,4(2)}{0,3-0,6}$	$\frac{1,2(2)}{0,9-1,4}$	$\frac{0,3(6)}{0,2-0,5}$	$\frac{0,2(2)}{0,2-0,2}$

* Содержание Fe определено по данным полных силикатных анализов.

У. А. Диром и др. (1966). Недавно оно было подтверждено данными сравнительного изучения чистых и «облачных» (содержащих тонкие включения магнетита и гематита) плагиоклазов с помощью электронного микронзондирования, изотопного исследования кислорода плагиоклазов, рентгеновского анализа (Armbrustmacher, Banks, 1974). Добавим, что многочисленные новые данные, полученные при микронзондовом исследовании лунных образцов, показали, что плагиоклазы морских базальтов Луны могут содержать до 1,0—1,5% Fe (Read e. a., 1973).

В величинах содержания Sr в плагиоклазах, определенных с помощью количественного спектрального метода и метода атомной абсорбции, наблюдаются заметные систематические отличия. При этом по данным атомной абсорбции содержание Sr всегда несколько более высокое, чем по данным спектрального метода. Так, в плагиоклазах базальтов вулканов Малый Семячик и Стена по атомной абсорбции среднее содержание $Sr = \bar{x}_1 Sr = 570$ г/т ($x_{мин} - x_{макс} = 475 - 625$ г/т,

Состав плагиоклазов из полнокристаллических включений в вулканических породах Камчатки и Курильских островов

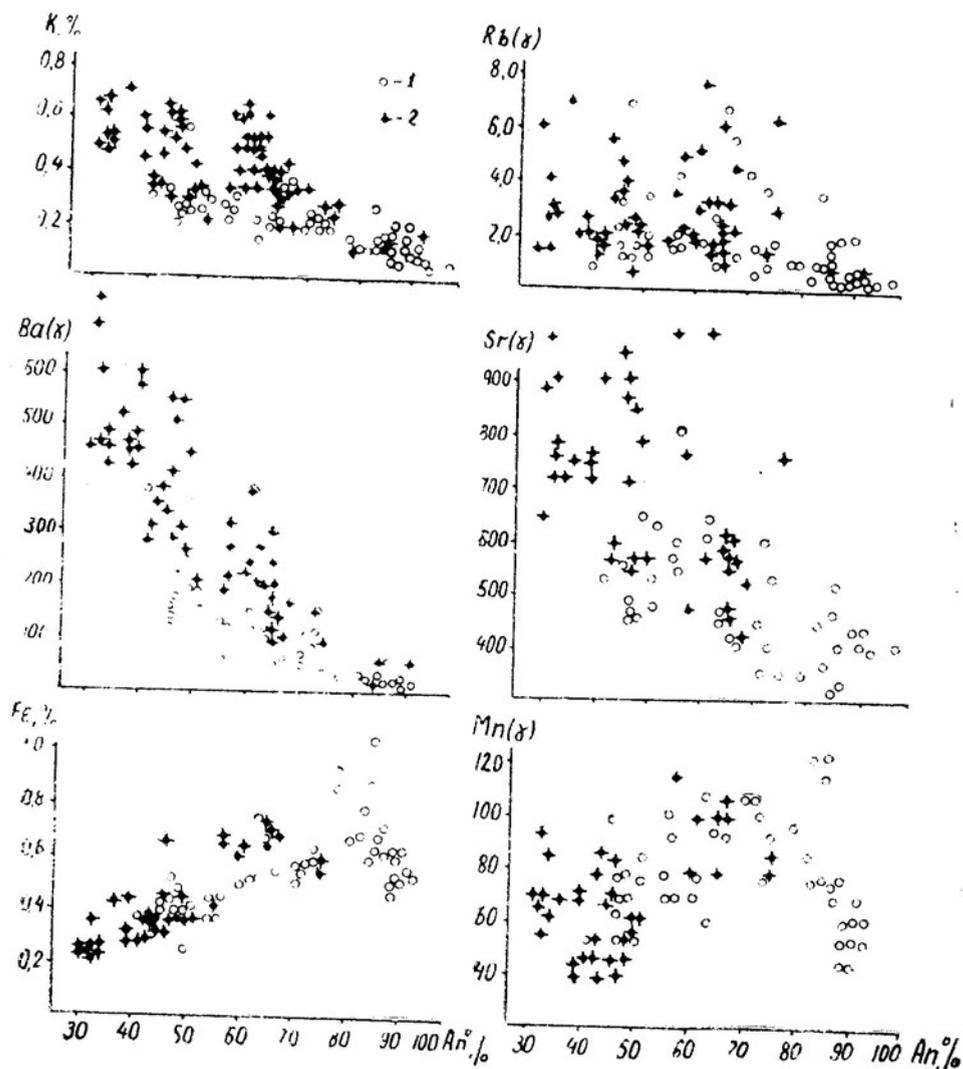
Компоненты	Камчатка						Курилы					
	габбро		габбро-диориты		гранодиориты		алливалиты, троктолиты		габбро		диориты	
	низкая	умеренная	шизкая	умеренная	шизкая	умеренная	низкая	шизкая	низкая	умеренная	шизкая	умеренная
Ca	13,37(30)	11,49(3)	7,97(1)	6,29(4)	5,16(4)	13,11(8)	10,78(3)	9,27(1)	8,51(1)			
	12,57—14,06	10,1—13,3	5,85—6,64	4,51(4)	4,91—5,48	12,56—13,53	10,21—11,66					
Na	0,57(30)	1,55(3)	3,78(1)	4,27—4,87	4,75—5,49	0,68(8)	2,05(3)	2,89(1)	3,25(1)			
	сл.—0,84	1,12—1,82	0,34(4)	0,26—0,42	0,46—0,86	0,36—0,94	1,44—2,55					
K	0,04(30)	0,16(3)	0,21(1)	0,37(2)	0,49(3)*	0,04(2)	0,24(3)	0,38(1)	0,54(1)			
	сл.—0,18	0,11—0,20	—	0,30—0,44	0,23—0,99	сл.—0,11	0,0—0,38					
Fe	0,53(19)*	—	—	600(2)	845(2)	0,83(3)*	—	—	—			
	0,21—0,82	—	—	600—600	745—945	0,80—0,86	—	—	—			
Mg	—	—	—	54(2)	38(1)	—	—	—	—			
Mn	—	—	—	46—62	—	—	—	—	—			
	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Rb	0,4(13)	1,4(2)	—	2,2(2)	3,0(1)	0,3(2)	—	—	—			
	0,2—0,9	1,1—1,7	—	1,0—3,5	—	0,3—0,3	—	—	—			
Li	1,6(2)	1,5(1)	—	2,5(2)	3,6(1)	—	—	—	—			
	1,1—2,0	—	—	2,5—2,6	—	—	—	—	—			
Ba	<20(13)	12(1)	—	420(1)	250(1)	—	—	—	—			
	—	—	—	—	—	—	—	—	—			

Компоненты	Камчатка						Курилы							
	алливалиты, троктолиты		габбро		габбро-диориты		гранодиориты		алливалиты, троктолиты		габбро		диориты	
	низкая	умеренная	низкая	умеренная	низкая	умеренная	умеренная	умеренная	низкая	умеренная	низкая	умеренная	низкая	умеренная
Щелочность														
Sr	$\frac{523(13)}{445-720}$	$\frac{500(2)}{430-570}$	—	1100(1)	$\frac{1245(2)}{1200-1290}$	1036(1)	$\frac{533(2)}{315-750}$	—	—	—	—	—	—	—
K/Rb	$\frac{1000}{1200-2000}$	$\frac{1140}{1060-1820}$	—	1190	$\frac{1580}{1200-2500}$	1540(1)	$\frac{1330}{1000-2000}$	—	—	—	—	—	—	—
Ca/Sr	$\frac{258}{193-311}$	$\frac{231}{228-315}$	—	76	$\frac{50}{45-55}$	47	$\frac{246}{172-422}$	—	—	—	—	—	—	—
An	$\frac{92,9(30)}{89,5-100}$	$\frac{80,6(3)}{76,0-86,8}$	—	61,2(1)	$\frac{44,8(4)}{42,2-47,0}$	$\frac{36,7(4)}{34,1-38,6}$	$\frac{91,8(8)}{89,0-95,1}$	$\frac{74,9(3)}{70,9-80,9}$	—	—	—	—	—	64,3(1)
Ab	$\frac{6,7(30)}{0,0-9,6}$	$\frac{18,2(3)}{12,0-22,5}$	—	37,4(1)	$\frac{52,8(4)}{51,1-55,5}$	$\frac{58,4(4)}{55,8-62,6}$	$\frac{7,9(8)}{4,6-10,7}$	$\frac{23,4(3)}{16,4-29,1}$	—	—	—	—	—	33,0(1)
Or	$\frac{0,4(30)}{0,0-1,4}$	$\frac{1,2(3)}{0,8-1,5}$	—	1,4(1)	$\frac{2,5(2)}{2,2-3,2}$	$\frac{4,9(4)}{3,3-6,3}$	$\frac{0,3(8)}{0,0-0,8}$	$\frac{1,7(3)}{0,0-2,7}$	—	—	—	—	—	2,7(1)
														3,8(1)

* Содержание Fe определено по данным полных силикатных анализов.

$n=7$), по количественному спектральному методу $\bar{x}_2\text{Sr}=410$ г/т ($x_{\min}-x_{\max}=410-520$ г/т, $n=3$); в плагиоклазах дацитов кальдеры Хангар соответственно $\bar{x}_1\text{Sr}=990$ г/т ($x_{\min}-x_{\max}=950-1015$ г/т, $n=4$), $\bar{x}_2\text{Sr}=750$ г/т ($x_{\min}-x_{\max}=720-790$ г/т, $n=4$); в плагиоклазах андезитов вулкана Шивелуч $\bar{x}_1\text{Sr}=1500$ г/т ($x_{\min}-x_{\max}=1270-1890$ г/т, $n=5$), $\bar{x}_2\text{Sr}=1040$ г/т ($x_{\min}-x_{\max}=910-1100$ г/т, $n=3$). Существенные отличия в величинах содержания Sr наблюдаются и при одинаковых по методу анализах, выполненных в разных лабораториях. Так, по данным количественного спектрального анализа лаборатории ГЕОХИ СО АН СССР, среднее содержание Sr в плагиоклазах базальтов Ключевской Сопки составляет 500 г/т ($x_{\min}-x_{\max}=440-600$ г/т, $n=15$), а по данным лаборатории физико-химических методов исследования ДВГИ ДВНЦ АН СССР — 940 г/т ($x_{\min}-x_{\max}=800-1200$ г/т, $n=5$). В связи с изложенным в таблицах и на рисунках, кроме особо оговоренных случаев, использованы только данные количественного спектрального определения содержания Sr (и Ba) в лаборатории ГЕОХИ СО АН СССР.

Концентрации Rb в плагиоклазах вулканических пород Курило-



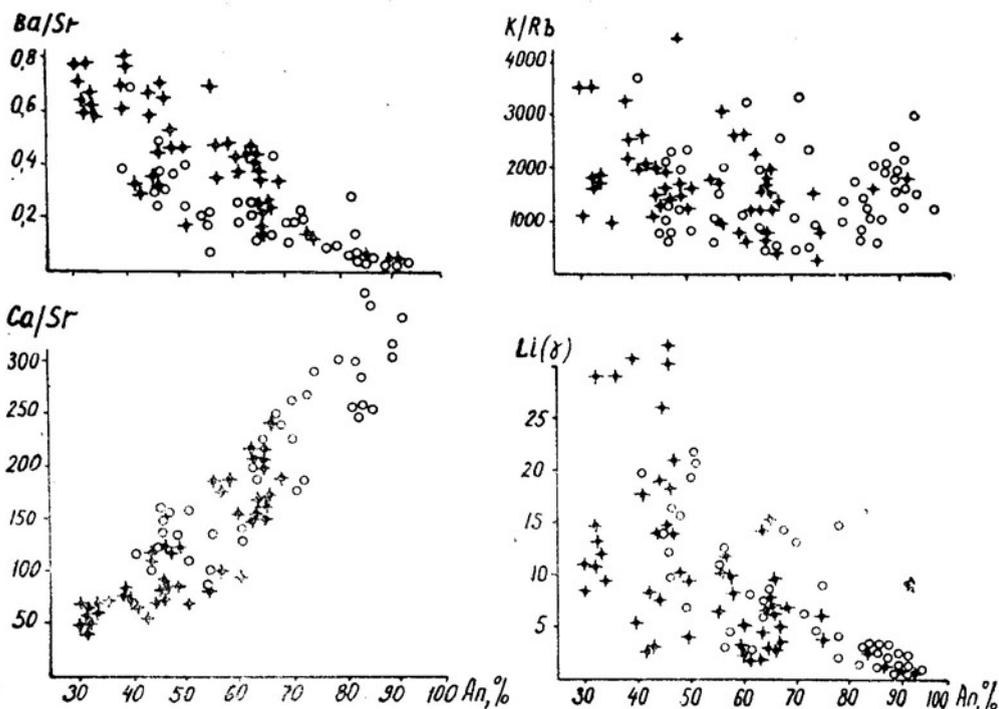


Рис. 3. Соотношение концентраций малых и редких элементов в плагиоклазах с содержанием Ап-молекулы в них
 1 — породы с умеренной или повышенной щелочностью, 2 — породы с нормальной щелочностью

Камчатской зоны (от 0,2—0,4 до 6,8—7,7 г/т) близки к концентрациям этого элемента в плагиоклазах вулканических и интрузивных пород других районов мира: от 0,9 до 5,5 г/т — в кислых и средних лавах Новой Зеландии (Ewart, Taylor, 1969), от 2 до 8 — в лавах Сардинии (Dupuy, Coulon, 1973), от 0,5 до 8,5 в анортозитах Лабрадора (Gill, Murthy Rama, 1970) и др.¹ Величины K/Rb отношения в изученных плагиоклазах лежат в пределах 310—4520 и в большинстве случаев превышают 1000, что также соответствует данным по другим регионам (Ewart, Taylor, 1969; Murthy Rama, Griffin, 1970; Gill, Murthy Rama, 1970). Подавляющая часть плагиоклазов с относительно низкими значениями (<1000) K/Rb отобрана из Курильских лав (рис. 6), хотя содержание K и Rb в соответствующих типах вулканических пород Камчатки и Курил, судя по имеющимся у нас данным, близки. На рис. 6 видно, что темп накопления Rb по отношению к K в плагиоклазах курильских лав заметно более высокий, чем в плагиоклазах камчатских лав. Рис. 6 показывает также, что в других регионах темп накопления Rb по отношению к K может быть сходен и с Камчатским и с Курильскими трендами. Причины наблюдаемых отличий неясны. Некоторым указанием на направление поисков для объяснения высоких темпов накопления Rb может служить тот факт, что в плагиоклазах подводных базальтовых порфиритов и спилитов (рис. 6, VI) также

¹ В свете указанных данных приведенное в статье Л. Н. Лебедевой и Л. Н. Шатковой (1975) относительно высокое содержание Rb во вкрапленниках андезита из кислых вулканических пород Забайкалья (10—110 г/т, \bar{x} = 55 г/т) кажется сильно завышенным.

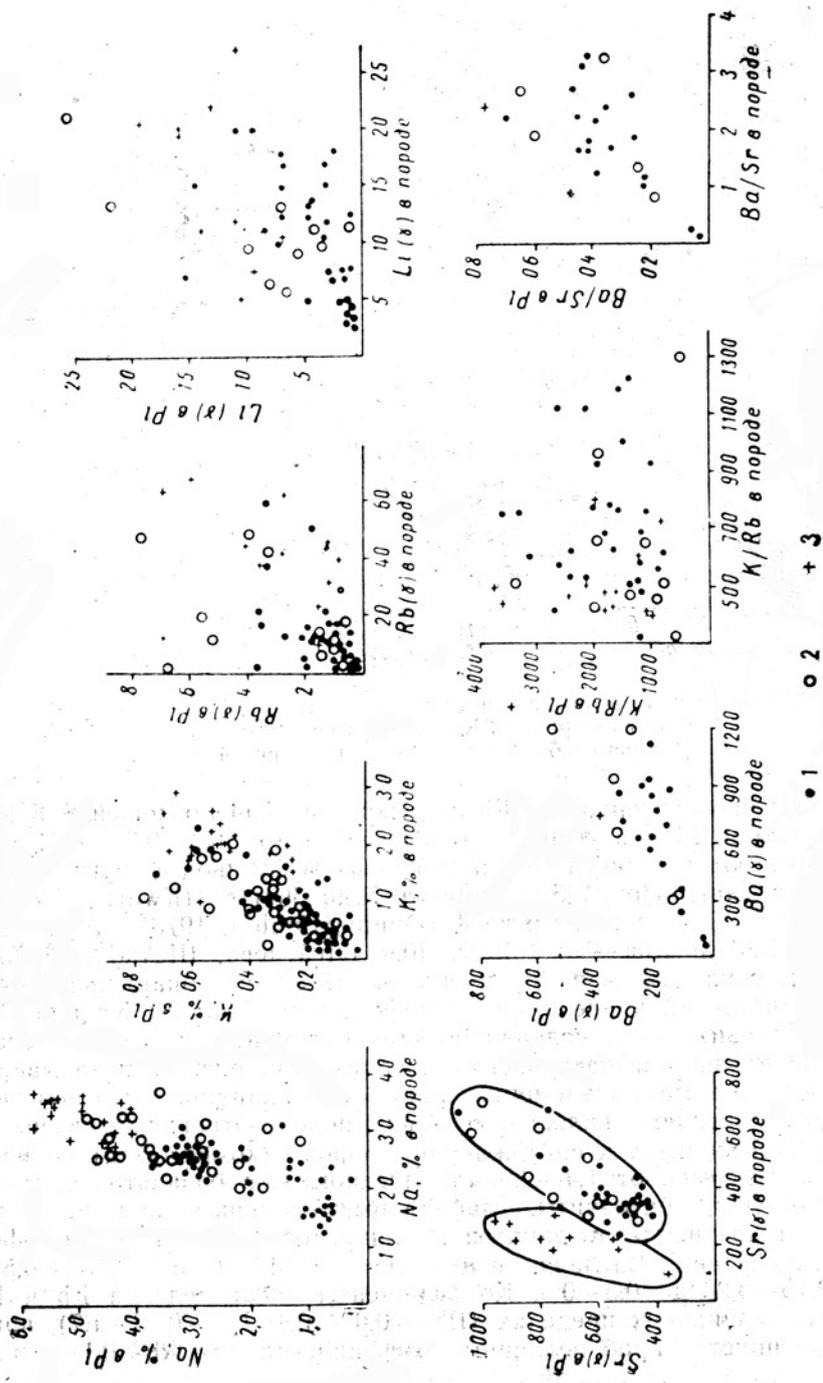


Рис. 4. Зависимость концентрации элементов в плагиоклазах от их содержания в материнских породах
 1 — базальты и андезиты-базальты, 2 — андезиты и андезиты-дациты, 3 — дациты и липариты; для Sr выделены поля
 основных — средних и кислых пород

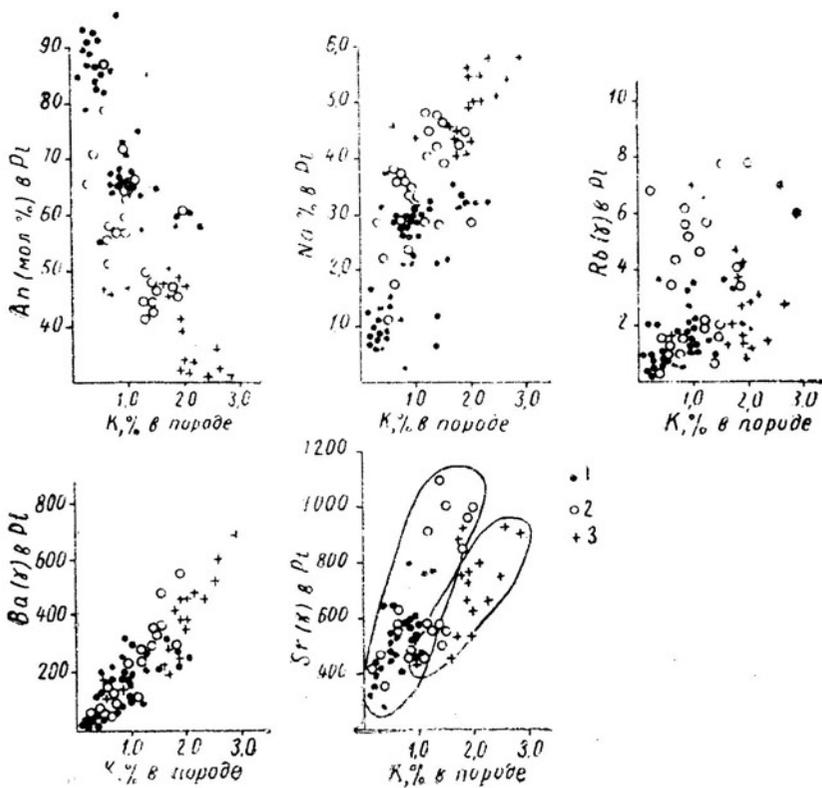


Рис. 5. Зависимость состава плагиоклазов и концентрации в них элементов от содержания К в материнских породах. Условные обозначения те же, что на рис. 4

отмечено высокое содержание Rb и низкое значение отношения K/Rb.

Содержание Li в изученных плагиоклазах от 0,4—0,7 до 31 г/т; оно близко к содержанию Li в плагиоклазах эффузивов в других районах мира: в лавах Новой Зеландии от 7 до 36 г/т (Ewart, Taylor, 1969), в лавах Сардинии от 6 до 4 (Duru, Coulon, 1973), в кислых эффузивах Забайкалья — от 0,7 до 40,0 (Лебедева, Шаткова, 1975). Содержание в плагиоклазах Li, в отличие от Rb, не обнаруживает какой-либо отчетливой корреляции с содержанием в них K, Na или Ca.

Анализ зависимости содержания микроэлементов в плагиоклазах от их концентрации в материнских породах (см. рис. 4) показывает, что из изученных малых элементов только Sr накапливается в плагиоклазах по сравнению с валовым составом пород. Отношение содержания Sr в плагиоклазах к содержанию в породе (коэффициент распределения) изменяется от 1,4—2,0 для плагиоклазов базальтов и андезитов (анортиты, битовниты, лабрадоры, основные андезины) до 2,5—4,0 для плагиоклазов дацитов и липаритов (андезины). Коэффициент распределения Ba лежит в пределах от 0,17—0,20 до 0,50—0,55; K — от 0,15—0,20 до 0,5—0,6. Коэффициенты распределения Rb и Li колеблются в широких пределах (Rb — 0,02—0,4; Li — 0,12—1,7), причем в большинстве проб величины коэффициента для Rb < 0,1, а для Li < 1,0.

Наши данные о связи содержания K, Ba, Sr и Fe с валовым составом плагиоклазов (увеличение содержания K, Ba, Sr от анортитов к натровым андезинам и обратная тенденция для Fe) хорошо согласуются с результатами предыдущих статистически представительных

Величины содержания Sr (г/т) и Ca/Sr отношения в андезитах, андезито-дацитах некоторых вулканов и вкрапленниках плагиоклазов в лавах

Вулканы	Валовой состав		Состав вкрапленников плагиоклаза						
			Ап (‰)		Sr (г/т)		Ca/Sr		
	Sr	Ca/Sr	\bar{x}	$x_{\min}-x_{\max}$	\bar{x}	$x_{\min}-x_{\max}$	\bar{x}	$x_{\min}-x_{\max}$	n
Шивелуч	595	77	44,9	41,3—51,2	1040	910—1100	60	54—64	3
Купол	400	99	46,6	45,2—49,0	840	800—960	69	67—89	5
Дзензур	—	—	46,3	44,2—48,9	570	550—600	115	107—122	5
Менделеева	220	188	46,3	45,8—46,7	490	450—550	138	119—152	4

Примечание. Здесь и в табл. 6 \bar{x} — среднее значение величины, x_{\min} — x_{\max} — интервал значений, n — число анализов.

исследований (Heier, 1962; Ribbe, Smith, 1966; Corllet, Ribbe, 1967). Аналогично наши материалы о корреляции между содержанием ряда микроэлементов в плагиоклазах и материнских породах подтверждают уже известные в литературе наблюдения (Sen, 1959, 1960; Ewart, Taylor, 1969), однако нами впервые обращено внимание на множественный характер этой корреляции.

В работах С. К. Сена (Sen, 1959, 1960) указано, однако, что главным фактором, определяющим уровень содержания в плагиоклазах ряда микроэлементов, являются не перечисленные выше факторы, а температура образования плагиоклазов. По данным этого автора, максимальные концентрации K, Ba, Sr в плагиоклазах характерны для вулканических пород, несколько более низкие — для гранулитов, еще ниже — для гранитов и амфиболитов. На рис. 7 видно, что плагиоклазы вулканических и гранулитов действительно достаточно четко отличаются от плагиоклазов амфиболитов, гранитов, пегматитов и мигматитов (во всяком случае до наиболее кальциевых плагиоклазов) более высоким содержанием Og-молекулы.

Однако низкотемпературные (по оптике и рентгену) плагиоклазы многих глубинных интрузивных пород, особенно анортозитов и габбро, характеризуются высоким содержанием K (Gill, Murthy, Rama, 1970), и на рис. 7 фигуративные точки их ложатся в поле высокотемпературных вулканических плагиоклазов. Сюда же попадают и плагиоклазы расслоенных интрузий. С другой стороны, промежуточные высокотемпературные плагиоклазы хондритовых метеоритов (Van-Schmus, Ribbe, 1968) по содержанию Og-молекулы ($\bar{x}=3,6-5,8\%$ при Ap_{10-15}) ложатся в поле низкотемпературных плагиоклазов амфиболитов и гранитов. Причина наблюдаемых отклонений связана, вероятно, не столько с температурой кристаллизации плагиоклазов, сколько с другими условиями их образования, например с характером парагенетических ассоциаций плагиоклазов, со временем их выделения по отношению к другим K-содержащим фазам, со скоростью кристаллизации и т. д. Действительно, плагиоклазы гранитов, например, отличаются от плагиоклазов соответствующих по основности вулканических пород не только температурой образования, но и кристаллизацией в условиях относительно медленного охлаждения, обычно в ассоциации с другими K-содержащими фазами (слюдами, калишпатами). Плагиоклазы изученных кислых вулканических пород представляют собой раннюю кристаллическую фазу, объем которой по сравнению с плохо раскристаллизованной основной массой пород невелик. Их кристаллизация происходит в условиях быстрого охлаждения. K-содержащие кристаллические фазы в ассоциации с ними обычно отсутствуют или проявлены незначительно. Со-

Величины содержания Sr (г/т) и Ca/Sr отношения в базальтах ряда вулканов Восточной Камчатки и Курильских островов, вкрапленниках плагиноклазов базальтов и плагиноклазах аномитсодержащих включений и мегакристаллов в лавах этих вулканов

Вулканы	Валовой состав			Плагиноклазы базальтов				Плагиноклазы включений и мегакристаллов				
	Sr	Ca/Sr	п	Sr		Ca/Sr		Sr		Ca/Sr		
				Z	X _{min} -X _{max}	X	X _{min} -X _{max}	X	X _{min} -X _{max}	X	X _{min} -X _{max}	
Головина	—	—	2	330	320—340	360	350—370	1	315	—	422	—
Кихлиныч	275	240	—	—	—	—	—	4	450	445—465	300	290—310
Ксудач	—	—	2	450	445—455	290	280—300	3	500	485—510	265	260—275
Ильинский, Желтовский	310	230	2	490	455—525	280	260—300	4	530	450—590	250	220—295
Малый Семячик	360	215	7	570	475—625	225	185—265	2	610	570—645	210	200—230
Авачинский	—	—	—	—	—	—	—	2	630	625—645	205	200—215
Мутновский	425	180	1	715	—	190	—	3	690	635—720	190	180—200
Ветровой	—	—	—	—	—	—	—	2	885	825—945	155	140—170
Аланд	635	115	3	1095	1040—1160	110	100—120	1	995	—	135	—

Примечание. Содержание Sr и Ca в плагиноклазах определялось методом атомной абсорбции на приборе Perkin-Elmer — 403 в Институте геохимии СО АН СССР.

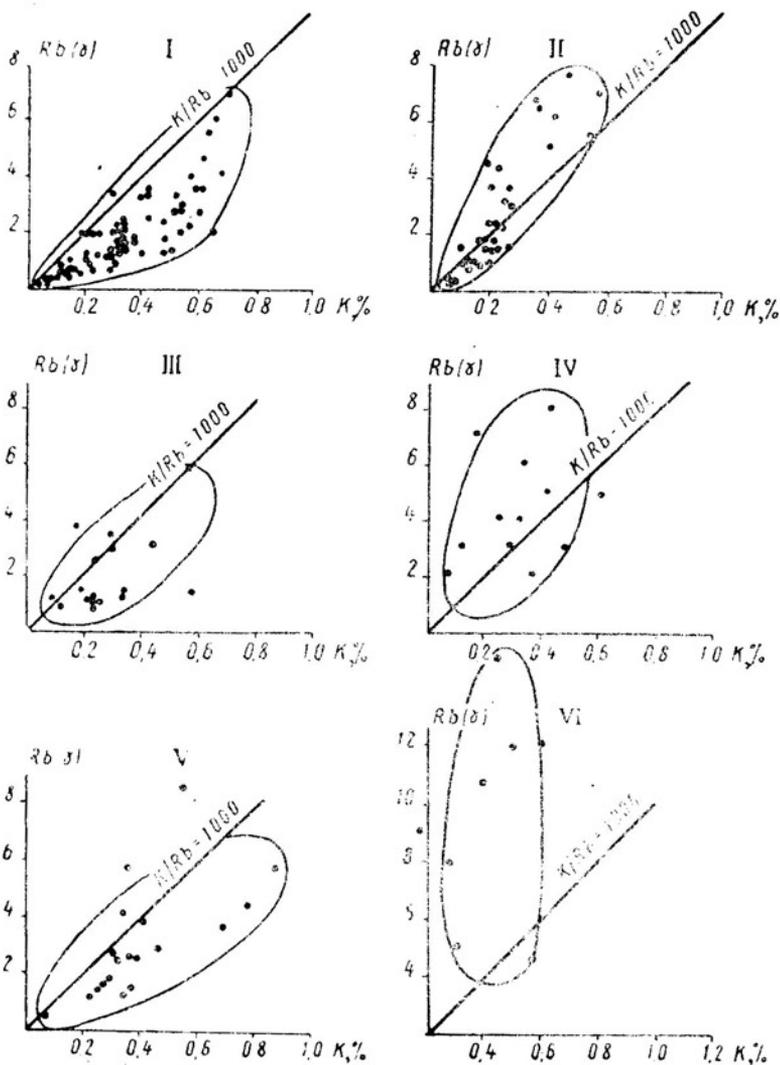


Рис. 6. Соотношение концентраций Rb и K в плагиоклазах Лавы: I — Камчатки, II — Курильских островов, III — Новой Зеландии (Ewart, Taylor, 1969), IV — Сардинии (Dirry, Coulon, 1973); V — анортозиты Лабрадора (Gill, Murthy-Rama, 1970); VI — спилиты и подводные базальтовые порфириты хребта Малиновского Корякского нагорья

ответственно в гранитах кристаллизуется существенно «чистая» плагиоклазовая фаза, а в лавах — фаза, содержащая заметно больше примесей.

Таким образом, содержание элементов-примесей в плагиоклазах определяется тремя группами причин: валовым составом плагиоклазов; химическим и редкоэлементным составом материнских пород; условиями кристаллизации плагиоклазов. Все эти группы причин действуют совместно и могут быть как односторонне направлены (например, в сторону обогащения минерала элементами-примесями), так и разнонаправлены.

Наличие зависимости концентрации ряда микроэлементов в плагиоклазах от их содержания в материнских породах, равно как и связь валового состава плагиоклазов в вулканитах с особенностями химического состава и степенью газонасыщенности исходных расплавов, позволяют говорить о том, что большая часть вкрапленников пла-

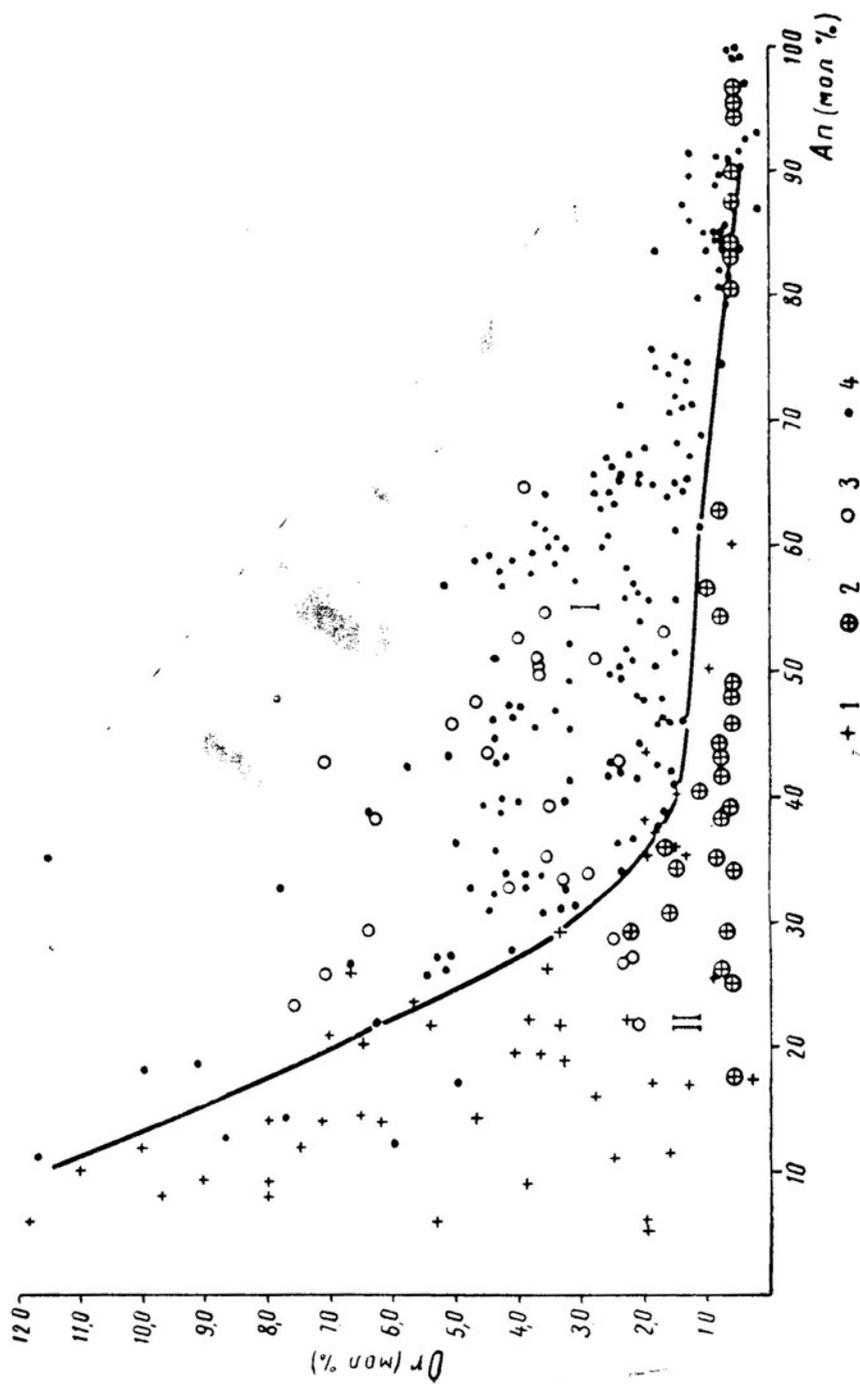


Рис. 7. Содержание в плагиоклазах Or -молекулы в зависимости от содержания An -молекулы
 I — граниты, пегматиты и мигматиты (Sen, 1959; Дир и др., 1966; Smith *с. а.*, 1973; Hall, 1967), 2 — амфиболиты,
 (Sen, 1959), 3 — гранулиты (Sen, 1959; Дир и др., 1966), 4 — вулканы Камчатки, Курильских островов (данные авторов)
 и других регионов (Sen, 1959; Sigurdsson, 1971; Ewart, Taylor, 1969; Дир и др., 1966); поля плагиоклазов: I — вул-
 кашитов и гранулитов, II — гранитов, пегматитов, мигматитов и амфиболитов

гиоклазов в вулканитах является «собственной» кристаллической фазой соответствующих расплавов. Подобные соображения были высказаны ранее А. Эвартом и С. Р. Тейлором (Ewart, Taylor, 1969) на основании изучения микроэлементов во вкрапленниках андезитов и риолитов Северного острова Новой Зеландии.

Сделанное заключение противоречит мнению ряда исследователей (Ритман, 1964; Масуренков, 1972, 1974; и др.) о широком проявлении среди вкрапленников вулканических пород «реликтовых» генераций минералов, представляющих собой остатки среды магмообразования. Наличие указанных корреляционных зависимостей не согласуется также с представлениями о сколько-нибудь существенной роли кристаллизационной дифференциации в образовании ряда пород, различающихся по основности. Действительно, если бы плагиоклазы вулканиотов (в частности, кислых) представляли собой главным образом протокристаллические фазы, образовавшиеся при кристаллизации более основных расплавов, или реликты среды магмообразования, отчетливые коррелятивные зависимости, подобные отмеченным выше, вряд ли бы должны были наблюдаться.

Проведенные в последние годы детальные исследования продуктов современных извержений вулканов Камчатки и Курил показывают, что существенная часть вкрапленников лав образуется в приповерхностных условиях, в каналах вулканов, в ходе извержений, а химический состав отдельных порций расплавов, последовательно поставляющихся на поверхность, практически не меняется (Богоявленская, Дубик, Кирсанов, 1971; Волюнец, Колосков, 1976). Эти данные являются серьезным доказательством в пользу изложенных представлений о роли кристаллизационной дифференциации и реликтовых генераций минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бакуменко И. Т. Исследование стекловатых и раскристаллизованных включений в магматических минералах.— В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии, т. II. М., «Наука», 1970, с. 259—275.
- Богоявленская Г. Е., Дубик Ю. М., Кирсанов И. Т. Кристаллизация андезитов в верхних частях вулканического канала.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971, с. 161—162.
- Богоявленская Г. Е., Эрлих Э. Н. Полевошпатовые включения основного состава в кислых пирокластах современных вулканов.— В кн.: Ксенолиты и гомеогенные включения. М., «Наука», 1969, с. 64—67.
- Ванде-Кирков Ю. В. Новый вариант диаграммы для определения средних — основных плагиоклазов на Федоровском столике.— «Бюллетень вулк. станц.», 1974, № 50, с. 130—132.
- Влодавец В. И., Пийп Б. И. Каталог действующих вулканов Камчатки.— «Бюллетень вулк. станц.», 1957, № 25, 95 с.
- Волюнец О. Н. Плагиоклазы с промежуточной оптикой в кислых четвертичных лавах Камчатки и их генезис.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971, с. 138—141.
- Волюнец О. Н., Колосков А. В. Некоторые петрологические критерии фаций глубинности магматических образований.— «Советская геология», 1973, № 5, с. 134—140.
- Волюнец О. Н., Богоявленская Г. Е. Гранитоидные включения в четвертичных лавах Камчатки.— В кн.: Вулканические и вулcano-плутонические комплексы Востока Азии. Владивосток, 1976, с. 48—66.
- Волюнец О. Н., Колосков А. В. Плагиоклазы четвертичных эффузивов и малоглубинных интрузивов Камчатки. Новосибирск, «Наука», 1976, 182 с.
- Гриб Е. Н. Структура и механизм становления экструзии Плоской (Южная Камчатка).— «Бюллетень вулк. станц.», 1974, № 50, с. 136—144.
- Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 4. Каркасные силикаты. М., «Мир», 1966, 482 с.
- Ермаков В. А. Мегаплаггиофировые лавы Камчатки — вероятный аналог аортосигтовых пород.— «Изв. АН СССР», сер. геол., 1971, № 10, с. 56—72.
- Лебедева Л. И., Шаткова Л. Н. Распределение лития, рубидия и цезия в вулканических породах кислого состава.— «Геохимия», 1975, № 4, с. 576—583.
- Масуренков Ю. П., Волюнец О. Н. Реликтовые минералы как источник информации о происхождении известково-щелочных магм.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971, с. 131—137.

- Масуренков Ю. П.** Генерации плагиоклазов в вулканических породах.— «Бюллетень вулк. станц.», 1972, № 48, с. 51—55.
- Масуренков Ю. П.** Минеральные ассоциации и вещество коры и мантии в ортогенных вулканитах.— В кн.: Геодинамика, магмообразование и вулканизм. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 199—222.
- Петрохимия кайнозойской Курило-Камчатской вулканической провинции (под ред. Э. Н. Эрлиха) М., «Наука», 1966, 290 с.
- Ритман А.** Вулканы и их деятельность. М., «Мир», 1964, 438 с.
- Родионова Р. И., Федорченко В. И., Шилов В. Н.** Петрография продуктов четвертичного вулканизма.— В кн.: Опыт комплексного исследования района современного и новейшего вулканизма (на примере хребта Вернадского, о-в Парамушир). Южно-Сахалинск, 1966, с. 80—112.
- Селянгин О. Б.** Гомеогенные включения и возможности реконструкции механизма дифференциации магмы в недрах вулканических аппаратов.— «Бюллетень вулк. станц.», 1974, № 50, с. 45—52.
- Селянгин О. Б.** О температуре образования некоторых кристаллических включений в современных вулканитах Камчатки.— «Бюллетень вулк. станц.», 1976, № 51, с. 85—89.
- Федорченко В. И., Родионова Р. И.** Ксенолиты в лавах Курильских островов. Новосибирск, «Наука», 1975, 140 с.
- Щека С. А., Чудакова Ю. С., Кувакин Г. И.** Об анортитовых включениях вулканических базальтов (Камчатка).— В кн.: Вопросы геологии, геохимии и металлогении северо-западного сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970, с. 118—120.
- Armbrustmacher T. J., Banks N. G.** Clouded plagioclases in metadolerite dikes southeastern Bighorn Mountains, Wyoming. *Amer. Mineralogist*, 1974, v. 59, № 7—8, p. 656—665.
- Corlett M., Ribbe P. H.** Electron probe microanalysis of minor elements in plagioclase feldspars Part II of laboratory investigations on plagioclases. «Schweiz. mineralogische Jahrbuch», 1967, 47, № 1, p. 317—332.
- Dupuy C., Coulon C.** Li, Rb, Sr, Ba dans les plagioclases de la suite andésitique du Logudoro et Bosano (Sardaigne nord-occidentale). «C. r. Acad. sci.», 1973, v. D 277, № 16, p. 1593—1596.
- Ewart A., Taylor S. R.** Trace element geochemistry of the rhyolitic volcanic rocks, Central North Island, New Zealand. Phenocryst data. «Contrib. mineral. petrol.», 1969, v. 22, № 2, p. 127—146.
- Gill J. B., Murthy V. Rama.** Distribution of K, Rb, Sr and Ba in Nain anorthosite plagioclase. «Geochim. et cosmochim. acta», 1970, v. 34, № 3, p. 401—408.
- Hall A.** The distribution of some major and trace elements in feldspars from the Rosses and Ardara granite complexes, Donegal, Ireland. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1967, v. 31, № 5, p. 835—847.
- Heier K. S.** Trace elements in feldspars. A review. *Norsk. Geol. Tidsskr.*, 1962, v. 42/2, p. 415—454.
- Murthy V. Rama, Griffin W. L.** K/Rb fractionation by plagioclase feldspars. «Chem. Geol.», 1970, v. 6, № 4, p. 265—271.
- Reid A. M., Warner J. L., Ridley W. I., Brown R. W.** Luna 20 soil: abundance and composition of phases in the 45—125 micron fraction. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1973, v. 37, p. 1011—1030.
- Ribbe P. H., Smith J. V.** X-ray emission microanalysis of rock-forming minerals. IV. Plagioclase feldspars. *J. Geol.*, 1966, v. 74, p. 217—233.
- Sen S. K.** Potassium content of natural plagioclases and the origin of antiperthites. *J. Geol.*, 1959, v. 67, № 5, p. 479—495.
- Sen S. K.** Some aspects of the distribution of barium, strontium, iron and titanium in plagioclase feldspars. *J. Geol.*, 1960, v. 68, № 6, p. 638—665.
- Smith J. V., Steele I. M., Leake B. E.** Plagioclase compositions in the Connemara migmatites of the Cashel district, Connemara, Ireland. *J. Geol.* 1973, v. 81, № 5, p. 648—650.
- Sigurdsson H.** Feldspar relations in a composite magma. *Lithos*, 1971, № 4, p. 231—238.
- Van-Schmus W. R., Ribbe P. H.** The composition and structural state of feldspar from chondritic meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, v. 32, № 12, p. 1324—1342.

А. В. КОЛОСКОВ, В. А. СЕЛИВЕРСТОВ, Т. В. ДОЛГОВА

ОЛИВИНЫ И ПИРОКСЕНЫ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД ВОСТОЧНОЙ КАМЧАТКИ

Образования ультраосновного состава в рассматриваемом регионе весьма разнообразны. Это прежде всего серия массивов гипербазитов и ассоциирующих с ними (в подчиненном количестве) габброидов. Их выходы прослеживаются вдоль Восточной Камчатки от широты п-ова Шипунского до о-ва Карагинского (рис. 1) и далее в пределах

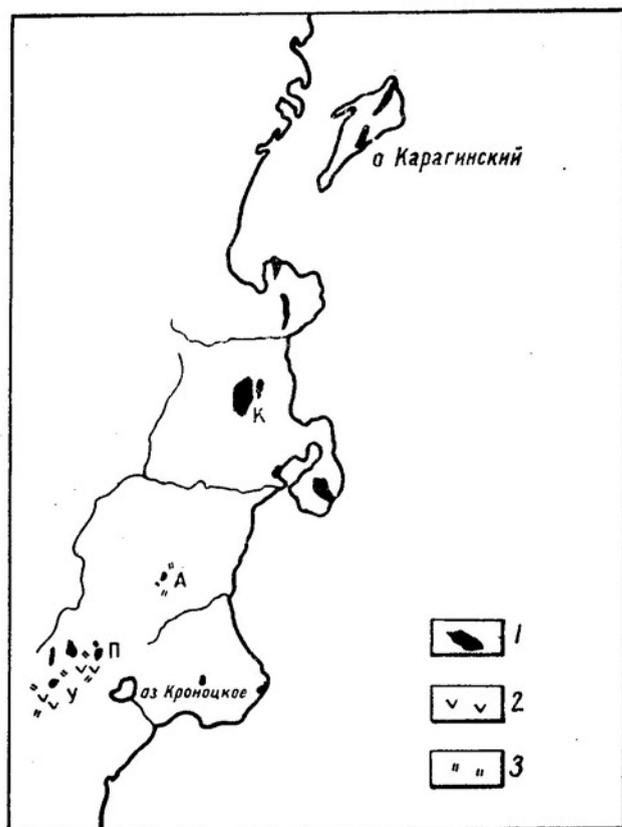


Рис. 1. Схема распространения ультраосновных проявлений Восточной Камчатки

1 — массивы гипербазитов (У — гора Урц, П — гора Попутная, А — Адриановский массив, К — хребет Кумроч), 2 — вулканы ультраосновного состава, 3 — дайки меймечитов

Анадырско-Корякской складчатой системы. Глубина становления этих массивов возрастает с юга на север: если для субэффузивного массива горы Урц она оценивается в 700—1000 м, то в районе горы Попутной составляет около 2 км, а в хребте Кумроч — 7—9 км. Ультраосновные проявления в некоторых массивах сопровождаются щелочным метасоматозом (Адриановская интрузия). Ультраосновные образования известны и в виде скоплений даек и силлов меймечитов, развитых в северной части Валагинского хребта, в хребте Тумрок, а также в долине р. Камчатка (Шаромский мыс). Некоторые из них характеризуются повышенным содержанием щелочей (Na_2O до 5, K_2O до 1,4%).

Наконец, в северной части Валагинского хребта ультраосновные вулканы (туфы и лавы меймечитов) залегают в виде пачки мощностью ≈ 300 м в верхней части непрерывного разреза раннегеосинклинальных вулканогенных образований позднемелового возраста. Некоторые разности этих вулкаников также характеризуются повышенным содержанием K_2O (до 1,6%).

Мнения геологов по вопросам петрогенезиса этих пород различны. Б. А. Марковский и В. К. Ротман (1971), отмечая сходство химического состава некоторых камчатских меймечитов и пород Маймеча-Котуйской провинции, приходят к выводу о их генетической близости к производным щелочной оливиново-базальтовой магмы. Э. Н. Эрлих и его соавторы (1971) считают меймечиты Камчатки продуктами дифференциации магмы, близкой по составу к оливиновому толеиту. В. А. Селиверстов и А. Г. Цикунов (1974), доказывая генетическое единство меймечитов и интрузивных гипербазитов, относят их к производным ультраосновных расплавов и подчеркивают альпинотипность указанных проявлений. В связи с этими разногласиями представляет интерес рассмотрение минералогического материала по оливинам и пироксенам в ультраосновных породах Восточной Камчатки.

Оливины широко распространены. В преобладающих разностях пород массивов — гипербазитах и дунитах — содержание оливина колеблется от 60 до 80—95%. В верлитах, как правило, не более 10—15% оливина, изредка — до 30%. В пироксенитах обычно встречаются единичные зерна этого минерала. В интрузивных породах размер зерен оливина в среднем достигает 0,3—0,8 мм. В меймечитах, составляя до 30—40% породы, оливины встречаются только во вкрапленниках размером 3—5 мм, реже до 1—3 см. В шлифе минерал бесцветен. В большинстве разностей пород оливины значительно серпентинизированы, но в краевых частях ряда массивов (гора Попутная, о-в Карагинский) вблизи зон тектонических нарушений обнаружены совершенно «свежие», частично катаклазированные разности гарцбургитов, не содержащие или почти не содержащие серпентин, — в них оливины, по-видимому, регенерированы. Для регенерированных оливинов характерно чрезвычайно интенсивное проявление спайности в виде тонких пластинок параллельных (010). Спайность характерна и для «первичных» серпентинизированных оливинов из интрузивных пород, встречаются оливины со спайностью и в меймечитах. В некоторых агрегатах регенерированного оливина отмечаются реликты серпентинитовых «шнуров» в виде точечных скоплений магнетита. Подобные регенерированные оливины неоднократно описаны в геологической литературе (Леснов, Якимов, 1970; Пинус и др., 1973).

Состав оливинов из различных образований рассмотрен нами на основании данных химических анализов и массовых определений показателей преломления минерала в иммерсионных жидкостях (на ППМ-1 по методике В. Г. Фекличева). Результаты изучения представлены сериями графиков (рис. 2), где для сравнения по литературным данным построены также кривые распределения составов оливинов в ультраосновных породах альпинотипных гипербазитов, а также формации ультраосновных-щелочных пород.

Из рис. 2 видно, что на каждом графике есть один резко выраженный максимум. Это говорит о существовании для каждой генетической группы одной генерации оливина.

Установлено, что в пределах одного массива оливины разных по составу пород (дунитов, перидотитов, пироксенитов) мало различаются. Так, например, для пород массива горы Попутной кривая составов оливинов дунитов лишь чуть сдвинута в сторону большей магнезиальности по сравнению с оливинами гарцбургитов.

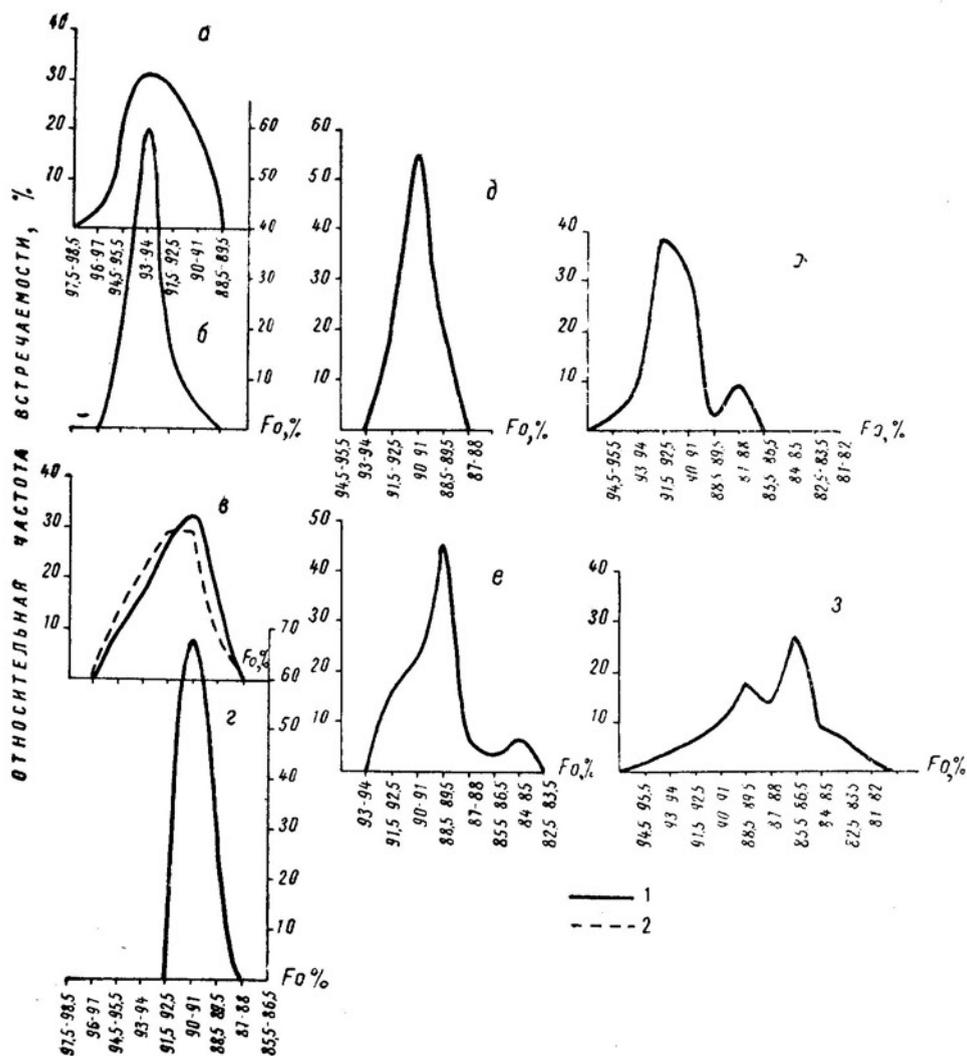


Рис. 2. Состав оливинов из различных типов ультраосновных пород а — в меймечитах вулканитов (42 замера), б — в верлитах и пироксенитах горы Урц (27), в — в гарибургитах (1) и дунитах (2) горы Попутной (55 и 24), г — в гарибургитах и пироксенитах хребта Кумроч (28), д — в гарибургитах о-ва Карагинского (54), е — в дайках меймечитов районов гор Урц и Попутной (31); ж — в альпинотипных гипербазитах (31); з — для оливинитов и перидотитов щелочно-ультраосновной формации (60); а — е — для Восточной Камчатки

Заметные отличия фиксируются при рассмотрении пород разных фаций глубинности. Так, наиболее магниезальные оливины (максимум Fo_{93-94}) наблюдаются в меймечитах вулканитов и в верлитах и пироксенитах субвулканического массива горы Урц; более железистые (максимум $Fo_{90-92,5}$) оливины — в малоглубинном массиве горы Попутной, еще более железистые (максимум Fo_{90-91}) — в относительно более глубоких массивах хребта Кумроч и о-ва Карагинского. По отношению железистости оливина к железистости вмещающей породы¹ оливины хребта Кумроч ($f_{отн} = 1,07$) и о-ва Карагинского ($f_{отн} = 1,02$) являются наиболее равновесными. Такое же отношение железа-

¹ Железистость вычислялась по формуле $f = \frac{\Sigma Fe}{\Sigma Fe + Mg}$.

стости ($f_{отн} = 1,02$) наблюдается для оливинов из дунитов горы Попутной, но в гарцбургитах из того же массива этот минерал уже менее равновесен ($f_{отн} = 0,87$). Наконец, оливины массива горы Урц ($f_{отн} = 0,44$) и меймечитов вулканитов ($f_{отн} = 0,3$) характеризуются крайней неравновесностью — при большей железистости пород они гораздо более магнезиальны. Таким образом, наблюдается постепенный переход по степени равновесности оливинов от наиболее глубинных массивов гипербазитов через приповерхностные к вулканитам. Это свидетельствует в пользу комагматичности меймечитов вулканитов и интрузивных гипербазитов.

Составы оливинов из ультраосновных пород Камчатки, как видно на рис. 2, близки к таковым для альпинотипных гипербазитов и резко отличаются при сравнении с оливинами щелочно-ультраосновной формации. То же можно сказать и по поводу их относительной железистости. Для оливинов дунитов из альпинотипных гипербазитов $f_{отн} = 1,0$, а в гарцбургитах $f_{отн} = 0,92$, что практически совпадает с данными по наиболее глубинным массивам Камчатки. Оливины дунитов Гулинского плутона (щелочно-ультраосновная формация) имеют $f_{отн} = 0,73$, а перидотиты — 0,84.

Повышенной железистостью (максимум $Fe_{88,5-89,5}$ для «обычных» меймечитов и Fe_{84-85} для дупироксенового) характеризуются оливины дайковых меймечитов Камчатки. В этом отношении они занимают про-

Химический состав

Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	39,78	40,96	40,22	40,40	41,20	40,96
TiO ₂	нет	нет	нет	нет	нет	нет
Al ₂ O ₃	нет	нет	нет	нет	нет	нет
Fe ₂ O ₃	нет	0,21	0,24	0,33	0,54	1,20
FeO	8,21	8,77	7,82	7,39	8,22	7,87
MnO	0,14	0,12	0,10	0,10	0,12	н. д.
MgO	50,32	49,29	50,34	50,62	48,49	49,06
CaO	0,61	0,27	0,42	0,36	0,64	нет
Na ₂ O	сл.	0,60	0,05	0,05	0,05	0,07
K ₂ O	сл.	0,24	0,11	0,11	0,11	0,12
H ₂ O	0,75	0,13	0,61	0,59	0,50	0,27
P ₂ O ₅	0,09	0,11	—	0,20	—	0,15
Сумма	99,77	100,58	99,94	100,05	99,75	99,70
					Количество ионов	
Si	0,980	0,998	0,986	0,988	1,009	1,004
Al	—	—	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—	—	—
Fe+3	—	0,003	0,004	0,006	0,010	0,022
Mg	1,845	1,788	1,839	1,844	1,770	1,793
Fe+2	0,168	0,178	0,160	0,151	0,168	0,161
Mn	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	—
Ca	0,016	0,007	0,011	0,009	0,017	—
Na	—	0,029	0,002	0,002	0,002	0,003
K	—	0,006	0,004	0,004	0,004	0,004
					Соотношение	
Mg	91,65	90,81	91,81	92,17	90,86	90,7
ΣFe	8,35	9,19	8,19	7,83	9,14	9,3

Примечание. 1 — обр. 7271, меймечит, лава, гора Попутная; 2 — обр. 7200, г-в Карагинский; 6 — обр. 8326, гарцбургит (ИВ ДВНЦ АН СССР, аналитик Агафонов, 1972; Ross e. a., 1954; Himmelberg, Loney, 1973; Пинус и др., 1973); 7 — при подсчете CaO анализы с аномально высоким содержанием не включены. Оливины сальев, Золотухин, 1975); 10 — из дунитов (ср. из 26), 11 — из перидотитов (ср. из 5),

межучточное место между альпинотипными гипербазитами и породами массивов щелочно-ультраосновной формации, будучи, однако, более железистыми по сравнению с дайковыми меймечитами Гулинского плутона. Для последних — $F_{ср.} = 91,6$ (Васильев, Золотухин, 1975). По-видимому, дайки меймечитов Камчатки отражают заключительные этапы эволюции ультраосновных расплавов. В связи с этим интересно отметить, что в теле массива горы Попутной встречаются линзовидные оливинит-хромитовые обособления с железистым оливином (Fe_{84-87}), являющиеся, вероятно, результатом кристаллизации поздних «выжимок» расплава.

Химический анализ оливинов из рассматриваемых пород (табл. 1) подтверждает повышенную магнизиальность этого минерала из вулканитов и дунитов горы Попутной. Для всех камчатских оливинов характерно отсутствие Ti и Al, для большинства, кроме того, — низкое содержание Fe^3 и Na. По этим особенностям они близки к оливинам из соответствующих разностей пород альпинотипных гипербазитов и отличаются от минералов щелочно-ультраосновной формации.

Регенерированные оливины (табл. 1, № 2) отличаются заметно повышенным содержанием Na и K.

Следует добавить, что повышенное содержание Ca, носящее региональный характер (Вольнец и др., 1975), прослеживается для оливинов из различных типов пород (четвертичных вулканитов, включений

Таблица 1

оливинов

7	8	9	10	11	12
41,05	41,47	40,76	39,80	38,99	40,23
0,05	0,02	0,10	0,40	0,33	0,06
0,16	0,13	0,35	0,45	0,45	0,46
0,21	0,74	0,32	1,15	1,93	1,27
7,77	7,52	9,44	10,20	12,82	6,90
0,10	0,11	0,13	0,22	0,31	0,24
49,02	48,91	46,40	46,40	41,96	49,09
0,17	0,02	0,08	0,65	1,57	0,48
0,03	0,04	0,07	0,08	0,19	0,09
0,03	0,06	0,07	0,09	0,13	0,08
1,06	0,87	2,09	0,69	0,06	0,88
0,10	0,06	0,17	0,05	—	—
100,10	100,33	100,36	100,31	98,89	100,21
в пересчете на 4 (0)					
1,010	1,016	1,019	0,989	0,994	0,994
0,004	0,004	0,010	0,013	0,013	0,013
0,001	—	0,002	0,007	0,006	0,001
0,004	0,014	0,006	0,021	0,037	0,023
1,798	1,784	1,729	1,718	1,594	1,806
0,160	0,154	0,197	0,212	0,273	0,142
0,002	0,002	0,003	0,005	0,006	0,005
0,004	—	0,002	0,017	0,043	0,013
0,001	0,002	0,003	0,004	0,009	0,004
0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,002
атомов					
91,7	91,5	89,5	88,1	83,7	91,6
8,3	8,5	10,5	11,9	16,3	8,4

гарцбургит; 3 — обр. 165/3, дунит; 4 — обр. 6679, дунит; 5 — обр. 165/2, гарцбургит Т. В. Долгова). Оливины альпинотипных гипербазитов (Medaris, 1972; Велинский, из дунитов (ср. из 24), 8 — из гарцбургитов (ср. из 6), 9 — из лерцолитов (ср. из 13) щелочно-ультраосновной формации (Кухаренко и др., 1965; Мальков и др., 1971; Вэ-12 — из даек меймечитов (ср. из 15).

в них, гипербазитов) региона и, по-видимому, не зависит, как считают некоторые исследователи (Simkin, Smith, 1970; Stormer, 1973), от их фациального облика.

Пироксены, как и оливины, широко представлены в изученных образованиях. Клинопироксен распространен в меймечитах: от 10 до 60—70% в виде вкрапленников, им же преимущественно сложена и основная масса породы. В приповерхностном массиве горы Урц он составляет от 70—80 до 90—95% породы. В перидотитах других массивов содержание минерала обычно не превышает 5—7%, хотя в эндоконтактных зонах встречаются пироксениты, почти полностью сложенные клинопироксеном. Ортопироксен, напротив, практически не встречается в меймечитах вулканитов и даек (отмечена только одна дайка, в которой наряду с клинопироксеном присутствовал ортопироксен). В породах приповерхностного массива горы Урц только в нескольких шлифах обнаружены единичные зерна ромбического пироксена; зато в перидотитах горы Попутной, хребта Кумроч и о-ва Карагинского содержание этого минерала в среднем колеблется от 10—15 до 20—30%, причем в массиве хребта Кумроч встречаются даже метасоматические энстатитовые жилы.

Наибольшее разнообразие форм кристаллизации пироксена характерно для меймечитов. В образцах из даек и центральных частей «подушек» шаровых лав он идиоморфен и образует зерна-вкрапленники до 2 мм. В менее раскристаллизованных разностях наблюдаются три генерации этого минерала: единичные неправильной формы зерна-вкрапленники размером до 3—4 мм; удлиненно-призматические кристаллы, лейсты, а также коробчатые формы от десятых долей миллиметра до 1—1,5 мм; скелетные и игольчатые кристаллы, а также радиальнолучистые и дендритовидные сростания. Подобные кристаллографические формы характерны для так называемых «спинифексовых» пород ультраосновного и основного состава и являются результатом быстрой, «закалочной» кристаллизации соответствующих расплавов (Fleet, MacRae, 1975). Крупные зерна клинопироксена имеют бледно-зеленую окраску и относительно низкие показатели преломления ($N_g = 1,699—1,708$), в мелких зернах — микролитах — интенсивность окраски возрастает (с появлением голубоватых тонов) и параллельно увеличиваются показатели преломления ($N_g = 1,739—1,741$). В интрузивных породах в зависимости от количества пироксенов формы его выделения меняются от коротко- и длиннопризматических до резко ксеноморфных, неправильных. В шлихах из гарцбургитов ортопироксены характеризуются ярко-желтой, а клинопироксены — ярко-зеленой окраской, в пироксенитах соответственно бледно-желтой и бледно-зеленой.

Ортопироксены гарцбургитов характеризует наличие вростков клинопироксена в виде тонких пластинок $\parallel (100)$ энстатита. Вероятно, это структуры распада твердого раствора в ортопироксенах, свидетельствующие о высоких начальных температурах кристаллизации и медленном остывании пород.

В гарцбургитах хребта Кумроч, по массовым замерам показателей преломления, преобладают ортопироксены En_{84-85} ; горы Попутной — En_{86-89} ; единичные зерна En_{89-90} обнаружены в перидотитах горы Урц и в вулканитах. Таким образом, более равновесные генерации ортопироксенов имеют более железистый состав.

По наблюдениям ряда авторов (Кочкин и др., 1967; Добрецов и др., 1971; Кривенко, Орлов, 1972; и др.), клинопироксены магматических пород разных формационных типов существенно отличаются друг от друга. Этот минерал может рассматриваться как хороший индикатор формационной принадлежности магматических образований. Значимые различия между клинопироксенами одноименных пород альпи-

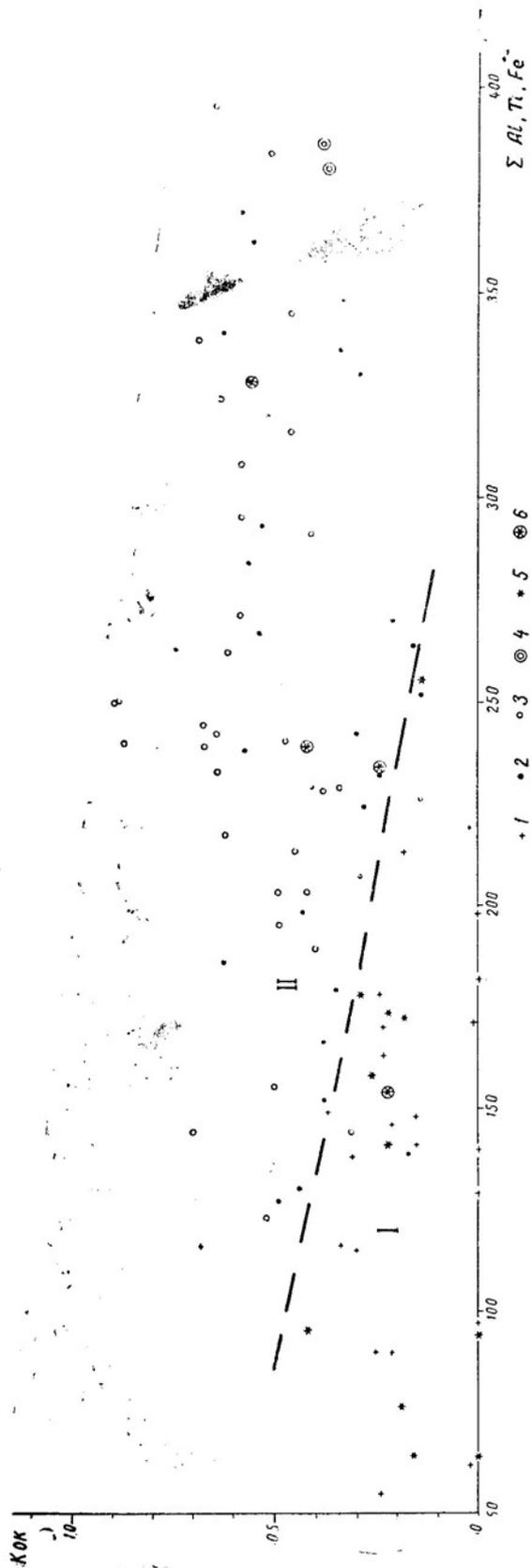


Рис. 3. Соотношение коэффициента окисленности (Кок) и суммы Al, Fe⁺³, Ti в каппириоксенах
 1 — альпинотипные гипербазиты, 2 — габбро-перидотитовая формация; щелочно-ультраосновная формация: 3 — оливиниты и перидотиты массивов,
 4 — дайки меймечитов; 5 — интрузивные гипербазиты, 6 — дайки меймечитов Камчатки. I — поле альпинотипных гипербазитов, II — поле габбро-пе-
 ридотитовой и щелочно-ультраосновной формации. Использованы те же материалы, что и для табл. 2, а также литературные данные (Морков-
 кина, 1967; Добрецов и др., 1971; Nakatiga, 1971; Леснов, 1972)

нотипных гипербазитов и ультраосновных-щелочных пород видны и по средним составам этого минерала (табл. 2, № 16, 20, 17, 19). Так, клинопироксены первой формации более магнизильны, но содержат меньше Al, Fe³⁺ и особенно Ti. Для клинопироксенов второй формации характерно повышенное содержание щелочей и оксидного железа по отношению к закисному. По содержанию хрома отличаются клинопироксены только пироксенитов. Клинопироксены камчатских гипербазитов характеризуются низкой титанистостью, сравнительно малой окисленностью железа и в среднем высокой хромистостью. Эти показатели у них такие же, как у пироксенов альпинотипных гипербазитов. Несколько больше титана в пироксенах камчатских дайковых меймечитов, но и здесь содержание его не идет в сравнение с тем, что наблюдается для щелочно-ультраосновной формации, особенно для дайки меймечитов. По содержанию щелочей и железистости клинопироксены камчатских гипербазитов занимают промежуточное положение между альпинотипными гипербазитами и породами щелочно-ультраосновной формации, приближаясь к последним по содержанию Al.

Как видно на рис. 3, клинопироксены камчатских гипербазитов по

Химический состав

Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	50,46	50,90	50,18	53,38	51,64	50,13
TiO ₂	0,23	0,30	0,25	нет	0,30	0,06
Al ₂ O ₃	2,56	2,91	3,19	1,21	2,34	5,34
Fe ₂ O ₃	1,43	1,58	0,84	0,45	1,13	0,74
Cr ₂ O ₃	0,59	0,95	0,84	0,07	п. д.	0,09
FeO	3,59	3,42	3,62	2,01	3,51	4,08
MnO	0,05	0,07	0,12	0,12	0,11	0,10
MgO	18,26	17,37	18,17	19,28	17,24	16,64
CaO	21,35	22,57	21,20	21,77	22,94	21,60
Na ₂ O	0,33	0,40	0,34	0,34	0,40	0,36
K ₂ O	—	—	0,12	0,12	—	нет
H ₂ O—	} 0,34	} —	} 1,58	} 1,14	} 0,08	} 0,20
H ₂ O+						
P ₂ O ₅	0,12	—	0,14	0,21	—	0,08
С у м м а	99,31	100,47	100,59	100,1	100,04	100,03
	Количество ионов					
Si	1,874	1,866	1,862	1,956	1,902	1,851
Al	0,112	0,126	0,140	0,052	0,102	0,232
Ti	0,006	0,008	0,007	—	0,008	0,002
Cr	0,017	0,028	0,025	0,002	—	0,003
Fe ³⁺	0,040	0,044	0,023	0,012	0,031	0,020
Fe ²⁺	0,112	0,105	0,112	0,062	0,108	0,126
Mn	0,002	0,002	0,004	0,004	0,003	0,003
Mg	1,011	0,949	1,005	1,053	0,946	0,916
Ca	0,849	0,886	0,843	0,855	0,905	0,854
Na	0,024	0,028	0,024	0,024	0,028	0,026
K	—	—	0,006	0,006	—	—
	Соотношение					
ΣAl, Fe ³⁺ , Ti	0,158	0,178	0,170	0,064	0,141	0,255
$K_{ок} = \frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+} + Fe^{2+}}$	0,26	0,30	0,17	0,16	0,22	0,14
$f = \frac{\Sigma Fe \cdot 100}{Mg + \Sigma Fe}$	13,1	13,6	11,8	6,9	13,7	14,2
Mg	50,2	47,8	50,7	53,2	47,6	47,7
Ca	42,2	44,7	42,5	43,1	45,4	44,6
Fe	7,6	7,5	6,8	3,7	7,0	7,7

соотношению суммы Al, Ti, Fe⁺³ и коэффициента окисленности железа попадают в поле альпинотипных гипербазитов. Исключение составляют три анализа минерала из даек меймечитов, которые располагаются в поле пород габбро-перидотитовой и щелочно-ультраосновной формаций, но имеют меньшую сумму Al, Ti и Fe⁺³, чем в дайках щелочно-ультраосновной формации.

Малочисленность анализов позволяет сделать лишь предварительные замечания о характере химизма ортопироксенов. Однако можно отметить, что камчатские ортопироксены по сравнению с энстатитами альпинотипных гарцбургитов более кальциевые и содержат несколько больше щелочей. Возможно, что это связано с наличием в камчатских энстатитах пластинчатых вростков клинопироксена.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

Минералогические особенности ультраосновных пород Восточной Камчатки подтверждают сделанные при геологическом изучении выводы о родстве таких различающихся по фациальному облику проявлений, как вулканиты, дайки и интрузивные гипербазиты, становление которых связано с эволюцией ультраосновных расплавов на разных

Таблица 2

пироксенов

7	8	9	10	11	12	13
50,80	51,58	53,22	51,48	51,44	50,67	49,50
0,23	0,23	нет	нет	0,24	0,20	0,39
3,04	2,38	1,44	2,49	1,99	2,54	4,01
1,27	0,95	1,20	нет	нет	1,31	1,67
н. д.	н. д.	н. д.	0,35	0,46	н. д.	н. д.
4,02	3,56	1,48	4,90	4,90	4,31	4,68
н. д.	н. д.	0,18	0,12	0,14	0,18	0,09
18,09	16,78	17,29	17,49	17,90	18,72	16,69
20,61	22,04	23,99	22,20	22,28	20,20	21,35
0,32	0,32	0,28	0,27	0,35	0,50	0,33
0,14	0,16	0,12	0,24	сл.	—	—
1,28	} 0,52	} 0,21	0,40	0,51	0,20	0,04
—			нет			
0,50	0,21	—	0,12	0,13	—	—
100,30	99,73	99,49	100,06	100,34	100,20	99,81
в пересчете на 6 (0)						
1,887	1,956	1,953	1,904	1,900	1,882	1,848
0,133	0,042	0,062	0,108	0,087	0,111	0,176
0,006	0,007	—	—	0,007	0,006	0,011
—	—	—	0,010	0,013	—	—
0,035	0,027	0,033	—	—	0,037	0,047
0,125	0,113	0,045	0,152	0,151	0,134	0,146
—	—	0,006	0,004	0,004	0,006	0,003
1,001	0,948	0,945	0,964	0,986	1,036	0,929
0,820	0,895	0,943	0,880	0,882	0,804	0,854
0,023	0,024	0,020	0,019	0,025	0,036	0,024
0,007	0,008	0,006	0,011	—	—	—
этомов						
0,174	0,076	0,095	0,108	0,094	0,154	0,234
0,22	0,19	0,42	0	0	0,22	0,24
14,2	13,4	8,2	13,6	13,3	14,2	17,2
50,5	47,8	48,0	48,3	48,8	51,5	47,0
41,4	45,1	48,0	44,1	43,7	40,0	43,2
8,1	7,1	4,0	7,6	7,5	8,5	9,8

Компоненты	14	15	16	17	18
SiO ₂	51,29	50,72	53,13	51,37	52,16
TiO ₂	0,39	0,32	0,22	0,28	0,17
Al ₂ O ₃	3,35	5,60	1,90	1,96	3,45
Fe ₂ O ₃	2,89	2,84	1,01	0,84	0,22
Cr ₂ O ₃	н. д.	н. д.	0,42	0,27	0,83
FeO	3,59	2,08	2,22	2,66	2,70
MnO	0,15	0,09	0,10	0,10	0,09
MgO	14,39	15,78	17,11	18,67	17,83
CaO	21,97	21,53	23,33	21,92	21,81
Na ₂ O	0,34	0,31	0,27	0,34	0,45
K ₂ O	0,71	0,15	0,01	0,01	0,04
H ₂ O ⁻	нет	---	---	---	---
H ₂ O ⁺	0,65	0,63	---	---	---
P ₂ O ₅	---	---	---	---	---
С у м м а	99,72	100,05	99,72	98,42	99,75
				Количество ионов	
Si	1,913	1,857	1,940	1,904	1,901
Al	0,147	0,241	0,082	0,086	0,149
Ti	0,011	0,009	0,006	0,008	0,005
Cr	---	---	0,012	0,008	0,024
Fe ³⁺	0,81	0,078	0,028	0,023	0,006
Fe ²⁺	0,112	0,064	0,068	0,082	0,082
Mn	0,005	0,003	0,003	0,003	0,003
Mg	0,800	0,861	0,931	1,032	0,968
Ca	0,878	0,845	0,913	0,871	0,852
Na	0,012	0,022	0,019	0,024	0,032
K	0,017	0,007	---	---	0,002
					Соотношение
ΣAl, Fe ³⁺ , Ti	0,239	0,328	0,116	0,117	0,160
$K_{ок} = \frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+} + Fe^{2+}}$	0,42	0,55	0,29	0,22	0,07
$f = \frac{\Sigma Fe \cdot 100}{Mg + \Sigma Fe}$	19,4	14,2	9,3	9,2	8,3
Mg	42,8	46,6	48,0	51,4	50,7
Ca	46,9	45,7	47,1	43,4	44,7
Fe	10,3	7,7	4,9	5,2	4,6

Примечание. 1 — обр. 7479/1; 2 — обр. 7523 — верлиты, гора Урц; 3 — обр. сениты, Адриановская интрузия; 6 — обр. 8097/1; 7 — обр. 3617; 8 — обр. 3546/4 — пироксены, 10 — обр. 8328/2 — пироксенит, о-в Карагинский; 11 — обр. 8328/4 — гарцбургиты, дайки, Камчатка. Для альпинотипных гипербазитов; 16 — пироксениты, анализ 15 — в ИГЕМе, аналитики С. А. Горбачева и Т. Л. Котенко. Исполнители: 22 — обр. 7200 — гарцбургит, гора Попутная, 23 — обр. 8029 — ортопироксенит (из 19 анализов) для гарцбургитов из альпинотипных гипербазитов. Анализ 1 — 8. Глова, анализ 15 — в ИГЕМе, аналитики С. А. Горбачева и Т. Л. Котенко. Исполнители: 1971; Пинус и др., 1973; Васильев, Золотухин, 1975).

уровнях глубинности. При этом выделяется следующий ряд пород по мере уменьшения глубины их образования, который характеризуется увеличением степени неравновесности составов оливинов по отношению к составу содержащих их пород: перидотиты о-ва Карагинского ($f_{отн} = 1,02$) и хребта Кумроч ($f_{отн} = 1,07$) → гарцбургиты горы Попутной ($f_{отн} = 0,87$) → перидотиты субэффузивного массива горы Урц ($f_{отн} = 0,44$) и дайки меймечитов ($f_{отн} = 0,46$) → меймечиты вулканитов ($f_{отн} = 0,3$).

Оливины и пироксены ультраосновных пород Восточной Камчатки в основном сопоставимы с соответствующими минералами альпинотипных гипербазитов, но значительно отличаются от этих минералов в

19	20	21	22	23	24	25
49,84	50,20	45,61	53,38	55,16	53,24	54,85
2,05	1,42	5,65	нет	0,02	0,66	0,05
2,12	2,50	3,09	3,52	2,45	1,24	2,45
3,41	2,86	4,01	0,96	0,22	0,59	0,86
0,28	0,16	0,08	н. д.	н. д.	н. д.	0,47
2,83	3,50	6,05	6,04	5,96	5,75	5,68
0,09	0,09	0,12	н. д.	0,13	н. д.	0,15
16,18	15,00	13,28	34,74	33,70	35,99	34,04
21,70	23,08	20,12	1,21	0,86	1,50	0,82
0,78	0,62	0,75	0,18	0,12	0,06	0,04
0,11	0,16	0,39	0,12	нет	0,11	0,03
—	—	—	—	0,54	—	—
—	—	—	0,14	—	0,21	—
—	—	—	—	0,91	—	—
—	—	—	0,09	0,08	0,18	—
99,39	99,59	99,15	100,38	100,15	99,53	99,44
в пересчете на 6 (0)						
1,853	1,869	1,740	1,858	1,932	1,873	1,911
0,093	0,110	0,139	0,144	0,101	0,052	0,101
0,057	0,040	0,162	—	—	0,018	0,001
0,008	0,005	0,002	—	—	—	0,01?
0,095	0,080	0,115	0,025	0,006	0,016	0,022
0,088	0,109	0,193	0,176	0,174	0,169	0,166
0,003	0,003	0,004	—	0,004	—	0,00?
0,897	0,832	0,755	1,801	1,760	1,888	1,768
0,865	0,920	0,822	0,045	0,032	0,056	0,031
0,056	0,045	0,055	0,012	0,008	0,004	0,003
0,005	0,008	0,019	0,005	—	0,005	0,001
атомов						
0,245	0,230	0,416	—	—	—	—
0,52	0,42	0,37	0,12	0,03	0,09	0,12
16,9	18,5	29,0	10,0	9,3	8,9	9,6
46,1	42,9	40,1	—	—	—	—
44,5	47,4	43,6	—	—	—	—
9,4	9,7	16,3	—	—	—	—

158 — 35, пироксенит, гора Попутная; 4 — обр. 7006/1; 5 — обр. 7006/2 — пироксениты, хребет Кумроч; 9 — обр. с-1380/16 — гарцбургит, о-в Карагинский (Стартиг, о-в Карагинский; 12 — меймечит, дайка (Марковский, Ротман, 1971); 13, 14, 17 — верлиты (ср. из 9), 17 — верлиты (ср. из 6), 18 — гарцбургиты и перидотиты (ср. из роксениты (ср. из 24), 21 — дайка меймечитов (1 анализ), Камчатка, ортопироксенит, хребет Кумроч, 24 — обр. 8326 — гарцбургит, о-в Карагинский, 25 — среднее 10—11, 13, 14, 22—24 — выполнены в ИВ ДВНЦ АН СССР, аналитики Т. В. Долзованы литературные данные (Кухаренко, 1962; Добрецов и др., 1971; Medaris,

породах щелочно-ультраосновной формации. Это необходимо учитывать при анализе формационной принадлежности гипербазитов Камчатки.

Вместе с тем минеральный состав отражает и определенную специфику камчатских ультрабазитов. Это касается, например, несколько повышенной железистости оливинз (в равновесных ассоциациях) и клинопироксенов (наряду с их высокой глиноземистостью и повышенным содержанием щелочей) по сравнению с минералами альпинотипных гипербазитов. Это, вероятно, связано с известной щелочной тенденцией камчатских ультрабазитов. Повышенная кальциевость оливинов и ортопироксенов имеет региональный характер и отражает особенности геохимической специализации соответствующих расплавов.

ЛИТЕРАТУРА

- Васильев Ю. Р., Золотухин В. В.** Петрология ультрабазитов севера Сибирской платформы и некоторые проблемы их генезиса. Новосибирск, «Наука», 1975, 270 с.
- Велинский В. В., Агафонов Л. В.** О находке кальцийсодержащих оливинов в гипербазитах хребта Пекульской на Чукотке.— В кн.: Проблемы петрологии ультраосновных и основных пород. М., «Наука», 1972, с. 188—192.
- Добрецов К. Л., Кочкин Ю. Н., Кривенко А. П., Кутюлин В. А.** Породообразующие пироксены. М., «Наука», 1971, с. 5—454.
- Кочкин Ю. Н., Кривенко А. П., Кутюлин В. А., Фролова В. М.** Состав моноклиновых пироксенов магматических пород разных формационных типов.— ДАН СССР, 1967, т. 176, № 5, с. 1149—1152.
- Кривенко А. П., Орлов Д. М.** Пироксены габбро-сиенитовой формации Алтае-Саянской области.— В кн.: Проблемы петрологии ультраосновных и основных пород. М., «Наука», 1972, с. 269—292.
- Кухаренко А. А.** Моноклинные пироксены щелочно-ультраосновных пород Кольского полуострова.— Уч. зап. ЛГУ», серия геологич., вып. 13, 1962, с. 171—172.
- Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г., Багдасаров Э. А., Римская-Корсакова О. М., Нефедов Е. Н., Ильинский Г. А., Сергеев А. С., Абакумова Н. Б.** Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова Северной Карелии. М., «Недра», 1965, 772 с.
- Леснов Ф. П., Якимов Л. И.** Первая находка регенерированных оливиновых пород в Северном Прибайкалье.— «Геология и геофизика», 1970, № 11, с. 136—140.
- Мальков Б. А., Малькова Н. А., Попова Т. Н.** Оливины и их роль в дифференциации дайковых меймечитов.— В кн.: Очерки общей и региональной минералогии. Сыктывкар, 1971, с. 47—51.
- Марковский Б. А., Ротман В. К.** О геосинклинальных меймечитах Камчатки.— ДАН СССР, 1971, т. 196, № 3, с. 675—678.
- Пинус Г. В., Велинский В. В., Леснов Ф. П., Банников О. А., Агафонов Л. В.** Альпийские гипербазиты Ападырско-Корякской складчатой системы. Новосибирск, «Наука», 1973, с. 5—320.
- Селиверстов В. А., Цикунов А. Г.** Меймечиты северной части Валагинского хребта (Восточная Камчатка).— ДАН СССР, 1974, т. 217, № 2, с. 424—427.
- Эрлих Э. Н., Шанцер А. Е., Кутыев Ф. Ш.** Меймечиты Восточной Камчатки.— Изв. АН СССР», сер. геол., 1971, № 2, с. 3—9.
- Fleet M. E., Mac Rae N. D.** A spinifex rock from Munro Township Ontario. Can. J. Earth Sci., v. 12, № 6, 1975, p. 929—939.
- Himmelberg G. R., Loney R. A.** Petrology of the Vulcan Peak Alpinotype Peridotite Southwestern Oregon. Geol. Soc. of America Bulletin 1955, v. 84, № 5, 1973, p. 1585—1600.
- Medaris L. G.** High-Pressure Peridotites in Southwestern Oregon Geological Society of America Bulletin, 1972, v. 83, № 1, p. 41—58.
- Nakamura Y.** Petrology of the Toba Ultrabasic Complex, Mie Prefecture, Central Japan. Journal of the Faculty of science. The University of Tokyo, 1971, v. 18, № 1, p. 1—51.
- Ross C. S., Foster M. D., Myers A. T.** Origin of dunites and of olivinerich inclusions in basaltic rocks. Amer. Mineralogist, 39, 1954, p. 693—737.
- Simkin T., Smith J. V.** Minor-element distribution in olivine. «J. of Geology», 1970, v. 78, № 3, p. 304—325.
- Stormer G. C.** Calcium zoning in olivine and its relationship to silica activity and pressure. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1973, v. 37, № 8, p. 1815—1820.

О. Н. ВОЛЫНЕЦ, А. В. КОЛОСКОВ, Г. Б. ФЛЕРОВ, И. Т. КИРСАНОВ,
Э. И. ПОПОЛИТОВ

ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАТИВНОСТЬ ОЛИВИНОВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ВУЛКАНИТОВ КАМЧАТКИ И КУРИЛ

Настоящее сообщение, продолжая серию работ об особенностях состава породообразующих минералов четвертичных вулканических пород Камчатки и Курил, посвящено выяснению условий кристаллизации оливинов. Решение проблемы основывается на сопоставлении химического состава «вулканических» и «плутонических» оливинов с химическим составом содержащих их пород, а также на анализе парагенетических ассоциаций минералов.

Между магнезиальностью оливинов базальтов и магнезиальностью содержащих их пород ранее (Волынец и др., 1975) была установлена прямая зависимость. Подобная зависимость устанавливается и для «вулканических» и для «плутонических» оливинов в широком диапазоне основности пород (от пикритов, меймечитов, гипербазитов до дацитов, риолитов, ферродиоритов и оливиновых гранитов). Вместе с тем при одинаковой магнезиальности вмещающих пород «вулканические» оливины, как правило, более магнезиальны, чем «плутонические» (рис. 1), причем поля фигуративных точек «вулканических» и «плутонических» оливинов четко разделены. Перекрывание выделенных полей наблюдается лишь при крайне высоких (более 90) и крайне низких (менее 10) значениях индекса магнезиальности пород ($mg =$

$$= \frac{Mg \cdot 100}{Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+}} \%$$
). Однако даже в этих случаях статистическое изучение характера распределения составов оливинов из пород разных фаций глубинности позволяет заметить отличия между «плутоническими» и «вулканическими» оливинами. Так, массовое определение по показателям преломления состава оливинов из меймечитов и ассоциирующих с ними перидотитов Валангинского хребта Камчатки показало, что при близкой магнезиальности пород ($mg = 84-89$) «вулканические» оливины все же несколько более магнезиальны, чем «плутонические» (рис. 2). Особенно заметны различия «вулканических» и «плутонических» оливинов в интервале значений $mg = 30-70$ (см. рис. 1), где в поле вулканитов располагаются фигуративные точки оливинов базальтов, андезито-базальтов и андезитов, т. е. пород с содержанием SiO_2 от 48—50 до 58—61%, а в поле интрузивных пород попадают оливины троктолитов и феррогаббро (ферродиоритов) — пород с содержанием SiO_2 от 45 до 53%.

Фигуративные точки «плутонических» оливинов по сравнению с точками «вулканических» имеют значительно меньший разброс, концентрируясь вдоль линии равновесных составов (линии равной магнезиальности оливинов и содержащих их пород), т. е. они более равновесны. Фигуративные точки «плутонических» оливинов высокомагнезиальных пород чаще смещаются в сторону большей магнезиальности, а низкомагнезиальных — меньшей магнезиальности по сравнению с линией равновесных составов. Это, по-видимому, объясняется характером ассоциаций и составом сосуществующих с оливинами темноцветных минералов.

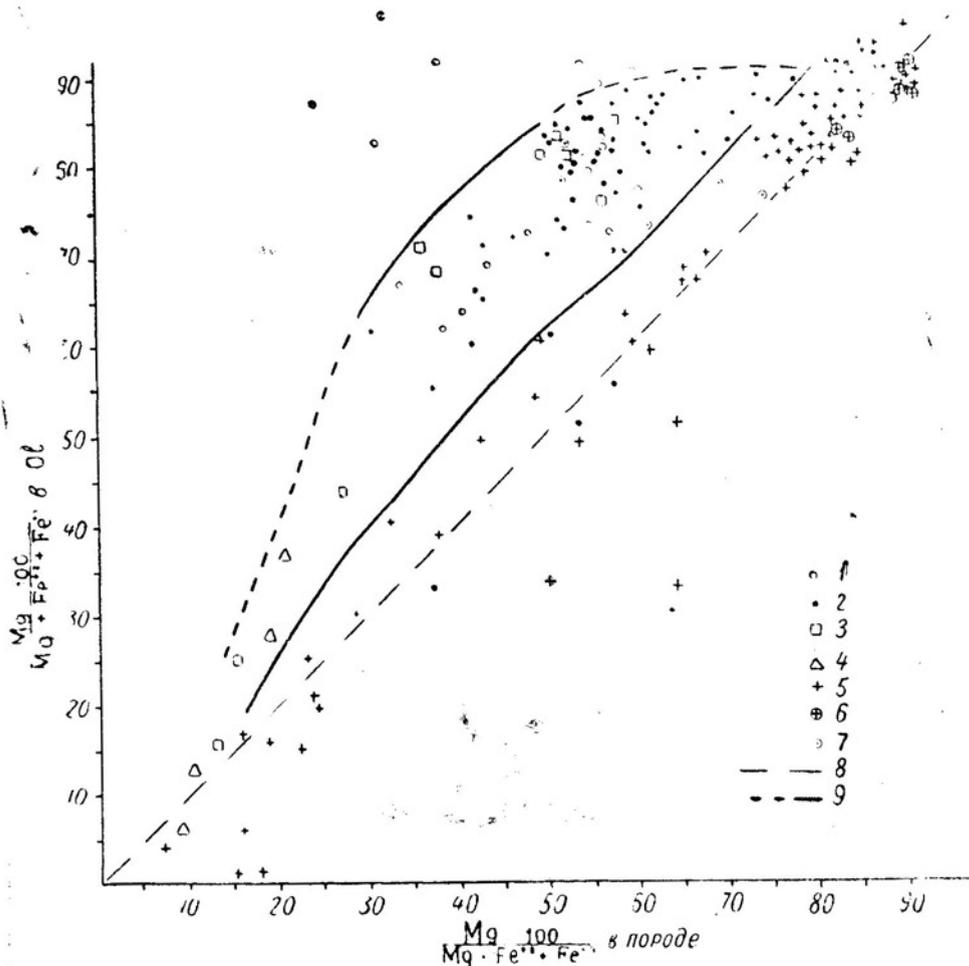


Рис. 1. Соотношение магнeзиальности $mg = \frac{Mg \cdot 100}{Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+}} \%$ оливинов и содержащих их пород

1 — каменное литье, 2 — базальты и андезитово-базальты, 3 — андезиты и андезитодациты, 4 — дациты и риолиты, 5 — интрузивные породы, 6 — бесплагноклазовые ультраосновные включения, 7 — включения состава алливалитов, троктолитов и оливиновых эвкритов; 8 — линия равновесных составов, 9 — линии раздела полей. Кроме материалов авторов использованы данные Г. А. Рашина (1965), I. S. E. Carmichael (1967), Д. Х. Грина и А. Е. Рингвуда (1970), Е. Ф. Малеева (1963), С. А. Шеки с соавторами (1970), А. М. Ленникова (1968), Г. Уэйджера и Г. Брауна (1970)

При сравнительном изучении плагиоклазов магматических пород разных фаций глубинности О. Н. Волюнец и А. В. Колосков (1973) пришли к заключению о кристаллизации «вулканических» плагиоклазов в приповерхностных условиях на глубинах, соответствующих глубинам становления субвулканических интрузий. Подобные же выводы получены при детальном петрологическом изучении продуктов современных извержений (Кирсанов, Важеевская, 1971; Хренов, Флеров, 1974; Дубик, Волюнец, 1972). По-видимому, аналогичный вывод может быть сделан и в отношении вкрапленников оливина в вулканитах. В его пользу свидетельствует наличие парагенетических ассоциаций оливина и плагиоклаза в вулканических породах. Примером такой ассоциации являются высококальциевые битовнит-анортиты и хризолиты (Fo_{75-81}), обычно встречающиеся во вкрапленниках низкокальциевых

базальтов, а также в родственных им троктолитовых и алливалитовых включениях. Симптоматично также совпадение полей фигуративных точек оливинов вулканитов и каменного литья кристаллизовавшегося при атмосферном давлении. Таким образом, кажется весьма вероятным, что кристаллизация оливина в вулканическом процессе происходит на малых глубинах в приповерхностных условиях.

Диаграмма магнезиальности (рис. 1) дает основания для генетической интерпретации некоторых типов включений в лавах. Действительно, в поле «вулканических» оливинов могут попасть фигуративные точки только родственников вулканитам включений и сегрегаций. В поле «плутонических» оливинов могут попасть как ксенолиты, так и родственные включения, поскольку при приближении состава сегрегации к мономинеральному оливиниту фигуративная точка этой породы будет приближаться к линии равновесных составов. Так, оливины ультраосновных бесполовошпатовых

включений, близкие по составу к альпинотипным гипербазитам Восточной Камчатки (Щека, 1970; Волынец и др., 1975), попадают в поле II и располагаются вблизи линий равновесных составов, а оливины из оливин-анортитовых включений, родственников низкокалиевым базальтам Камчатки (Щека, 1970; Волынец и др., 1975), располагаются как в поле I, так и в поле II.

Содержание в оливинах ряда малых элементов (Ni, Co, Mn и др.) зависит от их магнезиальности (Simkin, Smith, 1970; Волынец и др., 1975). Учитывая, что между магнезиальностью оливинов и содержащих их пород существует прямая зависимость, следует ожидать, что

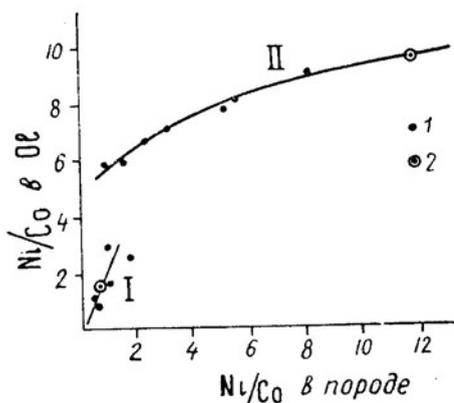


Рис. 3. Соотношения Ni/Co в оливинах и содержащих их породах Курило-Камчатской зоны

1 — лавы, 2 — включения в лавах; каждая точка — среднее значение для конкретных вулканов

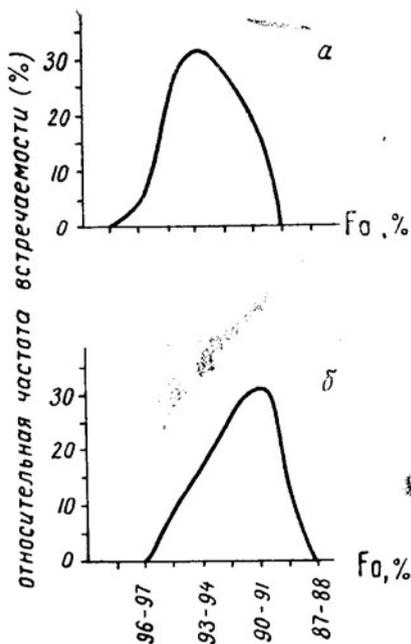


Рис. 2. Состав оливинов в меймечитах (а) и перидотитах (б) Валагинского хребта (по оптическим данным)

концентрация малых элементов в оливинах связана с их концентрацией во вмещающих породах. Действительно, такая корреляция наблюдается, что можно видеть на примере Ni/Co отношения (рис. 3): с увеличением этого отношения в породе оно увеличивается и в оливине. По характеру корреляции здесь можно выделить две группы: первая — глиноземистые низкокалиевые базальты Восточной Камчатки и субщелочные базальты Курил; вторая — известково-щелочные магнезиальные и глиноземистые базальты Камчатки и перидотитовые включения в них. Во второй группе при тех же, что и в первой, Ni/Co отношениях в поро-

де, Ni/Co отношения в оливине заметно повышены. Группы отличаются также по магнезиальности оливинов (более высокой во второй группе) и по содержанию в них Cr (Волынец и др., 1975). Наблюдаемые различия свидетельствуют, вероятно, о генетической независимости соответствующих серий пород.

Следует заметить, что концентрация Ca, Ni, Co в оливинах обусловлена не только Mg/Fe отношением, но и региональной геохимической специализацией магматических расплавов (Волынец и др., 1975).

Наличие коррелятивных связей между магнезиальностью оливинов и содержащих их пород позволяет ожидать закономерное изменение состава минералов в оливинсодержащих ассоциациях вкрапленников вулканитов в ходе эволюции магматических расплавов.

В базальтах Курило-Камчатской зоны оливин встречается в следующих ассоциациях: I — Ol; II — Ol+cPx; III — Ol+cPx+Hv; IV — Ol+cPx+Pl±Hy; V — Ol+Pl. Наибольшим распространением пользуется IV ассоциация с широкими вариациями состава минералов, а I, II, III ассоциации с наиболее магнезиальным оливином встречаются только в магнезиальных разностях пород, причем III характерна только для подщелоченных магнезиальных базальтов. В средних и кислых породах оливин встречается значительно реже, в андезитах для него характерна ассоциация Ol+cPx+Hy+Pl±Q±Hv, в дацитах — Ol+cPx+Hy+Pl±Q. Так как ассоциация оливина с пироксеном и плагиоклазом является наиболее распространенной, рассмотрим изменение составов в парах Ol+Pl, Ol+cPx.

На рис. 4 представлены диаграммы зависимости составов сосуществующих оливинов и плагиоклазов из различных типов вулканических пород Курило-Камчатской зоны, района Изу-Хаконе (Япония) и Гавайских островов, на рис. 5 — расслоенных интрузий Скергаард, Рам, Бушвелд и сибирских траппов. Поскольку составы оливинов зависят от магнезиальности, а составы плагиоклазов от глиноземистости пород, для каждого района приводится диаграмма зависимости между этими компонентами в соответствующих породах. Как видно из диаграмм, между Fo и An может существовать как прямая, так и обратная зависимость. Обратная зависимость отмечена только для базальтов Курило-Камчатской зоны и Гавайских островов. Л. Уэйджером и Г. Брауном (1970) было убедительно показано, что в условиях закрытой системы (при низком и постоянном количестве кислорода в системе) эволюция базальтового расплава в ходе фракционной дифференциации идет в сторону как относительного, так и абсолютного обогащения железом за счет уменьшения содержания Mg и Al. Кумуляты при этом могут быть обогащены либо Mg, либо Al (рис. 5, II б). Однако в ходе эволюции расплава составы кумулятивных оливина и плагиоклаза смещаются в сторону обеднения Mg и Al. В результате в последовательных парагенезисах уменьшение An в плагиоклазе сопровождается уменьшением Fo в оливине (рис. 5, II а). Сходная картина наблюдается и для траппов (рис. 5, I а). Следует отметить, что ранее на существование подобной зависимости указывал С. А. Шека (1969) на основании изучения дунит-троктолитовых интрузий Станового хребта. Можно предположить, что прямая корреляция между An и Fo во всех других случаях связана с последовательной дифференциацией магматического расплава. Действительно, по данным У. Г. Мелсона и Г. Томпсона (1973), в подводных лавах Срединно-Атлантического хребта наблюдается следующая смена парагенезисов оливина с плагиоклазом в одной породе: крупные фенокристаллы $An_{80-85} + Fo_{85}$ — средние фенокристаллы $An_{68-74} + Fo_{84-86}$ — микрофенокристаллы и микролиты $An_{55-69} + Fo_{81-85}$.

В вулканическом процессе в условиях открытой системы (при по-

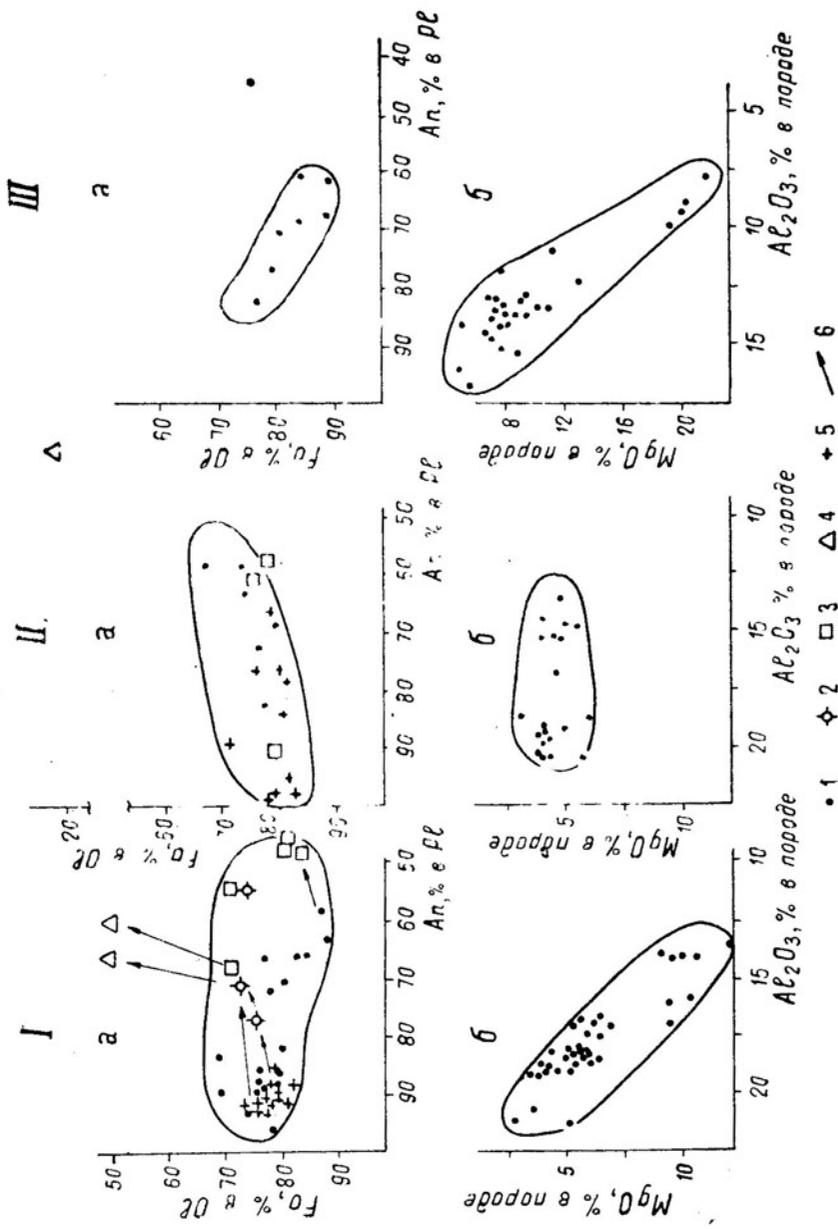


Рис. 4. Корреляция Fo (в оливине) — An (в плагиоклазе) и MgO—Al₂O₃ (в вулканических породах) для Курило-Камчатской зоны (1 а, б), района Изу-Хаконе, Япония (11 а, б) и Гавайских островов (III а, б) 1 — базальты, 2 — андезит-базальты, 3 — андезиты, 4 — андезит-дациты и дациты, 5 — включения, 6 — направление эволюции оливин-плагиоклазовых парагенезисов. Кроме материалов авторов использованы данные В. Ф. Остапенко (1970), Н. Купо (1950), С. Ида е. а. (1961), А. Т. Anderson е. а. (1971), I. D. Muir, С. E. Tilly (1957), Г. С. Йолер и К. Э. Тилли (1965)

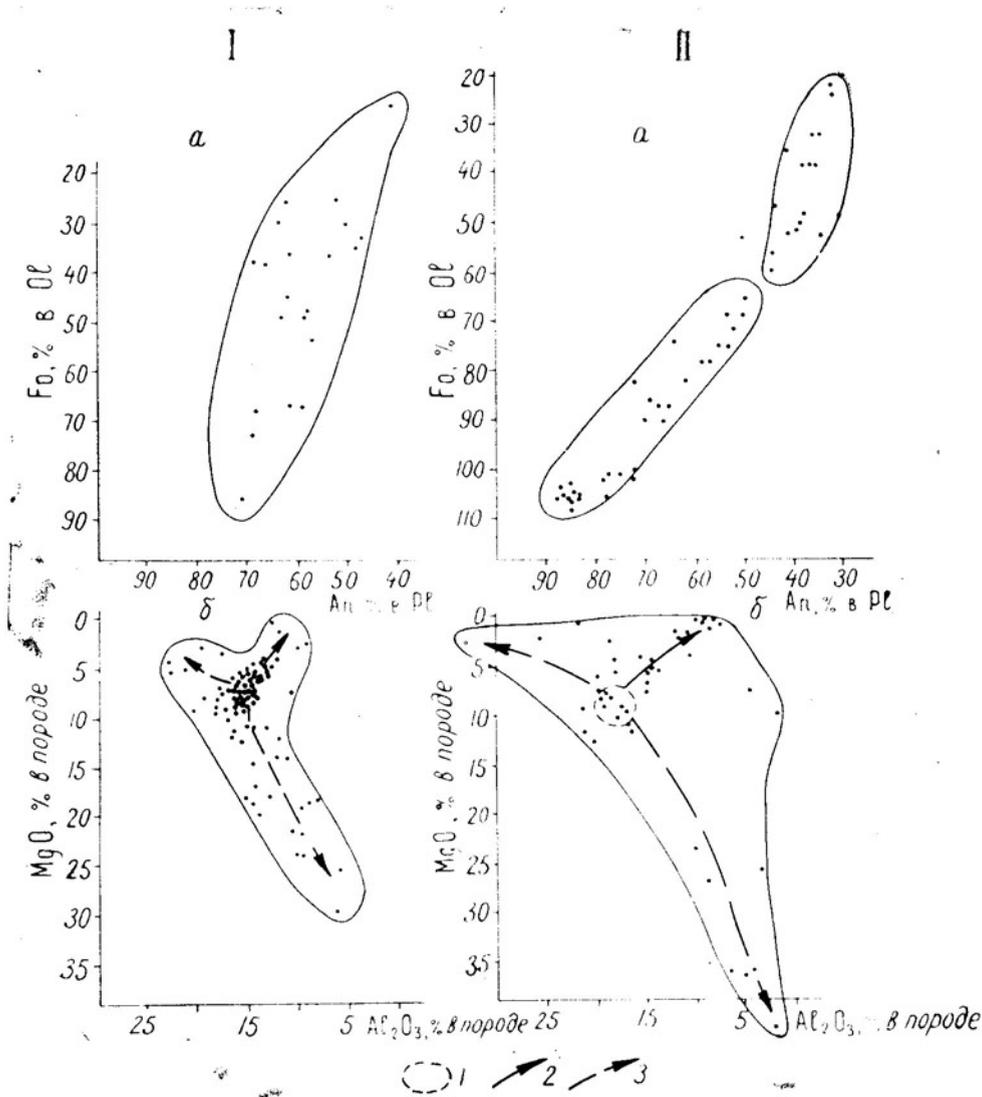


Рис. 5. Корреляция Fo (в оливинах) — An (в плагиоклазах) и MgO—Al₂O₃ (в интрузивных породах)

1 — поля составов родоначальных магм; 2 — направление эволюции расплавов; 3 — направление эволюции кристаллических кумулятов. I — траппы Сибирской платформы, по материалам В. В. Золотухина, Ю. Р. Васильева (1967), Г. В. Нестеренко, А. Н. Альмухамедова (1973); II — расслоенные интрузии типа Скергаарда, по материалам Л. Уэйджера и Г. Брауна (1970)

стоянием или слегка повышающемся парциальном давлении кислорода) эволюция базальтовых расплавов, как правило, идет в сторону обогащения их кремнеземом и щелочами при уменьшении содержания Mg, Fe и Ca с образованием ряда пород: базальт — андезит — дацит. Составы ассоциирующих оливинов и плагиоклазов при этом также смещаются в сторону уменьшения Fo и An (см. рис. 4, I а). Прямая корреляционная зависимость между An и Fo для района Изу-Хаконе (рис. 4, II а), вероятно, также является отражением дифференциации расплавов.

Необходимо заметить, что особенностью эволюции оливин-плагиоклазовых парагенезисов в вулканическом процессе (в отличие от за-

крытой системы типа Скергаарда) является значительное изменение состава плагиоклазов и незначительное — оливинов в ряду пород от базальтов до андезитов. Однако при переходе от андезитов к андезито-дацитам и дацитам (в тех редких случаях, когда в последних по-является ассоциация $Ol + cPx + Hy + Pl \pm Q$) наблюдается резкое уменьшение магнезиальности оливинов. При этом характер тренда для пары оливин-плагиоклаз такой же, как в случае Скергаарда (см. рис. 4, I а и 5, II а). Происходит и некоторое изменение химического состава пород в последовательно кристаллизующейся серии: при переходе от андезитов к андезито-дацитам и дацитам резко возрастает скорость накопления Fe по отношению к Mg и уменьшается скорость накопления кремнезема (характер эволюции приближается к таковому для Скергаарда). Возможно, что это является следствием перехода к закрытой системе, но уже в вулканическом процессе на конечных этапах эволюции магматического очага.

Необычное для вулканических пород относительное и абсолютное обогащение пород железом может наблюдаться и на ранних стадиях дифференциации расплава, например серия пород вулкана Тингмули, Исландия (Carmichael, 1964). Здесь в интервале основности пород от 44 до 50% SiO_2 происходит их резкое обогащение железом (mg уменьшается от 74 до 35). Состав оливинов при этом становится аномально железистым, и их фигуративные точки на рис. 1 попадают в поле «плутонических» оливинов. При дальнейшем возрастании SiO_2 скорость накопления железа резко падает и фигуративные точки оливинов смещаются в поле «вулканических» оливинов.

Постараемся теперь выяснить причину обратной зависимости между Fo и Ap , которая была отмечена для базальтов Курило-Камчатской зоны (см. рис. 4, I). Здесь выделяется две группы пород (отмеченных ранее при анализе концентраций малых элементов в оливинах): одна с высоким содержанием Mg и низким Al, в которой Fo_{80-90} сосуществует с Ap_{60-70} , другая с высоким содержанием Al и низким Mg, где Fo_{70-80} ассоциирует с Ap_{85-95} . Базальты обеих групп проявляются независимо друг от друга в различных районах Курило-Камчатской зоны и характеризуются своими трендами для оливин-плагиоклазовых парагенезисов с положительной корреляцией между Fo и Ap . Они не могут быть комплементарными производными какого-то единого третьего состава, поскольку между группами фигуративных точек имеется разрыв и отсутствует прямая зависимость между Fo и Ap . Они не могут быть производными друг друга, так как имеют резко отличающиеся ассоциации минералов. Таким образом, обратная зависимость между Fo и Ap не является отражением временной последовательности смены парагенезисов, а обусловлена проявлением в пределах рассматриваемого региона различных магматических расплавов.

Обратимся к рассмотрению пары $Ol + cPx$. На рис. 6 представлена зависимость между магнезиальностью оливинов и ассоциирующих с ними клинопироксенов вулканических и плутонических пород различной основности. Эта зависимость в случае $Ol + cPx + Pl \pm Hy$ ассоциаций имеет сложный характер. В широком диапазоне изменения значений mg клинопироксенов (от 10 до 70) магнезиальность клинопироксенов выше, чем ассоциирующих с ними оливинов. В областях низких (mg < 10) и высоких (mg > 70) значений этой характеристики магнезиальность оливинов приближается к ее величине для клинопироксенов или даже превышает ее. В целом характер изменения магнезиальности в ассоциирующих оливинах и пироксенах ($Ol + cPx + Pl$) сходен с характером эволюции mg магматических расплавов по мере их кристаллизации в закрытой системе типа Скергаарда (Уэйджер, Браун, 1970).

Обособленные поле на диаграмме занимают фигуративные точки

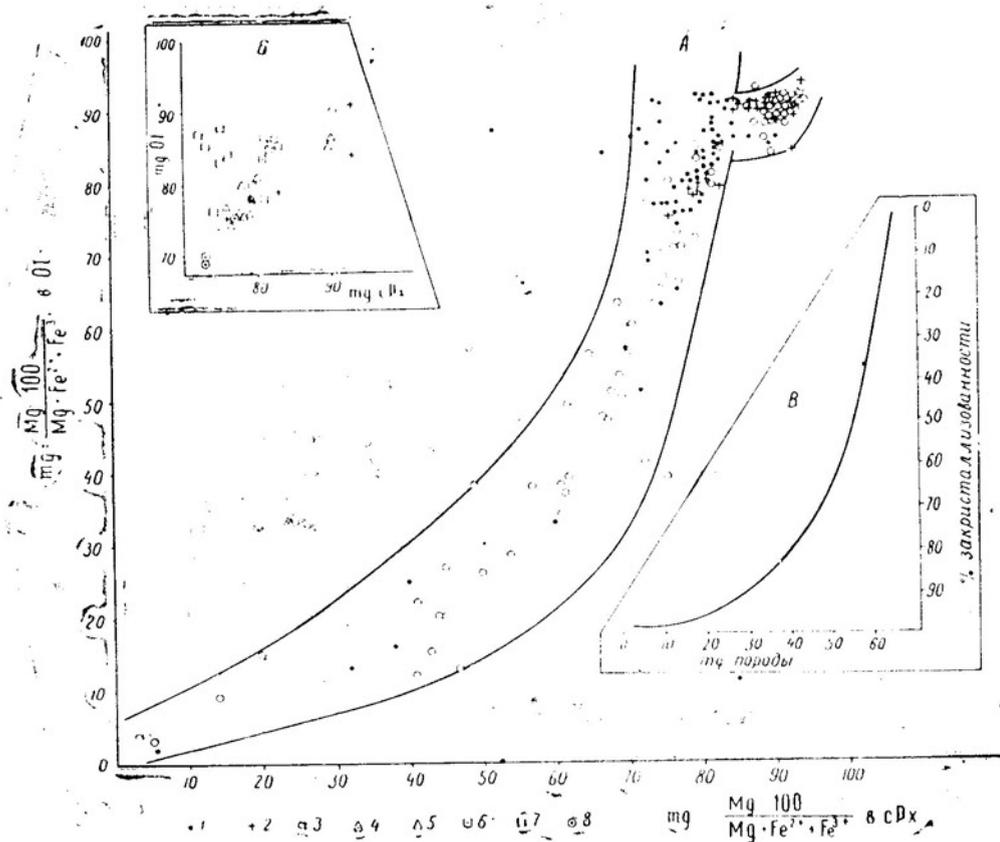


Рис. 6. Корреляция магнезиальности $mg = \frac{Mg \cdot 100}{Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+}} \%$ в сосуществующих оливинах и клинопироксенах

1 — лавы (все), 2 — полнокристаллические включения в лавах, 3 — интрузивные породы, базальты Курило-Камчатской зоны, 4 — низкокальциевые глиноземистые, 5 — низкокальциевые магнезиальные, 6 — известково-щелочные глиноземистые, 7 — известково-щелочные магнезиальные, 8 — субщелочные глиноземистые. А — для пород Курило-Камчатской зоны и других регионов; Б — для пород Курило-Камчатской зоны; В — диаграмма зависимости магнезиальности расплавов от степени их закристаллизованности для Скергаардского массива (по Г. Уэйджеру и Г. Брауну, 1970). Кроме материалов авторов, использованы данные Н. Л. Добрецова с соавторами (1971), I. D. Muir (1951), Г. В. Пинуса и соавторов (1973), С. А. Щеки и соавторов (1970 а, б), Л. Л. Перчука (1970) и других

бесполовошпатовых $Ol + cPx$ ассоциаций, характеризующихся максимальной магнезиальностью клинопироксенов и близкими значениями mg для обоих минералов пары. Появление плагиоклаза сопровождается уменьшением магнезиальности клинопироксена и не сказывается на изменении mg оливина.

На рис. 6, Б приведены соотношения $mg\ Ol - mg\ cPx$ для базальтов, включений в них и интрузий Курило-Камчатской зоны. Несмотря на широкий разброс фигуративных точек, здесь можно выделить три группы. В одной, объединяющей большую часть точек, mg оливина и клинопироксена меняется сопряженно в соответствии с общим направлением изменений состава минералов этой пары. Другая группа с высокими значениями $mg\ cPx$ отвечает бесполовошпатовым ассоциациям. Третья группа объединяет ряд точек с высокомагнезиальными оливинами и относительно железистыми пироксенами из базальтов вулкана Ключевского. Причины обособления этой группы пока не ясны.

Т. Хекли и Т. Райт (Häkli, Wright, 1967) предложили использо-

вать в качестве геотермометра коэффициент распределения никеля между сосуществующими оливином и клинопироксеном, оговорив, что его применение дает для интрузивных пород температуры солидификации, а для вулканических — температуры эрупции. Рассчитанные по этой методике температуры для камчатских и курильских базальтов и включений в них представлены в таблице. Как и следовало ожидать,

Температура кристаллизации оливин-клинопироксеновых пар по Ni-геотермометру (Häkli, Wright, 1967)

Тип пород по щелочности	Температура кристаллизации (°C)		
	глиноземистые разности		магнезиальные разности
	Курилы	Камчатка	Камчатка
Базальты с низким содержанием щелочей (низкокальциевые)	$\frac{1065(1)}{-}$	$\frac{1055(4)}{1035-1090}$	$\frac{1140(3)}{1105-1170}$
Базальты с умеренным содержанием щелочей (известково-щелочные)	$\frac{1187(2)}{1145-1200}$	$\frac{1167(7)}{1090-1245}$	$\frac{1223(9)}{1130-1335}$
Базальты с повышенным содержанием щелочей (субщелочные)	$\frac{960(1)}{-}$	$\frac{1020(3)}{1015-1035}$	—
Оливин-пироксен-анортитовые включения с низким содержанием щелочей	—	$\frac{1065(2)}{1065-1065}$	—

Примечание. В числителе — средняя T кристаллизации, в скобках — количество анализов, в знаменателе — вариации полученных T для отдельных образцов.

в однотипных по щелочности породах температуры кристаллизации оливин-пироксеновых пар для магнезиальных разностей выше, чем для глиноземистых. В базальтах, близких по глиноземистости (магнезиальности), наибольшие температуры отмечены для разностей с умеренным содержанием щелочей, а для низкощелочных и субщелочных разностей температуры кристаллизации резко понижены.

Сравнение этих данных с материалами, полученными другими методами, показывает, что для глиноземистых известково-щелочных базальтов температуры кристаллизации, определенные разными методами, близки. Так, в базальтах прорыва Пийпа по никелевому геотермометру они составляют 1095, 1170, 1200°C, минимальные температуры гомогенизации включений в пироксенах (по неопубликованным материалам И. Т. Кирсанова) — 1060—1200, при преобладающих значениях 1170—1180, а максимальные температуры на выходе лавового потока, определенные оптическим пирометром, — 1160—1170°C (Кирсанов, 1968). В субщелочных глиноземистых базальтах вулкана Алайд определенные с помощью никелевого геотермометра температуры (960°C) близки к температурам лавовых фонтанов извержения 1972 г. (Авдейко и др., 1974), замеренным оптическим пирометром (1020°C).

Для низкокальциевых базальтов и Ol—cPx—An включений такого соответствия не наблюдается. По данным О. Б. Селянгина (1975), минимальные температуры гомогенизации включений в анортитах — 1340—1390, в оливинах — 1270—1380 и в пироксенах — 1180—1230°C. Основываясь на петрографических наблюдениях и анализе интервалов температур кристаллизации этих минералов, О. Б. Селянгин приходит к заключению, что ассоциация Ol+cPx+An не является парагенетической, а парагенезисами следует считать ассоциации Ol+cPx+An₉₀₋₉₅ и cPx+An₇₀₋₈₀. Возможно, что в этом причина расхожде-

ний в оценке температур, полученных разными методами. Можно также предположить, что расхождения вызваны и тем, что применение никелевого геотермометра в случае низкокальциевых базальтов и включений в них требует иной температурной калибровки по сравнению с использованной Т. Хекли и Т. Райтом для лав Макаопухи. Действительно, оливины и клинопироксены низкокальциевых базальтов и $Ol-cPx-An$ включений Восточной Камчатки характеризуются, по сравнению с минералами известково-щелочных базальтов Ключевской Сопки, несколько иным валовым составом и пониженным содержанием Ni. Однако минимальные температуры кристаллизации клинопироксенов из обеих указанных групп базальтов и $Ol-cPx-An$ включений (определенные методом гомогенизации «расплавных» включений) близки 1170—1180°C.

Необходимо добавить, что даже при удовлетворительной схожести температур, полученных с помощью никелевого геотермометра и других методов, наблюдается несоответствие в составе сравниваемых оливинов камчатских и гавайских лав. Так, при температурах около 1160°C в лавовом озере Макаопухи (Häkli, Wright, 1967) кристаллизовались оливины состава Fo_{76-77} с содержанием Ni=1550 (г/т), а при сходных температурах кристаллизации состав оливинов базальтов Ключевского вулкана — Fo_{84} и содержание Ni=1240 (г/т). По-видимому, причина такого несоответствия обусловлена региональными особенностями химизма и условий кристаллизации магматических расплавов. Наконец, Т. Хекли и Т. Райт сами указали, что определение температур их методом в других регионах может не дать истинных значений, так как неизвестен эффект влияния $R_{O_{2H_2O}}$, R_{H_2O} и активности химических компонентов на величину коэффициента распределения Ni. Однако в связанных между собой сериях пород этот метод дает возможность фиксировать изменения температур.

Подводя итоги, можно сделать следующие выводы.

«Вулканические» оливины по сравнению с «плутоническими» характеризуются резко выраженной неравновесностью составов по отношению к химическим составам вмещающих пород. Кристаллизация оливина в вулканических породах, по-видимому, происходит на малых глубинах.

И в вулканическом, и в плутоническом процессе происходит одностороннее изменение состава оливинов и сосуществующих с ними минералов. При этом в открытых системах состав оливинов изменяется незначительно по сравнению с составом сосуществующих плагиоклазов. В закрытых системах изменение составов Ol и Pt идет сопряженно, а Ol и cPx — по сложному закону, в соответствии с изменением магнезиальности кристаллизующихся расплавов.

Отношение Mg/Fe в оливинах зависит от магнезиальности вмещающих пород и отличается в разных типах базальтов Курило-Камчатской зоны. Содержание малых элементов Ni, Co, Cr коррелирует с Mg/Fe отношением. Абсолютные значения концентраций Ni, Co и Cr в оливинах равной магнезиальности для разных регионов отличаются, отражая тем самым региональную геохимическую специализацию расплавов.

В связи с региональной спецификой базальтов по содержанию Ni использование никелевого геотермометра требует предварительной калибровки другими методами.

ЛИТЕРАТУРА

Левдейко Г. П., Хренов А. П., Флеров Г. Б., Токарев П. И., Широков В. А., Меньяйлов И. А., Чирков А. М., Волинец О. Н., Дубик Ю. М., Вергасова Л. Н., Пономарев Г. П. Извержение вулкана Алайд в 1972 г.—«Бюл. вулк. станц.», № 50, 1974.

- Волынец О. Н., Колосков А. В.** Некоторые петрологические критерии фациальной глубинности магматических образований.— «Советская геология», 1973, № 5.
- Волынец О. Н., Колосков А. В., Пополитов Э. И., Новиков В. Н., Кирсанов И. Т., Флеров Г. Б., Дубик Ю. М.** Геохимические особенности оливинов из различных типов четвертичных базальтов Камчатки и Курил в связи с вопросами петрогенезиса.— «Геохимия», 1975, № 3, с. 412—419.
- Грин Д. Х., Рингвуд А. Е.** Происхождение базальтовых магм.— В кн.: Происхождение главных серий пород по данным экспериментальных исследований. Л., «Недра», 1970, с. 107—206.
- Добрецов Н. Л., Кочкин Ю. Н., Кривенко А. П., Кутюлин В. А.** Породообразующие пироксены. М., «Наука», 1971, 454 с.
- Дубик Ю. М., Волынец О. Н.** Влияние характера эруптивного процесса на кристаллизацию плагиоклаза.— «Бюллетень вулк. станц.», 1972, № 48, с. 64—70.
- Золотухин В. В., Васильев Ю. В.** Особенности механизма образования рудоносных траппов интрузий северо-запада Сибирской платформы. М., «Наука», 1967.
- Иодер Г. С., Тилли К. Э.** Происхождение базальтовых магм. М., «Мир», 1965.
- Кирсанов И. Т.** Извержение Ключевского вулкана с прорывом побочных кратеров Пийпа.— «Бюллетень вулк. станц.», 1963, № 44, с. 11—29.
- Кирсанов И. Т., Важеевская А. А.** Извержение кратеров Пийпа в 1966 г. и некоторые вопросы дифференциации лав на Ключевском вулкане.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971, с. 157—160.
- Леников А. М.** Петрология Джугджурского анортозитового массива. М., «Наука», 1968, 157 с.
- Малеев Е. Ф.** Неогеновый вулканизм Закарпатья. М., «Наука», 1963, 250 с.
- Мелсон У. Г., Томсон Г.** Петрология пород зоны трансформного разлома и прилегающих сегментов океанского хребта.— В кн. Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана. М., «Мир», 1973, с. 30—49.
- Нестеренко Г. В., Альмухамедов А. И.** Геохимия дифференцированных траппов. М., «Наука», 1973, 198 с.
- Остапенко В. Ф.** Петрология кальдер Курильских островов (на примере кальдер Медвежьей и Заварицкого).— Труды СахКНИИ, вып. 25, 1970.
- Перчук Л. Л.** Сосуществующие минералы. Л., «Недра», 1971, 424 с.
- Пинус Г. В., Велинский В. В., Леснов Ф. П., Банников О. Л., Агафонов Л. В.** Альпийские гипербазиты Анадырско-Корякской складчатой системы. Новосибирск. «Наука», 1973, 320 с.
- Рашин Г. А.** О неравноценности двухвалентных магния и железа при образовании оливинов из силикатных расплавов.— «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1965, 94, № 2, с. 164—179.
- Селягин О. Б.** О температурах образования некоторых кристаллических включений в современных вулканах Камчатки.— «Бюл. вулк. станц.», № 51, 1975.
- Уэйджер Л., Браун Г.** Расслоенные изверженные породы. М., «Мир», 1970.
- Хренов А. П., Флеров Г. Б.** Особенности дифференциации и кристаллизации базальтового расплава в вулканическом канале прорыва Олимпийский (вулкан Алад).— В кн.: Геодинамика вулканизма и гидротермального процесса. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 172—173.
- Щека С. А.** Петрология и рудоносность никеленосных дунит-троктолитовых интрузий Станового хребта. М., «Наука», 1969, 133 с.
- Щека С. А., Чудакова Ю. С., Кувакин Г. И.** Об анортоитовых включениях вулкана Кихпинич (Камчатка).— В кн.: Вопросы геол., геохимии и металлогении Сев.-Зап. сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970, с. 118—120.
- Щека С. А., Сахно В. Г., Макарова Ж. А., Лаговская Е. А.** О происхождении гипербазитовых включений в эффузивах вулканов Авачинской группы.— В кн.: Вопросы геол., геохимии и металлогении Сев.-Зап. сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970, с. 112—115.
- Anderson A. T., Clayton Yr. R. N., Mayeda T. K.** Oxygen isotope thermometry of mafic igneous rocks.— Journ. Geol., 1971, v. 79, № 6, p. 715—729.
- Carmichael I. S. E.** Petrology of Thingmuli, a tertiary volcano in Eastern Iceland.— Journ. Petrol., 1964, v. 5, p. 3, p. 335—460.
- Carmichael I. S. E.** The mineralogy of Thingmuli, a Tertiary volcano in Eastern Iceland.— Am. Miner., 1967, v. 52, № 11—12, p. 1815—1841.
- Häkli T. A., Wright T. L.** The fractionation of nickel between olivine and augite as a geothermometer.— Geoch. and Cosmoch. Acta, 1967, v. 31, № 5.
- Iida C., Kuno H., Yamasaki K.** Trace elements in minerals and rocks of the Izu-Hakone region. Part I, Olivine.— Nagoya Univ. Journ. Earth. Sci., 1961, 9, p. 1—13.
- Kuno H.** Petrology of Hakone volcano and the adjacent areas. Japan.— Geol. Soc. Amer. Bull., 1950, v. 61, p. 957—1020.
- Muir I. D.** The clinopyroxenes of the Skaergaard intrusion, eastern Greenland.— Min Mag., 1951, v. 29, № 214, p. 690—714.
- Muir I. D., Tilley C. E.** Contributions to the Petrology of Hawaiian Basalts: 1. The Picrite basalt Kilauea.— Am. Journ. Sci., 1951, v. 255, № 4, p. 241—253.
- Simkin T., Smith J. V.** Minor elements distribution in olivine.— Journ. Geol., 1970, v. 78, № 3, p. 304—325.

ФЛОГОПИТЫ И БИОТИТЫ ИЗ ГАББРОИДОВ И ПЛАГИОГРАНИТОВ СРЕДИННОГО ХРЕБТА КАМЧАТКИ И БУРЕЙНСКОГО МАССИВА

В последние годы многие исследователи занимаются изучением зависимости кристаллооптических свойств слюд от их состава, так как на этот вопрос пока еще нет однозначного ответа (см. справочники: Соболев, 1950; Трегер, 1958; Дир и др., 1966). Большинство работ с диаграммами типа $Ng-f$ посвящено биотитам из различных гранитоидов (Вольнец и др., 1967; Литвинов, 1966; Гринберг, 1970; Коваль, 1972; Ичетовкин, 1972; и др.). Значительные работы проведены также по изучению флогопитов и биотитов из метаморфизованных комплексов (Другова, Глебовицкий, 1965; Кориковский, 1967; Вербицкий, 1970; Ушакова, 1971; и др.). Выяснено, что изменение показателей преломления в слюдах с увеличением или уменьшением их железистости является неоднозначной величиной для пород различной степени метаморфизма и зависит от состава самой среды (Ушакова, 1971). В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка рассмотреть особенности состава и кристаллооптические свойства флогопитов и биотитов в породах кортландит-габброидных комплексов и тесно ассоциирующих с ними плагиогранитах. Слюды габброидных комплексов частично извлечены из каменного материала, собранного С. А. Щеклой, биотиты плагиогранитов из коллекции И. А. Тарарина. Используются и опубликованные данные о составе биотитов из плагиогранитов Камчатки (Вольнец и др., 1967).

Геологическая позиция и петрография пород кортландит-габброидных и плагиогранитных комплексов, содержащих флогопит и биотит, достаточно полно изложена в литературе. Напомним лишь, что субпластовые тела габброидов норитового (Камчатка) и габбро-норитового (Буреинский массив) состава с фацией ультраосновных дериватов-кортландитов располагаются среди различно метаморфизованных (вплоть до гнейсов) терригенных отложений, несут медно-никелевую минерализацию и выделяются в никеленосный кортландит-норитовый комплекс (Старков, 1970, 1973; Зимин, 1973). Развитие флогопита и биотита в габброидах происходит обычно по роговым обманкам и связано с метаморфизирующим воздействием более поздних интрузивов плагиогранитов. В неизмененных участках кортландит-габброидных массивов эти слюды отсутствуют. На Камчатке среди метаморфизованных терригенных отложений распространены плагиограниты, первая фаза которых представлена биотитсодержащими породами основного и среднего состава, что служит основанием отнести их к формации габбро-плагиогранитов (Вольнец и др., 1967). В плагиогранитах, как и в габброидах, биотит развивается по роговой обманке и совершенно идиоморфен по отношению к кварцу. Минеральные ассоциации биотита в габброидных комплексах и плагиогранитах представлены в табл. 1.

Принято считать, что слюды ряда флогопит — биотит относятся к флогопитам, если атомные отношения в них отвечают условию $Mg : Fe \geq 2 : 1$ (Дир и др., 1966). Практически это означает, что к

Минеральные ассоциации биотитов в породах различных комплексов

Комплекс	Порода	Минеральные ассоциации
Кортландит-норитовый	Кортландиты	$\text{Par}_{21-24} + \text{Or}_{x_{16-20}} + \text{Ol}_{16-22} + \text{Ore} \pm \text{Pl}_{51-63}$
	Нориты	$\text{Par}_{26-47} + \text{Or}_{x_{23-37}} + \text{Pl}_{51-59} \pm \text{Ore}$
Кортландит-габбро-норитовый	Кортландиты	$\text{Par}_{24-30} + \text{Or}_{x_{11-20}} + \text{cPx}_{8-14} + \text{Ol}_{15-18} + \text{Ore} \pm \text{Pl}_{58-62}$
	Вебстериты	$\text{Or}_{x_{20-27}} \text{cPx}_{20} \pm \text{Ore}, \text{Ol}, \text{Par}, \text{Pl}_{46-50}$
	Горнблендиты	$\text{Hb}_{20} + \text{Ore}$
	Габбро-нориты	$\text{Par}_{23-44} + \text{Or}_{x_{19-30}} + \text{cPx}_{7-27} + \text{Pl}_{44-78} \pm \text{Ore}$
Габбро-плагиогранитный	Плагиограниты	$\text{Q} + \text{Pl}_{35-37} \pm \text{Gr}_{80-85}, \text{Ore}, \text{Sph}$

Примечание. Par — паргасит, Орх — ортопироксен, сРх — клинопироксен, ОI — оливин, Нб — роговая обманка; Q — кварц, Gr — гранат, Pl — плагиоклаз, Ore — рудные минералы, Sph — сфен. Индексы характеризуют железистость темноцветных минералов или состав плагиоклаза.

флогопитам следует относить слюды с общей железистостью не выше 30%. Слюды с железистостью более 30 являются биотитами. Рассматриваемые флогопиты развиты главным образом в кортландитах и очень редко в меланократовых (часто с оливином) норитах и габбро-норитах. В нормальных габброидах железистость слюд превышает 30, а в плагиогранитах достигает 50% и более. Наиболее железистые разновидности биотитов в габброидах отмечены в породах, подвергнутых интенсивному метаморфизму типа гранитизации (см. табл. 2, 3; анализы 10, 12, 13, 15, 17, 18). Химический состав и кристаллохимические характеристики флогопитов и биотитов приведены в табл. 2, 3.

Сравнивая составы слюд, нетрудно заметить, что увеличение в них содержания глинозема связано с уменьшением основности материнских пород. Изученные слюды занимают промежуточное положение (рис. 1) между миналами флогопита, истонита и сидерофиллита. Ближе всего к миналу флогопита располагаются слюды из кортландитов. В габброидах их общая железистость увеличивается и растет глиноземность. Биотиты из плагиогранитов по глиноземности и железистости приближаются к сидерофиллитам, причем преобладающее количество глинозема входит в тетраэдрическую позицию, являясь избыточным по отношению к титану и окисному железу, находящимся в шестерной координации. Несколько особо располагаются биотиты из пегматитов габбро-плагиогранитной формации Камчатки (Волынец и др., 1967), они занимают поле биотитов габброидов.

Флогопиты и биотиты исследованных габброидов отличаются повышенным содержанием элементов группы железа, особенно никеля и хрома (табл. 4). Исключая возможность механического загрязнения слюд сульфидами, о чем свидетельствует низкое содержание меди, можно предполагать присутствие никеля в хлоритах. Примеры замещения флогопитов хром- и никельсодержащими хлоритами известны по результатам изучения минералогии метаморфизованных гипербазитов (Байраков, 1966; Дир и др., 1966). Примечательно, что дисперсия в содержании малых элементов, за исключением никеля и хрома, незначительна. Наиболее стабильным содержанием отличаются цирконий, скандий и молибден. Для флогопитов из кортландит-габброидных комплексов характерно повышение концентрации никеля и хрома, а также свинца, галлия, скандия и особенно олова, се-

Таблица 2

Химический состав биотитов из пород кортландит-габброидных комплексов и плагиогранитов

Окислы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Щ-7246	Щ-759д	Щ-760п	Щ-792л	Г-430-2	Г-446-8	С-1627-1	С-1634-5	С-1656-3	Г-224-1	Г-224-8	Г-233-5
SiO ₂	38,35	38,19	38,80	37,98	38,30	39,60	38,80	39,50	41,50	35,90	34,90	35,30
TiO ₂	2,46	1,14	2,40	2,31	4,59	2,11	1,35	2,11	4,97	3,96	3,75	3,40
Al ₂ O ₃	15,89	17,86	15,48	16,57	13,44	15,40	14,76	14,90	14,97	18,06	17,53	17,21
Fe ₂ O ₃	2,55	1,85	1,35	2,06	1,60	0,68	1,80	1,36	0,42	2,68	1,80	3,00
FeO	7,78	6,57	6,44	8,88	11,55	5,36	7,45	7,73	9,11	14,09	13,10	15,14
MnO	0,10	0,07	0,04	0,03	0,06	0,06	0,27	0,05	0,08	0,08	0,08	0,08
MgO	20,63	22,27	21,51	20,49	16,27	23,82	21,73	21,22	17,71	13,00	15,60	13,80
CaO	1,34	0,24	1,47	0,50	0,66	0,66	0,66	0,26	0,80	1,22	0,40	0,28
Na ₂ O	1,33	1,40	1,56	1,32	0,68	1,92	1,01	1,26	0,62	0,40	0,75	0,65
K ₂ O	7,39	7,25	6,18	6,62	7,68	6,14	7,68	8,33	7,68	6,90	7,80	6,91
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	0,07	—	0,10	0,14	—	—	—
H ₂ O+	1,94	2,06	3,74	2,46	4,20	3,21	3,91	2,20	0,80	2,20	3,27	3,86
H ₂ O-	0,15	0,13	0,36	0,28	0,30	0,60	0,50	0,50	0,80	—	—	—
ППП	—	0,77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	0,08	—	—	0,40	—	0,40	—	—	0,40	0,40	0,40
Сумма	99,91	99,88	99,33	99,47	99,73	99,63	100,32	100,2	99,60	99,96	99,71	100,03
F=O ₂	—	0,03	—	—	0,16	—	0,16	—	—	0,16	0,16	0,16
Сумма	99,91	99,85	99,33	99,47	99,57	99,63	100,16	100,2	99,60	99,80	99,55	99,87

Окислы	13	14	15	16*	17*	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
	Щ-751	Щ-768в	Щ-778а	Г-437-1	Г-437-2	Г-443-4	С-1643-3	С-1643-4	С-1652-3	С-1652-4	176а	233	279а	305е	313д
SiO ₂	34,73	39,41	35,44	40,28	37,34	35,70	38,10	37,70	41,40	39,10	34,95	35,45	34,70	34,62	34,82
TiO ₂	3,35	4,00	2,36	3,49	4,34	5,40	4,75	2,54	5,13	2,38	3,71	4,04	3,53	3,05	2,46
Al ₂ O ₃	15,25	15,99	14,80	15,30	15,69	14,24	14,06	14,84	14,87	16,00	18,41	16,60	18,88	17,75	19,94
Fe ₂ O ₃	4,83	3,90	4,94	0,78	0,87	3,40	0,20	1,74	0,27	0,46	2,19	2,82	0,66	2,88	1,13
FeO	18,13	9,77	15,73	6,17	14,65	13,08	13,25	10,29	9,24	7,64	18,31	19,50	20,75	16,61	21,45
MnO	0,13	0,08	0,04	0,05	0,14	0,03	0,06	0,06	0,06	0,06	0,27	0,32	0,29	0,37	0,31
MgO	9,90	16,92	12,59	20,95	14,26	14,30	15,77	18,63	17,62	21,15	7,89	8,99	6,62	9,16	6,46
CaO	1,27	1,27	0,51	0,68	0,78	0,40	0,53	1,05	0,20	0,80	0,25	0,96	0,65	0,25	0,81
Na ₂ O	0,58	0,73	1,09	0,67	0,54	0,36	0,62	1,05	0,62	0,83	0,19	0,55	0,37	0,45	0,24
K ₂ O	8,53	6,56	7,10	7,81	7,20	7,68	9,22	8,33	7,68	7,68	9,31	7,55	9,20	8,65	8,64
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	0,38	0,13	0,24	0,10	0,11	0,08	0,20	—	0,05
H ₂ O ⁺	2,98	1,24	3,40	2,01	2,99	4,60	2,91	3,43	1,51	2,52	3,94	3,34	3,35	4,07	2,98
H ₂ O ⁻	0,21	0,33	0,80	—	—	0,36	—	—	0,80	0,80	—	—	0,08	0,20	—
ППП	—	0,29	0,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	0,06	0,03	—	1,50	1,00	0,40	—	—	—	—	0,20	0,25	0,15	0,20	0,29
Сумма	99,95	100,52	99,55	100,26	99,97	99,95	99,85	99,79	99,64	99,52	99,75	100,45	99,43	98,26	99,58
F=O ₂	0,02	0,01	—	0,63	0,42	0,16	—	—	—	—	0,08	0,10	0,06	0,08	0,12
Сумма	99,93	100,51	99,55	99,63	99,55	99,79	99,85	99,79	99,64	99,52	99,67	100,35	99,37	98,18	99,46

Примечание. Флогопиты из ультраосновных пород кортландит-габродитных комплексов: 1-4 — Среднего хребта Камчатки, 5-9 — Бу-реинского кристаллического массива. Биотиты из основных пород кортландит-габродитных комплексов: 10-15 — Среднего хребта, 16-22 — Бу-реинского массива, 23-27 — из плагиогранитов Среднего хребта.

Таблица 3

Кристаллохимический состав и оптические свойства биотитов

Ком- понен- ты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Si	5,659	5,559	5,511	5,588	5,630	5,676	5,600	5,853	6,204	5,350	5,207	5,262	5,409	5,866
Ti	0,275	0,125	0,256	0,257	0,511	0,224	0,147	0,231	0,558	0,445	0,421	0,385	0,393	0,447
Al ^{IV}	2,341	2,401	2,489	2,412	2,320	2,321	2,400	2,147	1,796	2,650	2,793	2,737	2,591	2,134
Al ^{VI}	0,422	0,697	0,104	0,457	—	0,281	0,110	0,451	0,847	0,525	0,298	0,288	0,206	0,674
Fe ³⁺	0,283	0,211	0,145	0,222	0,176	0,069	0,191	0,151	0,054	0,300	0,197	0,340	0,561	0,429
Fe ²⁺	0,964	0,802	0,759	1,096	1,420	0,644	0,902	0,961	1,137	1,750	1,630	1,889	2,357	1,216
Mn	0,009	0,009	—	—	0,009	0,009	0,035	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,019	0,009
Mg	4,532	4,860	4,547	4,485	3,564	5,092	4,680	4,683	3,938	2,875	3,467	3,062	2,292	3,755
Ca	0,213	0,035	0,222	0,079	0,106	0,078	0,104	—	0,126	0,188	0,063	0,045	0,206	0,197
Na	0,380	0,405	0,426	0,372	0,195	0,534	0,277	0,356	0,180	1,108	0,215	1,188	0,168	0,197
K	1,398	1,347	1,697	1,236	1,446	1,129	1,421	1,576	1,470	1,300	1,487	1,307	1,684	1,252
OH	1,912	1,998	3,539	2,419	4,109	3,076	3,769	2,172	0,791	3,235	3,583	3,812	3,088	1,234
F	—	0,035	—	—	0,185	—	0,182	—	—	0,188	0,188	0,188	0,028	0,018
f	21,6	17,5	16,6	22,7	30,9	12,3	18,8	19,2	23,3	41,6	34,4	42,1	55,7	30,4
f'	25,2	18,7	20,3	25,9	37,2	15,8	20,9	22,3	30,8	46,5	39,3	46,1	59,0	35,8
Ng	1,615	1,628	1,612	1,615	1,632	1,606	1,608	1,616	1,620	1,647	1,637	1,640	1,653	1,632

Компо- ненты	15	16*	17*	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Si	5,472	5,901	5,616	5,297	5,742	5,570	6,152	5,750	5,349	5,438	5,411	5,328	5,435
Ti	0,277	0,391	0,488	0,606	0,543	0,284	0,572	0,265	0,422	0,461	0,412	0,359	0,290
Al IV	2,528	2,099	2,384	2,488	2,258	2,430	1,848	2,250	2,651	2,562	2,589	2,752	2,565
Al VI	0,162	0,547	0,397	—	0,233	0,154	0,749	0,523	0,652	0,444	0,875	0,466	1,090
Fe ³⁺	0,565	0,090	0,099	0,374	0,018	0,195	0,027	0,053	0,257	0,313	0,075	0,332	0,131
Fe ²⁺	2,030	0,761	1,842	1,622	1,676	1,270	1,142	0,936	2,339	2,499	2,706	2,128	2,810
Mn	—	0,010	0,018	—	0,009	0,009	0,009	0,009	0,037	0,037	0,037	0,046	0,037
Mg	2,892	4,575	3,196	3,164	3,541	4,101	3,902	4,636	1,798	2,056	1,536	2,091	1,500
Ca	0,082	0,115	0,126	0,062	—	0,115	—	0,071	—	0,101	0,056	0,046	0,106
Na	0,334	0,190	0,163	0,098	0,181	0,302	0,179	0,238	0,055	0,166	0,103	0,129	0,037
K	1,391	1,470	1,372	1,463	1,775	1,572	1,464	1,448	1,817	1,484	1,835	1,687	1,715
OH	3,507	1,956	2,988	4,545	2,925	3,383	1,483	2,472	4,016	3,411	3,483	4,164	3,090
F	—	0,694	0,487	0,187	—	—	—	—	0,092	0,111	0,075	0,092	0,140
f	47,3	15,6	37,7	38,7	32,3	26,3	23,0	17,6	58,6	57,3	63,9	53,5	65,7
f ¹	49,8	21,2	43,2	45,1	38,7	29,9	30,7	21,3	62,7	61,4	67,5	57,4	68,3
Ng	1,639	1,614	1,639	1,646	1,642	1,620	1,639	1,613	1,652	1,650	1,658	1,644	1,663

* Входит 0,070 и 0,018 формульных единиц хрома.

Примечание. Содержание P₂O₅ во всех анализах пересчитано на апатит. Номера анализов см. в табл. 2. $f = \frac{Fe}{Fe+Mn+Mg} \cdot 100\%$ — об-
щая железистость; $f^1 = \frac{Fe+Ti}{Fe+Mn+Ti+Mg} \cdot 100\%$ — железистость с учетом влияния Ti.

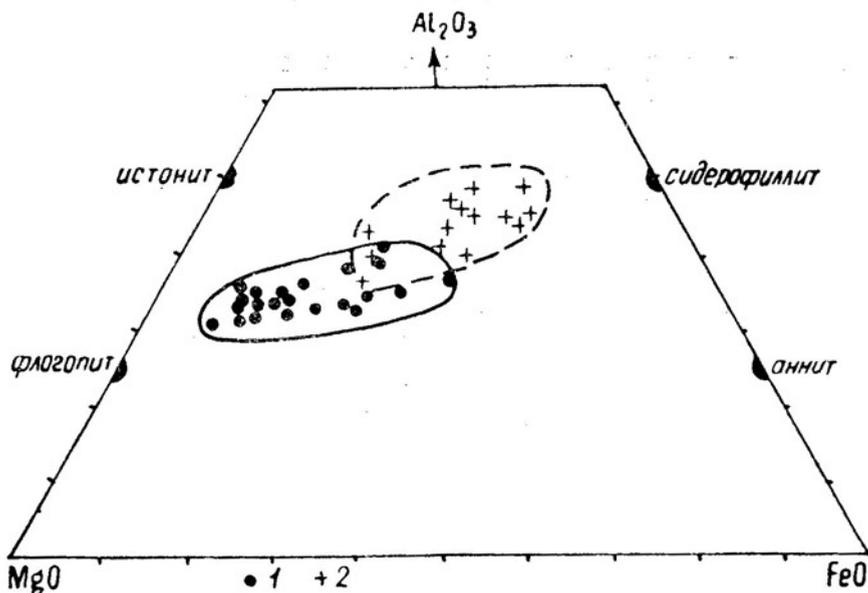


Рис. 1. Состав слюд из пород различной основности
 1 — флогопиты и биотиты из кортландитов и габброидов, 2 — биотиты из плагиогранитов

ребра, превышающее кларковое содержание этих элементов в породах ультраосновного и основного состава (Войткевич и др., 1970). Вместе с тем такие элементы, как цинк, цирконий, молибден, медь и особенно кобальт, представлены в слюдах малыми концентрациями, много меньшими, чем их кларковое содержание в материнских породах; только содержание ванадия в слюдах близко его кларковому во вмещающих породах.

Характер зависимости $Ng-f$ рассчитывался на ЭВМ «Мир-2». Установлено, что эта зависимость для слюд из кортландит-габброидных комплексов характеризуется уравнением $y_i = 1,540 + 0,621 \lg x_i$ (рис. 2, кривая I), для биотитов из плагиогранитов она носит линейный характер (рис. 2, прямая II). Была предпринята попытка выяснить зависимость $Ng-f$ для слюд из габброидов различных комплексов в целом. Из литературы (Ушакова, 1971) выбраны данные о тех флогопитах и биотитах, составы которых, на наш взгляд, мало зависят от внешних воздействий (отсутствует прямой контакт с гранитоидами и другими интрузивными породами, удалены от гидротермальных жил и т. п.). Полученная выборка из 56 анализов характеризуется уравнением $y_i = 1,509 + 0,08255 \lg x_i$ (рис. 2, кривая III).

Из диаграммы видно, что кривая железистости слюд из кортландит-габброидных комплексов (II) и обобщенная кривая (III) близко сопряжены: в интервале железистости 18—42% расхождение не превышает допустимого предела и укладывается в рамки чувствительности метода определения показателей преломления ($\pm 0,002$). Довольно значительны расхождения (15%) только в наиболее магниезильной и железистой частях.

Вместе с тем полученные нами кривые существенно отличаются от имеющихся диаграмм зависимости $Ng-f$ для слюд флогопит-биотитового ряда в целом (Дир и др., 1966; Ушакова, 1971; и др.), более объективно отражая зависимость показателя преломления в слюдах из габброидов от их состава, так как нами учтены конкретные комплексы пород, в которых эти слюды развиты.

Таблица 4

Средний состав и значимые корреляционные связи в биотитах

Компо- ненты	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+	Ni
Al ₂ O ₃	-0,87											
FeO	-0,86		0,89									
MnO				0,78								
MgO		-0,84	-0,83	-0,95	-0,89							
Na ₂ O		-0,92	-0,78	-0,88		0,97						
K ₂ O	-0,81		0,74								-0,89	
Ni												
Cu												-0,88
Co							-0,74		-0,84			
Sn		0,86										
Pb												
Zn		0,75	0,86		0,92	0,78	-0,97		-0,95			
Zr												-1,0
Ga					0,77						-0,87	0,99
Mo					0,75						-0,78	0,84
Ag								-0,79				
x	37,05	3,30	16,81	2,46	11,24	0,06	16,88	0,86	0,90	6,83	3,03	777

Кортландит-норитовый комплекс (Камчатка)

Компо- ненты	Cr	Cu	Co	V	Sn	Pb	Zn	Zr	Ga	Sc	Mo	Ag
Кортландит-норитовый комплекс (Камчатка)												
Al ₂ O ₃												
FeO												
MnO												
MgO												
Na ₂ O												
K ₂ O												
Ni												
Cu		0,80										
Co												
Sn												
Pb		0,96		0,88			0,79					
Zn							0,77					
Zr												
Ga												
Mo												
Ag												
x̄	568	20	13	81	3,8	3,5	39	38	29	36	0,3	0,06

n=6

ρ_{900%} = 0,73

-0,98

0,98

0,87

-0,98

-0,85

0,90

Компо- ненты	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+	Ni
Fe ₂ O ₃	-0,71											
FeO	-0,64	0,66										
MgO	-0,84	-0,75		-0,95								
Na ₂ O				-0,66		0,80						
H ₂ O+	-0,85			0,75						-0,52		
Ni											-0,74	
Cr	0,64			-0,62							0,50	
Cu	-0,56											0,80
Co										-0,65		
V		0,82			0,72		-0,81					
Pb									0,60	-0,63		0,86
Zn	-0,77		-0,50		0,81		-0,79	-0,57			0,62	
Zr												-0,56
Ga			-0,65									0,82
Sc												
Mo						0,52						
Ag	-0,61			0,71							0,54	0,72
\bar{x}	38,94	3,59	14,87	1,13	9,63	0,08	18,62	0,62	0,85	7,76	2,86	315

Кортландит-габбро-норитовый комплекс (Буринский массив)

Компоненты	Cr	Cu	Co	V	Sn	Pb	Zn	Zr	Ga	Sc	Mo	Ag
Fe ₂ O ₃												
FeO												
MgO		n=12										
Na ₂ O												
H ₂ O+												
Ni			ρ90% = 0,50									
Cr												
Cu												
Co												
V												
Pb			0,69									
Zn		0,74		0,50								
Zr	0,77		--0,58			--0,60						
Ga			0,63			0,53						
Sc		--0,59		--0,55			--0,51					
Mo	--0,53	0,66	0,81			0,63	0,67	--0,69	0,64			
Ag		0,59					0,64			--0,52	0,58	
\bar{x}	2401	14,4	17,2	99	4,8	6,7	37,2	32	110	33	0,4	0,04

Кортландит-габбро-норитовый комплекс (Бурейнский массив)

Примечание. Окислы в %, элементы-примеси в г/т; n — количество проб; \bar{x} — среднее арифметическое; ρ — предельные величины значимых коэффициентов корреляции.

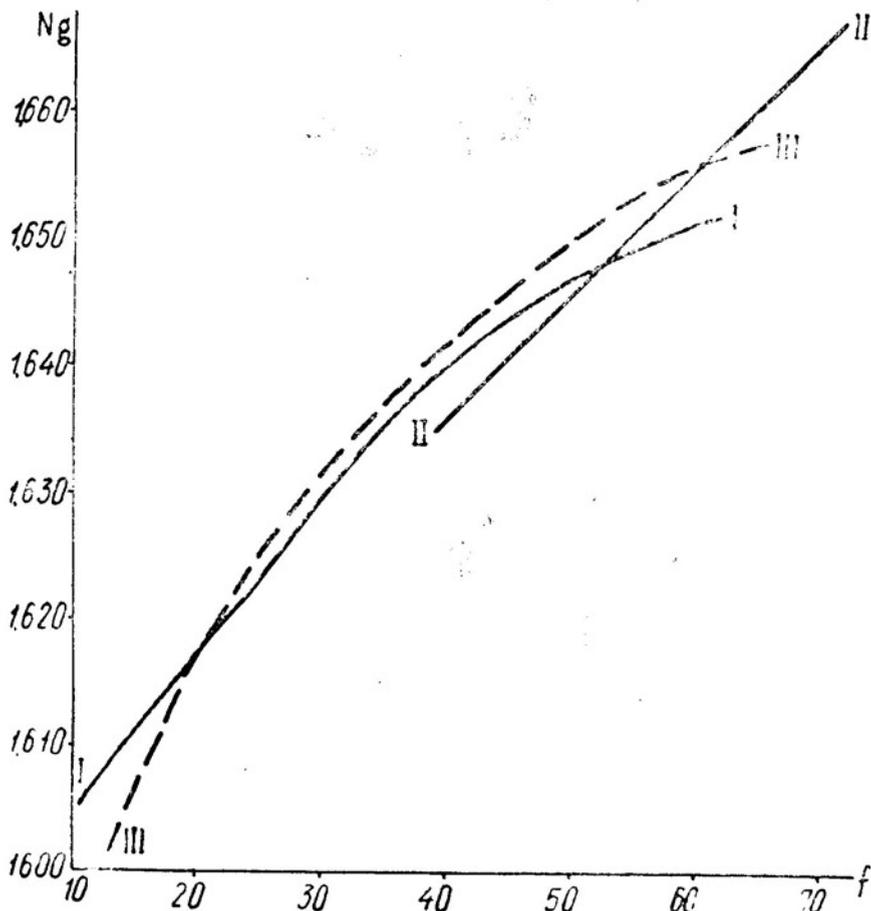


Рис. 2. Зависимость показателя преломления флогопитов и биотитов от общей железистости
 I — для слюд кортландит-габброидных комплексов, II — для биотитов из плагиигранитов, III — для слюд из ультраосновных и основных пород в целом

Линия II (рис. 2) отражает зависимость $Ng-f$ в биотитах из плагиигранитов Камчатки более точно, чем предложенная ранее (Вольнец и др., 1967). Она несколько смещена в область большей железистости и согласуется с результатами, приведенными В. С. Соболевым (1950).

Следует добавить, что кривая $Ng-f^1$, где f^1 — коэффициент частной железистости, отражающий влияние титана (см. табл. 3), почти идеально повторяет кривые с общей железистостью, но располагается в области несколько более высокой железистости.

Проведенные исследования показывают, что слюды из габброидных комплексов отвечают составу флогопитов и маложелезистых биотитов. Увеличение степени кремнекислотности габброидов приводит к одновременному увеличению глиноземистости и общей железистости их слюд. Эта же закономерность сохраняется и при гранитизации габброидов. Зависимость показателя преломления от состава в флогопитах и биотитах из ультраосновных и основных пород обусловлена в значительной мере составом материнских пород, по своим значениям она отличается от аналогичной зависимости в биотитах из гранитоидов.

ЛИТЕРАТУРА

- Байраков В. В.** Никельсодержащие хлориты из гипербазитов Западного Приазовья.— «Доп. АН УРСР», 1966, № 11, с. 1488—1490.
- Вербицкий В. М.** Химический состав биотитов как показатель метаморфизма пород Пивничнокриворожского комплекса гнейсов Украинского щита (средняя часть Криворожско-Кременчугской зоны).— «Доп. АН УРСР», 1970, сер. Б, № 7, с. 579—582.
- Вольнец О. Н., Колосков А. В., Флеров Г. Б.** Биотиты.— В кн.: Оптические и петрохимические исследования магматических образований Центральной Камчатки. М., «Наука», 1967, с. 111—125.
- Гринберг Г. А., Бахарев А. Г., Гамянин Г. Н., Кухтинский Г. Г., Недосекин Ю. Д.** Гранитоиды Южного Верхоянья. М., «Наука», 1970, 216 с.
- Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж.** Породообразующие минералы, т. 3. М., «Мир», 1966, 316 с.
- Другова Г. М., Глебовицкий В. А.** Некоторые закономерности изменения состава граната, биотита и роговой обманки при региональном метаморфизме.— В кн.: Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. М.—Л., «Наука», 1965, с. 33—46.
- Зимин С. С.** Формация никеленосных роговообманковых базитов Дальнего Востока. Новосибирск, «Наука», 1973, 90 с.
- Ичетовкин Н. Б.** Биотиты из позднемезозойских гранитоидов Яно-Кольмской области.— В кн.: Проблемы минералогии и петрологии. Л., «Наука», 1972, с. 167—180.
- Коваль П. В., Кузьмин М. И., Антипин В. С., Захаров М. Н., Знаменский Е. Б., Гормашева Г. С., Юрченко С. А.** Состав биотитов гранитоидов Восточного Забайкалья.— «Геохимия», 1972, № 8, с. 957—970.
- Кориковский С. П.** Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. М., «Наука», 1967, 298 с.
- Литвинов В. Л.** О соотношении показателя преломления и железистости биотитов.— «Минералог. сб. № 20», вып. 1. Львов, 1966, с. 107—112.
- Соболев В. С.** Значение железистости фемических минералов.— Минералог. сб. Львовского геол. об-ва, 1950, № 4, с. 3—19.
- Старков Г. Н.** Роговообманковые перидотиты габброидных комплексов и перспективы связанной с ними никелевой минерализации (на примере Южной Камчатки).— В кн.: Вопросы геологии, геохимии и металлогении Северо-Западного сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970, с. 105—107.
- Старков Г. Н.** Кортландиты Южной Камчатки.— В кн.: Магматические породы Дальнего Востока. Владивосток, 1973, с. 62—79.
- Трегер В. Е.** Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. М., Госгеолтехиздат, 185 с.
- Ушакова Е. Н.** Биотиты метаморфических пород. М., «Наука», 1976, 346 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА БИОТИТОВ ГРАНИТОИДНЫХ ПОРОД

Биотиты относятся к числу наиболее сложных по составу минералов гранитоидных пород. Обилие микроскопических включений акцессорных минералов, различная степень гидратации и хлоритизации, широкие вариации изоморфных замещений главных компонентов и элементов-примесей в биотитах несомненно вызывают необходимость их комплексного изучения с применением различных физико-химических методов.

Нами излагаются результаты химического, спектрального и рентгенографического изучения серии биотитов из гранитоидных пород плутонической гранодиорит-гранитной ассоциации, массивы (площадью до 400 км²) которой прослеживаются вдоль Центрального структурного шва и оперяющих его разломов в Среднем Сихотэ-Алине (Уссурско-Арминский рудный район).

Рентгенографическое определение железистости биотитов проводилось по предложенной В. О. Худоложкиным экспрессной полуколичественной методике, основанной на сравнительном анализе базальных интенсивностей рентгеновских линий порошкограмм. Предлагаемая методика заключается в прецизионном измерении базальных интенсивностей I_{004} и I_{005} и построении графика зависимости I_{004}/I_{005} от железистости биотита, полученной по данным химического анализа. Точность анализа $\pm 0,1-0,2$ атома на элементарную ячейку. Результаты предлагаемого метода не зависят от присутствия в биотите других железосодержащих минералов (хлорита, магнетита и др.), в то время как химический анализ определяет валовое железо полиминеральной навески. Рентгенографический метод позволяет также приближенно оценить степень хлоритизации биотитов сравнением интенсивности базальных линий (001) биотита и хлорита в предположении их пропорциональности содержанию соответствующих фаз. Результаты комплексного изучения состава биотитов показаны в таблице.

Данные комплексного изучения состава биотитов из гранитоидных пород Среднего Сихотэ-Алиня позволяют сделать следующие выводы.

В наиболее неизменных магнезиальных слюдах из гранодиоритов железистость, определенная методами рентгенографии, практически совпадает с результатами химических определений. В более железистых биотитах из порфиroidных и лейкократовых гранитов рентгенографические данные указывают на относительно меньшую железистость, чем валовой химический анализ. Этот факт в какой-то мере может быть обусловлен замещением биотита более железистым хлоритом. Завышение данных химического анализа может быть вызвано присутствием в образцах высокожелезистых биотитов таких рентген-аморфных и тонкодисперсных минералов-примесей, как гидроокислы железа, магнетит, гематит и т. п. Степень хлоритизации биотитов, фиксируемая рентгенографическим методом, подтверждается химическими анализами (по изменению валового содержания в них воды и калия в случае их интенсивной хлоритизации; пробы ИС-358; ИБ-80).

Результаты комплексного исследования биотитов

Пробы	Порода, массив	Методы исследования																
		рентгенографический						химический				спектральный						
		Xл, %	I_{004}/I_{005}	Fe^{2+}_p	i_p , %	Fe^{2+}_x	K	H ₂ O	i_x , %	i_0 , %	Pb	Zn	Zr	Ni	Co	Cr	V	
Гранодiorиты:																		
ИЯ-823	Присковый	0	0,925	1,46	49	1,32	0,91	1,99	44	48	14	23	275	103	75	26	114	240
ИБ-15	Излучинский	2	0,987	1,56	52	1,59	0,74	3,30	53	54	22	28	234	122	32	15	72	248
ИГ-150	Усть-Дальний	сл.	1,138	1,77	59	1,56	0,85	3,00	52	57	10	10	241	148	33	24	39	342
Граниты порфировидные:																		
ИТ-220/6	Дальнеарминский	5	1,203	1,84	61	1,90	0,80	2,55	63	74	20	10	215	210	14	6	21	170
ИТ-225	»	сл.	1,337	1,99	66	2,05	0,81	2,05	68	76	69	43	460	189	12	7	11	128
ИС-155	Нижнеперевальский	10	1,322	1,97	66	2,02	0,95	2,63	67	74	67	54	535	195	11	10	45	134
ИЯ-815	Присковый	5	1,306	1,98	66	2,14	0,72	3,02	71	81	64	93	429	274	7	4	10	57
Лейкограниты равномер-нозернистые:																		
ИТ-166	Дерсу	2	1,213	1,85	62	2,00	0,77	3,53	67	80	74	152	282	280	1	4	1	85
ИС-358	Нижнеперевальский	60	1,088	1,74	58	2,17	0,43	6,95	72	85	91	120	570	210	1	5	1	29
ИС-358 (хлорит)	»	—	—	3,85	61	2,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ИБ-80	»	70	0,874	1,37	44	2,44	0,24	8,56	81	83	89	—	—	—	2	4	2	29
ИБ-80 (хлорит)	»	—	—	3,90	65	2,44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Xл, % — степень хлоритизации биотита; Fe^{2+}_p и $Fe^{2+}_x = Fe^{2+} + Mn$; i_p и $i_x = Fe^{2+}/Fe^{2+} + Mg + AlVI + Ti^{4+}$; $i_0 = Fe^{2+} + Fe^{3+}/Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mg$; элементы-примеси в % массы. Аналитики В. О. Худоложкин, З. С. Нагарова, Ю. С. Чулакова, Л. А. Азарова, Н. А. Бурмак.

Распределение элементов-примесей в исследуемых биотитах указывает на увеличение с ростом их железистости содержания олова, свинца, цинка и циркония. Концентрация никеля, кобальта, хрома и ванадия, напротив, с повышением железистости слюд резко снижается. Высокая концентрация олова, свинца, цинка и циркония в высокотемпературном биотите, хлоритизированном на 60% (проба ИС-358), свидетельствует о слабом выносе этих элементов при его хлоритизации.

О ВОЗМОЖНОСТИ ТРАНСПОРТИРОВКИ УЛЬТРАОСНОВНЫХ КСЕНОЛИТОВ БАЗАЛЬТОИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ

Единственным надежным источником информации о составе глубоких горизонтов Земли являются ксенолиты, выносимые к поверхности природными расплавами. Особый интерес представляют ксенолиты ультраосновных пород, которые рядом исследователей отнесены к «отторженцам» мантии.

К настоящему времени можно считать установленными следующие закономерности транспортировки ксенолитов:

1. Чем выше основность, а следовательно, и плотность расплава, тем выше максимальная основность ксенолита (в андезитах — габбро, пироксениты, в базальтах — лерцолиты, в кимберлитах — эклогиты).

2. В подавляющем большинстве случаев ксенолиты выносятся базальтоидными и гипербазитовыми магмами повышенной щелочности.

3. Преобладающее количество ксенолитов поставляется эксплозиями или достаточно переохлажденными вязкими порциями магмы, запирающими жерла и трещины. В потоках и интрузиях ксенолиты крайне редки.

4. Максимальный вес (и размеры) имеют ксенолиты, выброшенные при взрывах.

Попытаемся объяснить эти закономерности, используя гидродинамические данные. Для упрощения расчетов примем движение колонны магмы ламинарным, а форму ксенолита — шарообразной. Хотя в природных магмах эти условия зачастую не соблюдаются, они не могут существенно повлиять на порядок полученных цифр.

На тело, находящееся в жидкости, действует сила тяжести:

$$F = Wg(\rho_{\text{тв}} - \rho_{\text{ж}}),$$

где W — объем тела, $g = 9,81 \text{ см/с}^2$ — ускорение свободного падения, $\rho_{\text{тв}}$ — плотность тела, $\rho_{\text{ж}}$ — плотность вмещающей среды.

Для шарообразной формы рабочая формула принимает вид:

$$F = \frac{\pi}{6} d^3 g (\rho_{\text{тв}} - \rho_{\text{ж}}),$$

где d — диаметр шара.

Падению ксенолита оказывает сопротивление сила P . Для тела шарообразной формы (в условиях ламинарного обтекания при $Re = \frac{Vd}{\nu} \leq 1$) сила сопротивления определяется формулой Стокса (Теплов, 1965)

$$P = 3\lambda\nu\rho Vd,$$

где P — сила лобового сопротивления, ν — кинематический коэффициент вязкости, V — скорость падения тела, Re — число Рейнольдса.

Для случая $P=F$ получим $V = gd^2 \frac{\rho_{гв} - \rho_{ж}}{18\nu\rho_{ж}}$ или, заменяя $\mu = \nu\rho$,

$V = gd^2 \frac{\rho_{гв} - \rho_{ж}}{18\mu}$, где μ — коэффициент динамической вязкости жидкой среды в пвзах.

Совершенно очевидно, что для компенсации скорости погружения ксенолита необходима встречная равновеликая скорость поднимающейся магмы, а для выноса обломков она должна превышать скорость погружения. Из полученной формулы видно, что скорость погружения ксенолита в основном зависит от вязкости магмы, величина которой (10^2 — 10^8 пз) несоизмеримо выше d , $\rho_{гв}$, $\rho_{ж}$. Как показали работы К. Кани (1934, 1936), М. П. Воларовича и соавторов (1936, 1937, 1940), Н. R. Shaw (1963, 1968), вязкость силикатных расплавов в основном зависит от их состава и температуры. Влияние давления в интервале 1—30 кбар несущественно, поскольку жидкости при этих условиях практически несжимаемы.

На основании данных о вязкости природных расплавов, приведенных в цитированных выше работах, были выполнены расчеты (рис. 1, 2) скорости погружения твердых тел различных размеров в магмах в

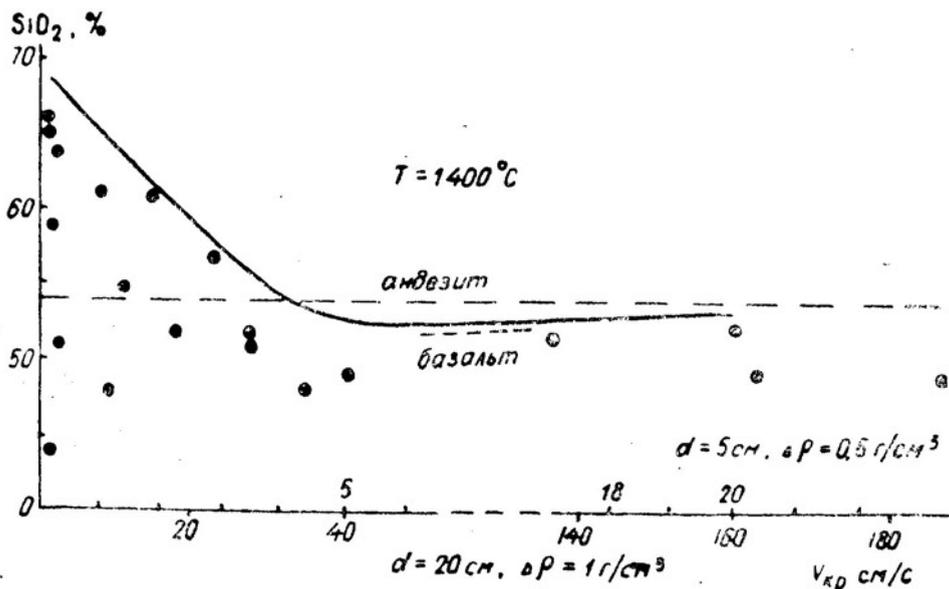


Рис. 1 График изменения скорости погружения ультраосновного ксенолита в магмах различной кремнеземистости

зависимости от их кремнеземистости и щелочности. Скорость погружения обломков в расплавах базальтового состава изменяется независимо от их кремнеземистости и щелочности, но падает до 0 с возрастанием содержания кремнезема и щелочей. Скорость погружения ксенолитов (Воларович и др., 1936, 1937, 1940) возрастает с ростом концентрации Са, Mg, Fe, т. е. в кимберлитовых магмах она будет максимальной. По данным А. А. Кадика и соавторов (1971), в силикатных расплавах при соответствующем давлении и температуре может растворяться до 30% воды. Как показали эксперименты М. П. Воларовича с соавторами (1940) и Н. R. Shaw (1963), при содержании воды 4—10 вес. % и температурах выше 1000°C вязкость базальтовых магм приближается к 10^2 пз, что для вышеприведенного ксенолита ($d =$

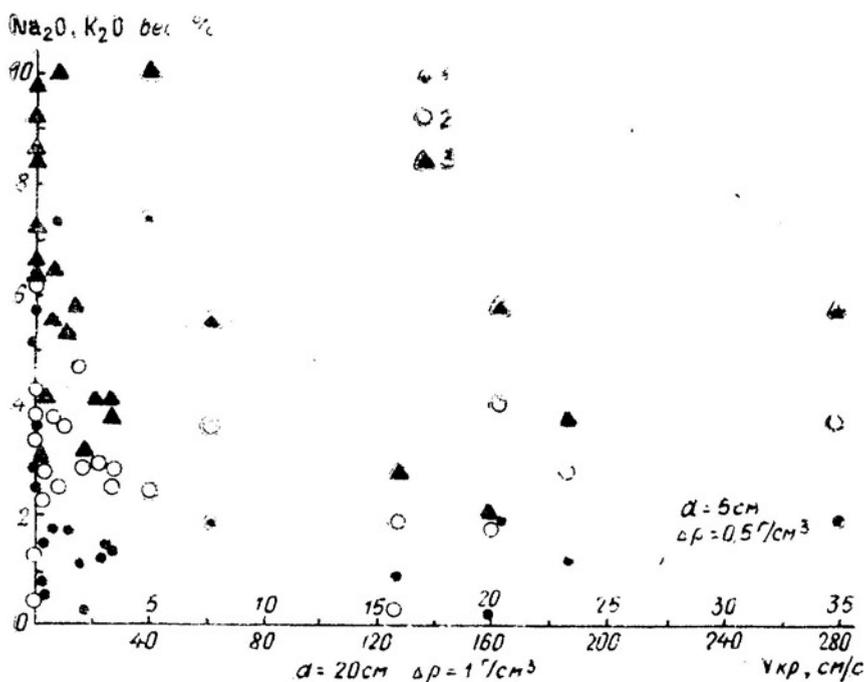


Рис. 2. График изменения скорости погружения ультраосновного ксенолита в магмах различной щелочности
1 — Na_2O , 2 — K_2O , 3 — $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$

20 см, $\Delta\rho = 1$ г/см) дает скорости больше 2 м/с. Еще большей эта величина должна быть в кимберлитовых магмах.

Влияние температуры магмы на скорость погружения ксенолита иллюстрирует рис. 3. С ростом температуры V возрастает в направле-

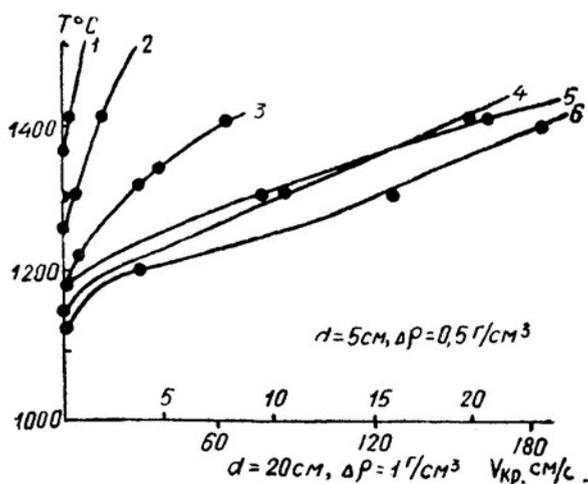


Рис. 3. График зависимости скорости погружения ультраосновного ксенолита от температуры в магмах различного состава
Вулкан Алагез (Кавказ):
1, 2 — трахиандезиты, 3 — щелочной базальт. Базальты Японии: 4, 6 — толеитовые, 5 — щелочной

нии от андезитов к щелочным базальтам и толеитам. Скорости погружения мелких (d до 5 см) ксенолитов в магмах различной (10^2 — 10^3 пз) вязкости соизмеримы.

Как показали расчеты, скорости погружения гипербазитовых ксенолитов (плотность выше плотности расплава) в базальтовых распла-

вах достаточно велики. Следовательно, вынос ксенолитов к поверхности возможен или при переохлаждении (повышении вязкости) магм или при достаточно высокой (иногда близкой к взрыву) скорости их внедрения. При медленном подъеме магмы из глубины, неоднократных остановках ее и кристаллизации в промежуточных очагах захват и вынос ксенолитов исключен. Переохлаждение и взрыв происходят обычно на небольших глубинах. Эксплозивный выброс магм с глубин мантии к поверхности представляется маловероятным, хотя механизм образования кимберлитовых трубок и несет в себе элементы глубинного взрыва и мгновенной потери летучих с переохлаждением выброшенной магмы и «консервированием» захваченных ксенолитов. В процессе длительной транспортировки в вязких экструзиях ксенолиты, очевидно, испытывают дробление и округление, в силу чего их размеры невелики, а форма эллипсоидальная, в отличие от выброшенных при взрывах грубоугловатых крупных глыб.

Из-за высоких температур магм, поднимающихся из глубин (особенно, если допускать некоторый перегрев за счет быстрого падения давления), величины их вязкости сближаются независимо от состава. В связи с этим приуроченность ксенолитов к щелочным магмам не может быть объяснена спецификой состава магм. Напротив, вследствие несколько более высоких температур (Йодер, Тилли, 1966) и повышенной концентрации летучих, а зачастую и несколько повышенной меланократовости щелочнобазальтовые магмы оказываются менее вязкими, чем толеитовые. Эти же причины объясняют отсутствие влияния плотности (основности) вмещающих магм на основность ксенолита (самые плотные гранатовые ксенолиты оказываются в наименее вязких кимберлитовых расплавах). Наблюдаемые закономерности — взаимность плотности расплавов и ксенолитов, преобладание ксенолитов в щелочных магмах — объясняются, с одной стороны, повышенной газонасыщенностью щелочных магм, приводящей к взрывному характеру извержения, с другой — спецификой возникновения щелочнобазальтовых магм.

По взглядам некоторых исследователей (Йодер, Тилли, 1966; В. С. Соболев, Н. В. Соболев, 1969), щелочно-базальтовые и кимберлитовые магмы возникают на очень больших глубинах, поэтому и ксенолиты в них самые глубинные.

Однако, по нашему мнению, не менее вероятно и образование очагов щелочно-базальтовых магм в базальтовом слое или в периферических очагах как за счет плавления пород близкого состава, так и при привносе щелочных элементов «сквозьмагматическими» (по Д. С. Коржинскому) растворами, циркулирующими в глубинных разломах. При такой интерпретации процесса ультраосновные обломки можно рассматривать как тугоплавкие остатки субстрата, например гипербазитовых интрузий, имеющих почти во всех глубинных разломах. Следует учитывать и тот факт, что в отличие от океанических толеитов щелочнобазальтовые и кимберлитовые магмы рождаются в областях с мощным метаморфическим (гранулитовым) фундаментом и вероятность выноса ими глубокометаморфизованных пород выше, чем толеитами, которые начинают фундамент любой области. Поэтому очаги щелочнобазальтовых магм нельзя считать только по ксенолитам самыми глубинными. Тот факт, что в подавляющем большинстве случаев щелочнобазальтовые излияния локальны и следуют после громадных площадных излияний толеитов, свидетельствует о возможности появления щелочных магм при дифференциации глубинных толеитовых очагов. По крайней мере, для Гавайских островов это можно считать установленным. Вопрос же о глубине захвата ксено-

лита магмой остается неопределенным. Все известные до сих пор ксенолиты могут быть обнаружены в метаморфическом фундаменте Земли.

ЛИТЕРАТУРА

- Волярович М. П., Толстой Д. М., Корчемкин Л. М.** Исследование вязкости расплавленных лав с Алагеца.— ДАН СССР, 1936, т. 1, № 8.
- Волярович М. П., Корчемкин Л. М.** Связь между вязкостью расплавленных горных пород и коэффициентом кислотности по Ф. Ю. Левинсон-Лессингу.— ДАН СССР, 1937, т. XVII, № 8, с. 312—314.
- Волярович М. П.** Исследование вязкости расплавленных горных пород. Записки ВМО, 1940, ч. 69, вып. 2—3, с. 310—314.
- Еодер Г. С., Тилли К. Э.** Происхождение базальтовой магмы. М., «Мир», 1966, 248 с.
- Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И.** Вода в магматических расплавах. М., «Наука», 1972, 267 с.
- Соболев В. С., Соболев Н. В.** Ксенолиты в кимберлитах северной Якутии и вопросы строения мантии Земли.— ДАН СССР, 1969, т. 158, № 1, с. 108—111.
- Теплов А. В.** Основы гидравлики. М.—Л., «Энергия», 1965, 237 с.
- Kani K.** The measurement of the viscosity of basalt glass at high temperatures. Proc. Imp. Acad. Tokyo, 1934, v. 10, № 2.
- Kani K., Nosokava K.** On the viscosities of rockforming minerals and igneous rocks. Res. Electrotechnic. Lab. 1936, № 391.
- Shaw H. R.** Obsidian—H₂O viscosities at 1000 and 2000 bars in temperature range 700 to 900°C. Jour. Geophys. Res. 1963, v. 68, № 23, p. 6337—6343.
- Shaw H. R., Wright T. R., Peck S. L., Okamura R.** The viscosity of basaltic magma: analysis of field measurement in Mahaopuhi lava lake, Hawaii. Am. Jour. Sci. 1968, v. 266, № 4, p. 225—264.

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ МАГНЕТИТОВ ГРАНИТОИДОВ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

Рассматриваемые ниже материалы характеризуют микроэлементный состав магнетитов пород геосинклинальной габбро-плагиогранитной формации и формации позднеорогенных ультракислых гранитов Центрального Казахстана. Эти магнетиты интересны тем, что они представляют контрастные по составу породы, относящиеся к различным формациям, которые соответствуют разным этапам развития одной структурной зоны. Их изучение важно и в практическом отношении — с ультракислыми гранитами Центрального Казахстана пространственно и генетически связана группа редкометалльных месторождений.

Среднее содержание микроэлементов в магнетитах пород габбро-плагиогранитной формации характеризуется следующими значениями: Ti — 0,28%, Mn — 0,12%, Cr — 431 г/т, V — 3400, Co — 70, Ni — 74, Zr — 273, Cu — 75, Zn — 394, Pb — 19, Sn — 2,8 г/т (табл. 1).

Для магнетитов этой серии пород характерно повышенное относительно средних цифр (приводимых В. В. Ляховичем (1973) для магнетита диоритов-гранодиоритов) содержание сидерофилов — ванадия, кобальта, никеля — и халькофилов — меди, цинка и свинца; примерно равнозначное, очень низкое содержание олова; высокая концентрация циркония, последовательно возрастающая в магнетитах дифференциационного ряда пород; нивелированные уровни накопления сидерофильных элементов в магнетитах пород разного состава (табл. 2). Столь необычный характер распределения микрокомпонентов — дифференцированное накопление в минерале по мере уменьшения основности пород Zn, Pb и Cu при индифферентном отношении к этому Cr, Ni и Co — свидетельствует об их геохимической специфике, не соответствующей специфике «гидротермальных» магнетитов, к которым, казалось бы, их следовало отнести, исходя из низкого содержания в них титана (см. табл. 2). Но типу «гидротермального магнетита» не соответствуют высокие корреляционные связи между микроэлементами магнетитов этой группы, поскольку установлено С. А. Щекой, что для гидротермального вторичного магнетита особенно характерно не только понижение концентрации микроэлементов относительно среднего уровня, но и исчезновение коррелятивных связей между микроэлементами. В рассматриваемых магнетитах подобные явления отсутствуют. Основой геохимической связи элементов здесь является Ti, с которым положительно коррелируют Cr, Co, V. Никель коррелятивно связан только с Cr, но на него «замыкаются» халькофильные элементы — Cu и Pb. Степень изоморфной фиксации в магнетитах Cu и Pb, очевидно, контролировалась активностью щелочей. Это подтверждают и парные корреляции типа Pb—Zr и Zr—Mn. Zn не связан ни с одним элементом, что свидетельствует о его неизоморфном, микропримесном накоплении.

Таким образом, по геохимической специфике магнетиты рассматриваемого ряда пород габбро-плагиогранитной формации не соответ-

Таблица 1

Значения парных коэффициентов корреляции микроэлементов магнетитов массива
Джангельды ($N=12$; $K_{кр}=0,576$)

Элементы	Cr	Mn	V	Co	Ni	Ti	Zr	Cu	Zn	Pb	Sn
Cr	1	0,43	0,82	0,77	0,78	0,75	0,06	0,32	0,38	0,29	-0,06
Mn		1	0,30	0,44	0,31	0,27	0,71	0,01	0,40	0,19	-0,045
V			1	0,77	0,44	0,76	-0,18	0,13	0,34	-0,03	-0,05
Co				1	0,46	0,84	0,001	0,32	0,52	-0,02	-0,15
Ni					1	0,36	0,33	0,59	0,12	0,64	-0,22
Ti						1	-0,21	0,03	0,53	-0,16	-0,05
Zr							1	0,20	0,14	0,58	-0,53
Cu								1	0,14	0,73	-0,22
Zn									1	0,17	-0,33
Pb										1	-0,26
Sn											1
\bar{x}	406	0,13	3350	81	81	0,34	287	104	447	26	3,1
\bar{x}_1	431	0,12	3400	70	74	0,28	273	75	394	19	2,8
S	135	0,06	895	32	32	0,22	204	71	206	19	2,4
Δd	108	0,05	700	23	25	0,16	147	57	143	15	1,3

Примечание. \bar{x} — среднее арифметическое; \bar{x}_1 — среднее без уранианых проб; S — дисперсия; Δd — среднеквадратичное отклонение.

Микроэлементы магнетитов пород габбро-плагиогранитной формации
(массив Джангельды, Центральный Казахстан)

№ п/п	Образец	Ti	Mn	Cr	V	Ni	Co	Zr	Sn	Zn	Pb	Cu
1	41—44	0,27	0,04	360	3100	65	62	85	10	140	18	67
2	41—46	0,24	0,05	250	2200	58	69	250	2	380	11	77
3	41—47	0,31	0,08	260	2500	64	66	63	3	370	11	130
4	41—50	0,81	0,22	690	4800	130	140	350	2	430	15	73
	среднее											
	из 1—4	0,31	0,07	360	3150	80	84	187	4	330	14	87
5	41—37	0,57	0,15	510	3600	98	87	350	3	910	40	82
6	41—58	0,58	0,17	510	4800	75	150	220	3	760	17	170
7	41—61	0,29	0,08	340	3400	53	62	100	3	430	12	20
8	41—63	0,34	0,11	350	4000	45	62	170	2	360	15	53
	среднее											
	из 5—8	0,44	0,12	440	4000	67	90	210	2	615	21	81
9	41—29	0,21	0,11	500	3700	150	79	500	1	320	69	260
10	41—33	0,09	0,15	420	3200	86	59	240	4	320	17	63
11	41—34	0,05	0,24	230	2100	56	54	790	1	410	32	55
12	41—39	0,29	0,14	460	2800	86	84	330	3	530	50	200
	среднее											
	из 9—12	0,16	0,16	400	2950	94	80	460	2	400	42	150

Примечание. 1—4 — диориты, 5—8 — гранодиориты, 9—12 — плагиограниты Ti и Mn в % массы, остальные — в г/т.

ствуют типу «гидротермального» магнетита. Указанные особенности микроэлементного состава — фиксированное распределение сидерофилов и титана, дифференцированное поведение марганца и циркония, а также связанных с ними халькофильных элементов (концентрация которых определяется, в первую очередь, режимом кислотности — щелочности) — позволяют заключить, что охарактеризованный тип магнетита представляет палингенную серию пород, формировавшуюся в узком диапазоне температуры при возрастающей активности щелочей в расплавах.

Иными геохимическими особенностями отличаются магнетиты ультракислых гранитов, в которых геохимически контрастные элементы содержатся в повышенном количестве (табл. 3). Среднестатистическая оценка сглаживает эти контрасты, характеризует распространенность микроэлементов следующими величинами: Ti — 1,1%, Mn — 0,59%, Cr — 203 г/т, V — 2257, Ni — 69, Zr — 477, Cu — 58, Zn — 1800, Pb — 240, Sn — 24, W — 3,0, Mo — 60 г/т (табл. 4). Однако даже такая нивелировка не скрывает обогащенности магнетитов ультракислых гранитов Cr, V, Co, Zn и Pb.

Содержание микроэлементов в магнетитах некоторых массивов ультракислых гранитов Центрального Казахстана во много раз превышает значения их среднего содержания. Необычно высоким уровнем накопления Cr, V, Ni, Co, Zn — элементов, не характерных для магнетитов кислых пород, выделяются магнетиты Сарытоганбайского массива. Столь же специфичны повышенным содержанием V, Ni, Zn, Pb и Zr магнетиты кызылтауских гранитов. Интересно, что в обоих случаях наблюдается низкий уровень содержания Sn, W, Mn, т. е. проявлен «нередкометалльный» профиль (см. табл. 3).

Вполне устойчивы, как нам кажется, тенденции к увеличению концентрации в магнетитах Sn, W и Mo с уменьшением содержания в них сидерофильных элементов. Подобная «замена» не связана с изоморфными замещениями, а является, скорее всего, показателем степени полноты «садки» сидерофилов и накопления редких металлов (лито-

Состав и микроэлементы магнетитов ультракислых гранитов Центрального Казахстана

№ п/п	Образец	Окислы, % массы						Микроэлементы, г/т									
		TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	MgO	MnO	Cr	V	Ni	Co	Zr	Sn	Zn	Pb	Cu	W	Mo
1	1-1	1,89	1,04	95,08	0,12	0,57	200	1800	24	16	520	340	10 000	200	25	2,0	6
2	1-11	2,39	0,84	93,16	0,58	0,40	390	1800	77	34	620	270	2 400	500	1000	1,6	14
3	3-39	1,00	—	—	—	0,89	48	960	27	120	1000	22	850	500	13	3,6	1
4	6-60	2,30	0,67	95,57	0,29	0,24	250	610	36	12	540	230	340	93	57	4,0	105
5	6-61	2,89	1,16	94,19	0,17	0,50	130	770	18	14	600	400	13 000	300	63	4,0	105
6	10-113	1,23	—	—	—	0,95	79	1700	22	110	510	56	2 800	200	33	3,6	4
7	10-115	1,23	—	—	—	1,00	55	960	37	33	500	18	6 800	200	23	4,0	15
8	12-149	0,14	—	—	—	0,10	1400	3900	220	85	120	13	1 000	490	160	2,8	2
9	12-150	0,35	1,12	98,01	0,17	0,14	1000	4400	270	84	100	52	340	200	100	3,2	3
10	12-153	0,86	1,53	96,32	0,15	0,27	110	7100	240	66	200	22	680	42	340	3,2	3
11	14-172	2,45	—	—	—	0,85	780	5100	70	98	160	9	680	37	80	24,0	12
12	26-36	0,47	—	—	—	0,11	280	2000	140	75	3200	24	5 600	370	24	2,0	4
13	26-24	0,27	—	—	—	0,24	250	2800	72	66	4000	19	4 800	210	64	0,8	1
14	26-37	0,30	—	—	—	0,09	140	1800	59	67	2100	8	1 700	69	50	1,0	7

Примечание. 1-2 — массив Булалау, гранит, I фаза; 3 — Сарыоба, гранит, I фаза; 4-5 — Сусызкара, гранит, I фаза; 6-7 — Койгас, гранит, I фаза; 8-10 — Сарыто-Ганбай, гранит, I фаза; 12-14 — Кызылтау, гранит, II фаза.

Значения парных коэффициентов корреляции микроэлементов магнетитов гранитов
Центрального Казахстана (N-14,0 - 0,532)

Элементы	Cr	Mn	V	Co	Ni	Ti	Zr	Cu	Zn	Pb	Sn	W	Mo
Cr	1	-0,42	0,46	0,25	0,64	-0,24	-0,29	0,1	-0,33	0,21	-0,22	0,28	-0,19
Mn		1	-0,46	-0,26	-0,71	0,70	-0,35	-0,12	0,25	0,07	0,54	0,27	0,37
V			1	0,35	0,77	-0,27	-0,21	0,16	-0,32	-0,34	-0,44	0,36	-0,43
Co				1	0,27	-0,49	0,09	-0,21	-0,37	0,12	-0,77	0,26	-0,64
Ni					1	0,56	0,15	0,18	-0,34	0,02	-0,40	-0,09	-0,36
Ti						1	-0,43	0,29	-0,06	-0,09	0,68	0,46	0,63
Zr							1	-0,19	0,32	0,06	-0,25	-0,32	-0,19
Cu								1	-0,17	0,35	0,26	-0,12	-0,09
Zn									1	0,03	0,20	-0,26	-0,26
Pb										1	0,13	-0,36	-0,14
Sn											1	-0,17	0,66
W												1	0,03
Mo													1
\bar{x}	365	0,56	2550	64	94	1,2	1012	145	2806	244	106	4	20
\bar{x}_1	203	0,59	2257	69	60	1,1	477	58	1801	240	24	3	6
S	407	0,44	1906	36	88	0,89	1216	260	1928	166	139	6	36
Δd	301	0,39	1507	30	71	0,74	895	152	2282	135	117	3	24

филов) в процессе формирования ультракислых расплавов. Очевидно, что этим объясняются различия в степени концентрации микроэлементов в магнетитах разных массивов. А различия в уровне накопления того или иного элемента в магнетитах одного массива, где гомогенность минерального состава пород определяется однородностью исходных расплавов, вероятно, обусловлены неодинаковыми окислительно-восстановительными условиями или локальным повышением активности щелочей в расплаве. Так, различное содержание олова в магнетите гранитов Сусызкара связано с неодинаковым соотношением Fe^3 и Fe^2 — окисленные магнетиты содержат больше олова. Окислительные условия способствовали и росту щелочности, с чем можно связывать увеличение «марганцовистости» магнетита (см. табл. 3, пр. 6—61) и очевидное выделение сульфидов цинка и свинца.

Корреляционный анализ микропримесей магнетитов ультракислых гранитов выявляет совершенно иной характер геохимических связей в сравнении с установленным для магнетитов габбро-плагиогранитной формации. Здесь Co обособлен от сидерофильных элементов и имеет значимую отрицательную связь лишь с Mn; кольцевая связь других взаимокоррелируемых элементов заменяется частными корреляциями: V—Ni, Cr—Ni положительного и Ni—Ti, Ni—Mn отрицательного знака. Значимая положительная корреляция Sn—Ti подтверждает традиционно сложившиеся представления об изоморфизме этих элементов, точнее, о возможности Sn^{4+} входить в структуру железосодержащих минералов на место Ti^{4+} . Высокая корреляционная связь Sn—Mn, по-видимому, указывает на то, что такая замена наиболее легко осуществлялась с ростом щелочности, индикатором которой в данном случае является увеличение содержания Mn. При этом нет необходимости искать сложных гетеровалентных схем вхождения Sn^{4+} на место Mn^{2+} . С Ti в магнетитах ультракислых гранитов связан и другой четырехвалентный элемент — Mo. Значимая положительная корреляция Mo с Sn может рассматриваться как косвенное подтверждение их изоморфизма с Ti. Отсутствие корреляционных связей Pb и Cu с другими микроэлементами — доказательство их неизоморфного присутствия в магнетитах.

Изложенные материалы убедительно показывают геохимическую специфичность магнетитов из контрастных по составу пород, представляющих габбро-плагиогранитную формацию и формацию ультракислых гранитов. Несомненные отличия магнетитов как по спектру характерных элементов, так и по характеру их связей позволяют с достаточной надежностью различать магнетиты этих пород.

Устойчивость геохимической характеристики магнетитов габбро-плагиогранитной формации допускает использование этого минерала для корреляции широкой по составу гаммы пород данной формации. Несколько сложнее обстоит дело с решением подобной задачи по магнетитам ультракислых гранитов. Генетический смысл получаемой в этом случае геохимической информации неоднозначен, поскольку на уровень накопления микроэлементов значительно больше влияют физико-химические условия образования магнетита, нежели генетические особенности исходных расплавов.

ЛИТЕРАТУРА

Ляхович В. В. Редкие элементы в аксессуарных минералах гранитондов. М., «Недра», 1973, 309 с.

Zn-Mg-СОДЕРЖАЩИЙ МАРГАНЦЕВЫЙ МАГНЕТИТ ИЗ ПРИМОРЬЯ

Магнетит относится к числу минералов, характеризующихся широкими изоморфными замещениями железа другими элементами. Наиболее обычными элементами-примесями магнетитов являются Ti, Cr, V, Mg, Mn, Al. Известны также ферриты Ni и Cu. Для большинства этих элементов в природе существуют конечные члены, для которых характерна неограниченная смесимость с магнетитовой компонентой. Комплексное изучение магнетитов различного генезиса показало, что в структуру магнетита могут входить в существенных количествах также кремний и цинк, причем среди кремнийсодержащих магнетитов обнаружено несколько разновидностей (Щека и др., 1976). После подготовки данной статьи к печати автор получил рефераты докладов XXV Международного геологического конгресса, где описана первая находка Zn-Mg-содержащего магнетита в скарнах на контакте пермо-карбонových известняков и верхнемеловых гранитоидов (Shibuya, Hirowatary, 1976). Состав магнетита и геологическая позиция японских проявлений оказались до мельчайших деталей близки к этим характеристикам приморских рудопроявлений. Это сходство — свидетельство общности условий минералообразования в весьма отдаленных регионах.

В Приморье Zn-Mg-содержащий марганцевый магнетит был обнаружен автором при изучении руд Белогорского месторождения, которое входит в группу мелких магнетитовых скарнов, располагающихся в нижнем течении р. Аввакумовка (Ольгинский район) и вдоль побережья залива Ольги. По данным Е. А. Радкевич (1958), эти скарны приурочены к контактам верхнемеловых гранитоидных массивов (Владимирский, Ольгинский) с карбон-пермскими известняками.

Скарны сложены гроссуляр-андрадитом, геденбергитом, редко отмечаются везувиан, эпидот, родонит, куспидин, аксинит, монтичеллит и касситерит. На минералы скарновой стадии наложена сульфидная минерализация: пирит, пирротин, сфалерит, галенит, висмутин и сульфобисмутиты.

Магнетит обычно находится в тесном сростании с пироксеном и гранатом, иногда слагает крупные самостоятельные обособления в скарнах. Вблизи контакта с известняками преобладают крупнозернистые кальцит-магнетитовые руды, в которых полностью отсутствуют скарновые минералы (все по Е. А. Радкевич, 1958).

Магнетит в кальцит-магнетитовых рудах слагает массивные агрегаты или друзы ромбододекаэдрических кристаллов. Друзы, возможно, являются псевдоморфозами по гранату. Под микроскопом устанавливается, что магнетит представлен полигональными гомогенными зернами, лишенными структур распада. В ассоциации с ним встречаются единичные зерна халькопирита и сфалерита, замещаемые в окисленных разностях гидроокислами железа.

Состав магнетита анализировался на электронном микронзонде и специальными химическими методами (с учетом возможности при-

Таблица I

Химический состав магнетита из скарнов р. Аввакумовка

Окислы	Микроэлементы (п. 10 ⁻⁴ %)					2а	3	А-позиция			В-позиция			
	1	2	2а	3	1			2	3	1	2	3		
SiO ₂	сл.	сл.	—	сл.	сл.	20	20	20	20	20	20	20	20	20
TiO ₂	0,22	0,14	0,02	0,13	0,13	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Al ₂ O ₃	1,00	0,80	0,14	0,75	0,75	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Fe ₂ O ₃	68,69	69,32	69,95	67,60	67,60	20	20	20	20	20	20	20	20	20
FeO	17,24	15,66	20,7	29,44	29,44	325	325	325	325	325	325	325	325	325
MnO	8,50	9,70	7,93	0,50	0,50	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150
MgO	2,26	2,60	0,98	0,39	0,39	14	14	14	14	14	14	14	14	14
CaO	0,36	0,05	0,00	0,48	0,48	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ZnO	2,08	2,17	1,79	0,09	0,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SnO ₂	0,12	0,09	0,30	0,03	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	100,37	100,53	100,88	99,41	99,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—
а _с А	8,434	8,439	8,434	8,393	8,393	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Количество катионов на 4(0)

	А-позиция			В-позиция		
	1	2	3	1	2	3
Ti ⁴⁺	0,007	0,005	0,005	0,007	0,005	0,005
Al ³⁺	0,046	0,036	0,034	0,046	0,036	0,034
Fe ³⁺	1,940	1,954	1,978	1,940	1,956	1,962
Fe ²⁺	0,538	0,490	0,914	0,531	0,531	0,531
Mn ²⁺	0,267	0,306	0,016	0,267	0,306	0,016
Mg ²⁺	0,129	0,146	0,024	0,129	0,146	0,017
Ca ²⁺	0,014	0,002	0,021	0,014	0,014	0,014
Zn ²⁺	0,059	0,061	0,000	0,059	0,061	—
Sn ⁴⁺	—	—	0,005	—	—	—

Примечание. 1—2 — кальцит-магнетитовые руды; 2а — ромбододекаэдрические руды магнетита; 3 — андрадит-геденбергитовый скарн; 2а — микрозольный анализ, Fe₂O₃ — рассчитано из условия стехиометрии магнетита, остальные анализы — химические. Аналитик В. Г. Коханова. Дополнительно определена точка Кюри (°С): обр. 2—480°; обр. 3—580°.

Элементы-примеси магнетитов скарновых рудопроявлений Приморья

Рудопроявление	Ti	Cr	V	Ni	Co	Mn	Zr
Кабаргинское	100	30	42	16	10	1200	18
Дальнегорское	2200*	77	40	33	610*	1300	185*
Першинское (залив Ольга)	44	20	52	4	29	2400	12
Белогорское (залив Ольга)	280	36	20	7	20	67000*	325*
Каменушкинское	1900*	46	310*	245*	260*	350	27
Ярославское	60	20	39	3	10	1600	14
Алексеевское	220	10	90	3	12	2100	13
Кедровское	130	20	115	7	65	3800	25
Барабашевское	33	20	15	8	27	3400	13
Большой Пелис	500	24	560*	230*	8,0*	1000	10
Среднее	162	29	54	10	25	2250	16

Рудопроявление	Sn	Zn	Pb	Cu	Число анализов	ТЭДС, мкв/град
Кабаргинское	826	550	16	17	12	60
Дальнегорское	54	240	1000*	71	5	59
Першинское (залив Ольга)	290	900	30	10	4	60
Белогорское (залив Ольга)	2000*	18000*	14	1	8	62
Каменушкинское	2*	295	4	15	3	59
Ярославское	330	2200	11	23	5	60
Алексеевское	70	150	5	5	3	59
Кедровское	73	490	41	24	3	59
Барабашевское	5*	170	140*	910*	2	59
Большой Пелис	72	270	5	130*	3	59
Среднее	192	585	16	27		59

* Значения, исключенные при расчете средних величин.

сутствия высоковалентных форм марганца), для анализа на микроэлементы был использован количественный спектральный (коэффициент воспроизводимости 10—18%) метод.

Полученные результаты показывают, что по составу магнетит из кальцит-магнетитовых руд (табл. 1) не имеет аналогов в группе скарновых рудопроявлений Приморья (табл. 2), в то время как магнетит из сростков с гранатом и пироксеном обнаруживает близость минералу из ряда скарновых магнетитов Приморья. Расчет формул с полученным из анализов соотношением Fe^{2+}/Fe^{3+} показывает, что и марганец, и цинк входят в структуру магнетита в двухвалентной форме.

Сочетание элементов в составе марганцевого магнетита довольно необычно (Mg—Zn—Mn) и является, очевидно, следствием специфических условий минералообразования. Повышенная магнезиальность магнетита при высокой марганцовистости указывает, по имеющимся у автора данным, на значительную температуру процесса кристаллизации, что согласуется с образованием описанных скарнов непосредственно на контакте известняков с гранитоидами. Вместе с тем синхронное накопление в магнетите марганца, циркония и кобальта и понижение доли ванадия обычно вызвано повышенной щелочностью исходных растворов (флюидов). Вхождение цинка и олова в структуру магнетита позволяет считать, что образование магнетитовых скар-

нов, обычно предшествующее на месторождениях Приморья полиметаллической и оловянной минерализации, происходило под влиянием растворов, несущих Zn и Sn. Иными словами, магнетитовые скарны являются одной из стадий (видимо, щелочной) полиметаллического, отчасти оловянного оруденения и могут использоваться как его индикаторы. Это положение подтверждается выявлением особого марганцевого типа рудоносных метасоматитов (Казаченко, 1976) на месторождениях Приморья.

ЛИТЕРАТУРА

Казаченко В. Т. Марганцовисто-железистые метасоматиты полиметаллического месторождения Южного (Восточный Сихотэ-Алинь).— В кн.: *Метасоматизм и рудообразование*. Л., 1976, с. 97—98.

Радкевич Е. А. Металлогения Южного Приморья.— *Труды ИГЕМ АН СССР*, 1958, вып. 19, 111 с.

Щека С. А., Куренцова Н. А., Романенко И. М., Чубаров В. М. Кремнистые магнетиты.— В кн.: *Микроэлементы в минералах*. Владивосток, 1976, с. 100—108.

Shibuya G., Hirowatari F. Zn-Mg-bearing manganoan magnetite from San-No-Take. Fukuoka Prefecture, West Japan.— In: *25th Int. Geol. Congr. Abstr.*, 1976, v. 2, p. 599—600.

ОБ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ ГИДРАТА ОКИСИ ЖЕЛЕЗА

В статье сделана попытка, обобщив литературные данные, показать, что адсорбционные свойства гидрата окиси железа могут быть использованы как индикатор при поисках рудных месторождений.

Гидроокись железа представляет собой гидрозоль, легко коагулируемую электролитами. Выпавший гель, в той или иной степени дегидратируясь, дает начало лимонитам, т. е. моногидрату (гетиту) с различным количеством адсорбированной воды. В некоторых случаях (Смирнов, 1951) дегидратация приводит к почти лишенным воды гематитам (гематиты и гидрогематиты железных шляп). По адсорбционной способности гидроокислы железа и его минеральные формы превосходят глинистые минералы, уступая лишь органике (Соломин, Гончарова, 1968).

Результаты опубликованных экспериментов по изучению зависимости полной адсорбции гидроокислами железа ряда элементов от величины рН и концентрации железа в растворе представлены в табл. I.

Таблица I

Условия полной адсорбции некоторых элементов на гидроокислах железа

Концентрация железа в растворе, мг/л	Элемент	Концентрация элемента, мг/л	Пределы величины рН	Литературные источники
250	Cu	100	7,0—8,0	Поляков, Воробьев, 1962
От 250 до 500	Zn	от 100 до 200	7,0—8,0	Поляков, Воробьев, 1962
151	Pb	0,05	5,5	Константинова, 1970
Нет данных	Mo	нет данных	2,5—7,0	Резников, Нечаева, 1959
151	Mo	1,00	до 7,0	Константинова, 1970
151	As	0,5	не менее 9,0	Константинова, 1970
100	Ni	2,4	7,94—8,05	Соломин, Гончарова, 1968
5,6	Co	0,001	7,8—8,5	Новиков, Хамидов, 1967
1·10 ⁻⁴	Au	0,005	2,00	Коротаева, 1971
Нет данных	Ag	0,1—0,001	4,0—8,0	Дуск Willy, 1970
Нет данных	W	нет данных	7,5—8,5	Новиков, 1960
17,5	Cd	4,0	6,9—9,7	Плотников, 1959
Нет данных	Ge	0,16	6,0—11,0	Резников и др., 1971
Нет данных	U	10 ⁻³ —10 ⁻⁶	4,0—9,0	Старик и др., 1958
300	Te	300	9,4—9,7	Тароян, Арстамян, 1962
Нет данных	Se, Te	нет данных	6,0—9,7	Тароян, Арстамян, 1962
7	Sr	4,7·10 ⁻⁵	9,5	Морачевский, Новиков, 1958
7	Ga	5,02	5,4—8,2	Морачевский, Новиков, 1958

В литературе имеется много данных и об адсорбции в природных условиях одного или нескольких элементов гидроокислами железа и их различными минеральными формами. Так, Н. А. Росляков (1970) указывает, что на месторождениях, бедных пиритом и пирротинном, с увеличением в породах количества лимонита возрастает содержание Pb, Zn, Cd, Ag, Sr, W, Ba, Co, иногда Mo, Ti, V, Sn и уменьшается содержание Ni и Mn. Н. И. Разенкова (1971) отмечает повышенное содержание Cu, Mn, Au, As, Pb, Zn, Bi, Ti, V в рудах железных шляп. Для железняков осадочного происхождения, по наблюдениям автора, характерны Bi, Ni, Co, Cr и Ti. Наиболее часто встречающимися рассеянными элементами являются Mn, Cu, V, Ti, Ga, S, P, редко — As, Pb, Bi, V, Ag, Ba, еще реже — Cr, Na, Zn, Ni, Co, Sn, Sb, Au. В работе Е. В. Праховой (1960) приведен состав адсорбционного комплекса железняков (определение производилось методами электролиза и спектроскопии). Спектроскопически в бурых железняках определено тридцать девять химических элементов: Be, As, Te, P, Sb, Pt, Au, Ta, Mn, Pb, Sn, Mg, Si, Nb, Ga, W, Fe, Ge, In, Bi, Al, Mo, V, Ti, Li, Cu, Ag, Zn, Na, Cd, Co, Ni, Zr, Ti, Ca, K, Cr, Sr, Ba. А. Левандовским и В. Крепликом (Lewandowski, Cremplik, 1960) установлено, что по увеличению сорбционной активности в колонках с частично обезвоженной гидроокисью железа катионы располагаются в следующем порядке: Ba^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{1+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} (Cr и Al, Ni и Co разделить полностью не удалось). К. Г. Рябцевым (1969) обнаружено, что количество элементов-примесей в богатых железных рудах зависит от их минерального состава. Чем сложнее состав, тем большее количество элементов-примесей концентрируется; наиболее обогащены полиминеральные гидрогематитовые и гидрогетитовые руды. По предварительно полученным нами данным, образцы гидроокислов железа оловорудных месторождений Комсомольского района также являются хорошими адсорбентами Sn, Pb, Zn (табл. 2).

Таблица 2

Элементы-примеси в гидроокислах железа оловорудных месторождений Комсомольского района

Пробы	Sn	Zn	Pb	Пробы	Sn	Zn	Pb
165	0,016	0,079	0,0008	292 (2)	0,011	0,013	0,1
172 (1)	0,066	0,008	0,011	292 (3)	0,28	0,016	0,1
172 (2)	0,22	0,0063	0,02	292 (4)	0,19	0,015	0,1
166	0,30	0,0069	0,02	293 (1)	0,22	0,014	0,1
145	1,2	0,79	0,1	293 (2)	0,19	0,030	0,066
230	0,076	0,28	0,1	294	0,55	0,017	0,1
208	0,04	0,008	0,1	250	0,60	0,024	0,1

Примечание. Содержание элементов получено спектральным методом (аналитик Т. В. Ланкова). Содержание Cu во всех образцах превышает единицу.

Интересны и работы по изучению десорбции элементов-примесей с гидроокислов железа. Так, Г. М. Жаброва и Е. В. Егоров (1961) отмечают, что с гидроокислов железа легче осуществить десорбцию щелочноземельных элементов, чем многовалентных металлов. А. А. Резниковой и А. А. Нечаевой (1959), Н. И. Разенковой и Ю. С. Самойловой (1971), В. М. Рехарской (1971) установлено, что десорбция Ge, Mo, V с гидроокислов железа не происходит. Отмечено также, что вымывание Mo дистиллированной водой из пород, содержащих железо, не происходит, в то время как из не содержащих железо, но сорбирующих Mo происходит почти до нуля. Выяснено, что десорбция урана с

гидроокислов железа происходит только при pH раствора около 3, а выше 3 отсутствует. Полная же адсорбция урана гидроокислами железа (Старик и др., 1958) происходит при pH от 4 до 9, т. е. в условиях, при которых десорбция отсутствует. Следовательно, адсорбируемый уран может накапливаться в гидроокиси железа.

На основании данных по десорбции можно предположить, что адсорбируемые гидроокислами железа элементы в процессе их старения (от гидроокиси железа до лимонита) не вымываются.

Эксперименты показали, что в гидроокислах железа, полученных искусственно, многие элементы накапливаются в значительных количествах (см. табл. 1). Об этом же свидетельствуют результаты изучения гидроокислов в природных условиях (табл. 2, 3), особенно в железных шляпах месторождений (Хокс, Уэбб, 1964).

Таблица 3

Содержание металла в лимонитах и лимонитизированных породах

Место взятия пробы	Элемент, его содержание, %	Литературные источники
Железные пленки на минералах шлиха (Восточное Забайкалье)	As, до 0,1—0,2	Константинова, 1969
Окисленные руды в Красноярском крае	Mo, от 0,2 до 2,4	Никонова, 1956
Гидроокислы железа (участок Сидуя)	Au, $1,7 \cdot 10^{-5}$	Коротаева, Покарпюкин, 1969
Лимониты в условиях сульфидной минерализации (Болгария)	Au, $1,0 \cdot 10^{-4}$	Канурков, Бояджиев, 1971
Лимониты в условиях сидеритовой минерализации (Болгария)	Sr, 0,09	Канурков, Бояджиев, 1971
Лимониты коры выветривания по ультрабазитам (Болгария)	Ni и Co, 0,1	Канурков, Бояджиев, 1971
Железные шляпы полиметаллических месторождений (Центральный Казахстан)	Pb, 0,3 Cu, Zn, 1,0—3,0	Цыкункова, 1956
Бурые железняки, образовавшиеся за счет основных пород (Южный Урал)	Ni, 0,005—0,05 Co, 0,001—0,01	Читаева, 1964
Бурые железняки, образовавшиеся за счет основных пород (Южный Урал)	Sr, 0,005—0,05 Ti, 0,1—0,5 V, 0,01	Читаева, 1964

Эти сведения позволяют заключить, что содержание многих элементов Pb, Cu, Zn, Au, Ag, Co, Ni и других в лимонитах железных шляп часто намного выше кларкового, следовательно, гидроокислы железа и их различные минеральные формы выступают своеобразными концентраторами многих элементов-примесей. В связи с этим шляпы месторождений могут рассматриваться в качестве поискового признака, а изучение сорбционных процессов будет способствовать решению вопросов о формировании и, особенно, о закреплении ореолов рассеяния.

ЛИТЕРАТУРА

- Жаброва Г. М., Егоров Е. В. Закономерности сорбции и ионного обмена на аморфных окисях и гидроокисях.— «Успехи химии», 1961, вып. 30, № 6, с. 764—775.
Канурков Г., Бояджиев Г. Элементы-индикаторы и ассоциации для некоторых генетических типов лимонитов. Индикаторные элементы и ассоциации в някои генетични типове лимонити.— «Изв. геол. ин-та Бълг. АН», сер. рудни и нерудни, 1971, с. 19—20, 111—125.

- Константинова И. М.** Состав речных илов и распределение в них рудных элементов на участках погоков рассеяния в Восточном Забайкалье. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1970, 24 с.
- Коротаева И. Я.** Геохимия золота в континентальном осадкообразовании на примере Ундино-Дайской депрессии и ее практическое приложение. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1972, 24 с.
- Морачевский Ю. В., Новиков А. И.** Соосаждение некоторых элементов при малой их концентрации с гидроокислами металлов.—«Труды Комитета по аналит. химии АН СССР», 1958, т. 9, с. 121—135.
- Новиков А. И.** Соосаждение вольфрама с гидроокисью железа.—«Ж. аналит. хим.», 1960, т. 15, № 6, с. 742—745.
- Новиков А. И., Хамидов Б. О.** Соосаждение Со (III) с гидроокисью в растворах нитрата калия и аммония.—«Докл. АН ТаджССР», 1967, т. 10, № 5, с. 29—31.
- Никонова Л. И.** К вопросу о формах нахождения молибдена в окисленных рудах.—«Зап. Всесоюзного минералог. о-ва», 1956, сер. 2, вып. 3, ч. 85, с. 420—423.
- Плотников В. И.** Соосаждение малых количеств кадмия с гидроокисями некоторых металлов. ЖНХ, 1959, вып. 12, т. 4, с. 2775—2779.
- Поляков В. А., Воробьева И. Н.** О влиянии некоторых физико-химических факторов на сорбцию микрокомпонентов меди и цинка осадками гидроокиси железа.— В кн.: Вопросы гидрохимии подземных вод. ВСЕГИНГЕО, 1962, с. 156—160.
- Прахова Е. В.** К минералогии и геохимии железных шляп колчеданных месторождений Урала и Мугоджар.—«Труды Горно-геол. ин-та Уральского филиала АН СССР», Свердловск, 1960, вып. 35, с. 245.
- Разенкова Н. И.** Соосаждение как один из механизмов накопления редких элементов (на примере бурых железняков).— В кн.: Методические и минералогические исследования. М., «Наука», 1971, с. 148—155.
- Разенкова Н. И., Самойлова Ю. С.** Возможности фазового химического анализа при извлечении редких элементов и установлении формы их нахождения.— В кн.: Методические и минералогические исследования. М., «Наука», 1971, с. 135—148.
- Резников А. А., Нечаева А. А.** О сорбции молибдена в природных условиях.— «Информ. сб. ВСЕГЕИ», № 18. М., Госгеолтехиздат, 1959, с. 65—75.
- Рехарская В. М.** Уран в каолините и гидроокислах железа зоны гипергениза.— В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М., Атомиздат, 1971, с. 34—39.
- Росляков Н. А.** Зоны окисления сульфидных месторождений Западного Алтая. Новосибирск, «Наука», 1970, с. 87—99.
- Рябев К. Г.** Закономерности распределения элементов-примесей в различных типах богатых железных руд Лебединского месторождения.— В кн.: Рудоносность декабря КМА. М., «Наука», 1959, с. 84—90.
- Смирнов С. С.** Зона окисления сульфидных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 91—100.
- Соломин Г. А., Гончарова Т. О.** Роль гидроокисей в самоочищении природных вод от ионов тяжелых металлов.— В кн.: Гидрохимические материалы, № 46. Л., Гидрометиздат, 1968, с. 143—146.
- Старик И. Е., Старик Ф. Е. и Аполлонов А. И.** Адсорбция микроколичеств урана гидроокисью железа и десорбция его карбонатным методом.— ЖНХ, 1958, вып. 3, № 1, с. 121—128.
- Тарасян В. М., Арстамян Ж. М.** Соосаждение малых количеств селена и теллура с гидроокисью железа. Сообщ. 2. Соосаждение теллура.— «Изв. АН АрмССР», 1962, вып. 15, № 4, с. 329—336.
- Хокс Х. Е., Уэбб Дж. С.** Геохимические методы поисков минеральных месторождений. М., «Мир», 1964, с. 210.
- Цыкунова Н. А.** Геолого-минералогическая характеристика железных шляп некоторых полиметаллических месторождений и супергенных железистых осадков Шетского и Кызылтау-Ильинского районов Центрального Казахстана.— В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Алтая и Казахстана. ВСЕГЕИ, нов. сер., вып. 19, 1956, с. 180—200.
- Читаева Н. А.** Железные шляпы колчеданных месторождений Южного Урала и критерии их отличия от накопления гидроокислов железа инфильтрационного и осадочного происхождения.— «Изв. АН СССР», сер. геол. 1967, № 4, с. 58—75.
- Dyck Willy.** The adsorption and coprecipitation of iron and manganese. «Rap. Geol. Surv. Can.», 1970, (1971), № 64, 23 p.
- Lewandowski Anreim, Cremplik Wandystow, Drik Ardrrej.** Chromatograficzne rozdzielanie kationow na kolumnack cresciowo odwodnionyck wodorotlenkow relazowyck. «Zesz. Nauk. Univ. Poznaniu», 1960, № 28, p. 3—7.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ЭКСПЕРИМЕНТ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ФОРМ КАЛИЕВОГО ПОЛЕВОГО ШПАТА

Щелочные полевые шпаты благодаря широкому распространению в генетически различных породах привлекают внимание как индикаторы физико-химической обстановки становления пород. Для расчленения пород, для построения схем их эволюции используются данные структурных форм этих минералов, различающихся степенью порядка в распределении Si и Al. Выявление экспериментальным путем физико-химических факторов, определяющих образование различных форм калиевого полевого шпата (КПШ), осложнено длительностью процесса превращения легко образующихся при синтезе неупорядоченных форм (MacKenzie, Smith, 1961) в упорядоченные. Достаточно надежные данные о синтезе упорядоченных моноклинных форм КПШ представлены лишь Р. Ф. Мартином (Martin, 1968). С еще большими трудностями связано получение упорядоченной триклинной формы КПШ — микроклина (Senderov, 1974), пока есть только единичные сообщения о синтезе КПШ со слабой триклинностью (Euler, Helener, 1961; Зырянов, 1972) и максимального микроклина (Сендеров, Яськин, 1975). Фазовые соотношения структурных разновидностей КПШ известны однозначно только в общих чертах: при высоких температурах стабильной формой являются санидины, с понижением температуры становятся устойчивыми упорядоченные полевые шпаты — ортоклаз и микроклин. Так, данные, основанные на геологических наблюдениях, для температур устойчивости максимального микроклина определяются в широком диапазоне от 600 до 200°C. По экспериментальным оценкам Ю. Гольдсмита и Ф. Лавеса (1956), температура перехода микроклина в моноклинную фазу составляет 525°C, причем авторы считают, что ниже температуры инверсии переход от высокоупорядоченных форм к низким является непрерывным, а структурное состояние выше температуры инверсии ими не определено. Таким образом, о термодинамическом типе превращений порядок — беспорядок, связанных с перераспределением Si и Al, существуют различные представления и отличающиеся оценки параметров превращений.

Указанные выше обстоятельства определили задачи предлагаемой работы:

Разработка методических приемов синтеза упорядоченных КПШ и диагностики структурных форм среди синтетических продуктов.

Изучение кинетики превращений и их механизма. В свою очередь изучение кинетики связано с поисками катализаторов превращений.

Исследование стабильных при разных T и P форм КПШ и термодинамического характера перехода.

В работе в качестве ускорителя превращений при кристаллизации КПШ использован щелочной раствор, катализирующее воздействие которого изучено для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (Сендеров и др., 1971; Шекина и др., 1973; Senderov, 1974).

Методика эксперимента. Исходные материалы. Аппаратура

В качестве исходных материалов использованы природные и искусственные образцы.

Природные образцы: ортоклаз (ОРТ-1481) из щелочных пегматитов сложного состава и максимальный микроклин (МК-1667) из рискорритов, оба из района горы Куэльпор в Хибинских тундрах (коллекция Б. Е. Боруцкого).

Искусственные образцы: два образца, близких высокому санидину (САН-24 и САН-40), и один промежуточный санидин (САН-10) — получены «отжигом» в течение 2—3 суток природного микроклина (МК-1667) под давлением паров воды в несколько сот атмосфер при температуре около 900°C в бомбе с внутренним нагревателем конструкции Е. Б. Лебедева (Кадик и др., 1971). Образец промежуточного микроклина (МК-39) получен из искусственного промежуточного альбита ионным обменом в течение 8 ч в расплаве KCl при 950°C. Гели ортоклазового состава с мольным отношением $K_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1 : 8$ и $1 : 1 : 10$ приготовлены из этилового эфира ортокремниевой кислоты и нитратов калия и алюминия (Зонн и др., 1962).

Рентгенографические характеристики исходных материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рентгенографические характеристики исходных КПШ

Исходные КПШ	a, Å	b, Å	c, Å	$V_{э.я.}$, Å ³
САН-24	8,595 (3)	13,024 (4)	7,177 (2)	722,3
САН-40	8,607 (2)	13,030 (3)	7,181 (1)	723,6
САН-10	8,599 (4)	13,027 (6)	7,187 (2)	723,6
ОРТ-1481	8,569 (3)	12,990 (5)	7,198 (2)	719,9
МК-39	8,608 (11)	12,961 (7)	7,203 (2)	721,5
МК-1667	8,609 (5)	12,963 (4)	7,219 (2)	723,1

Исходные КПШ	$\Delta(bc)$	α^* , град	γ^* , град	$\Delta(\alpha^*\gamma^*)$	Состав, * мол. %/о
САН-24	0,54 (2)	90	90	0	Og ₁₀₀
САН-40	0,55 (2)	90	90	0	Og ₁₀₀
САН-10	0,60 (3)	90	90	0	Og ₁₀₀
ОРТ-1481	0,77 (3)	90	90	0	Og ₉₂ Ab ₈
МК-39	0,88 (3)	90,32 (6)	91,58 (7)	0,69 (5)	Og ₉₆ Ab ₄
МК-1667	0,99 (2)	90,40 (5)	92,13 (5)	0,94 (3)	Og ₁₀₀

* Оценки состава КПШ по $V_{э.я.}$ (Orvill, 1967).

Примечание. Здесь и далее в скобках показана величина ошибки к последнему знаку, с которой рассчитан параметр.

Исходные вещества обрабатывали H₂O и растворами КОН различной щелочности. Для предотвращения связанных с использованием щелочи реакций десиликации в исходную шихту вводился избыток аморфного кремнезема.

Опыты проводили в автоклавах из нержавеющей стали или сплава ЭИ-437Б объемом от 3 до 5 см³. Количество раствора в автоклавах, необходимое для создания заданного давления (1000—2000 атм), рассчитывалось с использованием табличных данных для мольных объемов воды при соответствующих P—T условиях (Burnham e. a.,

1969), для растворов КОН оценивалось из допущения, что они ведут себя подобно растворам NaOH, для которых имеются измерения плотности (Самойлович, 1969). Точность оценки давления $\approx 20\%$. Автоклавы были помещены в патроны из дюралюминия или стали, вмонтированные в нихромовые электрические печи сопротивления, температура которых с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$ регулировалась приборами ПСР-1—02 и ЭПВ-2. Продолжительность опытов колебалась от часов до месяцев. По окончании опыта автоклавы закачивали в холодной воде. Продукты кристаллизации отмывали дистиллированной водой до $\text{pH}=7-8$ и высушивали.

Продукты опытов исследовали рентгенографически на УРС-50 ИМ со стинцилляционным счетчиком и одноканальным дифференциальным дискриминатором импульсов (стойка ССД) при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения с Ni-фильтром (напряжение 35 кВ, ток 10 мА). Скорость сканирования образцов составляла $1/2$ град/мин в области $20-51^\circ$ по 2θ . Каждый образец снимался 2—4 раза, причем 1—2 раза в направлении от малых значений 2θ к большим и 1—2 раза в обратном. Измерение положения максимумов производилось по отношению к линиям кремния ($a=5,4306\text{\AA}$), используемого в качестве внутреннего стандарта. Ошибка в положении пика принималась равной $\pm 0,01^\circ$ по 2θ , в измерении положения всех других максимумов — $\pm 0,015^\circ$ по 2θ . При этом мы принимали, что положение пиков для углов $2\theta \leq 31^\circ$ определялось суммарным излучением $\text{CuK}\alpha_{\text{ср}}$ и измерялось на высоте $2/3$ пика от линии фона, а для углов $2\theta > 31^\circ$ определялось излучением $\text{CuK}\alpha_1$ и измерялось на расстоянии $1/10$ высоты от максимума пика.

Диагностика структурного состояния КПШ производилась на основании расчета параметров их элементарных ячеек по соотношению линейных b, c (Δbc) и угловых α^* и γ^* ($\Delta\alpha^*\gamma^*$) параметров (Wright, Stewart, 1968; Stewart, Ribbe, 1969; Stewart, Wright, 1974). Для сравнительной характеристики структурного состояния КПШ, наряду с параметрами элементарной ячейки (э. я.), измерялись межугловые расстояния пиков 204 и 060 по модифицированному методу Т. Райта (Бычков, 1973) и расстояния между пиками 131 и $1\bar{3}1$ для определения триклинности (Δ_p) по методу Ю. Гольдсмита и Ф. Лавеса (1956). Расчет параметров э. я. проводился по $13-25$ надежно индцированным отражениям по методу наименьших квадратов с использованием программ для ЭВМ «Мир-2» (Гаранин и др., 1976) и БЭСМ-4.

Результаты экспериментов по кристаллизации КПШ¹

При исследовании были проведены опыты в интервале температур $200-650^\circ\text{C}$. Исходными материалами служили обезвоженные гели ортоклазового состава, которые обрабатывались растворами КОН различной щелочности (0,02, 0,2, 2 и 5М), а при 550 и 650°C также чистой H_2O . Опыты проводились при давлении $1000-2000$ атм, их длительность составляла от нескольких часов до четырех месяцев.

Рентгенографические характеристики продуктов опытов представлены в табл. 2. Все продукты кристаллизации в этих опытах оказались моноклинными КПШ с различной степенью упорядочения Si и Al. Величина Δ (bc) использована в качестве критерия структурного состояния моноклинных КПШ и характеризует суммарное содержание Al в T_1 положениях. С увеличением длительности опыта образуются все более упорядоченные разности КПШ за счет образовавшихся

¹ Экспериментальный материал для 300 и 350°C выполнен А. М. Бычковым (ГЕОХИ АН СССР).

Таблица 2

Рентгенографические характеристики санидинов, полученных обработкой гелей растворами КОН

Опыты	a, Å	b, Å	c, Å	V _{э.я.} , Å ³	Δ(bc)	$\Delta 2\theta_{204}^{\circ} - 060$ -7°
200°C						
11—24	8,607(6)	13,015(11)	7,166(3)	720,3	0,50(5)	2,36
11—10	8,602(5)	13,020(10)	7,173(3)	721,8	0,52(5)	2,33
11—26	8,600(9)	13,015(17)	7,200(6)	725,0	0,73(8)	2,09
11—12	8,610(4)	13,031(7)	7,200(2)	726,1	0,69(3)	2,16
300°C						
2—1	8,620(5)	13,009(11)	7,167(3)	721,9	0,51(5)	2,32
2—3	8,609(5)	13,015(9)	7,165(3)	719,8	0,50(4)	2,36
2—13	8,605(5)	13,021(10)	7,170(3)	720,8	0,51(5)	2,33
2—10	8,600(5)	13,008(9)	7,171(3)	720,4	0,54(4)	2,30
2—7	8,603(4)	13,006(7)	7,172(2)	720,3	0,55(3)	2,26
2—8	8,601(4)	13,004(8)	7,175(3)	720,6	0,58(2)	2,25
2—14	8,603(2)	13,014(5)	7,191(2)	723,4	0,66(3)	2,15
2—15	8,612(3)	13,014(7)	7,192(2)	724,3	0,67(3)	2,14
2—17	8,606(6)	13,009(11)	7,188(4)	723,0	0,66(5)	2,13
2—19	8,608(3)	13,009(5)	7,195(2)	723,7	0,71(3)	2,10
350°C						
1—28	8,606(3)	13,015(6)	7,168(2)	719,7	0,51(3)	2,34
1—4	8,593(7)	13,010(14)	7,166(4)	719,1	0,51(7)	2,31
1—7	8,605(6)	13,016(12)	7,163(4)	719,6	0,50(5)	2,37
1—10	8,611(4)	13,012(9)	7,165(3)	720,0	0,50(4)	2,35
1—13	8,595(7)	13,013(15)	7,169(5)	718,3	0,52(8)	2,34
1—30	8,609(3)	13,010(7)	7,170(2)	720,5	0,53(3)	2,30
1—3	8,590(6)	13,015(11)	7,179(4)	720,6	0,58(5)	2,22
1—6	8,601(4)	13,005(7)	7,184(2)	721,5	0,64(3)	2,18
1—9	8,606(3)	13,002(7)	7,183(2)	721,8	0,64(3)	2,18
1—12	8,608(3)	13,003(6)	7,181(2)	721,7	0,62(3)	2,18
1—15	8,602(3)	12,996(7)	7,184(2)	721,7	0,66(3)	2,14
450°C						
15—51	8,592(4)	12,989(7)	7,181(2)	720,2	0,66(3)	2,16
15—52	8,605(3)	12,997(6)	7,185(2)	721,8	0,67(3)	2,13
51—9	8,601(3)	13,005(6)	7,191(2)	722,6	0,69(3)	2,13
51—10	8,600(4)	13,001(9)	7,192(3)	722,6	0,71(4)	2,10
550°C						
53—10	8,597(3)	13,011(6)	7,187(2)	722,2	0,64(3)	2,18
53—11	8,607(3)	13,022(6)	7,182(2)	723,5	0,62(3)	2,21
53—9	8,600(3)	13,019(6)	7,186(2)	722,8	0,58(3)	2,24
650°C						
54—10	8,600(3)	13,015(7)	7,183(2)	722,3	0,60(3)	2,22
54—11	8,606(3)	13,024(6)	7,185(2)	723,7	0,60(3)	2,23
54—9	8,606(3)	13,019(16)	7,184(2)	723,2	0,60(3)	2,23

ся первоначально, как показывают короткие опыты, неупорядоченных форм.

Максимальная степень упорядочения отвечает концентрации Al в T₁, равной 0,73±0,08, что совпадает с концентрацией Al в этих позициях в эталонном ортоклазе (Стюарт, Райт, 1974). Это упорядочение получено при 200°C с использованием 1 М КОН (≈1000 атм, 2682 ч, см. табл. 2). Близкие по структурному состоянию этому ортоклазу КПШ с Al в T₁, равным 0,71, получены при 300 (≈1000 атм, 2520 ч) и 450°C с использованием 2М растворов КОН (2000 атм, 1080 ч). Между тем структурное состояние КПШ, полученных при 550 и 650° с использованием 2М КОН, характеризуется меньшей упорядоченностью и отвечает промежуточному санидину с концентраци-

сий Al в T_1 , равной $0,62 \pm 0,02$. Таким образом, максимальные степени упорядочения КПШ, характеризующиеся наибольшим заселением атомами Al позиций T_1 , достигнуты при 200—450°C и использовании концентрированных растворов КОН.

Для диагностики структурного состояния наряду с соотношением параметров b и c может быть использовано и положение на дифрактограммах пиков $\bar{2}04$ и 060 (рис. 1). Уровни межузлового расстояния

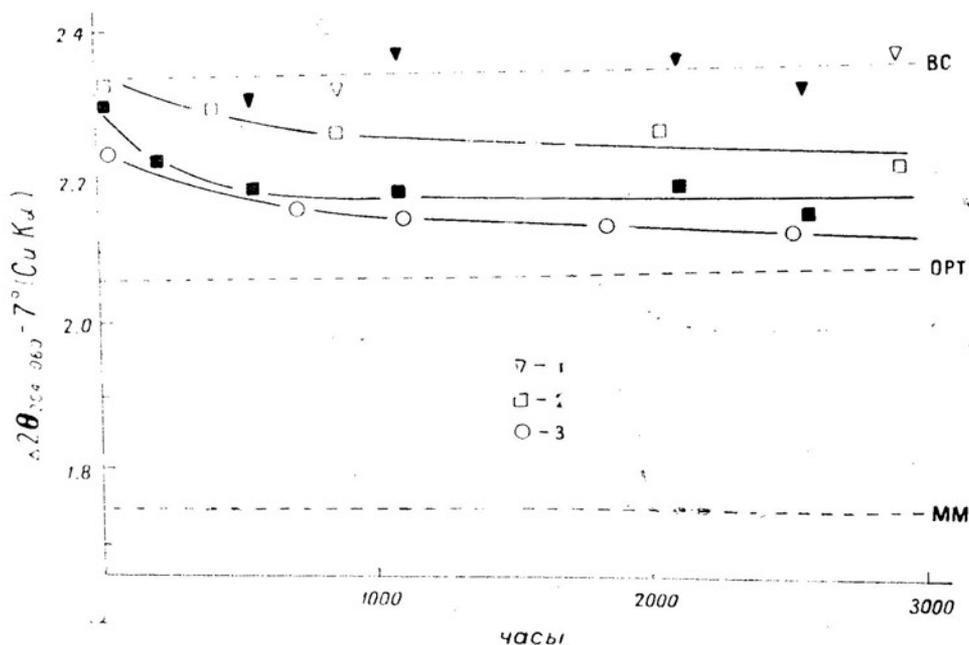


Рис. 1. Зависимость межузлового расстояния между пиками $\bar{2}04$ и 060 от времени синтеза при 300 и 350°С при $P=1000$ атм

Штриховая линия — эталонный уровень для КПШ. Здесь и далее приняты сокращения: ВС — высокий санидин, ОРТ — ортоклаз, ММ — максимальный микроклин. Светлые значки — КПШ в опытах при 300, темные — 350°С. 1 — 0,02 М КОН; 2 — 0,2 М КОН, 3 — 2 М КОН

для эталонных образцов микроклина, ортоклаза и высокого санидина получены путем перерасчета данных работ Т. Райта (1968), Д. Стюарта, Т. Райта (1974). По кинетическим кривым видно, что с повышением концентрации раствора КОН на порядок скорость превращения возрастает пропорционально ее росту. Так, санидин, структурное состояние которого отвечает $\Delta 2\theta_{204-060}^{-7^\circ} \approx 2,20-2,22^\circ$, под действием 0,2М КОН образуется при 300°С приблизительно за 3000 ч, тогда как то же структурное строение при обработке 2М КОН достигается примерно за 130—270 ч. С увеличением длительности опытов кривые становятся более пологими, однако по их наклону видно, что процесс упорядочения при всех температурах еще не закончился. Вероятно, еще большая длительность эксперимента привела бы к образованию более упорядоченных форм (рис. 1).

Установлено, что скорость упорядочения в системе одного и того же исходного состава возрастает с повышением температуры. Приближенная оценка энергии активации на основании соотношения продолжительности упорядочения до одного и того же структурного состояния по кривым для 300—350° приводит к значениям порядка 10 ккал/моль. Рост скорости превращения происходит, по-видимому,

и при повышении температуры до 450°C. Так, близкий ортоклазу полевой шпат (доля Al в $T_1=0,71$) образуется под воздействием 2М КОН при 300°C за 2520 ч, а при 450° за 1080 ч (см. табл. 2).

Результаты экспериментов по гидротермальной обработке различной степени упорядоченности КПШ

При изучении стабильности структурных форм КПШ применен прием достижения равновесия с разных сторон. Этот прием заключался в гидротермальной обработке разноупорядоченных исходных КПШ, полученных различными путями. Для этого в качестве исходных веществ использовали природные образцы: ортоклаз (ОРТ-1481), максимальный микроклин (МК-1667) — и искусственные образцы: санидины (САН-10, САН-24, САН-40), промежуточный микроклин (МК-39).

Опыты проведены в интервале температур 200—650°C при воздействии 2М раствора КОН при давлении 1000—2000 атм в течение 45 суток для основной серии опытов (350—650°C). Продолжительность отдельных опытов для 200—350°C составляла до 120 суток.

Рентгенографические характеристики продуктов опытов приведены в табл. 3. Не все опыты проведены при одинаковом давлении. Однако на основании аналогии с результатами, полученными для альбита (Сендеров и Щекина, 1976), можно утверждать, что влияние давления на равновесие структурных форм КПШ невелико, поэтому различиями давления в пределах 1000—2000 атм в разных сериях опытов мы пренебрегали и считаем все результаты вполне сопоставимыми.

Опыты показали, что различные исходные материалы претерпевали изменения в условиях опыта с разной скоростью. Так, наиболее интенсивные изменения претерпевал промежуточный санидин (САН-10), который при 200—450°C преобразовался в триклинную фазу (Сендеров, Яськин, 1975). Интенсивные превращения происходили и при использовании в качестве исходного материала геля. При 250—450° синтезированы полевые шпаты, отвечающие ортоклазу (Al в T_1 , равно 0,71—0,70), в то же время в тех же условиях превращение высокого санидина (САН-24, САН-40) затормаживалось на стадиях менее упорядоченного полевого шпата (см. табл. 3).

Ортоклаз, а также промежуточный и максимальный микроклин после обработки при 350 и 450°C раствором КОН не изменялись за 45 суток. Об этом можно судить по тому, что ошибки для этих образцов до опыта частично перекрывают ошибки тех же образцов после опыта (см. табл. 1, 3). В ортоклазе, видимо, могло происходить ионообменное обогащение калием, но по структурному состоянию он не менялся. И лишь при температурах 550 и 650°C эти образцы разупорядочились, они, как высокий санидин и гель, превратились в промежуточные санидины.

Обсуждение результатов

Результаты проведенных опытов показывают, что кристаллизация КПШ из аморфной шихты и искусственных санидинов, а также их превращения в присутствии растворов КОН похожи на процессы превращения альбитов в щелочных растворах (Сендеров и др., 1971; Щекина и др., 1973). В обоих случаях первоначально кристаллизуются неупорядоченные разновидности, которые по мере выдержки в заданных условиях превращаются в модификации с более высокой степенью порядка в распределении Al и Si. Это свидетельствует о термодинамической неустойчивости первоначально возникших кристаллов. Конечным состоянием, которое достигается при сочетании различных факто-

Рентгенографические характеристики КППШ, полученных обработкой исходных веществ 2М раствором КОН

Исходные КППШ	a, Å	b, Å	c, Å	V _{э.я.} , Å ³	Δ(bc)	α*, град	γ*, град	Δ(α*γ*)	Δ2θ ₂₀₄ - 660-7°
САН-24*	8,602(3)	13,029(4)	7,182(2)	723,1	200°C 0,56(2)	90	90	0	2,27
САН-10	8,604(16)	12,985(29)	7,205(5)	722,6	0,84(10)	90,54(19)	91,87(26)	0,78(16)	1,93
САН-10	8,566(11)	12,956(22)	7,207(14)	717,5	0,92(8)	90,53(14)	92,09(19)	0,89(12)	1,81
Гель	8,605(3)	13,006(3)	7,194(2)	723,4	250°C 0,71(2)	90	90	0	2,13
САН-40	8,601(4)	13,020(5)	7,182(2)	722,7	0,59(3)	90	90	0	2,26
Гель	8,610(3)	13,010(4)	7,196(1)	723,9	300°C 0,71(2)	90	90	0	2,10
САН-24	8,601(3)	13,024(4)	7,184(1)	722,8	0,59(2)	90	90	0	2,25
Гель	8,604(4)	12,998(4)	7,190(2)	722,8	350°C 0,70(2)	90	90	0	2,12
САН-24	8,596(2)	13,012(3)	7,189(1)	722,5	0,66(1)	90	90	0	2,16
ОРТ-1481*	8,572(3)	12,997(4)	7,197(2)	720,6	0,75(2)	90	90	0	2,04
МК-39*	8,581(7)	12,972(7)	7,205(2)	720,4	0,87(3)	90,34(6)	91,51(7)	0,66(5)	1,88
МК-1667*	8,574(10)	12,967(9)	7,217(4)	720,8	0,96(5)	90,41(10)	92,12(9)	0,93(7)	1,73
Гель	8,600(3)	12,998(4)	7,190(2)	722,1	450°C 0,70(2)	90	90	0	2,14
САН-10	8,576(12)	12,937(20)	7,196(4)	717,4	0,89(7)	90,64(12)	91,52(16)	0,59(10)	1,84

Исходные КПШ	a, Å	b, Å	c, Å	V _{э.я.} , Å ³	Δ(bc)	α*, град	γ*, град	Δ(α*γ*)	Δ2θ ₃₀₄₋₃₆₀ -7°
ОРТ-1481*	8,573(3)	13,005(4)	7,199(2)	721,0	0,74(2)	90	90	0	2,04
МК-39*	8,600(12)	12,970(5)	7,204(2)	721,5	0,87(3)	90,32(5)	91,50(6)	0,66(4)	1,90
МК-1667*	8,576(6)	12,969(6)	7,216(2)	720,7	0,95(3)	90,43(6)	92,20(6)	0,97(4)	1,74
550°C									
Гель	8,596(3)	13,014(3)	7,185(2)	722,3	0,62(2)	90	90	0	2,17
САН-40	8,601(2)	13,017(3)	7,184(1)	722,7	0,61(1)	90	90	0	2,21
ОРТ-1481	8,593(2)	13,001(3)	7,193(1)	722,0	0,71(1)	90	90	0	2,10
МК-39	8,598(4)	13,001(5)	7,185(2)	721,8	0,66(3)	90	90	0	2,15
МК-1667	8,593(4)	13,022(9)	7,197(4)	723,5	0,68(5)	90	90	0	2,14
650°C									
Гель	8,600(3)	13,015(3)	7,183(2)	722,3	0,61(2)	90	90	0	2,22
САН-40	8,605(2)	13,026(3)	7,184(1)	723,6	0,58(1)	90	90	0	2,23
ОРТ-1481	8,600(3)	13,009(4)	7,183(2)	722,3	0,62(2)	90	90	0	2,19
МК-39	8,607(3)	13,024(3)	7,184(1)	723,5	0,59(2)	90	90	0	2,22
МК-1667	8,590(3)	13,017(5)	7,177(2)	721,5	0,56(3)	90	90	0	2,27

* Образец опыта с учетом ошибок определения по величине Δ(bc) не отличается от исходного образца.

ров, способствующих упорядочению (использование в качестве исходного материала кристаллического санидина с частично упорядоченной структурой, высокая щелочность растворов), является упорядоченная триклинная форма КПШ — микроклин (табл. 3, 200°C), величина которого $\Delta(bc) = 0,92$ позволяет отнести его к максимальному микроклину. Микроклин, по данным наших экспериментов, устойчив до 450°C.

Упорядочение моноклинных форм происходило, по-видимому, непрерывно, последовательным образованием фаз с возрастающей упорядоченностью. Это видно по превращениям гелей. Этот процесс происходил, видимо, за счет растворения первоначально образовавшихся кристаллов и их последующей кристаллизации с участием жидкой фазы. Если бы упорядочение происходило путем диффузии в твердом состоянии, то изменение состава раствора не оказало бы никакого влияния — и в этом случае все кривые на рис. 1 были бы аналогичны друг другу. Поэтому можно сказать, что упорядочение здесь протекало по гетерогенному механизму. Превращение санидина в микроклин также происходило, очевидно, гетерогенным путем. Об этом свидетельствует отсутствие в этом процессе промежуточных микроклинов с малой триклинностью (Сендеров, Яськин, 1975). Это видно из того, что пики 131 и $\bar{131}$ микроклина растут при уменьшении интенсивности пика 131 санидина и не наблюдается постепенное расщепление максимума 131 моноклинной фазы, что можно было бы ожидать, если бы имело место последовательное превращение санидина в твердом состоянии. Превращение промежуточного санидина в триклинную форму происходило скачком без промежуточного состояния. Скачком происходило и разупорядочение микроклина с образованием промежуточного санидина (рис. 2).

Из анализа данных экспериментов по кристаллизации КПШ при 550 и 650°C (табл. 4) видно, что в этих условиях действие щелочного раствора как катализатора по существу прекращается. Причины этого явления можно искать как в изменении свойств щелочного раствора с температурой вследствие уменьшения степени ионизации КОН (Барнс, Эллис, 1970), так и в изменении механизма превращения КПШ с ростом температуры, т. е. основным может стать диффузионный механизм, подобный тому, который предполагался Г. Донней и соавторами (1964).

Результаты исследования подтверждали, что щелочной раствор ускоряет превращения, связанные с упорядочением Si—Al в минералах. Вместе с тем превращения КПШ протекают намного медленнее, чем превращения альбита (рис. 3): если структурное состояние альбита при 350° под воздействием 0,2 М раствора после 1000 ч становится близким к состоянию полного порядка, то КПШ «застывает» на начальных этапах упорядочения, причем его скорость на два порядка ниже, чем для альбита.

Основываясь на результатах по синтезу микроклина при 450 и по разложению его при 550°C можно предположить, что инверсия триклинный — моноклинный КПШ имеет место в пределах 450—550°C. Однако в этих условиях микроклин был получен лишь для САН-10. Несмотря на эту неопределенность, мы полагаем, что образование этой формы при 450°C может указывать на ее термодинамическую устойчивость относительно моноклинной фазы. Полученные микроклины имели существенно аномальную природу. Поэтому следует подчеркнуть, что предпринимаемая попытка оценки температуры инверсии носит самый предварительный характер. В интервале 450—550° переход триклинный — моноклинный КПШ может быть непрерывным или скачкообразным. По аналогии с превращениями в $KFeSi_3O_8$ и $NaAlSi_3O_8$ (Wones, Appleman, 1963; Raase, 1971; Сендеров, Щеккина, 1976) можно

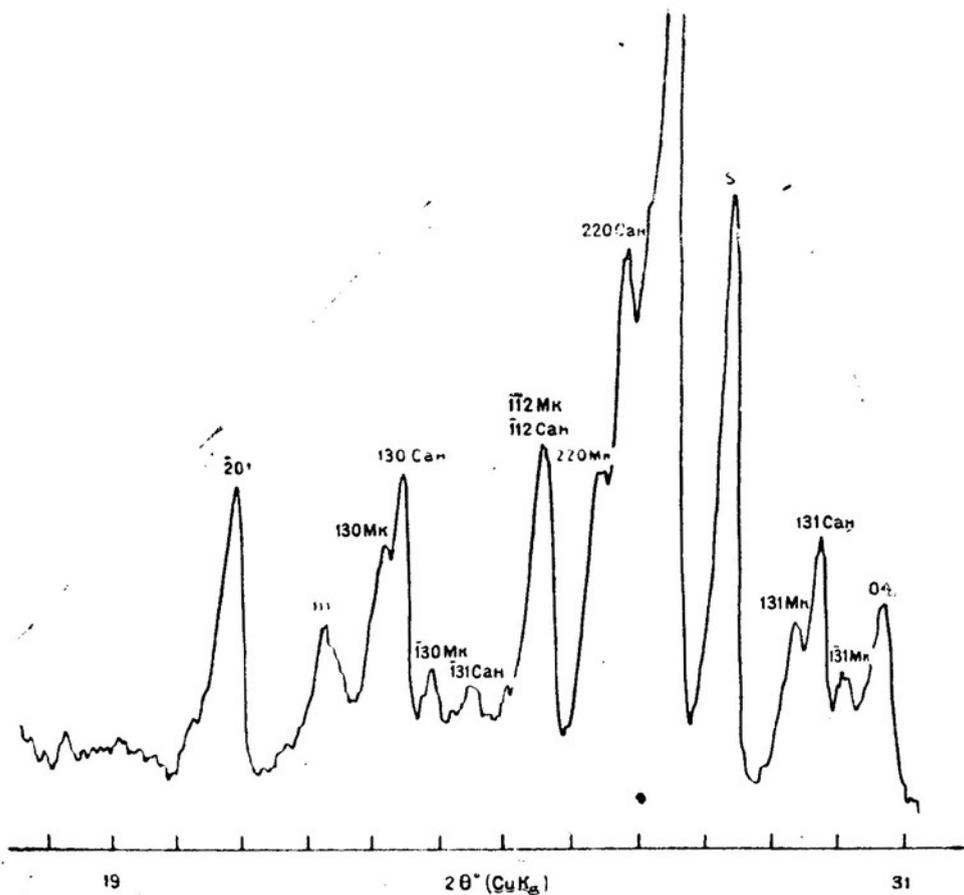


Рис. 2. Участок дифрактограммы разупорядоченного микроклина с исходной и новообразованной (промежуточный санидин) фазами

Таблица 4

Рентгенографические характеристики КПШ, полученных после обработки исходных 2 М КОН и H₂O (2000 атм, 1080 ч)

Исходные КПШ	Раствор	a, Å	b, Å	c, Å	V _{э.я.} , Å ³	Δ(bc)
550°C						
ОРТ-1481	H ₂ O	8,565(3)	13,003(6)	7,191(2)	719,8	0,69(3)
ОРТ-1481	КОН	8,594(2)	13,002(5)	7,192(2)	722,0	0,70(2)
Гель	H ₂ O	8,600(3)	13,022(6)	7,182(2)	722,8	0,58(3)
Гель	КОН	8,597(3)	13,011(6)	7,187(2)	722,2	0,64(3)
650°C						
МК-1667	H ₂ O	8,600(5)	13,009(10)	7,181(3)	722,1	0,60(4)
МК-1667	КОН	8,592(4)	13,012(9)	7,175(3)	721,3	0,56(4)
ОРТ-1481	H ₂ O	8,566(3)	12,998(6)	7,185(2)	719,0	0,64(3)
ОРТ-1481	КОН	8,603(3)	13,011(5)	7,183(2)	722,5	0,62(3)
Гель	H ₂ O	8,606(3)	13,019(6)	7,184(2)	723,2	0,60(3)
Гель	КОН	8,600(3)	13,015(7)	7,183(2)	722,3	0,60(3)

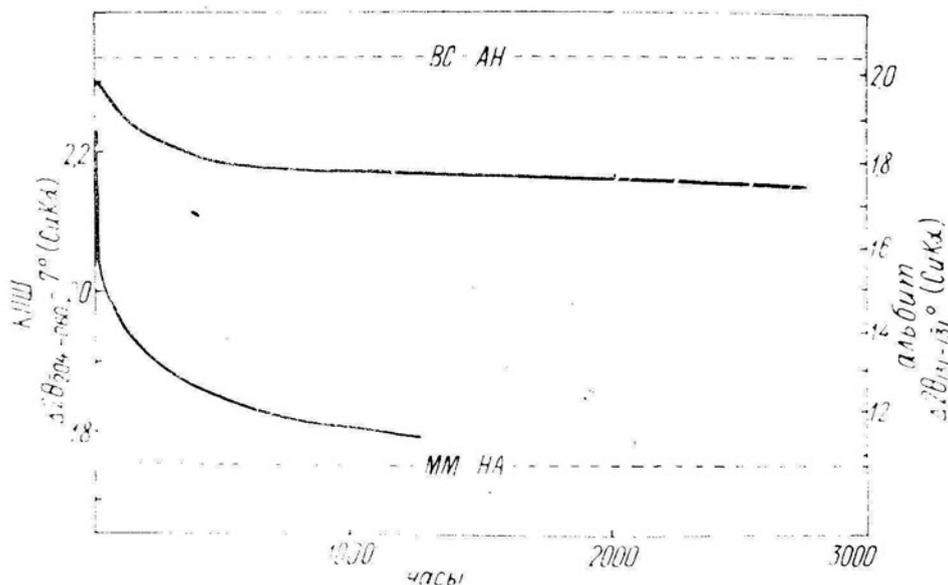


Рис. 3. Кинетические кривые превращений КФС и альбита при 350°C под действием 0,2 М растворов
Междуглавные расстояния отложены по оси ординат так, чтобы уровни полного порядка и беспорядка для обоих минералов совпадали

допустить существование скачка при переходе и для $KAlSi_3O_8$. Оценки изменения равновесных значений $\Delta(bc)$ и $\Delta(\alpha^*\gamma^*)$ при предполагаемом переходе показаны на рис. 4.

В интервале температур 550—650°C стабильными являются формы промежуточного санидина: равновесные значения $\Delta(bc)$ для КФС лежат в области промежуточных санидинов и составляют $\sim 0,64$ и $\sim 0,59$ (рис. 4, А). Более упорядоченные ортоклазы и микроклины в области более низких температур станут равновесными: значение $\Delta(bc)$ синтезированного при 450°C ортоклаза приближается к значениям продолжения линии, равновесные параметры которой намечены для 550 и 650°. Однако получающийся экстраполяцией к низким температурам участок кривой будет представлять, по-видимому, метастабильное равновесие, так как при этих температурах возможно достижение более низкого структурного состояния, отвечающего микроклину.

Экстраполяция кривой равновесных структурных состояний к высоким температурам дает основания считать, что высокий санидин может стать устойчивым выше 800°C.

Заключение

Проведенные исследования показали, что для калиевого полевого шпата по сравнению с натриевым характерно чрезвычайное замедление превращений, связанных с перераспределением в решетке Si и Al. Малая скорость упорядочения является, видимо, одной из главных причин широкого распространения в природных условиях промежуточных по структурному состоянию форм КФС в отличие от альбита, встречающегося почти всегда в низкой форме. Экспериментально показано, что превращение КФС до состояния ортоклаза осуществляется с заметной скоростью (в течение нескольких месяцев) только в сильно щелочном растворе, в контакте же с реальными растворами, где pH бли-

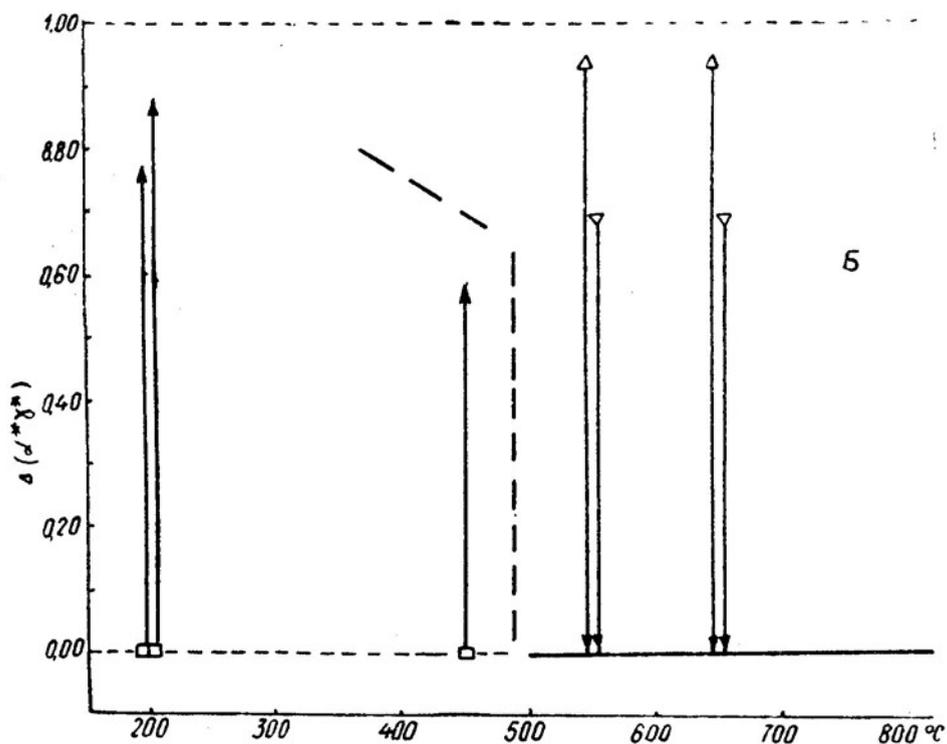
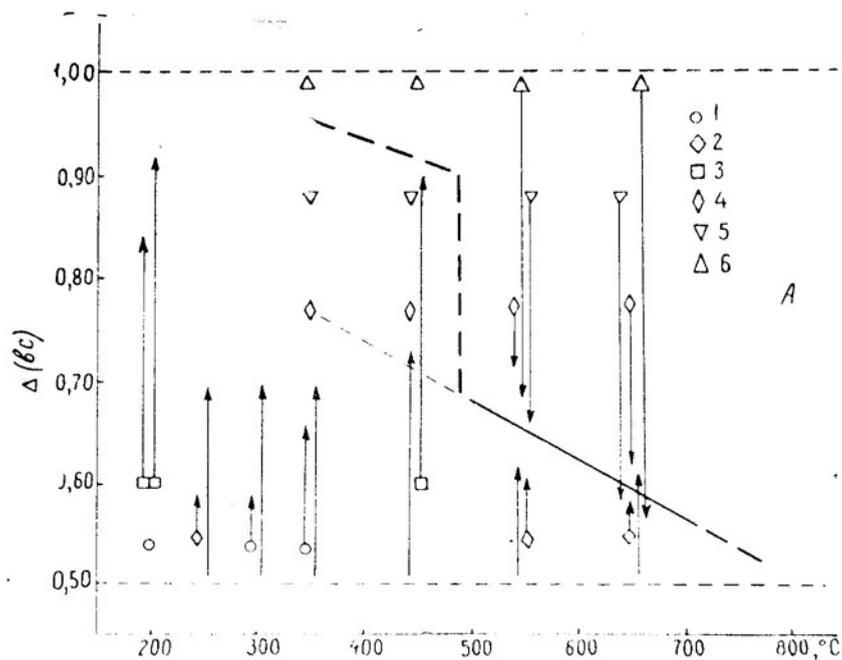


Рис. 4. Равновесные кривые значений $\Delta(\beta c)$ (А) и $\Delta(\alpha^*\gamma^*)$ (Б) в КПП при разных температурах (суммированы данные для $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000\text{--}2000$ атм).
Исходные КПП: 1 — САН-24; 2 — САН-40; 3 — САН-10; 4 — ОРТ-1481, 5 — МК-39; 6 — МК-1667; стрелки без значка — гели

зок нейтральному, этот процесс идет чрезвычайно медленно. Для образования микроклина необходимо еще более длительное время.

В работе удалось уточнить представления о температурной зависимости стабильности форм калиевого полевого шпата, отличающихся порядком в распределении Si и Al. Выяснено, что ортоклазы могут быть равновесными формами лишь при достаточно низкой температуре (около 500°C и ниже). Учитывая, что ортоклазы могут присутствовать в породах, которые испытали прогрев при более высокой температуре (Guidotti, 1973), можно полагать, что внутрикристаллическое равновесие между различными подрешетками в структуре полевого шпата продолжает реагировать на охлаждение породы и после того, как реакции между зернами минералов затормаживаются.

Непрерывные изменения степени порядка моноклинных КПШ с температурой позволяют считать, что по информации о структурном состоянии высокотемпературных щелочных полевых шпатов могут быть зафиксированы тонкие особенности режима закалки или охлаждения пород. В связи с этим структурное состояние санидинов может оказаться удобным геотермометром для пород, образовавшихся в условиях быстрого охлаждения, когда вторичные процессы не развиты: гипабиссальных кислых и щелочных интрузий, эффузивов.

ЛИТЕРАТУРА

Барнс Х. Л., Эллис А. Д. Ионизация в водных растворах.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970, с. 532—542.

Бычков А. М. Сравнительное изучение кинетики упорядочения альбита и калиевого полевого шпата в гидротермальных условиях. М., МГУ, геол. факультет (дипломная работа), 1973.

Гаранин А. В., Бычков А. М., Тобелко К. И., Сендеров Э. Э. Комплекс программ для уточнения параметров элементарной ячейки кристаллов любых сигноний.— «Геохимия», 1976, № 5, с. 772—777.

Гольдсмит Ю. Р., Лавес Ф. Соотношения устойчивости микроклина и синидина.— В кн.: Полевые шпаты, т. 2. М., ИЛ, 1956, с. 204—230.

Донней Г., Виар Ж., Собатье Г. Структурный механизм термических и концентративных превращений в силикатах.— В кн.: Физика минералов. М., «Мир», 1964, с. 31—38.

Зонн З. Н., Ячевская И. С. Кристаллизация алюмосиликатов в легкоплавких солях.— ЖНХ, т. 7, № 9, 1962, с. 2213—2216.

Зырянов В. И. Распределение калия и натрия между упорядоченными и неупорядоченными щелочными полевыми шпатами и водно-солевыми растворами.— Доклады I Международного геохимического конгресса. М., «Наука», т. 3, кн. 1, 1972, с. 89—99.

Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хигаров Н. И. Вода в магматических расплавах. М., «Наука», 1971, с. 21.

Самойлович Л. А. Зависимости между давлениями, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М., ВНИИСИМС, 1969, с. 39—40.

Сендеров Э. Э., Щекина Т. И., Тобелко К. И. Изучение кристаллизации низко альбита.— «Геохимия», 1971, № 8, с. 963—973.

Сендеров Э. Э., Щекина Т. И. О стабильности структурных форм альбита и условия образования их в природе.— «Геохимия», 1976, № 2, с. 159—175.

Сендеров Э. Э. [Senderov E. E.] Experimental study of silicon and aluminium ordering phenomena in aluminosilicates.— «Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.», v. 97, № 2—5, 1974, p. 393—402.

Сендеров Э. Э., Яськин Г. М. О превращении санидина в микроклин в гидротермальных условиях.— «Геохимия», 1975, № 6, с. 822—827.

Спенсер Э. Калиево-натриевые полевые шпаты, I. Термическая устойчивость.— В кн.: Полевые шпаты, т. 1. М., ИЛ, 1952, с. 205—247.

Щекина Т. И., Сендеров Э. Э., Бычков А. М., Тобелко К. И. Кинетика упорядочения альбита в щелочных гидротермальных растворах.— «Геохимия», 1973, № 1, с. 35—43.

Burnham C. W., Hollway J. R., Davis N. F. Thermodynamic properties of water to 1000° and 10 000 bars.— Pennsylvania, 1968

Euler R., Hellner E. Hydrothermale und röntgenographische untersuchungen angesteinbildenden mineralen, VI. Über hydrothermal hergestellten triclinalen K-feldspat.— «Z. Kristallogr.», v. 115, № 5—6, 1961, p. 433—438.

Guidotti C. V., Herd H. H., Tuttle C. L. Composition and structural state of

K-feldspars from K-feldspar+sillimanite grade rock in northwestern Maine.—«Amer. Miner.», v. 58, N 7—8, 1973, p. 707—716.

MacKenzie W. S., **Smith I. V.** Experimental and geological evidence for the stability of alkali feldspars.—Inst. Lucas Mallada, Cursos y conferencias, v. 8, 1961, p. 53—69.

Martin R. F. Hydrothermal synthesis of low albite, orthoclase, and non-stoichiometric albite.—«Ph. D. dissertation», Stanford University, 1968.

Orvill P. M. Unit-cell parameters of the microcline—low albite and the sanidine-high albite solid solution series.—«Amer. Miner.», № 1—2, 1967, p. 55—86.

Raase P. Zur synthese und stabilität der Albit—modifikationen.—Tschermarks mineralog. Petrog. Mitt., v. 16, 1971, p. 136—155.

Stewart D. B., **Ribbe P. H.** Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si ordering.—«Amer. J. Sci.», Schairer v. 267-A, 1969, p. 444—462.

Stewart D. B., **Wright T. L.** Al/Si order and symmetry of natural potassic feldspar, and the relationship of strained cell parameter to bulk composition.—«Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.», No 2—5, 1974, p. 356—377.

Wright T. L. X-ray and optical study of alkali feldspar: II. An X-ray method for determining the composition and structural state from measurement of 20 values for three reflection.—«Amer. Miner.», v. 53, № 1/2, 1968, p. 88—104.

Wright T. L., **Stewart D. B.** X-ray and optical study of alkali feldspar: I. Determination of composition and structural state from refined unit-cell parameters and 2V.—«Amer. Miner.», v. 53, No 1/2, 1968, p. 38—87.

Wones D. R., **Appleman D. E.** Properties of synthetic triclinic $KFeSi_3O_8$, iron-microcline, with some observations on the iron-microcline-iron-sanidine transition.—«Journ. Petrol.», v. 4, No 1, 1963, p. 131—167.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В СТРУКТУРЕ АПАТИТА

Кристаллохимические особенности апатита — две структурно неэквивалентные катионные позиции и его широчайшие изоморфные возможности — вызывают интерес к вопросам о локализации ионов примесей в структуре, о влиянии состава и температуры на заселенность этих двух позиций. Значение изучения этих вопросов возрастает в связи с новыми областями применения апатита: в качестве люминесцентного и лазерного материала, а также в связи с поисками новых геотермометров.

Вопрос о распределении большинства катионов, входящих в природных условиях в структуру апатита, наиболее эффективно решается методом рентгеноструктурного анализа. Экспериментальные данные, полученные при рентгенографическом изучении упорядочения катионов Ca, Sr, Ba, Mg, Cd, Y, TR³⁺ (La, Nd, Gd, Eu, Yb) в структуре апатита (Худоложкин и др., 1972, 1973, 1973а), сведены в табл. 1. Из таб-

Таблица 1

Характер упорядочения катионов в структуре апатита

Катион	г, Å	X	Преимуществов. за- полнение позиции	Степень порядка	Характеристика полиэд- ров CaI, CaII
Mg ²⁺	0,72	0,17	CaI	Предельная	CaI: расстояние
Ca ²⁺	1,00	0,93	CaI, CaII	Высокая	(Ca—O ₉) _{ср} = 2,55 Å,
Cd ²⁺	0,97	1,7	CaI	Средняя	V(CaI) = 30,2 Å ³
Sr ²⁺	1,16	0,85	CaII	Средняя	CaII: расстояние
Pb ²⁺	1,20	1,8	CaII	Средняя	(Ca—O ₆ F) _{ср} = 2,45 Å
Ba ²⁺	1,34	0,8	CaII	Высокая	V(CaII) = 22,0 Å ³
TR ³⁺	1,14 —0,86	1,1—1	CaII	Средняя	

Примечание. г, Å — ионный радиус (по Аренсу); X — электроотрицательность (по Полингу); V — объем полиэдров.

лицы видно, что катионы, меньшие по ионному радиусу, чем кальций, заполняют преимущественно большую из позиций, а именно Ca I — к. ч. 9 (по объему полиэдр Ca I больше полиэдра Ca II на 30%), в то время как более крупные катионы предпочитают замещать кальций в полиэдре Ca II — к. ч. 7. Этот «парадокс» трудно объяснить с позиций классической кристаллохимии.

В процессе выяснения зависимости степени упорядочения от состава в различных системах апатитов (Ca, Me)₁₀(PO₄)₆(F, OH)₂ (Me — указанные в табл. I элементы) выполнялись и термические эксперименты: длительные (до полугода) отжижки при температурах от 400 до 1200°C, закалки в воде, в жидком азоте, на воздухе от температур 900—1500°. В результате этих экспериментов для всех исследованных

образцов (в пределах точности метода) установлен факт независимости степени упорядочения от вида термической обработки.

Этот несколько неожиданный результат вместе с кристаллохимическим «парадоксом» потребовал дополнительных исследований, позволивших бы с большей точностью установить возможность перераспределения катионов при низких концентрациях (меньше 5 мол. %) примесей в зависимости от температуры отжига (или закалки). Разрешение этих вопросов особенно принципиально, так как апатит является «сквозным» минералом (т. е. образующимся на всех этапах геохимического цикла).

Широко известно, что Mn^{2+} — часто встречающаяся в природных апатитах примесь. Естественно изучать поведение катионов Mn^{2+} с помощью электронного парамагнитного резонанса. Результаты ЭПР — исследования природных монокристаллов апатита представлены в табл. 2. Таблица показывает, что в пределах экспериментальных

Таблица 2

Относительная заселенность структурных позиций Mn^{2+} -содержащих природных апатитов в зависимости от вида термической обработки

Образец	Температура отжига, °С; время отжига, ч	$x = \frac{MnII}{MnI}$	Ширина линии в гс	
			MnI	MnII
1	A — исходный	0,41	4,9	21
	B (950; 73)	0,09	4,6	23
	B+Г (1200; 20)	0,09	4,6	25
	B+Г+Д (700; 168)	0,08	4,6	27
2	B (400; 12)	0,12	3,8	22
	B+B	0,08	4,2	23
	B+B+Г	0,06	4,6	30

Примечание. Образцы закаливались в воде.

ошибок ($\pm 0,02$ для отношения $x = Mn II / Mn I$, где $Mn II, I$ — атомные количества Mn^{2+} в позициях Ca II и Ca I) перераспределение катионов Mn^{2+} по структурно неэквивалентным позициям не происходит в широком диапазоне температур отжига и закалки. Изменение x после первого отжига объясняется уничтожением дефектов в монокристаллах природных апатитов.

Исследование поведения распределения катионов железа (Fe^{2+}) с помощью эффекта Мессбауэра проводилось на апатитах, синтезированных при $1200^\circ C$ в окислительно-восстановительном потоке ($CO + CO_2$). Из табл. 3 видно, что катионы Fe^{2+} преимущественно занима-

Таблица 3

Данные ЯГР-исследования синтетических Fe^{2+} -апатитов

Формула апатита	Заселенность позиций FeII—FeI—CaII—CaI	Степень упорядочения
$Fe_{0,1}Ca_{9,9}(PO_4)_6F_2$	0,06—0,04—5,94—3,96	—0,05
$Fe_{0,25}Ca_{9,75}(PO_4)_6F_2$	0,12—0,13—5,88—3,87	—0,24
$Fe_{0,5}Ca_{9,5}(PO_4)_6F_2$	0,18—0,32—5,82—3,68	—0,40
$Fe_1Ca_9(PO_4)_6F_2$	0,23—0,77—5,77—3,23	—0,62
$Fe_{1,5}Ca_{8,5}(PO_4)_6F_2$	0,30—1,20—5,70—2,80	—0,67

ют полиэдр CaO_9 (Ca I). По мере роста Fe-составляющей (предел растворимости 15 мол. %) распределение катионов от беспорядочного переходит к весьма упорядоченному. Термические обработки образцов

Fe-содержащих апатитов (отжиги в течение нескольких недель в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах, закалки от 400°, 800°, 1200° в воду) не привели к перераспределению катионов Fe²⁺ по позициям.

Таким образом, ЭПР и ЯГР-исследования термически обработанных образцов природного и синтетического апатитов подтверждают результаты рентгенографического изучения зависимости характера упорядочения щелочноземельных элементов от температуры.

Для выяснения принципиальной возможности перераспределения катионов по позициям от температуры было предпринято высокотемпературное рентгендифрактометрическое исследование нескольких образцов апатита. Перераспределение катионов наблюдалось при 900°C и выше, но упорядочение даже при 1100° сохранилось довольно значительным.

Как показали ЭПР и ЯГР-исследования (по константам сверхтонкого расщепления А и по химическим сдвигам Fe²⁺ в каждой из позиций), эффективный заряд, а следовательно и ионность химической связи Mn²⁺ и Fe²⁺ в семивершиннике выше, чем в девятивершиннике на 5—7%. Расчет маделунговского потенциала для каждой позиции показывает, что электростатический потенциал в Са II (к. ч. 7) также выше, чем в Са I (к. ч. 9). Кроме того, наблюдается тяготение более электроотрицательных, чем кальций, катионов к позиции Са I, более электроположительных — к позиции Са II (см. табл. 1).

Таким образом, кристаллохимический «парадокс» может быть объяснен одновременным учетом двух главных вкладов в полную энергию упорядочения: обусловленного разницей в ионных радиусах изоморфных катионов и вызванного различием характеров их химической связи в полиэдрах Са I и Са II. В результате наложения на упорядочение этих противоположных по влиянию факторов при значительном преобладании энергетического вклада от различия химических связей $\Delta E(\Delta e) \approx 14$ ккал/моль над размерным вкладом $\Delta E(\Delta r) \approx -1,5$ ккал/моль (Урусов, Худоложкин, 1974) катионы всегда упорядочены в апатитах, причем мелкие предпочитают семивершинные, крупные — девятивершинные полиэдры. Противоборство этих двух эффектов в сочетании с малой скоростью диффузии катионов примесей в структуре апатита приводит к тому, что процесс перераспределения катионов становится атермическим (почти). В таком случае использовать апатит как геотермометр, вероятно, невозможно. Для окончательного решения этого вопроса необходимы дополнительные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

Худоложкин В. О., Урусов В. С., Тобелко К. И. Исследование упорядочения Са и Sr по катионным позициям в изоморфном ряду гидроксилapatит блсовит.— «Геохимия», 1972, № 10, с. 1236—1244.

Худоложкин В. О., Урусов В. С., Тобелко К. И. Распределение катионов по позициям структуры (Са, Sr, Ba) апатита.— «Геохимия», 1973, № 3, с. 366—340.

Худоложкин В. О., Урусов В. С., Тобелко К. И. Структурное упорядочение атомов редкоземельных элементов в изоморфном ряду апатит — бритоцит (абукумалит) в зависимости от состава и температуры.— «Геохимия», 1973а, N II, с. 1595—1602.

Урусов В. С., Худоложкин В. О. Энергетический анализ упорядочения катионов в структуре апатита.— «Геохимия», 1974, № 10, с. 1509.

ОБ ОЦЕНКЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МИНЕРАЛОВ ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. Маракушев (1969) обратил внимание на близкое соответствие некоторых частот максимумов полос поглощения в ИК спектрах ряда минералов (группы оливина, гранатов, пироксенов и др.) максимальным дебаевским частотам ν_D (Борн, 1970).

Используя выделенные характеристические частоты ИК спектров, он вычислил теплоемкость и стандартную энтропию некоторых минералов по уравнениям:

$$C_v = 3RD \left(\frac{T}{\Theta} \right), \quad (1)$$

где $R = kN_0$ — газовая постоянная, $D \left(\frac{T}{\Theta} \right)$ — функция Дебая, N_0 — число Авогадро $\Theta = \frac{h\nu_D}{k}$, k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, ν_D — максимальная дебаевская частота ;

$$C_p = C_v + 0,0214 C_p^2 \frac{T}{T_{пл}} ; \quad (2)$$

$$U - U_0 = \int_0^T C_v dT ; \quad (3)$$

$$U_0 - F = T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_v dT ; \quad (4)$$

$$S_v = \frac{U - F}{T} ; \quad (5)$$

$$S_p = S_v + \frac{2}{3} (C_p - C_v) ; \quad (6)$$

$$S_{0298}^0 = 1,37 S_p^0. \quad (7)$$

Последнее уравнение (7) — эмпирическое, было предложено А. А. Маракушевым для силикатных минералов. Однако он отметил, что выбрать характеристическую частоту, соответствующую ν_D , непосредственно из спектров поглощения силикатов сложного состава (например, амфиболов) трудно, так как в этих спектрах отсутствует четкое разделение областей среднечастотного и высокочастотного поглощения. Поэтому в настоящем сообщении предложен новый методический прием, позволяющий установить связь между положением полосы поглощения, связанной с валентными колебаниями ν_3 радикала SiO_4 , и максимальной дебаевской частотой ν_D . Метод основан на изучении ИК спектров силикатных минералов атласа Мёнко (Möenke, 1962, 1965) и спектров поглощения, полученных автором.

Таблица 1

Характеристические дебаевские частоты минералов, по данным ИК спектроскопии

Минерал	Химическая формула	Т _{пл.} , °К	C° _{расс}	C° _{жср}	ν' _D	ν'' _D	ν ₃	ν ₂ '	$\frac{(\nu'_D - \nu''_D) \cdot 100}{\nu''_D}, \%$
Фаялит	Fe ₂ SiO ₄	1490	4,54	4,45	515	561	910	904	-8
Молтнчеллит	CaMgSiO ₄	1915	4,23	4,17	573	577	930	—	-1
Ларнит	Ca ₂ SiO ₄	2403	4,39	4,34	538	577	930	—	-7
Виллемит	Zn ₂ SiO ₄	1789	4,21	4,15	577	577	930	—	0
Геленит	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	1863	4,09	4,03	602	584	940	—	+3
Форстерит	Mg ₂ SiO ₄	2163	4,03	3,98	612	596	955	935	+3
Диопсид	CaMgSi ₂ O ₆	1664	3,98	3,92	625	622	990	—	0
Энстатит	MgSiO ₃	1830	3,92	3,87	635	626	995	—	+1
Родонит	MnSiO ₃	1564	4,13	4,06	596	630	1000	—	-5
Кланит	Al ₂ SiO ₅	2085	3,64	3,60	693	630	1000	—	+10
Андалузит	Al ₂ SiO ₅	2085	3,67	3,63	687	638	1010	—	+8
Волластонит	CaSiO ₃	1815	4,08	4,02	603	638	1010	—	-5
Фторфлогопит	KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)F ₂	1670	4,09	4,03	602	641	1015	—	-6
Мусковит	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	(1900)	3,66	3,62	690	641	1015	—	+8
Жаденит	NaAlSi ₂ O ₆	1335	3,82	3,75	660	645	1020	—	+2
Апортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1825	3,88	3,83	643	645	1020	1031	0
Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	(1100)	3,82	3,74	662	649	1025	—	+2
Антофиллит	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	(1600)	3,67	3,62	689	649	1025	—	+6
Нефелин	NaAlSiO ₄	(1500)	4,06	3,99	610	653	1030	—	-6
Гальк	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	(1900)	3,66	3,62	690	664	1045	1041	+4

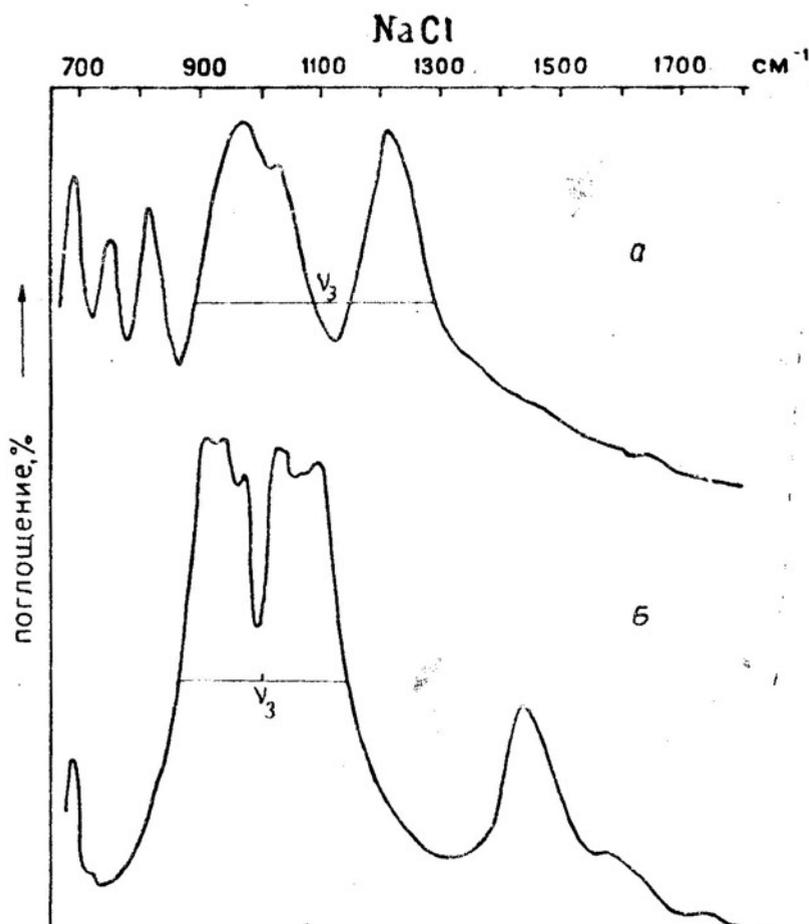
Окончание табл. 1

Минерал	Химическая формула	Т _{пл.} , °К	C ⁰ _{расс}	C ⁰ _{взв}	v' _D	v'' _D	v ₃	v ₃ ¹	$\frac{(v'_D - v''_D) \cdot 100}{v''_D}, \%$
Лейцит	KAlSi ₃ O ₆	(1900)	3,92	3,87	635	668	1050	—	-5
Сандин	KAlSi ₃ O ₈	1473	3,74	3,68	676	680	1065	—	-1
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	1391	3,77	3,71	668	691	1080	1076	-3
Кварц	SiO ₂	(2000)	3,54	3,50	714	710	1105	1117	0
Андрадит	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	(1600)	4,40	4,32	543	535	875	863	+1
Гроссуляр	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	(1600)	4,09	4,02	603	573	925	904	+5
Альмандин	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	(1700)	4,16	4,10	587	588	945	924	0
Корднерит	Al ₃ (Mg, Fe) ₂ Si ₅ AlO ₁₇	1775	3,73	3,68	673	668	1050	1051	+1
Берилл	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	(1700)	3,44	3,40	737	706	1100	1087	+4
Шеслит	CaWO ₄	1843	4,55	4,48	509	489	815	—	+4
Штольцит	PbWO ₄	1396	4,77	4,67	472	474	795	—	0
Вульфенит	PbMoO ₄	1338	4,77	4,66	474	451	765	—	+5

Примечание. Приближенность значений $T_{пл}$ показана скобками. $v'_D = \frac{v_D}{c}$, где c — скорость света; v'_D рассчитана с помощью табулированных функций Дебая для кристаллических веществ (Краткий справочник физико-химических величин, 1974). v'_D , v''_D , v_3 и v_3^1 выражены в см⁻¹, а C⁰_{расс} и C⁰_{взв} — в $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$.

Минерал	Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO
Андрадит	Ю510	35,62	0,03	2,20	27,00	0,85	3,95
Гроссуляр	510	40,00	0,00	18,02	4,72	0,44	0,23
Фаялит	T71	27,26	0,62	0,75	7,42	56,17	5,14
Альмандин	39и	38,70	0,12	19,98	3,72	26,77	0,90
Волластонит	C329л	48,68	0,02	0,21	0,12	—	0,07
Анортит	K67в	45,20	0,10	34,00	0,30	—	—
Тальк	ф186/23	60,73	0,00	0,22	0,00	0,42	0,00
Кордиерит	Г 7/27	48,86	0,01	33,38	0,65	6,28	0,12
Альбит	Э 1	67,36	сл.	18,70	0,54	—	0,00
Берилл	Л400	69,99	0,11	15,45	1,75	—	—

Примечание. Данные таблицы представлены автору сотрудниками ДВГИ



Определение положения полосы поглощения, связанной с колебаниями ν_3 тетраэдра SiO₄, по ИК спектрам поглощения
 а — берилл (обр. Л400), б — волластонит (обр. С329л)

минералов

CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O±	P ₂ O ₅	F	BeO	П.П.П.	Σ
30,13	0,00	0,08	0,05	0,00	—	—	—	—	99,91
35,31	0,45	—	—	0,73	0,06	0,10	—	—	100,06
0,34	0,70	0,24	0,12	0,58	сл.	0,00	—	—	99,34
5,05	4,14	0,13	0,19	—	—	—	—	—	99,70
48,47	—	—	0,03	—	—	—	—	2,10	99,70
18,09	0,96	0,80	0,07	0,49	—	—	—	—	100,01
0,00	33,01	—	—	5,53	—	—	—	—	99,91
1,17	8,34	0,56	0,27	—	0,22	—	—	—	99,86
0,70	0,00	11,38	0,87	—	—	—	—	—	99,55
0,27	0,09	0,17	0,22	1,00	0,08	—	10,91	—	100,04

ДВНЦ АН СССР.

При использовании стандартного метода таблеток (концентрация исследуемого вещества в бромистом калии 0,20—0,33% массы) в области 800—1200 см⁻¹ ИК спектров поглощения большинства силикатных минералов четко выделяется полоса поглощения, приписываемая трижды вырожденному антисимметричному валентному колебанию ν₃ кремнекислородного радикала SiO₄ (Плюснина, 1967; Поваренных и др., 1969). Эта интенсивная полоса поглощения обычно по ряду причин имеет сложный вид. Предлагаем определять положение этой полосы по волновому числу (см⁻¹), соответствующему середине отрезка, проведенного параллельно оси волновых чисел на высоте, равной половине высоты полосы поглощения. Высота полосы поглощения (поглощение в %) отсчитывается от минимума поглощения в области 1300—1800 см⁻¹ до максимума поглощения, фиксируемого для данной полосы. Концами отрезка являются точки, лежащие на крыльях выделенной полосы поглощения. При этом в большинстве случаев наблюдается высокая симметричность выделенных полос поглощения относительно оси, проведенной через середину отрезка параллельно оси ординат. Центр отрезка не всегда соответствует максимуму поглощения, а, напротив, по волновому числу он близок или совпадает с минимумом поглощения более или менее узкой полосы пропускания в выделенной полосе поглощения (рисунок).

Предложенным методом было определено положение полос поглощения валентных колебаний ν₃ радикала SiO₄ по опубликованным Мёнке (1962, 1965) ИК спектрам поглощения минералов.

Дебаевская частота ν_D была рассчитана по формулам (1) и (2) по известным из литературы (Наумов и др., 1971; Маракушев, 1969; Robie и др., 1968; Винчелл, Винчелл 1967) экспериментальным атомным теплосмкостям C^o_{р₂₉₈} и температурам плавления T_{пл} для минералов. Используя данные, полученные (табл. 1, ν'_D и ν₃) для 24 минералов, имеющих в своей кристаллической структуре группы SiO₄, мы вывели методом средних (Демидович и др., 1962) следующую зависимость:

$$\nu'_{D} = 0,763\nu_{3} - 133. \quad (8)$$

Отклонение значений ν'_D от ν_D показывает, что уравнение (8) может применяться для широкого ряда силикатных минералов. Сте-

пень приближенности значений ν_D из уравнения (8) определяется точностью экспериментальных значений $S_{\text{раз}}^0$ и $T_{\text{пл}}$; точностью формул (1) и (2); соответствием химического состава минералов атласа Мёнке (1962, 1965) и минералов, для которых определены экспериментально $S_{\text{раз}}^0$ и $T_{\text{пл}}$; точностью отсчета ν_3 , а также условиями подготовки проб к анализу и условиями регистрации ИК спектров. Вместе с тем из табл. 1 отчетливо видна сопоставимость значений ν_3 из спектров атласа Мёнке (1962, 1965) и ν_3 , полученных автором для минералов с известным химическим составом (табл. 2), значения ν_3 приведены с учетом градуировочных приборных поправок. Условия подготовки минералов и условия регистрации их спектров поглощения сводились к следующему: 20—25 мг минерала растирались в стальной вибрмельнице 10 мин; размер зерен не превышал 10 μ , их величина после помола контролировалась под микроскопом; 1 мг минерала и 300 мг КВг таблетировались стандартным методом; спектр регистрировался на спектрофотометре UR-20 с включенным замедлителем со скоростью 160 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$ и с продвижением бумаги 10 мм/100 см^{-1} . Остальные параметры прибора: щелевая программа — 4, корректирующая бленда — 4, время пробега пера самописца — 4, постоянная времени — 2, усиление — 7,6.

Установлено также, что уравнение (8) применимо для приближенного определения максимальных дебаевских частот вольфраматов и молибдатов, имеющих в кристаллической структуре группы WO_4 и MoO_4 (см. табл. 1). При этом положение полос поглощения ИК спектра, принадлежащих валентным колебаниям ν_3 групп WO_4 и MoO_4 , определено для штольцита, вульфенита и шеелита методом таким же, как и для полос поглощения валентных колебаний ν_3 радикала SiO_4 .

Вместе с тем выяснено, что уравнение (8) дает значительно завышенные (в среднем примерно на 15—20%) значения ν_D для фосфатов (апатита), хроматов (тарапаканта, кроконита) и ряда сульфатов. Эти отклонения позволяют утверждать, что коэффициенты уравнения (8) зависят от физико-химических параметров (зарядов, радиусов, масс ионов и т. д.) тетраэдрических группировок SiO_4 , WO_4 , MoO_4 , PO_4 , CrO_4 и SO_4 .

Таким образом, зависимость (8) может служить для приближенной оценки по данным ИК спектроскопии максимальной дебаевской частоты ν_D широкого класса минералов. Определив по уравнению (8) ν_D и используя уравнения (1—7), можно вычислить термодинамические функции $S_{\text{раз}}^0$, $S_{\text{взв}}^0$ и S_{298}^0 , широко применяемые в геологии при количественных расчетах физико-химических условий образования минералов.

Знание максимальной дебаевской частоты ν_D для минералов позволяет по уравнению (8) приближенно указать местоположение полосы поглощения ИК спектра, связанной с валентными колебаниями ν_3 радикала XO_4 , что имеет значение для правильной интерпретации ИК спектров поглощения структурно малоизученных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- Борн М. Атомная физика. М., «Мир», 1970, с. 290—299.
 Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М., «Мир», 1967, с. 234—235.
 Демидович Б. П., Марон И. А., Шувалова Э. З. Численные методы анализа. М., Физматгиз, 1962, с. 94—96.
 Краткий справочник физико-химических величин, ред. Мищенко К. П. и Равдель А. А. Л., «Химия», 1974.
 Маракушев А. А. Теплоемкость, энтропия и химическая связь в минералах — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М., «Наука», 1969, с. 172—193.

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

Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М., Изд-во МГУ, 1967. с. 19—21.

Поваренных А. С., Дусматов В. Д. Инфракрасные спектры некоторых изоструктурных алюмо- и боросиликатов.— В кн.: Минералогический сборник. 1969, № 23, вып. 4, с. 360—364.

Möenke H. Mineralspektren I, II, Berlin, Akademie—Verlag, 1962, 1965.

Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of Minerals and Related substances at 298,15° K (25,0° C) and one atmosphere (1,013 Bars) pressure and at higher temperatures. Washington, 1968.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$

В последние годы наблюдается повышенный интерес к синтезу и всестороннему исследованию комплексных соединений трехвалентной сурьмы со смешанными лигандами (Давидович и др., 1973, 1974, 1975; Земнухова, 1974). Эти соединения обладают сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами. Они интересны и неподделенной парой $5s$ — электронов Sb , роль которой в образовании химической связи недостаточно выяснена. Настоящее сообщение посвящено исследованию кристаллической структуры одного из полученных нитратофторидных соединений.

Нитратофторидное соединение трехвалентной сурьмы состава $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ получено взаимодействием в водном растворе KNO_3 с SbF_3 , взятых в мольных отношениях 0,7—1 : 1. Растворы медленно упаривали при комнатной температуре до кристаллизации соли. Результаты химического анализа $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ хорошо согласуются с формулой вещества.

Для $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ найдено: K — 18,7; Sb — 39,1; F — 21,6; NO_3 — 19,5; вычислено: K — 19,0; Sb — 39,4; F — 21,5; NO_3 — 20,0%.

Бесцветные прозрачные кристаллы $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ имеют призматический габитус. Симметрия и параметры элементарной ячейки определены по лауэграммам и рентгенограммам качания, полученным в камере РК ОП-А (Mo- и Cu-излучение) с использованием стереографических проекций. Параметры элементарной ячейки уточнены по рентгенограмме порошка (дифрактометр ДРОН-1, Cu— K_α -излучение). Плотность $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ определена пикнометрическим методом в толуоле с точностью $\pm 0,01$ г/см³. Кристаллы $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ относятся к моноклиальной сингонии: $a = 15,02(3)$; $b = 7,17(2)$; $c = 5,69(1)$ Å; $\gamma = 92^\circ 16(16)$; $\rho_{\text{экср.}}$ = 3,19; $\rho_{\text{выч.}}$ = 3,35 г/см³; $z = 2$.

Исследование кристаллической структуры $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ проводилось на сферическом монокристалле $d \sim 0,3$ мм в камере КФОР-4 (Mo-излучение). Трехмерный экспериментальный материал состоял из 905 независимых ненулевых отражений типа $hKl(hK0-hK4)$. Систематические погасания отражений соответствуют трем федоровским группам $B 2/m$, $B 2$ и $B m$. В ходе расшифровки кристаллической структуры пространственная группа $B 2/m$ была выбрана как наиболее приемлемая. Интенсивность рефлексов оценивалась по маркам почер-

нения с интервалом $\sqrt[4]{2}$. Структура $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ решена методом тяжелого атома. Найденные из трехмерных синтезов функции Паттерсона и электронной плотности координаты атомов уточнены методом наименьших квадратов в изотропном приближении без учета поглощения. Окончательное значение фактора достоверности структуры $R = 0,158$ при $V = 1,5 \text{ \AA}^3$. Вычисленный по 753 отражениям фактор $R = 0,108$. Окончательные параметры базисных атомов структуры и их стандартные отклонения приведены в табл. 1. Основные межатомные расстояния даны в табл. 2. Все расчеты по расшифровке структуры вы-

Таблица 1

Координаты атомов и их изотропные тепловые параметры в структуре $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$

Атом	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
Sb	0,0977(1)	0,2447(1)	0	1,68
K(1)	0,5	0,5	0	2,5
K(2)	0,283(1)	0,261(1)	0,5	2,2
F(1)	0,213(1)	0,136(2)	0	3,3
F(2)	0,150(1)	0,410(2)	0,238(1)	2,9
F(3)	0	0,5	0	3,7
O(1)	0,416(1)	0,165(1)	0,193(1)	3,8
O(2)	0,110(1)	0,106(3)	0,5	4,3
N	0,410(1)	0,088(3)	0	2,8

Таблица 2

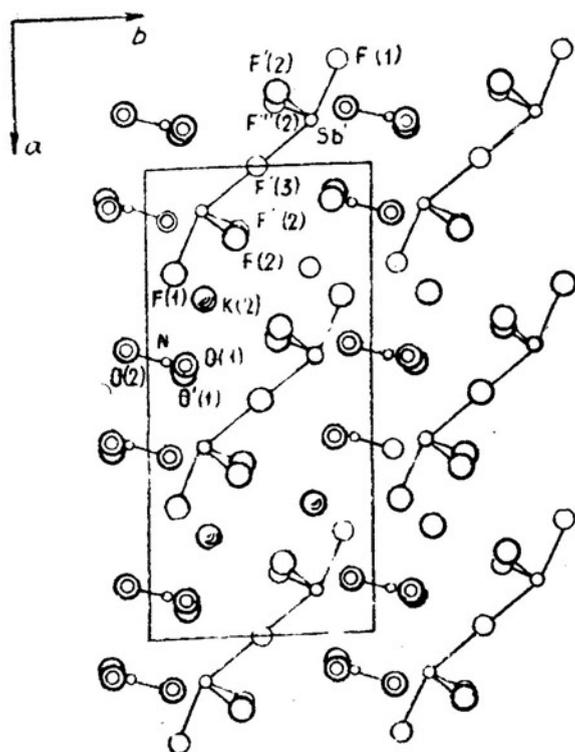
Межатомные расстояния в структуре $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$

Связь	R, Å	Связь	R, Å	Связь	R, Å
Sb—F(1)	1,93	K(1)—F(3)	2,84	K(2)—O(2)	2,78
—F(2)	1,94	—O(1)	2,88	—F(1)	2,85
—F'(2)	1,94	—O'(1)	2,88	—F''(2)	2,87
—F(3)	2,39	—O''(1)	2,88	—F'''(2)	2,87
K(1)—F(2)	2,79	—O'''(1)	2,88	N—O(1)	1,23
—F'(2)	2,79	K(2)—F(2)	2,74	—O'(1)	1,23
—F''(2)	2,79	—F'(2)	2,74	—O(2)	1,42
—F'''(2)	2,79	—O(1)	2,76		
—F(3)	2,84	—O'(1)	2,76		

полнены на ЭВМ М-222 по комплексу программы «Кристалл», разработанному в Институте кристаллографии АН СССР.

Кристаллическая структура $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ имеет островной характер (рисунок). Структурными единицами являются димерные комплексные анионы $[Sb_2F_7]^-$, катионы K^+ и анионы NO_3^- . Димерный комплекс $[Sb_2F_7]^-$ построен из двух искаженных тригональных бипирамид, связанных общей вершиной. В экваториальной плоскости бипирамид находятся по два атома фтора F(2) и F'(2) и свободная пара s-электронов атома сурьмы. Мостиковый атом фтора F(3) удален от атома сурьмы на расстояние 2,39 Å, что значительно больше остальных расстояний $Sb-F_{\text{конц}} = 1,94 \text{ Å}$. Расстояние $Sb-Sb$ в димерном комплексе равно 4,78 Å. Минимальное расстояние между атомами сурьмы соседних комплексных анионов составляет 4,49 Å. Димерные комплексы $[Sb_2F_7]^-$ располагаются в параллельные плоскости (ab) слои, отстоящие друг от друга на расстояние 0,5 с. В структуре $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ нитрат-ионы не входят в координационную сферу атома Sb. Расстояние $Sb-O (\geq 3,02 \text{ Å})$ значительно больше суммы ионных радиусов Sb^{3+} (0,90 Å) и O^{2-} (1,36 Å). Ионы NO_3^- представляют собой почти правильные треугольники, в центре которых располагаются атомы азота.

В исследованной структуре имеются два сорта атомов калия. Десять ближайших соседей K(1) (4F(2) + 4O(1) + 2F(3)) образуют координационный полиэдр в форме двухшапочного куба. Координационным полиэдром атома K(2) является восьмивершинник (4F(2) + 4F(1) + 2O(1) + O(2)).



Проекция структуры $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ на плоскости (001)

В результате проведенного рентгеноструктурного исследования установлено, что соединение $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ представляет собой двойную соль состава $K[Sb_2F_7] \cdot 2KNO_3$. Обнаруженные в этой структуре димерные комплексы $[Sb_2F_7]^-$ сходны по конфигурации с комплексными анионами, найденными в структуре $Cs[Sb_2F_7]$ (Ryan e. a., 1971).

ЛИТЕРАТУРА

- Давидович Р. Л., Земнухова Л. А., Сигула Н. И. Синтез и исследование хлорфторидных комплексных соединений сурьмы (III).— ЖНХ, 1974, т. 19, с. 2529.
- Давидович Р. Л., Земнухова Л. А., Сигула Н. И. Синтез и рентгенографическое исследование сульфатофторидных соединений сурьмы (III).— ЖНХ, 1973, т. 18, с. 144.
- Давидович Р. Л., Земнухова Л. А., Харитонов Ю. Я., Костин В. И. Оксалафторидные комплексные соединения сурьмы (III).— «Координац. химия», 1975, т. 1, с. 344.
- Земнухова Л. А. Синтез и физико-химическое исследование комплексных соединений трехвалентной сурьмы. Канд. дис. Владивосток, 1974.
- Ryan R. R., Mastin S. H., Allen C. Larson, The Geometry of the Heptafluorodiantimonate Ion. The Crystal Structure of Cesium Heptafluorodiantimonate (III).— Inorganic Chemistry, 1971, v. 10, p. 2793.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Hg (II)

Трудности рентгеноструктурного анализа соединений ртути связаны с тем, что основной вклад в интенсивность рефлексов дают атомы ртути и лишь незначительный — «легкие» атомы. Поэтому при расшифровке структур и обсуждении степени их корректности особенно важно знать следующие кристаллохимические закономерности этих соединений:

1. Координацию катионов ртути в структурах и форму координационных полиэдров.

2. Межатомные расстояния Hg—L (L=O, S, N, Cl и др.).

3. Корреляцию расстояний Hg—Hg с видом и характером связи координационных полиэдров.

Анализ структурных исследований соединений Hg (II) показал, что в большинстве случаев ртуть координирована двумя лигандами (L, L') в линейные группы L—Hg—L' с короткими межатомными расстояниями. С увеличением ионного радиуса лигандов возникает тетраэдрическая координация с короткими расстояниями до центрального атома ртути. Для соединений со смешанными лигандами очень характерна промежуточная координация между идеальной линейной и тетраэдрической. До сих пор определено не обнаружена координация ртути шестью лигандами в октаэдрическом окружении с одинаково короткими расстояниями до центрального атома; но промежуточная (2+4) между четверной и шестерной встречается довольно часто в виде искаженного октаэдра, в котором расстояние до центрального атома двух лигандов значительно короче, чем остальных. Промежуточная координация ртути между тремя и пятью встречается в структуре ((CH₃)₃SHgI₃), определенной Русом и Фенном (Ruth, Fenn, 1966). Координационное число ртути, равное восьми (координационный полиэдр-куб), осуществляется только в соединении HgF₂ (структурный тип CaF₂), однако структура не уточнялась современными методами рентгеноструктурного анализа.

Знание полученных из анализа расшифрованных структур расстояний ртуть—лиганд для различного координационного окружения ртути оказывает большую пользу при геометрическом рассмотрении возможного расположения «легких» атомов в исследуемой структуре. Для большого числа соединений Hg (II) расстояния ртуть—лиганд даны в работе Ауривиллиуа (1965). Приводим расстояния Hg—L для соединений, не вошедших в эту работу (табл. 1).

Рассматривая известные в литературе структуры соединений ртути и рассчитывая средние расстояния, мы нашли пределы, в которых лежат расстояния Hg—L и углы L—Hg—L' для различных координаций Hg (II) (табл. 2).

В структурах соединений Hg (II) наблюдается зависимость расстояний между соседними атомами ртути от вида и характера связи ее координационных полиэдров. Нами рассчитаны расстояния Hg—Hg (табл. 3). На основании полученных данных можно сделать заключе-

Кристаллохимические характеристики некоторых соединений Hg (II)

Соединение	Коорд. число	Форма полиэдра	Межатомные расстояния Hg—L	Литература
$\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$	20	Бесконечная зигзагообразная цепочка —O—Hg—O—	2,085; 2,095	Ribar, 1972
$\text{HgCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	То же	2,046; 2,061	Aurivillius, 1972
$[\text{HgOSi}(\text{CH}_3)_4]_2$	40	Тетраэдр искаженный	2(2,30); 2(2,69)	Günter, Dittmar, 1966
$\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4Br	То же	2(2,41); 2,51; 2,67	Radmanabhan, Jadava, 1969
$\text{K}_2\text{HgI}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4I	»	2,72 ± 4	Геркен, Пахомов, 1969
$\text{KHgI}_3 \cdot \text{KI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3I+II	»	3(2,72); 3,72	Геркен, Пахомов, 1969
$\text{C}_5\text{H}_7\text{HgI}_4$	4I	»	2,71—2,91	Пахомов, Федоров, 1972
$\text{I}(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{HgI}_4$	4I	»	2,68—2,80	Ruth, Fenn, 1966
Hg_2MoO_4	20+40	Октаэдр (переходная координация от тетраэдрической к октаэдрической)	2(2,03); 2(2,67); 2(2,77)	Jeitschko, Sleight, 1973
$5[\text{Hg}(\text{CN})_2]_4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	2C+40	То же	1,98; 2,17; 4(2,80)	Midul, 1971
	20+4N	»	2(2,98); 2,83—2,87	
$\alpha\text{—Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$	2S+4Cl	»	2(2,45); 4(2,87—3,38)	Fruen, Normann, 1968
$\gamma\text{—Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$	2S+4Cl	»	2(2,37—2,42); 4(3,10—3,11)	Durovic 1968
$3[\text{HgBr}_2\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{Br}]$	2Br+2N +2Br	»	2(2,424); 2(2,77); 3,24; 3,46	Leligny, Frey, 1972
$(\text{CH}_3)_3\text{SHgI}_3$	3I+2I	Тригональная бипирамида	2,69; 2(2,72) 3,52; 3,69	Aurivillius, 1965

Пределы расстояний Hg—L и углов L—Hg—L' для различных координаций Hg (II)

Координация Hg (II)	Hg—L	Пределы расстояний (Hg—L), Å	Среднее расстояние, Å	Пределы углов L—Hg—L'	Литература
Бескоординатные цепочки, цепочки, сближенные в дву- или трехмерные сетки к. ч. Hg=2	Hg—C	1,90—2,07	2,01	180°	Aurivillius, 1964; Gorgu, Sheridan, 1954
	Hg—O	1,93—2,095	2,03	152—180°	Aurivillius, 1956; Ribar, 1972; Scavnicar, 1956
	Hg—N	2,05—2,10	2,06	180°	Lipscomb, 1951; Brodersen, 1957
	Hg—S	2,31—2,36	2,33	172—176°	Aurivillius, 1965
	Hg—Br	2,41—2,44	2,42	180°	Aurivillius, 1965
	Hg—I	2,61	—	180°	Aurivillius, 1965
Тетраэдр	Hg—O	2,25—2,30	2,28	Не определялось	Aurivillius, 1965; Günter, Dittmar, 1966
	Hg—S	2,49—2,61	2,55	То же	Aurivillius, 1965
	Hg—I	2,68—2,91	2,78	»	Ruth, Fenn, 1966
	Hg—O	2,67—2,80	2,74	»	Пахомов, Федоров, 1972
Переходная координация от тетраэдрической к октаэдрической, где два коротких расстояния, как в цепочках, плюс четыре лиганда, более удаленных от центрального атома	Hg—N	2,77—2,87	2,81	»	Jeitschko, Sleight, 1973; Midul, 1971
	Hg—Cl	2,87—3,38	3,13	»	Leligny, Frey, Monier, 1972
	Hg—Br	3,24—3,46	3,31	»	Fruen, Norman, 1968
					Leligny, Frey, Monier, 1972

Межатомные расстояния Hg—Hg и их связь с координацией Hg (II) и структурным мотивом

Соединение	Расстояние Hg—Hg, Å	Коорд. число	Кол-во мостиковых анионов	Структурный мотив	Литература
HgO, ромбич.	3,30	2O	1O	Бесконечные цепочки	Roth, 1956
HgO	3,30	2O	1O	» »	Aurivillius, 1957
HgNH ₂ Cl	3,34	2N	1N	» »	Lipscomb, 1951
Hg ₂ NOH·2H ₂ O	3,40	2N	1N	» »	Lipscomb, 1951
HgNH ₂ Br	3,38	2N	1N	» »	Nijssen, Lipscomb, 1952
α—Hg ₃ S ₂ Cl ₂	3,546	2S+4Cl	1S+2Cl	Октаэдры, связанные друг с другом гранью	Fruen, Normann, 1968
γ—Hg ₃ S ₂ Cl ₂	3,517	2S+4Cl	1S+2Cl	То же	Durovic, 1968
(CH ₃) ₃ SHgI ₃	4,43	3I+2I	II	Тригональные бипирамиды, соединенные вершинами	Aurivillius, 1964
HgBr ₂ , желтая форма	4,11	6Br	2Br	Слои октаэдров, соединенных ребрами	Wyckoff, 1948
HgSO ₄ ·H ₂ O	3,98	2O+4O	2O	Линейная зигзагообразная цепочка октаэдров, соединенных ребрами	Bonefacic, 1961
HgI ₂ , красная форма	4,35	4I	II	Слои тетраэдров, связанных вершинами	Wyckoff, 1948
HgI ₂ , красно-оранжевая форма	4,39	4I	II	То же	Schwarzenbach, 1969
K ₂ HgI ₄ ·3H ₂ O	4,45	4I	II	Цепи тетраэдров, связанных вершинами	Геркен, Пахомов, 1969
KHgBr ₃ ·H ₂ O	4,37	4Br	1Br	Зигзагообразные цепи тетраэдров, связанных вершинами	Padmanabhan, Jadava, 1969

ние, что при расстояниях Hg—Hg=3,30—3,40 Å ртуть координирована двумя лигандами по мотиву бесконечных цепей (один мостиковый анион между Hg (II) катионами), при расстояниях 3,517—3,546 Å октаэдры связаны общей гранью (три мостиковых аниона), при 3,98—4,11 Å октаэдры соединены ребрами, а при 4,35—4,45 Å тетраэдры соединены вершинами.

Определив положения атомов ртути в структуре и рассчитав расстояния между ними, можно предсказать характер координации ртути и связь ее координационных полиэдров в тот или иной структурный мотив. Подобная корреляция расстояний Me—Me с характером связи координационных полиэдров была замечена К. Кильборгом (Kihlberg, 1963), С. В. Борисовым и Г. М. Заднепровским (Борисов, 1972; Заднепровский и др., 1975) в структурах соединений молибдена, вольфрама и урана.

ЛИТЕРАТУРА

- Борисов С. В.** Анализ межкатионных расстояний в структурах с тяжелыми многозарядными катионами.— «Кристаллография», 1972, т. 17, с. 5.
- Геркен В. А., Пахомов В. И.** Рентгенографические исследования кристаллов в системе $KI-HgI_2-H_2O$.— «Журнал струк. химии», 1969, т. 10, с. 753.
- Заднепровский Г. М., Гагаринский Ю. В., Борисов С. В.** Кристаллохимические закономерности во фторидах урана и его аналогов. М., Атомиздат, 1975.
- Пахомов В. И., Федоров П. М.** Кристаллическая структура Cs_2HgI_4 .— «Кристаллография», 1972, т. 17, с. 942.
- Aurivillius K. L.** On the Crystal Structure of Cinnabar. «Acta Chem. Scand.», 1950, v. 4, p. 1413.
- Aurivillius K.** The Crystal Structure of Mercury (II) oxide Studies by X-ray and Neutron Diffraction Methods.— «Acta Chem. Scand.», 1956, v. 10, p. 852.
- Aurivillius K., Carlsson J.—B.** Note on the crystal structures of hexagonal HgO and Hg_2O_2NaI .— «Acta Chem. Scand.», 1957, v. 11, p. 1068.
- Aurivillius K.** Least-squares refinement of the structures of some mercury (II) salts.— «Arkiv Kemi», 1964, v. 23, p. 205.
- Aurivillius K.** The crystal structure of $Hg(OHg)_4Br_2$.— «Arkiv Kemi», 1965, v. 23, p. 469.
- Aurivillius K.** The structural chemistry of inorganic mercury (II) compounds. Some aspects of the determination of the positions of «light» atoms in the presence of «heavy» atoms in crystal structures.— «Arkiv för Kemi», 1965, v. 24, p. 151.
- Bonafacic A.** The Crystal Structure of Mercuric Sulphate Monohydrate $HgSO_4 \cdot H_2O$.— «Acta Crystallogr.», 1961, v. 14, p. 116.
- Brodersen K.** Infrarotspektroskopische Untersuchung ion Quecksilber (II).— Hydrazin-halogeniden.— «Z. Anorg. Allgem. Chemie», 1957, v. 290, p. 24.
- Durovic S.** The Crystal Structure of $\gamma-Hg_3S_2Cl_2$.— «Acta crystallogr.», 1968, v. B24, p. 1661.
- Frey M., Ledesort M.** The Crystal Structure of $5Hg(CN)_2 \cdot 4C_4H_8O$.— «Acta crystallogr.», 1971, v. B27, p. 2119.
- Fruen A. J., Normann Gray.** Confirmation and refinement of the structure of $Hg_2S_2Cl_2$.— «Acta crystallogr.», 1968, v. B24, p. 156.
- Gorgy W., Sheridan J.** Microwave Spectra and Structures of Methyl Mercury Chloride and Bromide.— «J. Chem. Physics», 1954, v. 22, p. 92.
- Günter, Dittmar.** Über eine cubanähnliche Struktur der Zusammensetzung $[HgOSi(CH_3)_4]_2$.— «Acta Crystallogr.», 1966, v. 21, p. 7, A-48.
- Jeischko W., Sleight A. W.** The Crystal Structure of $HgMoO_4$ and Related Compounds.— «Acta Crystallogr.», 1973, v. B29, p. 869.
- Kihlborg L.** The Structural Chemistry of the Higher Molybdenum Oxides.— «Arkiv Kemi», 1963, v. 21, p. 471.
- Leligny H., Frey M., Monier J. C.** The Crystal Structure of $3HgBr_2 \cdot CH_3 \cdot CN$.— «Acta Crystallogr.», 1972, v. B28, p. 2104.
- Lipscomb W. N.** The Structure of Million's Base and its Salts.— «Acta crystallogr.», 1951, v. 4, p. 156.
- Lipscomb W. N.** The Structure of Mercuric Amidochloride $HgNH_2Cl$.— «Acta crystallogr.», 1951, v. 4, p. 266.
- Nijssen L., Lipscomb W. N.** The Structure of Mercuric Amidobromide.— «Acta crystallogr.», 1952, v. 5, p. 604.
- Padmanabhan V. M., Yadava V. S.** The Crystal Structure $KHgBr_3 \cdot H_2O$.— «Acta crystallogr.», 1969, v. B25, p. 647.
- Ribar B.** Crystal structure of $Hg(OH)NO_3$ by neutron diffraction.— «Acta crystallogr.», 1972, v. A60, p. 60.
- Roth W. L.** The Structure of Mercuric Oxide.— «Acta crystallogr.», 1956, v. 9, p. 277.
- Ruth H. Fenn.** The Structure of Mercuri—iodide Ions. I. Trimethylsulphonium Mercuritriiodide $(CH_3)_3SHgI_3$.— «Acta crystallogr.», 1966, v. 20, p. 20.
- Ruth H. Fenn.** The Structure of Mercuri—iodide Ions. $[(CH_3)_3S]_2HgI_4$.— «Acta crystallogr.», 1966, v. 20, p. 24.
- Scavnicar R.** Crystal Structure of Oxy—Mercurous Chloride, $2HgO \cdot Hg_2Cl_2$.— «Acta crystallogr.», 1956, v. 9, p. 956.
- Schwarzenbach G.** The crystal structure and one dimensional disorder of the orange modification of the HgI_2 .— «Z. Krist.», 1969, v. 128, p. 97.
- Wyckoff.** Crystal Structures. Interscience publishers. Inc. New York, LTD. London, 1948, v. 1.

П. П. САФРОНОВ, А. А. КАЦНЕЛЬСОН, В. Г. МОИСЕЕНКО, В. М. СИЛОНОВ
**БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В МИНЕРАЛАХ ЗОЛОТА И МЕТОД
ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

Упорядочение атомов в кристаллах — широко распространенное явление природы. Оно как различные структурные состояния от беспорядка до полного порядка наблюдается во многих минералах. Степень упорядочения в минералах зависит от их состава, от температуры их образования или температуры наложенных процессов. Поэтому изучение упорядочения является весьма актуальным вопросом геологии.

Серебросодержащие минералы золота (самородное золото, электрум, кюстелит), рассмотренные в данной работе, представляют собой природные сплавы, а если учесть, что в них чаще всего не более 1% второстепенных примесей, то это приближенно — бинарные сплавы серебра с золотом. Основные исследования выполнялись на модельных сплавах Ag—Au. Используемая в работе методика экспериментального определения степени ближнего порядка в бинарных поликристаллических сплавах из интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей разработана на кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ (Иверонова и Кацнельсон, 1960). Приводим краткое описание ее.

Степень ближнего порядка характеризуется отклонением числа пар атомов разного сорта, расположенных на некотором расстоянии друг от друга, от их числа при хаотическом размещении атомов. Она определяется параметром $\alpha_i = 1 - \frac{P_i^{AB}}{C_B}$, введенным Каули (Cowley, 1950₂).

Здесь i — номер координационной сферы; P_i^{AB} — вероятность нахождения атома В на i -ой сфере от атома А; C_B — концентрация атомов В.

Известно (Cowley, 1950₁), что картина рассеяния рентгеновских лучей кристаллом, обладающим ближним порядком в расположении атомов, характеризуется повышенной интенсивностью в областях между основными узлами обратной решетки. На дифрактограмме поликристаллического вещества это выражается в повышении фона в районе возможного существования сверхструктурных линий.

Измеряемое на практике диффузное рассеяние рентгеновских лучей, как правило, включает в себя кроме части, отвечающей за ближний порядок, много побочных компонентов: космический фон и собственный шум аппаратуры, фон белого излучения (сплошного спектра), фон от гармоник характеристического спектра, флуоресцентное излучение образца, рассеяние столбом воздуха перед образцом, тепловое, комптоновское и двойное брэгговское рассеяния. Первые пять вкладов отделяют экспериментально. Космический фон и собственный шум аппаратуры регулярно измеряют перед основными измерениями и потом вычитают. Фон белого излучения и фон от гармоник характеристического спектра отделяют кремниевым кристалл-монокроматором и применением амплитудного дискриминатора. Флуоресцентное излучение образцов исключается выбором источника излучения с соответствующей длиной волны. Рассеяние воздухом измеряется без образца и вычитается. Остальные вклады исключаются теоретически: интенсивность переводится в абсолютные (электронные) единицы путем сравнения ее с рассеянием от аморфного кварца, затем вычитают вычисленные по формулам интенсивности теплового, комптоновского и двойного брэгговского рассеяний.

Оставшаяся часть интенсивности обусловлена только ближним порядком в расположении атомов и статическими смещениями атомов (если они есть). Поскольку для сплава Ag—Au эти смещения малы, интенсивность рассеяния может быть описана выражением:

$$I = N C_A C_B (f_A - f_B)^2 \left[1 + \sum_{i=1}^n c_i \alpha_i \frac{\sin Sr_i}{Sr_i} \right], \quad (1)$$

где N — число атомов в ячейке; f_A и f_B — атомные факторы рассеяния для атомов A и B ; c_i — координационное число; α_i — параметр ближнего порядка; $S = \frac{4\pi \sin \Theta}{\lambda}$; r_i — радиус i -ой координационной сферы.

Преобразуя выражение (1) к виду

$$K_j = \sum_{i=1}^n c_i \alpha_i \frac{\sin Sr_i}{Sr_i}, \quad (2)$$

где $K_j = \frac{I}{N C_A C_B (f_A - f_B)^2} - 1$, и применяя метод наименьших квадратов, можно найти параметры ближнего порядка.

Специфичность измерений диффузного фона, в частности необходимость регистрировать слабые интенсивности, предъявляет к рентгеновскому дифрактометру ДРОН-1 особые требования. В связи с этим было сделано следующее:

1) применена двойная стабилизация питания аппарата, снизившая разброс измеряемого набора импульсов во времени;

2) подобран малозумящий фотоумножитель ФЭУ-35, шум регистрирующей аппаратуры с которым на рабочем канале дискриминации не превышает 10—15 импульсов за 200 с;

3) до и после держателя образца установлены коллиматоры, заметно снизившие рассеяние воздухом;

4) держатель образцов типа ГП-4 переделан под плоские диски, что позволило проводить измерения рассеяния воздухом в отсутствие образца.

Слитки Ag-25, 40, 50, 70, 80 ат% Au составов готовились из особо чистых (99,999%) серебра и золота в шахтной печи в атмосфере аргона пятикратной переплавкой. Затем они гомогенизировались при температуре 760°C в течение 25 часов и подвергались прокатке в вальцах для получения пластины в виде диска диаметром ~16 мм. Прокатка осуществлялась в несколько этапов, на каждом из которых «пластина-полуфабрикат» отжигалась при температуре 780°C в течение 15 мин для удаления упругих напряжений. После прокатки поверхность образцов шлифовалась на наждачной бумаге с постепенно уменьшающимся размером зерна и доводилась на полировочной пасте до зеркально гладкой. Состав образцов контролировался с точностью до 1% методом рентгеноспектрального локального анализа на электронном микроанализаторе JXA-5A.

Для отжига и закалки образцов была собрана вакуумная печь. Основной частью печи является кварцевая труба, помещенная в вертикальную печь сопротивления. На верхнюю часть трубы на шлифе устанавливается устройство для подвешивания образца. В это устройство вляяна термopара, позволяющая проводить измерения температуры у поверхности образца. В нижней части трубы также на шлифе установлена колба с диффузионным маслом, куда после отжига для фиксации достигнутого состояния сбрасывается образец. Необходимый для работы печи вакуум достигается с помощью вакуумного поста и поддерживается в пределах $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Печь позволяет проводить отжиг при различных температурах от 200° до 850°C. Для поддержания постоянства температуры применена автоматическая система типа ВРТ-2 (высокоточный регулятор температуры). Отжиги об-

разцов проводились при различных температурах в интервале от 300 до 600—700°C, начиная с более высокой.

Измерение диффузного рассеяния от сплавов Ag—Au проводилось на монохроматизированном CoK_α -излучении. При режиме рентгеновской трубки 30 кВ и 20 мА за 200 с съемки в заданном направлении угла рассеяния регистрировалось не менее 650 импульсов. Всего произведено по пять измерений в каждом направлении. При этом средняя статистическая ошибка счета импульсов не превысила 3%.

Перед каждой съемкой проверялось «располовинивание» пучка, неточность в котором могла вести к ошибкам при исключении рассеяния воздухом.

Для проверки правильности работы прибора периодически от пластины чистого серебра снималась кривая рассеяния и экспериментально полученная интенсивность сравнивалась в абсолютных единицах с теоретически рассчитанной. Результаты одной из таких проверок представлены на рис. 1, где видно их хорошее совпадение.

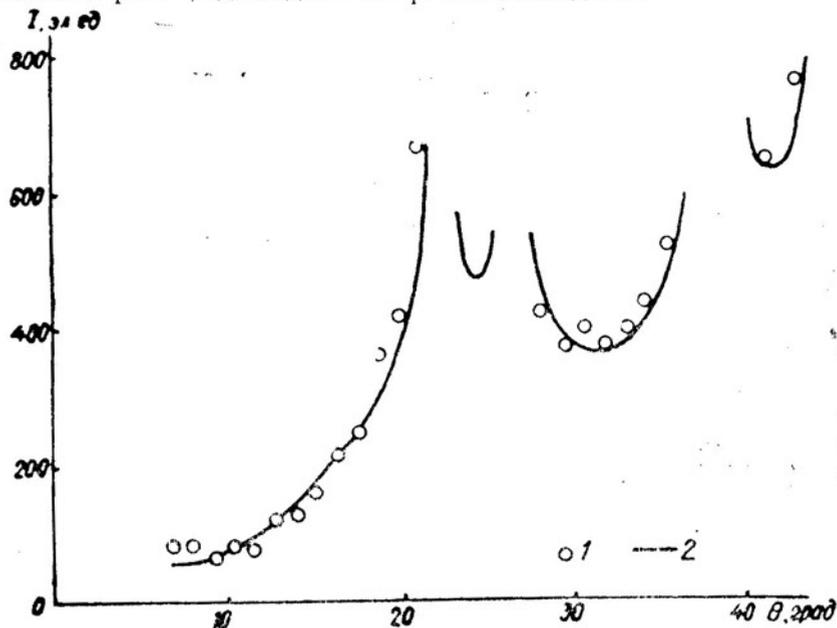


Рис. 1. Диффузное рассеяние от пластины химически чистого серебра 1 — теоретически рассчитанная и 2 — экспериментальная интенсивность

Из экспериментально полученной для каждого образца интенсивности и каждой обработки методом наименьших квадратов были вычислены параметры ближнего порядка на первых четырех координационных сферах. Расчет проводился на ЭВМ «Мир-2».

Для установления зависимости степени ближнего порядка от состава сопоставлены наиболее равновесные значения параметров, соответствующие последнему отжигу при 300°C (табл. 1). Из таблицы видно, что параметры ближнего порядка на 3-й и 4-й координационных сферах (α_3 и α_4) малы, на 2-й (α_2), если принять во внимание, что ошибка определений $\Delta\alpha_2$ оказалась равной $\pm 0,02$, почти не изменяются. Основные изменения происходят в параметре ближнего порядка на 1-й координационной сфере, для которого $\Delta\alpha_1$ равна $\pm 0,005$. Так, для состава Ag — 25 ат% Au α_1 равен — 0,07, для эквиатомного состава он возрастает примерно на 40%, а для крайнего состава с 80 ат% Au уменьшается до — 0,04. Следовательно, в изменении α_1 наблюдается асимметричная зависимость с максимумом Ag—50 ат% Au.

Таблица 1

Параметры ближнего порядка для четырех координационных сфер модельных сплавов Ag—Au

ат % Au	α_1	α_2	α_3	α_4
25	-0,07	0,10	0,01	-0,03
40	-0,08	0,13	0,01	-0,03
50	-0,10	0,10	0,01	-0,02
70	-0,05	0,14	0,01	-0,01
80	-0,04	0,12	0,01	-0,04

Таблица 2

Параметры α_1 для различных условий термообработки сплава Ag—40 ат.% Au

Отжиг (+закалка)		α_1
T, °C	t, г	
600	2	-0,055
400	2	-0,080
300	20	-0,090
600	4	-0,084
400	20	-0,090
300	20	-0,080

Примечание. После пластической деформации $\alpha_1 = -0,040$.

Чтобы установить степень соответствия обнаруженной закономерности природным минералам, сравнивались интенсивности диффузного рассеяния от модельного сплава Ag—80 ат% Au, отожженного при 300°C и порошка самородного золота близкого состава. Кривые распределения интенсивности показаны на рис. 2.

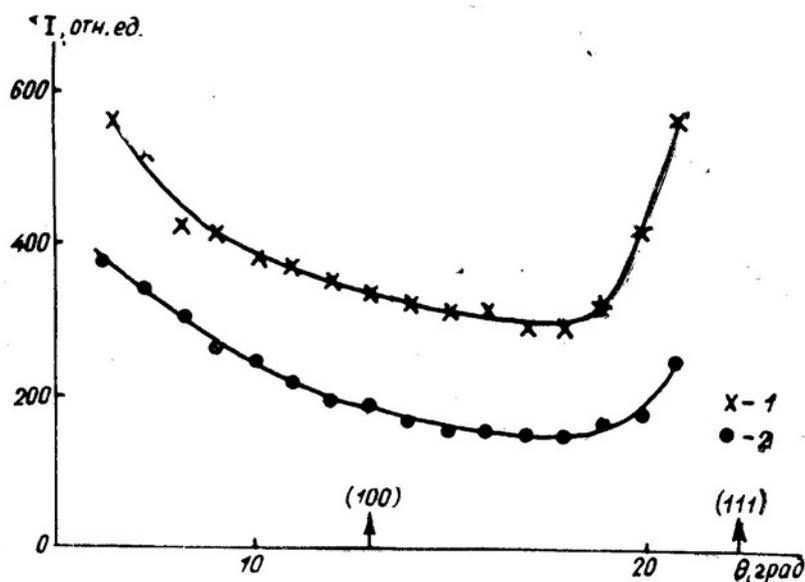


Рис. 2. Кривые диффузного рассеяния модельным сплавом Ag—80 ат% Au, отожженным при 300°C 20 ч, и самородным золотом близкого состава 1—для модельного сплава, 2—для самородного золота

В обоих случаях побочные компоненты интенсивности не вычитались, так как они имеют одинаковый характер изменения от угла и обуславливают в основном повышение фона на малых углах и вблизи структурной линии (111). При изменении степени ближнего порядка, несмотря на то что максимум диффузного рассеяния, обусловленный ближним порядком в расположении атомов и находящийся в районе (100), вуалируется побочными компонентами, вид кривой рассеяния должен изменяться: если степень близка к нулю, кривая должна про-

висать, если велика, то в средней части кривой должна появиться выпуклость. Таким образом, по виду кривых рассеяния от двух близких по составу образцов и без предварительного отделения побочных компонентов можно судить о сходстве или различиях упорядочения в них.

Характер распределения интенсивности от угла рассеяния для искусственного и природного образцов оказался одинаковым. На это указывает и линейная зависимость разностной интенсивности между ними в области возможной сверхструктурной линии (рис. 3).

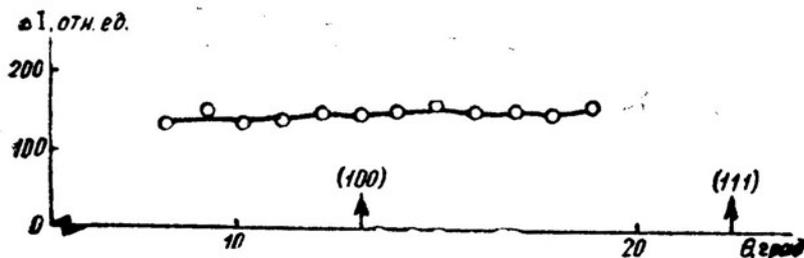


Рис. 3. Кривая разностных значений интенсивности между модельным сплавом и самородным золотом

Отмеченные закономерности означают, что входящие в самородное золото малые примеси не оказывают существенного влияния на характер распределения атомов серебра и золота в кристаллической решетке. Они подтверждают и правомерность моделирования природных минералов золота сплавами Ag—Au.

Следует отметить, что кривые диффузного рассеяния природного и искусственного образцов лежат на разных уровнях, потому что плотности, а значит, и средние коэффициенты поглощения порошка и сплава разные.

Влияние температуры обработки на степень ближнего порядка в исследуемых сплавах рассмотрено на данных о значениях параметра α_1 для различных температур в сплаве Ag—40 ат% Au (табл. 2). Выяснено, что наименьшая степень порядка соответствует первому отжигу. Упорядочение, достигнутое вторым отжигом, практически не изменяется и при последующих, независимо от их температуры и времени выдержки. Эффект от первого отжига объясняется тем, что выдержки в течение 2 ч при температуре 600°C недостаточно для удаления упругих напряжений, возникших в сплаве в результате шлифовки и полировки, — ближний порядок находится в «частично разрушенном» состоянии. Следующий отжиг при температуре 400°C убирает напряжения полностью и восстанавливает ближний порядок до равновесного.

Отсутствие влияния последующих отжигов на ближний порядок может быть объяснено двумя причинами. Во-первых, сплавы Ag—Au обладают очень низкой температурой упорядочения — $T_c \approx 70-160^\circ\text{K}$ (Кривоглаз, Смирнов, 1958; Normann, Wagnen, 1951). А исследуемые температуры настолько высоки по сравнению с T_c ($T/T_c \approx 5-9$), что ближний порядок для них в Ag—Au сплавах будет минимальным и его изменение от температуры незначительным. Во-вторых, недостаточна, вероятно, быстрота закалки образцов, вследствие чего при закалке от более высоких температур происходит доупорядочение сплавов и изменения в $\alpha_1(T)$ сглаживаются.

Итак, ближний порядок в сплавах системы Ag—Au в интервале температур 300—600°C в пределах ошибки эксперимента можно считать не изменяющимся от температуры.

Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что картины рассеяния природным образом и искусственным, несмотря на различные температуры их отжига (минерал выдержан миллионы лет при температуре, близкой к комнатной, а сплав отжигался при 300°C), похожи. Это еще раз свидетельствует об относительно малом влиянии в данной системе температуры на характер ближнего упорядочения.

Таким образом, результаты эксперимента позволяют сделать следующее заключение:

серебросодержащие минералы золота могут обладать различной степенью ближнего порядка в зависимости от величины концентрации в них золота, причем максимальный ближний порядок имеют минералы, близкие по составу к эквивалентному;

система Ag—Au, вероятно, не может быть использована в качестве геотермометра.

ЛИТЕРАТУРА

Иверонова В. И. и **Кацнельсон А. А.** Методика измерений интенсивности диффузного рассеяния на поликристаллах.— «Кристаллография», 1960, т. 5, в. 5, с. 795—797.

Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М., Госизд-во физ.-мат. лит-ры, 1958, с. 201.

Cowley J. M. X-Ray Measurement of Order in Single crystals of Cu_3Au . «Journal Applied Physics», 1950₁, v. 21, p. 24—30.

Cowley J. M. An Approximate Theory of Order in Alloys. «Physical Review», 1950₂, v. 77, p. 669—675.

Normann N., Warren B. E. X-Ray Measurement of short-range order in alloys Ag—Au. «Journal Applied Physics», 1951, v. 22, № 4, p. 483—486.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МАГНЕТИТОВ ПО КАЛИБРОВОЧНЫМ ГРАФИКАМ

Важное место среди современных петрохимических проблем занимает определение химического состава магнетитов (Щека и др., 1975), в которых состав и содержание элементов-примесей определяется совокупностью ряда геологических факторов, где доминирующими являются температура образования, щелочность и состав летучих компонентов в кристаллизующемся расплаве или растворе. Ясно, сколь значительный интерес представляет экспрессное определение этих элементов РСФА — рентгеноспектральным флуоресцентным анализом (Лосев, 1969).

Сложность расчета концентраций по интенсивности флуоресценции при РСФА вызывается наличием в пробе частиц различной величины и межэлементными влияниями. Один из способов уменьшения этих факторов — разбавление пробы нейтральным наполнителем (Гуничева и др., 1969). В настоящей работе применялась пробоподготовка, аналогичная описанной нами ранее (Пятков, Романенко, 1974). Анализ проводился на рентгеновском квантометре ФРК-2 с дополнительными каналами на Mg, Mn, Ti.

Для стандартных образцов магнетита строились калибровочные графики зависимости интенсивности флуоресценции I (в относительных единицах) от концентрации окислов C (% массы), входящих в стандарт. Аппроксимационная кривая рассчитывалась на ЭВМ «Мир-2», получаемое уравнение имело вид:

$$I = \pm a \pm b \cdot C \pm d \cdot C^2,$$

где a , b и d — коэффициенты аппроксимации (табл. 1). Для корректировки кривых калибровочных графиков использовались данные, полученные на квантометре ARL-72 000.

Расчет зависимости $I=f(C)$ на ЭВМ в ряде случаев (например, при случайном выбросе точки на калибровочной кривой) приводит к значениям коэффициентов, которые не наилучшим образом описывают

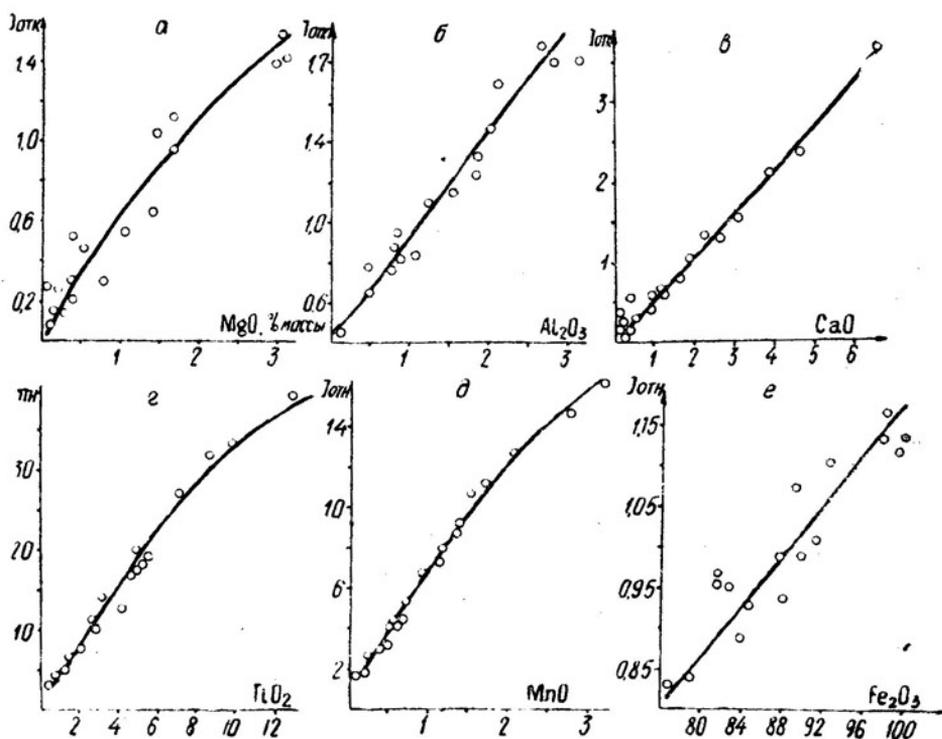
Таблица 1

Коэффициенты аппроксимации и среднеквадратичная ошибка калибровочных кривых

Окислы	a	b	d	S
Al ₂ O ₃	-0,9	1,15	3,1	0,96
MgO	-0,22	3,95	-0,57	0,51
CaO	-0,26	0,65	0,16	0,09
Fe ₂ O ₃	11,21	114,45	-36,65	1,75
TiO ₂	-0,32	0,41	-0,003	0,35
MnO	-0,38	0,53	-0,008	0,14

Примечание. S — среднеквадратичное отклонение точек калибровочного графика от аппроксимационной кривой.

всю совокупность точек графика. Поэтому результаты определения концентраций по известной относительной интенсивности с помощью ЭВМ были сопоставлены с данными, установленными непосредственно на калибровочных кривых, построенных от руки (рисунок).



Калибровочные графики для определения содержания в магнетитах Mg (а), Al (б), Ca (в), Ti (г), Mn (д), Fe (е)

Из табл. 2 видно, что расхождение между результатами, полученными обоими методами, сравнительно невелико. Среднеквадратичное отклонение составляет для MgO — 0,09, Al₂O₃ — 0,17, CaO — 0,06, MnO — 0,04, TiO₂ — 0,43, Fe₂O₃ — 1,50.

Таблица 2

Сравнение результатов, полученных непосредственно из графика (I) и на ЭВМ «Мир-2» (II), концентрации в % массы

Пробы	Al ₂ O ₃		MgO		CaO		Fe ₂ O ₃		TiO ₂		MnO	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Ц-3	1,15	0,89	0,63	0,77	0,05	0,08	93,4	95,07	2,46	2,49	0,18	0,12
Ц-87	3,35	3,12	0,45	0,56	1,35	1,31	80,0	78,76	12,5	10,2	0,90	0,89
М-1	2,43	2,14	0,14	0,20	1,35	1,30	85,5	87,71	0,16	0,12	0,19	0,11
Р-1	0,98	0,77	0,26	0,32	н. о.	н. о.	84,6	86,42	0,02	н. о.	0,06	н. о.
С-73-3	2,90	2,73	н. о.	0,02	1,95	1,95	83,5	85,07	0,14	0,06	0,20	0,14
Ц106/3	1,45	1,14	н. о.	н. о.	0,08	0,10	91,0	90,53	0,92	0,89	0,34	0,25
Щ918в	3,00	2,87	0,58	0,69	1,58	1,53	85,5	87,62	10,8	9,69	0,39	0,31
Ц106/1	1,14	0,92	н. о.	н. о.	0,19	0,10	88,0	90,53	0,42	0,42	0,13	0,06
Ц93е	0,80	0,59	0,70	0,37	0,47	0,34	95,0	96,13	0,28	0,28	0,14	0,07
Ш-3	2,25	2,23	н. о.	н. о.	1,96	1,97	84,5	86,38	0,20	0,15	0,17	0,11
ЩХ-12	1,45	1,12	н. о.	н. о.	0,14	0,06	99,6	98,03	0,94	0,91	0,21	0,20
ЩХ-12/1	1,52	1,20	н. о.	н. о.	0,15	0,07	95,5	96,60	0,54	0,50	0,20	0,18
ЩХ-12/2	2,35	2,08	0,35	0,34	0,20	0,11	93,0	95,07	0,92	0,89	0,20	0,16

Пробы	Al ₂ O ₃		MgO		CaO		Fe ₂ O ₃		TiO ₂		MnO	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Щ914а	2,32	2,04	4,03	4,09	0,89	0,85	76,0	72,81	9,56	8,89	0,32	0,26
Щ913а	2,78	2,47	5,92	5,39	0,08	0,01	78,4	77,15	0,28	0,25	0,16	0,10
Щ845г	4,0	3,93	4,08	4,14	0,68	0,54	81,0	81,18	7,0	6,83	0,26	0,21
Я-1а/1	1,49	1,17	0,45	0,48	0,21	0,11	98,0	97,48	2,45	2,26	0,30	0,24
Я-1а/3	2,32	2,00	0,36	0,48	0,25	0,17	91,5	93,72	3,94	4,00	0,26	0,19

Таким образом, очевидна целесообразность использовать метод определения концентраций без применения ЭВМ, непосредственно по калибровочной кривой для рентгеноспектрального флуоресцентного анализа магнетитов, что существенно увеличивает экспрессность анализа.

ЛИТЕРАТУРА

Гуничева Т. Н., Павлинский Г. В., Лосев Н. Ф., Межевич А. Н. О погрешностях приготовления излучателей при рентгеноспектральном флуоресцентном силикатном анализе.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., «Машиностроение», 1969, вып. IV, с. 191—196.

Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., «Наука», 1969, 336 с.

Пятков А. Г., Романенко И. М. Силикатный анализ пород и минералов из малой навески методом РСФА.— В кн.: Тектоника и магматизм Дальнего Востока. Хабаровск, 1974, с. 53—54.

Щека С. А., Юдина Г. А., Октябрьский Р. А., Ланкова Т. В., Пятков А. Г. Состав и термоэлектрические свойства магнетита.— В кн.: Геохимия и методы исследования минерального сырья Дальнего Востока. Владивосток, 1975, с. 192.

К ОЦЕНКЕ ТОЧНОСТИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

В настоящее время анализ по вторичным рентгеновским спектрам находит все большее практическое применение, чему в большой степени способствует выпуск усовершенствованной аппаратуры: рентгеновских спектрометров и многоканальных рентгеновских квантометров. Применение многоканальных квантометров позволит в дальнейшем вести анализ на основные пороодообразующие элементы только физическими методами, в частности рентгеноспектральным флуоресцентным анализом (РСФА) (Лосев, 1969). Поэтому снижение ошибок при РСФА является важнейшей задачей физиков, работающих на этой аппаратуре.

Ошибки в определении содержания элементов обусловлены в основном двумя группами погрешностей (Лосев и др., 1964), связанными с работой аппаратуры, вызванными химической неоднородностью пробы и способом приготовления излучателя. Аппаратурные ошибки могут быть, естественно, значительно снижены при использовании высококачественной аппаратуры. Устранение ошибок, зависящих от второй группы погрешностей, представляет наибольшие принципиальные трудности — этим объясняется применение сравнительно большого числа методических приемов.

Точность результатов анализа зависит от совокупности систематических и случайных ошибок, причем величина систематических ошибок определяет правильность анализа, а случайных — воспроизводимость. В статье проведена оценка воспроизводимости анализа. Анализ проводился методом внешнего стандарта на 8-канальном рентгеновском квантометре ФРК-2. Из одной пробы было отобрано 8 навесок по 100 мг, которые смешивались с тетраборатом лития в соотношении 1 : 10 (Пятков, Романенко, 1974). По полученным измерениям определялась воспроизводимость анализа (табл. 1). Для расчета concentra-

Таблица 1

Оценка воспроизводимости анализа

Анализы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O
1	63,92	0,57	16,01	1,22	0,13	2,74	3,73	4,54
2	63,88	0,62	16,19	1,00	0,12	2,13	4,18	4,58
3	63,91	0,69	16,13	1,97	0,15	2,52	4,03	4,37
4	64,00	0,65	16,03	1,14	0,19	2,32	3,86	4,60
5	63,99	0,72	15,83	1,04	0,15	2,56	3,83	4,31
6	64,22	0,59	15,89	1,77	0,13	2,59	4,10	4,44
7	64,38	0,59	16,47	1,35	0,12	2,10	3,79	4,51
8	63,27	0,68	15,91	1,90	0,17	1,95	3,82	4,50
±г	0,20	0,05	0,15	0,34	0,02	0,24	0,14	0,08
v, %	0,50	8,59	1,27	11,27	19,28	11,86	4,08	2,23

Примечание. г — среднеарифметическая ошибка; v — коэффициент вариации; содержание окислов — % массы.

ций окислов элементов применялся способ калибровочных графиков (Лосев, 1969). Концентрации рассчитывались по формуле:

$$C_i = \pm a_i \pm b_i I_{\text{отн}} \pm c_i I_{\text{отн}}^2,$$

где a_i , b_i , c_i — определяемые на ЭВМ калибровочные коэффициенты для различных элементов, $I_{\text{отн}}$ — относительная интенсивность флуоресценции элементов пробы. Наилучшие результаты получены при определении содержания SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O . При анализе остальных элементов из-за сравнительно малого содержания их в пробе значение ошибки воспроизводимости довольно высокое.

Была предпринята попытка установить влияние кислотности и щелочности пород на точность анализа при определении на ФРК-2 концентраций окислов элементов. Исследовались 4 группы пород по кислотности (содержание SiO_2 , % массы): кислые (75—65% SiO_2), средние (65—52% SiO_2), основные (52—40% SiO_2), ультраосновные (<40% SiO_2) и одна группа щелочных пород. В каждой группе анализировалось по 12 проб. Пределы изменения содержания окислов элементов показаны в табл. 2. Относительное отклонение измеренной концентрации от значения химического анализа определялось как $\Delta C/C_{\text{хим}}$ (в % отн.), где ΔC — абсолютное отклонение от химического анализа, усредненное для каждой группы пород; $C_{\text{хим}}$ — результат химического анализа. Результат химического анализа принимался за истинное содержание элемента в пробе.

Таблица 2

Содержание окислов элементов в различных группах пород, % массы

Группы пород	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O
Кислые	75—65	0,2—0,6	13—16	0,8—2	0,03—0,1	0,5—3	1—4	3—5
Средние	65—52	0,5—1,5	14—18	1—6	0,05—0,2	1,5—4	1—5	2—7
Основные	52—40	0,7—1,5	15—19	3—7	0,1—0,3	3—7	5—9	0,4—2,5
Ультраосновные	<40	0,7—0,9	0,7—9	1,4—37	0,08—0,3	2—37	1—12	0,02—0,3
Щелочные	72—40	0,2—2	12—28	0,3—6	0,04—0,3	0,2—2	0,5—4	5—7
ППП >5%	50—30	0,3—1	0,4—6	0,9—6	0,1—0,3	25—43	0,11—6	0,01—0,5

Выяснено, что ошибки определения основных породообразующих элементов при переходе от группы к группе изменяются незначительно, в пределах, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к спектральному анализу.

Суммарная ошибка (относительная) была рассчитана по формуле:

$$S_{\Sigma} = \sqrt{v^2 + \left(\frac{\Delta C}{C_{\text{хим}}}\right)^2 + (v_A)^2},$$

где v — воспроизводимость анализа (главным образом, погрешность пробоподготовки), $\Delta C/C_{\text{хим}}$ — относительное отклонение от химического анализа, v_A — относительная аппаратная ошибка. Аппаратная ошибка v_A , определявшаяся в течение нескольких месяцев, оказалась равной 0,5% отн. Она, как известно, складывается из трех компонентов для первых пяти групп пород и для проб с большими потерями при прокаливании, также оказалась в допустимых пределах. Исследования определений концентраций элементов (S_{Σ}), рассчитанная отдельно: кратковременной, флуктуации дрейфа и долговременной ошибки (Никольский и др., 1970). Полная относительная квадратичная ошибка группа проб с высоким (>5% массы) содержанием летучих компонентов. Выяснено, что при анализе таких проб ошибка в определении

нии всех элементов значительно (в 2—3 раза) увеличивается (табл. 3), превышая допустимые пределы погрешности анализа. Вероятно, это вызвано различными условиями прокаливания: $T=1000^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха при химическом анализе и $T=1160^{\circ}\text{C}$ при сплавлении в графитовых тиглях в смеси с тетраборатом лития в процессе пробоподготовки для РСФА.

Таблица 3

Анализ ошибок РСФА по сравнению с химическим анализом

Группы пород	Ошибка анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O
Кислые	ΔC	0,50	0,07	0,69	0,44	0,02	0,34	0,17	0,15
	$\Delta\text{C}/\text{C}_{\text{хим}}$	0,70	19,66	5,11	18,34	46,61	27,53	7,42	2,31
Средние	ΔC	0,44	0,05	0,31	0,42	0,02	0,22	0,16	0,18
	$\Delta\text{C}/\text{C}_{\text{хим}}$	0,73	4,47	1,93	10,7	22,6	15,17	4,95	3,26
Основные	ΔC	0,41	0,03	0,28	0,54	0,04	0,44	0,35	0,08
	$\Delta\text{C}/\text{C}_{\text{хим}}$	0,76	3,01	1,86	15,13	28,5	8,87	3,66	3,8
Ультраосновные	ΔC	0,35	0,03	0,19	0,49	0,04	0,44	0,18	0,07
	$\Delta\text{C}/\text{C}_{\text{хим}}$	0,80	22,2	6,67	12,31	18,2	5,47	4,5	44,5
Щелочные	ΔC	0,17	0,05	0,65	0,38	0,01	0,16	0,08	0,14
	$\Delta\text{C}/\text{C}_{\text{хим}}$	0,39	16,3	3,95	8,33	11,7	17,8	3,1	2,94
ППП > 5	ΔC	1,68	0,06	1,55	0,91	0,07	1,65	0,48	0,18
	$\Delta\text{C}/\text{C}_{\text{хим}}$	2,7	33,3	19,1	22,42	71,2	37,53	20,16	67,9
Суммарная ошибка анализа S_{Σ}									
Для первых пяти групп пород		0,84	15,69	4,1	17,1	28,12	19,1	6,25	9,61
ППП > 5%		2,77	13,75	19,1	25,1	73,7	39,3	20,5	67,8

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что точность определения содержания основных породообразующих элементов не зависит существенно от кислотности и щелочности пород с умеренным (<5%) содержанием летучих компонентов и при сравнительно высоких концентрациях элементов.

Из эксперимента следует также, что при достигнутых условиях пробоподготовки ведение анализа методом внешнего стандарта с помощью калибровочных графиков обеспечивает достаточную точность и удовлетворительную воспроизводимость анализа.

ЛИТЕРАТУРА

Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., «Наука», 1969, 336 с.
 Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н., Стахеев Ю. И. Современные способы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.— «Зав. лаб.», 1964, 4, с. 420.
 Никольский А. П., Тронева Н. В., Евланов И. Я. Разновидности аппаратурных ошибок рентгеноспектрального анализа и способы их оценок.— «Зав. лаб.», 1970, 6, с. 684.
 Пятков А. Г., Романенко И. М. Силикатный анализ горных пород и минералов из малой навески.— В кн.: Тектоника и магматизм Дальнего Востока. Хабаровск, 1974, 36 с.

ФРК-2 КАК ВОСЬМИКАНАЛЬНЫЙ АВТОМАТИЧЕСКИЙ КВАНТОМЕТР ДЛЯ СИЛИКАТНОГО АНАЛИЗА

Флуоресцентный рентгеновский квантометр ФРК-2 производства завода «Буревестник» является модификацией квантометра ФРК-1Б, предназначенного для цветной и цементной промышленности (Барский и др., 1970). По техническим условиям ФРК-2 рассчитан на одновременное количественное определение Al, Si, K, Ca и Fe и комплектуется спектрометрической головкой на Ti. Ограничение одновременной съемки только пятью элементами обусловлено пятью измерительными трактами счетно-регистрирующего устройства ПР-19.

Между тем оперативный стол квантометра имеет восемь гнезд для спектрометрических каналов и практическая работа с прибором показала, что его можно использовать как восьмиканальный квантометр. Поэтому нами были добавлены спектрометрические головки на Mg и Mn и подключен дополнительный переключатель в цепи сигнальных проводов в промежутке предусилитель — усилительная секция (рис. 1). Питание предусилителей на Mg и Mn взято от дополнительных разъемов, а напряжение на газовые счетчики — от общего распределителя высокого напряжения. Первый на Al и второй на Mg счетные каналы остались без изменения, третий работает поочередно на Ca и Ti, четвертый — на Fe и Mn, пятый — на Si и K. Параметры работы усилителей-дискриминаторов третьего, четвертого и пятого счетных каналов подобраны одинаковыми — при переключении групп перестройки не требуется. В первой группе объединены Al, Mg, Ca, Fe, Si, во второй — Al, Mg, Ti, Mn, K. Интенсивности Al и Mg считываются дважды, что увеличивает точность определения этих низкочувствительных элементов. Параметры настройки и уровни счета при работе с контрольными образцами, прилагаемыми к прибору, показаны в таблице.

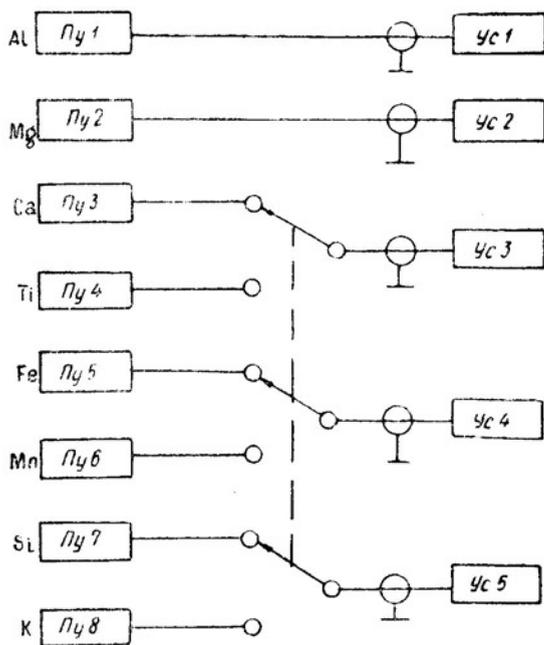


Рис. 1. Схема подключения сигнальных проводов спектрометрических каналов к усилительным секциям ПР-19

В дальнейшем к прибору была подсоединена схема автоматического диодного переключателя групп каналов (рис. 2). Она состоит из 6 одинаковых диодных

Параметры настройки и уровни счета

Элементы	Коэффициент усиления	Параметры дискриминатора			Уровень счета, имп/с			
		пик, В	нижний порог, В	окно, В	БХВ-7 (Cr) U=35 кВ, I=80 мА		БХВ-9 (Pd) U=25 кВ, I=60 мА	
					от образца	фон от фторопласта	от образца	фон от тетрабората лития
Al	120	3,5	1,5	5,0	4 000	30	7 400	10
Mg	140	3,5	1,5	5,0	—	—	1 200	6
Ca	140	4,5	1,5	8,0	39 000	65	8 700	25
Ti	140	4,5	1,5	8,0	98 000	30	27 800	40
Fe	180	2,0—5,0	1,0	8,0	26 400	65	33 400	60
Mn	180	2,0—5,0	1,0	8,0	—	—	25 700	90
Si	140	4,0	1,5	5,0	3 200	30	4 700	25
K	140	4,0	1,5	5,0	9 500	40	2 600	40

Примечание. Напряжение на БВ-2 — 1880 В; время экспозиции — 100 с.

ключей. Ключи по управляющим входам работают на запирающие диоды Д2 и Д4, поэтому схема потребляет мало энергии и не влияет на режим управляющего триггера ПП14, ПП15 (рис. 3). Резисторы R1, R2 (см. рис. 2), подключенные в цепь 10В, служат для уменьшения дифференциального сопротивления открытых диодов Д2, Д3. Переключатель групп каналов может работать как в ручном, так и в автоматическом режимах.

Для управления схемой диодного переключателя групп каналов работает автоматика двойного цикла переключения. Она смонтирована на основе схемы формирования импульса «конец счета и печати» (Описание ФРК-2, 1970). Раздельные входы триггера ПП14, ПП15 объединены в один счетный (см. рис. 3). Коллекторам этого триггера подключены схемы пропускания импульсов Д6, R38 и Д8, R55, а также шины «Управление схемой переключателя групп каналов». Диод Д8 не препятствует прохождению импульса для повторного запуска измерения, так как запирается триггером ПП14, ПП15 при поступлении на «вход» схемы первого импульса «конец счета и печати». При этом каналы уже пе-

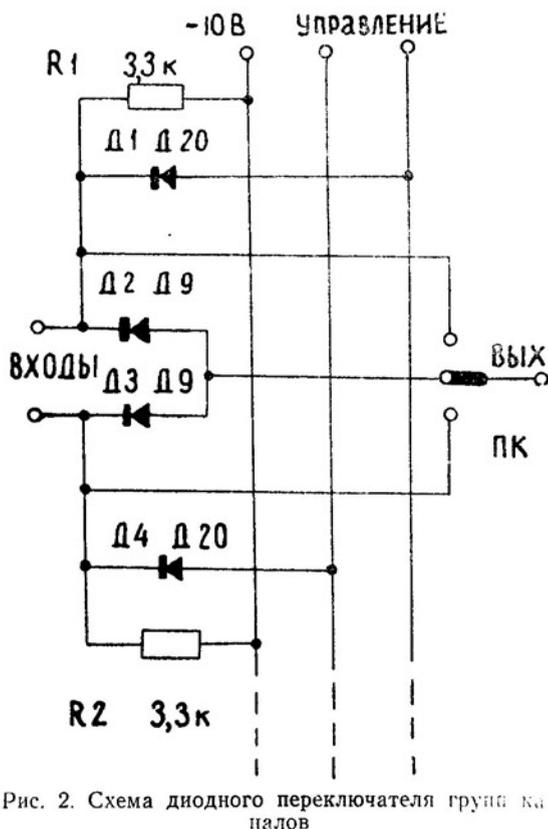


Рис. 2. Схема диодного переключателя групп каналов

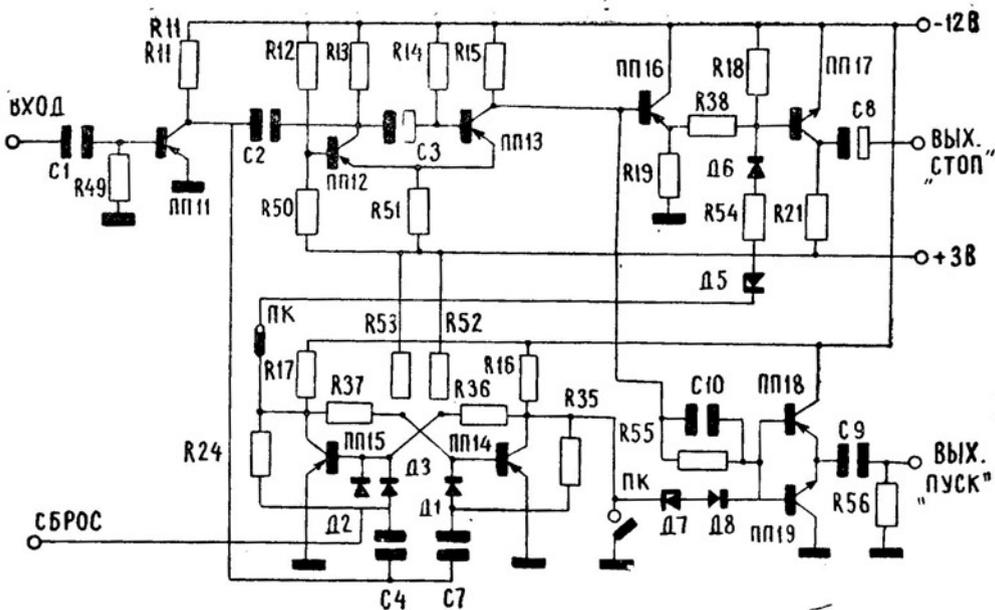


Рис. 3. Схема автоматики двойных циклов для спаренных каналов

реключены на другую группу элементов. Необходимую задержку сигнала во времени обеспечивает одновибратор ПП12, ПП13. Передний фронт импульса одновибратора совпадает с переключением группы спаренных каналов, а задний фронт посылается на выход «стоп» и «пуск», управляемые диодами Д6 и Д8. Диод Д6 закрывается триггером ПП14, ПП15 при поступлении второго импульса на «вход» схемы и не препятствует прохождению импульса «стоп» для прекращения измерения. Отключение автоматики осуществляется тумблером ПК.

Для исключения ручной набивки величин интенсивности на ленту для ЭВМ «Мир-2» использовано устройство подготовки ленты (УПЛ).

Сигналы на УПЛ взяты от соленоидов комплектной цифропечатающей машинки. Схема соединения УПЛ с соленоидами представляет собой устройство, состоящее из 11 реле, 11 регистров и 11 диодов (рис. 4). Контакты реле подключены к цифратору клавишного блока УПЛ. Согласование по напряжению релейного блока с цифропечатающей машинкой прибора осуществляется регистрами. Диоды служат для защиты реле от перенапряжения. Для исключения лишних знаков в массиве данных для ЭВМ из ПР-19 удален «шифратор» номеров каналов. Таким образом, описанный релейный блок позволяет одновремен-

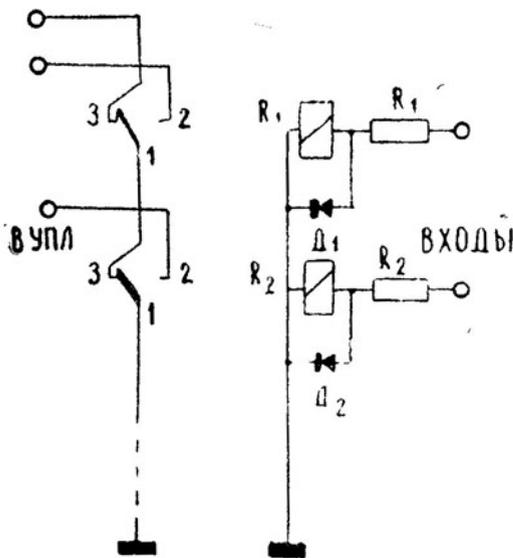


Рис. 4. Релейный блок вывода данных с цифропечатающего устройства ФРК-2 на устройство подготовки ленты

но получать цифровые данные величин интенсивности и перфорировать ленту.

В результате проделанной работы трудоемкость обслуживания прибора уменьшилась. За счет установки перфоратора значительно сократилось время обработки данных. За рабочий день анализируется до 30 проб при средней относительной ошибке анализа, не превышающей 5%.

ЛИТЕРАТУРА

Барский С. М., Двинова Р. А., Комяк Н. И., Межевич А. Н., Шаензон В. И. Новые промышленные флуоресцентные вакуумные рентгеновские квантометры.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., «Машиностроение», 1970, вып. 7, с. 98—116.

Описание ФРК-2. Прибор, регистрирующий ПР-19. Приложение. Л., 1970, 49 с.

ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОБНОСТИ ЗОЛОТА НА СПЕКТРОМЕТРЕ «ЭЛЛИОТ»

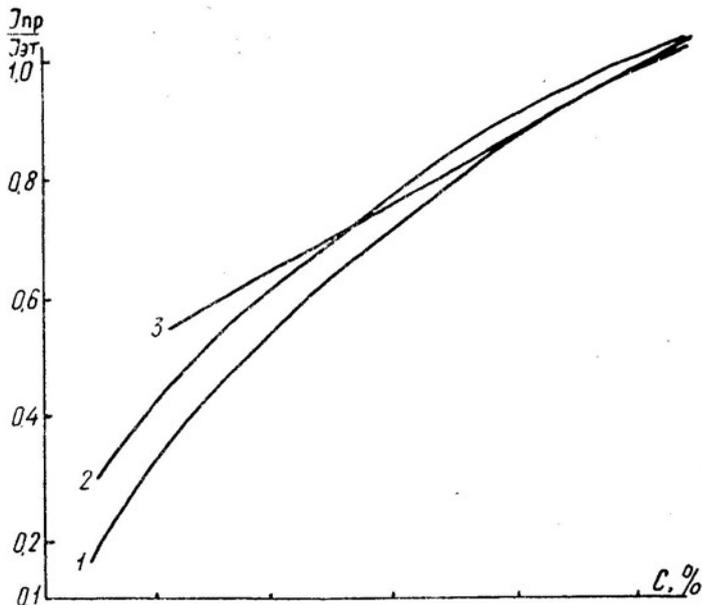
Одно из достоинств рентгеноспектрального флуоресцентного анализа — экспрессность (Лосев, 1969). Для анализа золота в сплавах с серебром при использовании аналитического графика, построенного по большому числу стандартов, полное время определения в подготовленной пробе составило 10—15 мин.

Анализ проводился на автоматическом флуоресцентном спектрометре типа XZ-1030 методом парного канала. Режим работы рентгеновской трубки с вольфрамовым антикатодом 50 кВ, 40 мА. Аналитическая линия золота K_{α_1} .

Гомогенные смеси золота с серебром получены сплавлением при температуре 900—1100°C в кварцевых тиглях. Затем пробы подвергались прессованию и полировке. За эталон принято чистое золото. Облучаемая поверхность сплавов и эталона ограничена кругом диаметром 12 мм.

Каждая проба измерялась по 5—10 раз, средняя квадратичная ошибка отсчетов интенсивности составила 0,3%.

Экспериментальный аналитический график (рисунок, кривая 1)



Экспериментальный и рассчитанные графики зависимости относительной интенсивности от концентрации Au в сплавах с Ag

построен по стандартам золота от 2,5 до 100% массы с интервалом содержания 2,5—10%. Анализ экспериментальной криволинейной за-

зависимости $I=f(C)$ с помощью ЭВМ «Мир-1» позволил установить что ее вид наиболее близко описывается формулой:

$$I = -299,5 + 5,7 C + 1322,4 \lg C,$$

где I — интенсивность в относительных единицах, C — процентное содержание золота в сплаве Au/Ag (кривая 2).

Удовлетворительное совпадение экспериментального и рассчитанного графиков происходит в интервале концентраций золота примерно от 60 до 100%. В этих пределах на ЭВМ рассчитана формула прямой линии графика (прямая 3):

$$I = 147,6223 + 2,141626 C.$$

Составлена таблица перевода относительных интенсивностей в процентное содержание элемента с шагом 0,05%.

**Результаты химического
и рентгеноспектрального анализов сплавов
Au/Ag**

Содержание золота в пробе, % массы		Ошибка рентгено- спектраль- ного ана- лиза, $\pm\%$
исходные дан- ные (химиче- ский анализ)	рентгено- спектральный анализ	
10,0	14,7	47,0
35,0	31,4	10,3
57,0	57,6	1,0
60,0	60,1	0,2
65,0	64,8	0,3
70,0	70,5	0,7
75,0	75,7	0,9
80,0	80,8	1,0
85,0	85,9	1,0
90,0	91,0	1,1
100,0	101,1	1,1

Как видно из графиков и таблицы, наиболее высокая точность определения содержания золота в сплавах с серебром по описанной методике (без учета селективного возбуждения) лежит в интервале от 57 до 100% и колеблется от 0,2 до 1,1%. Увеличение ошибки рентгеноспектрального анализа в пробах с низким содержанием золота может свидетельствовать о значительном влиянии на флуоресценцию золота присутствия в пробе серебра. Для определения с удовлетворительной точностью концентрации золота от 2 до 100% следует иметь несколько эталонов с различным содержанием элемента. В таком случае весь анализ методом парного канала сводится к подбору эталона, при котором относительная интенсивность близка к единице.

ЛИТЕРАТУРА

Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., «Наука», 1969, 336 с.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ЛОКАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ШПИНЕЛИ

Шпинель является одним из важнейших минералов, участвующих в глубинном петрогенезисе. Знание ее состава позволяет реконструировать температуру, давление и некоторые другие условия минералообразования. В связи с этим была разработана методика рентгеноспектрального локального анализа этого минерала.

Работа проводилась на рентгеноспектральном электроннозондовом анализаторе JZA—5A с тремя рентгеновскими спектрометрами с фокусировкой по Иоганну. Кристаллами монокроматорами для определенных Fe и Mn служил LiF (002), для Ti и Cr — PET, для Al и Mg — PAP. Анализ образцов известного состава по стандартам из чистых элементов проводился при ускоряющем напряжении 15 кВ, при использовании в качестве стандарта образца сложного состава, подобного анализируемому, ускоряющее напряжение составляло 25 кВ.

В связи с тем, что взаимодействие электронов и рентгеновских лучей с веществом представляет сложный и недостаточно изученный процесс, количественное определение элементов в сложных по составу минералах требует громоздких расчетов. В общем виде выражение для расчета концентраций элементов можно представить как

$$C_i^{обp} = C_{0i} \cdot K_{1i} \cdot K_{2i} \cdot K_{3i} \cdot K_{4i},$$

где C_{0i} — приближенная концентрация, определяемая экспериментально,

$$C_{0i} = I_i / I_i^{эт} \cdot C_i^{эт},$$

I_i и $I_i^{эт}$ — интенсивность аналитической линии для проб и эталона,

$C_i^{эт}$ — концентрация определяемого элемента в эталоне,

K_{1i} и K_{2i} — поправки на поглощение и атомный номер определяемого элемента,

K_{3i} и K_{4i} — поправки на дополнительное возбуждение анализируемой линии, вызванное характеристическим и тормозным излучением.

Для расчета концентраций используется программа В. П. Афонина с соавторами (1971), где выражение для фактора обратного рассеяния представлено в виде полинома

$$R = a_0 + a_1 U^{-1} + a_2 U^{-2} + a_3 U^{-3} + a_4 U^{-4},$$

где $U = E_0 / E_k$; E_0 — ускоряющий потенциал, E_k — потенциал ионизации.

Нами для фактора обратного рассеяния использовано упрощенное выражение Л. А. Соломоновой и соавторов (1975), по которому

$$R = 1 - \frac{\eta(Z, U) \cdot (\bar{U} - 1)^{+1.67}}{(\bar{U} - 1)^{1.67}},$$

где

$$\bar{U} = U \times W(Z, U); \quad U = E_0 / E_k;$$

$$W = 0,0005 \cdot Z/U + 0,79;$$

$$\eta(Z, W) = 0,01 \cdot Z - 0,01 \cdot Z/U;$$

$\eta(Z, W)$ — коэффициент обратного рассеяния;

Z — атомный номер элемента.

Исследуемые образцы были проанализированы по стандартам из чистых элементов (металлические Fe, Cr, Mg, Al, Ti, Mn). Оказалось, что расчет по упрощенному выражению дает лучшую сходимость с результатами химического анализа, особенно легких элементов (Mg, Al), чем расчет с использованием полинома (табл. 1). Для контроля использованы химически проанализированные шпинели, проверенные на однородность и отсутствие минеральных примесей.

Таблица 1

Результаты микроанализа шпинели по стандартам из чистых элементов

Элемент	Ш 849 ^a					
	$\rho_{\text{опн}}$	$C_{\text{п}}$	$C_{\text{у}}$	$C_{\text{х}}$	$K_{\text{п}}$	$K_{\text{у}}$
Fe	0,1021	12,27	12,28	12,04	1,2018	1,2027
Cr	0,3382	36,98	36,92	37,95	1,0934	1,0917
Mg	0,0595	10,13	8,23	8,47	1,7025	1,3832
Al	0,0542	8,42	6,73	7,79	1,5535	1,4373
Ti	0,0019	0,19	0,18	0,18	0,990	0,975
Mn	0,0015	0,18	0,18	0,18	1,200	1,222

Элемент	Ш 849 ^b					
	$\rho_{\text{опн}}$	$C_{\text{п}}$	$C_{\text{у}}$	$C_{\text{х}}$	$K_{\text{п}}$	$K_{\text{у}}$
Fe	0,1009	11,94	12,00	12,37	1,1833	1,1893
Cr	0,2576	27,43	27,29	29,39	1,0648	1,0594
Mg	0,0625	10,39	8,50	8,71	1,6208	1,3600
Al	0,1077	16,52	13,26	13,82	1,5339	1,2312
Ti	0,0008	0,08	0,08	0,07	0,971	0,947
Mn	0,0009	0,11	0,11	0,19	1,180	1,210

Примечание. Значения концентраций $C_{\text{п}}$ (по полиному), $C_{\text{у}}$ (по упрощенному выражению), $C_{\text{х}}$ (химический анализ) даны в % массы. $K_{\text{п}}$ и $K_{\text{у}}$ — общие поправочные коэффициенты при расчете по полиному и по упрощенному выражению.

Если в качестве стандарта использован образец известного состава с подбором элементов, близким к анализируемым образцам, то значение общего корректирующего множителя $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ ближе к единице, чем при работе со стандартами из чистых элементов. В этом случае ошибка анализа, обусловленная несовершенством поправочных функций и неточностью определения некоторых параметров (коэффициентов поглощения, выход флуоресценции и др.), уменьшается, хотя все-таки зависит от того, насколько состав выбранного зерна соответствует валовому составу образца. В качестве стандартного образца было выбрано зерно хромовой шпинели Ш 849^b. Результаты расчетов содержания элементов в образцах известного состава с использованием этого стандарта представлены в табл. 2.

Таблица свидетельствует о хорошем совпадении результатов количественного рентгеноспектрального локального анализа и химического валового анализа.

Наблюдающиеся расхождения, значительно превышающие коэф-

Таблица 2

Сравнение результатов микроанализа шпинели по стандарту Щ 849^б с результатами химического анализа

Образец	Метод анализа	FeO	Cr ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	ΣC _i
Щ 849 ^в	х. а.	14,04	59,87	13,89	11,11	0,20	0,21	99,30
	м. а.	14,06	60,50	14,30	9,79	0,22	0,19	99,60
1091/8	х. а.	17,66	46,00	14,68	20,88	0,08	0,09	99,39
	м. а.	18,00	49,00	13,60	19,30	—	0,08	99,97
5350	х. а.	18,02	0,03	21,09	60,22	0,06	0,25	99,67
	м. а.	19,20	0,06	21,60	59,60	0,03	0,20	100,69
Щ 849	х. а.	14,62	55,97	14,60	13,54	0,26	0,24	99,16
	м. а.	15,30	56,10	14,40	12,80	0,31	0,210	99,11
Щ 849 ^а	х. а.	15,49	55,48	14,05	14,71	0,30	0,23	100,26
	м. а.	15,90	56,00	13,90	13,70	0,33	0,23	100,04
	ν (отн. %/о)	3,2	1,4	1,2	2,9	4,2	8,1	
	г (отн. %/о)	4,0	2,2	3,1	7,1	22,3	10,6	

Примечание. ν — воспроизводимость анализа, г — среднее относительное отклонение результатов рентгеноспектрального локального анализа от химического.

фициент воспроизводимости, могут быть обусловлены неоднородностью материала.

Проведенная работа показала, что при использовании упрощенного выражения для расчета фактора обратного рассеяния возможен анализ шпинелей (как хромовых, так и глиноземистых) с удовлетворительной для целей минералогии точностью.

ЛИТЕРАТУРА

Афонин В. П., Перфильева Л. А., Лаврентьев Ю. Г. Программа для расчета на ЭВМ концентраций элементов при рентгеноспектральном микроанализе проб различного химического состава.— В кн.: Ежегодник — 1970 СибГЕОХИ. Иркутск, 1971, с. 398—401.

Соломонова Л. А., Чубаров В. М., Афонин В. П. Упрощенная формула для расчета фактора обратного рассеяния электронов.— В кн.: Ежегодник — 1974 СибГЕОХИ. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 362—365.

О ВЛИЯНИИ ФОРМЫ ВХОЖДЕНИЯ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И СВИНЦА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ В ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

Несоответствие результатов спектрального и химического анализов при определении концентраций различных элементов в породах и минералах некоторые исследователи предположительно объясняют тем, что при спектральном анализе в эталонах используют окислы элементов, не учитывая форму соединения определяемых элементов в природных образцах, представленных в породах как в виде изоморфных примесей, так и в виде включений разных минералов. В большинстве случаев форму вхождения определяемого элемента установить не удастся. Между тем в работе В. И. Симоновой и Н. В. Арнаутова (1967) отмечено, что минеральная форма вхождения бора оказывает значительное влияние на интенсивность его линий при спектральном анализе. Авторы показали, что несоответствие формы в пробах и эталонах может привести к систематическим ошибкам до 100%. Немалое значение может иметь и то обстоятельство, что при изготовлении эталонов для спектрального анализа как наиболее устойчивые и простые соединения используются окислы элементов. И в работе Л. Г. Изюмовой (1967) показано, что различия формы вхождения вольфрама в исследуемую пробу и эталоны (WO_3 , вольфрамит, шеелит) приводит к значительным ошибкам. С. В. Лончих и Я. Д. Райхбаум (1972) отмечают, что смещение градуировочных графиков, построенных по эталонам на основе молибденового ангидрида при введении определяемых элементов в виде окислов, связано, по-видимому, с различными формами соединений молибдена, составляющего основу для приготовления эталонов. Можно ожидать, что это несоответствие форм вхождения определяемых элементов может иметь место и при анализе любых других элементов. В связи с этим в предлагаемой статье рассматривается влияние формы вхождения титана, циркония и свинца на интенсивность линий при спектральном анализе силикатных пород и минералов.

В практике аналитических работ выяснено, что при определении концентраций титана, циркония и свинца в породах и минералах основного и ультраосновного состава также наблюдается заметное расхождение результатов спектрального и химического анализов. Так, спектральное определение титана в породах, содержащих его в силикатной форме (сфен, амфибол, слюды), дает заниженные результаты. Известно также, что в породах, бедных SiO_2 (базальтах, перидотитах), где он представлен ильменитом, реже рутилом, результаты его определения, а также циркония и свинца спектральным методом с использованием эталонов на основе SiO_2 и введении определяемых элементов в виде окислов (TiO_2 , ZrO_3 , PbO) систематически не соответствуют результатам химического анализа.

Для проведения эксперимента смеси были изготовлены на основе SiO_2 . Исследуемые элементы вводились в виде окислов (реактивов) и в виде минеральных соединений — сфена ($CaTiSiO_5$), ильменита ($FeTiO_3$), рутила (TiO_2), галенита (PbS), циркона ($ZrSiO_4$). Значения концентраций в эталонных смесях (в процентах): титана — 0,01, 0,03, 0,09, 0,27, 0,81, 0,24; циркония — 0,001, 0,003, 0,009, 0,027, 0,081, 0,24;

свинца — 0,0001, 0,0003, 0,0009, 0,0027, 0,0081, 0,024. Общеизвестно, что различные факторы, влияющие на интенсивность спектральных линий, устраняются применением «буферных смесей» и «носителей», т. е. дополнительных реагентов, способствующих усреднению состава проб и эталонов (Русанов и др., 1960; Калинин, Файн, 1969) или создающих в плазме дуги условия для образования легколетучих соединений. При спектральном анализе методом воздушного дутья эффективно применение «буферных смесей». В качестве «буфера» был опробован ряд смесей: угольный порошок (УП); 50% УП, 50% Na₂CO₃; 40% УП, 50% SiO₂, 10% SrCO₃; окись алюминия. Пробы перемешивались с «буфером» в соотношении 1 : 1. Исследование проводилось по методике, описанной Э. Д. Голубевой (1972), с использованием полуавтоматической приставки УСА-5 с 30-секундной экспозицией. Источник возбуждения — дуга переменного тока от ДГ-2, сила тока 18 А. Спектры получены на спектрографе ДФС-8 с решеткой 600 шт/мм, пластинки спектральные типа 2. Фотометрирование осуществлялось на микрофотометре PGS-2 (ГДР). Градуировочные графики строились в координатах $\Delta S - \lg C$ и $\Delta S - \lg \frac{I_{оп}}{I_{ср}}$; где C — концентрация элемента,

ΔS — разность почернений линий и фона, $I_{оп}$, $I_{ср}$ — интенсивность линий определяемого элемента и элемента сравнения (Та) с длиной волн 331,1 и 296,3 нм. Аналитические длины волн исследуемых элементов: 319,3 (Ti), 327,3 (Zr), 283,3 и 280,2 нм (Pb).

Проведенный эксперимент подтвердил ранее высказанное предположение, что испарение элементов, введенных в эталоны в виде окислов и в виде минеральных соединений, протекает по-разному. Графики по эталонам с определяемыми элементами в виде окислов по сравнению с графиками, где элементы представлены минеральными соединениями, смещены в сторону уменьшения концентраций (рис. 1—3).

Механизм действия такого отклонения не вполне ясен, так как зависит от многих причин: режима дуги, сорта «буфера», влияния «третьих» компонентов и, самое главное, от характера и силы связи определяемых элементов в кристаллической решетке. Применение различных «буферных смесей» и элемента сравнения Та не привело к сближению графиков, что позволило бы получить более достоверные результаты анализа. Исключение составили анализы свинца в условиях смеси пробы с УП, а также с добавкой легкоионизируемых элементов натрия и стронция (рис. 3, Б, В, Г). В этом случае наблюдалось сближение градуировочных графиков, следовательно, при нахождении концентраций свинца можно использовать оба графика.

Пригодность полученных графиков можно оценить по коэффициенту вариации ω , характеризующему воспроизводимость анализа, и по относительной ошибке $X = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\%$, где C_0 — концентрация из графика, построенного по эталонам с использованием минералов, C_i — концентрация из графика, построенного по эталонам с использованием окислов определяемых элементов. Коэффициент вариации для всех случаев рассчитывался по известным формулам (Зайдель, 1974), число измерений было равно или более двадцати. Воспроизводимость спектрального анализа по методу воздушного дутья обычно оценивается коэффициентом вариации, равным 10—20%. Точность анализа можно оценить относительной ошибкой при наличии контрольных образцов или методом «введено — найдено». Приемлемой, очевидно, следует считать методику, при которой относительная ошибка и ошибка воспроизводимости наименьшие. Из таблицы видно, что для титана и для циркония эти величины несопоставимы: при достаточно хорошей воспроизводимости (для титана 5—14, для циркония 8—18%) точность анали-

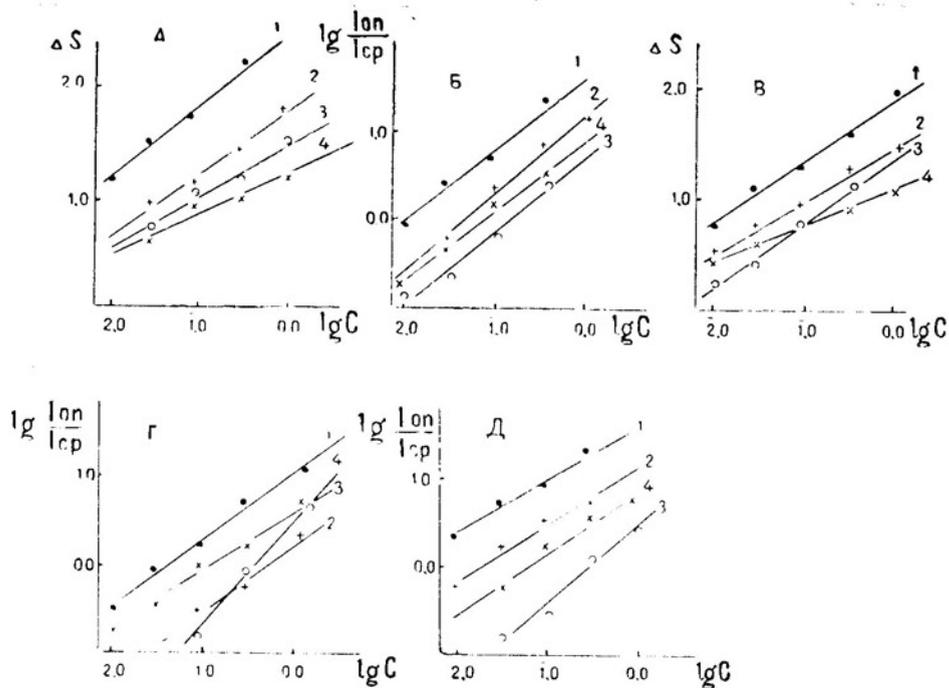


Рис. 1. Градуировочные графики для определения титана
 1 — окись титана, 2 — сфен, 3 — ильменит, 4 — рутил. Здесь и далее: А — без «буферной» смеси; Б — угольный порошок; В — 50% УП, 50% Na_2CO_3 ; Г — 40% УП, 50% SiO_2 и 10% SrCO_3 ; Д — окись алюминия; при $\lg \frac{I_{01}}{I_{cp}}$ использован Та

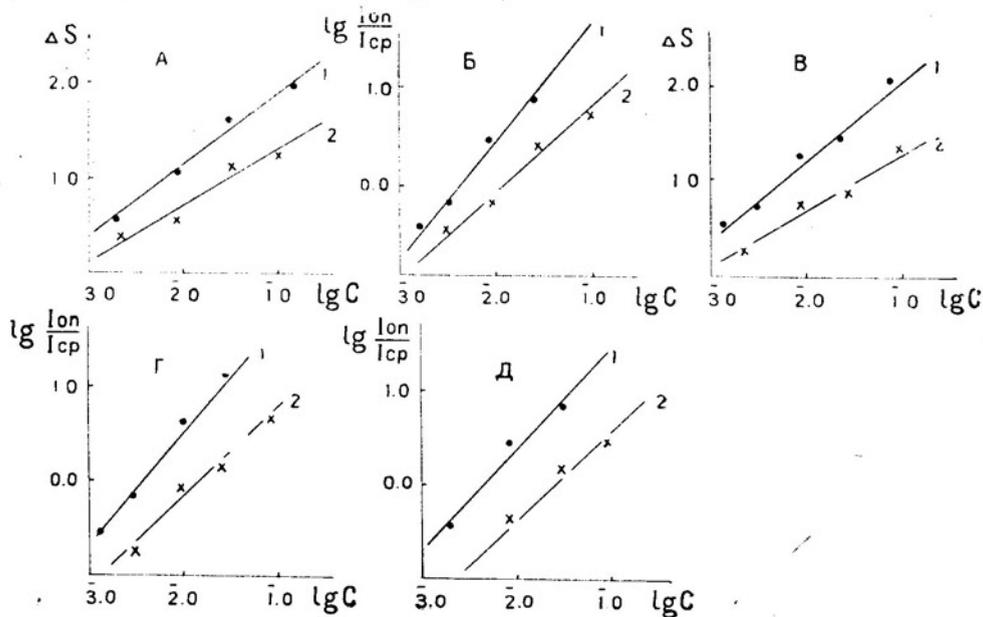


Рис. 2. Градуировочные графики для определения циркония
 1 — окись циркония, 2 — циркон

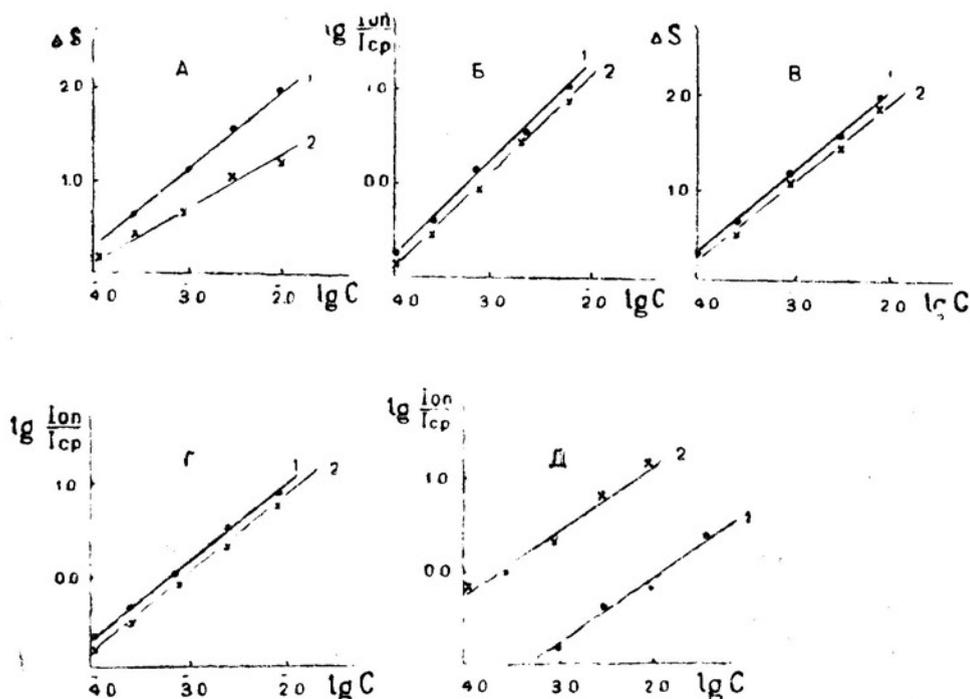


Рис. 3. Градуировочные графики для определения свинца
1 — окись свинца, 2 — галенит

Коэффициент вариации и относительная ошибка определения титана, циркония и свинца

«Буферная» смесь	Титан						Цирконий		Свинец	
	сфен		ильменит		рутил		циркон		галенит	
	X	ω	X	ω	X	ω	X	ω	X	ω
Без смеси	70	10	92	10	29	14	60	9	85	12
VII	75	5,5	80	6	95	12	60	8	8	7
50% VII, 50% Na ₂ CO ₃	80	6,5	90	7	80	12	68	10	12	11
40% VII, 50% SiO ₂ , 10% SrO ₃	87	9,3	80	8	60	13	70	18	10	9
Окись алюминия	80	6	98	9,5	93	13,5	75	12	100	16

за очень низка (29—90%). Проводить анализ по эталонам, приготовленным на основе окислов этих элементов, представляется возможным лишь в том случае, если удастся ввести поправочный коэффициент, учитывающий эту систематическую ошибку. При анализе свинца ω и X достаточно низки и сопоставимы в случаях применения УП и легко ионизируемых добавок. Следовательно, для изготовления эталонов на свинец можно использовать как окись свинца, так и галенит. Введение элемента сравнения Та не снижает систематической ошибки, поэтому в качестве элемента сравнения можно использовать фон вблизи линии.

Таким образом, при спектральном анализе силикатных пород и

минералов на титан и цирконий нельзя не учитывать их форму вхождения в эталонные образцы. При изготовлении эталонов для анализа необходимо использовать минеральные формы этих элементов, чтобы избежать больших систематических ошибок.

ЛИТЕРАТУРА

Голубева Э. Д. Статистические методы подбора элемента сравнения при количественном спектральном анализе горных пород и минералов контрастного химического состава — «Ж. прикладной спектроскопии», т. XVII, вып. 4, 1972, 567 с.

Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. М., «Наука», 1965.

Изюмова Л. Г. Количественное определение вольфрама в гранитах и сланцах.— В кн.: Спектральный анализ в геологии и геохимии. М., «Наука», 1967, 375 с.

Калинин С. К., Файн Э. Е. Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. М., «Недра», 1969.

Лончих С. В., Райхбаум Я. Д. Методика прямого спектрографического определения Fe, Al, Mg, Si, Ca, Pb, В в молибденитах высокой чистоты.— В кн.: Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах. М., «Наука», 1972, 110 с.

Симонова В. И., Арнаутов Н. В. Количественное определение бора в рудах и минералах.— В кн.: Спектроскопия. Методы и применение. М., «Наука», 1964, 67 с.

О ВЛИЯНИИ СОЛЕЙ НАТРИЯ И АММОНИЯ НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Применение атомно-абсорбционной спектроскопии значительно облегчает анализ различных объектов на содержание в них микроэлементов. Так, высокая селективность метода позволяет определить металлы в присутствии многих посторонних элементов (Platt, Mercury, 1965; Zettner, Mansbach, 1965; Prasad e. a., 1965). Однако в литературе появляется все больше сведений о помехах, сопровождающих атомно-абсорбционное определение элементов. Особенно часто наблюдаются взаимные влияния при анализе щелочных и щелочноземельных металлов (Славин, 1971). Мешающее действие солей этих металлов на определение тяжелых металлов описывают А. С. Прасад с соавторами (1965), а также Т. П. Михайлова и Н. А. Сляднева (1974). Значительные помехи создают и добавки органических соединений (Hartlage, 1967). Минеральные кислоты при небольших концентрациях не влияют на атомно-абсорбционное определение металлов (Platt, Mercury, 1965; Zettner, Mansbach, 1965; Prasad e. a., 1965), но в некоторых случаях уже при концентрации больше 0,1 н. они могут подавлять абсорбцию металлов (Михайлова, Сляднева, 1974). Таким образом, анализ литературных данных позволил сделать вывод о мешающем действии солей и кислот при определении микроэлементов в сильнокислых растворах, получаемых при элюировании металлов с различных ионообменных материалов. В связи с этим была поставлена задача: изучение степени влияния солевого раствора и выбор стандартов для атомно-абсорбционного определения металлов (Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Cd) в растворах соляной и азотной кислот после их частичной нейтрализации до 1 н. Частичная нейтрализация проводилась с целью предохранения распыляющего узла атомно-абсорбционного спектрофотометра от коррозии под действием сильных кислот.

Определения проводились на атомно-абсорбционном спектрофотометре АА-780 фирмы Nippon Garrell Ash в пламени ацетилен — воздух с горелкой SA-61. Оптимальные условия анализа образцов рекомендованы фирмой: ток лампы с полым катодом — 10 мА, отношение ацетилен/воздух — 1,5/6,5 л/мин. Головные стандартные растворы с содержанием 1 г/л металла готовились из реактивов марки «осч» или «хч» (Марченко, 1971). Рабочие эталоны получали последовательным разбавлением суммарного стандартного раствора, содержащего по 10 мкг/мл Fe, Co, Ni, Cu и Zn и 8 мкг/мл Cd. Влияние солевого фона на атомное поглощение металлов изучалось на модельных растворах в интервале 1—6 н. азотной и соляной кислот при их частичной нейтрализации до 1 н. концентрированными растворами аммиака и гидроксида натрия. Определение проводилось из трех параллельных опытов.

Экспериментальные данные представлены в виде зависимости концентрации металла, определенной атомно-абсорбционным методом, от концентрации соли, образующейся в результате нейтрализации кислот (рисунок). Данные статистической обработки на ЭВМ «Мир-1» приведены в таблице.

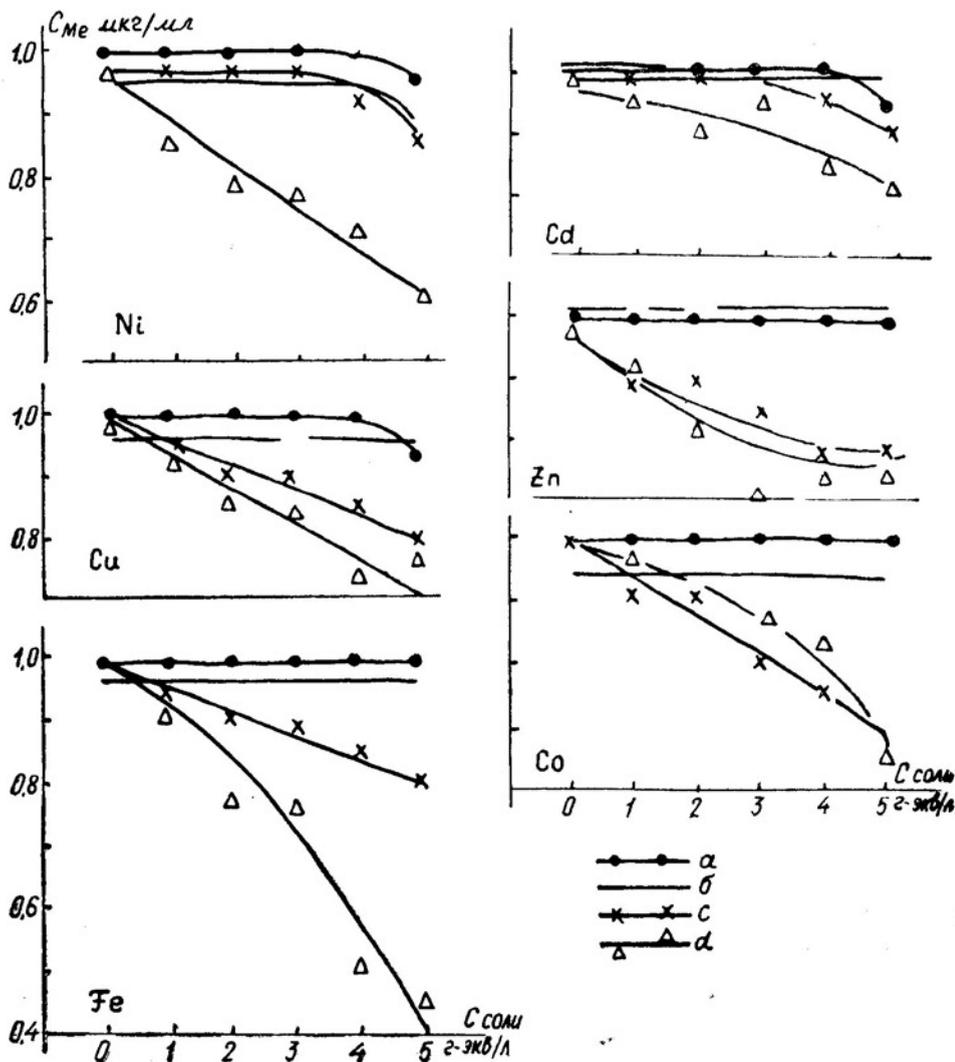


График найденной концентрации металлов от содержания солей
 а — NH_4NO_3 , б — NH_4Cl , с — NaNO_3 , д — NaCl

Анализ кривых и данных статистической обработки результатов показывает, что в качестве нейтрализующего лучше применять концентрированный раствор аммиака, при этом с большей точностью определение проводится из азотнокислых растворов. Коэффициент вариации не превышает в этом случае 4%, а относительное отклонение от истинно-

Результаты статистической обработки

Система	Показатели в %	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH}$	V	2,9	5,3	1,8	4,9	8,6	7,9
	Δx	4,0	5,0	10,1	5,1	7,0	1,0
$\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$	V	1,7	3,9	2,5	0,8	1,7	3,9
	Δx	0,4	1,0	0,6	0,3	0,9	1,0

Примечание. V — коэффициент вариации; Δx — относительное отклонение от истинного содержания.

го содержания — 1%. При анализе растворов соляной кислоты, частично нейтрализованной аммиаком, те же величины значительно больше: 8,6 и 10%.

Заниженные результаты определений в случае применения гидроксида натрия (рисунок, кривые с и d) отчасти можно объяснить влиянием неспецифического поглощения натрия и уменьшением скорости поступления раствора в пламя вследствие изменения физических свойств раствора (Львов, 1966). Кроме того, в исследуемых системах содержится большой избыток по отношению к металлам нитрата натрия в растворе азотной кислоты и хлорида натрия — в соляной. В момент испарения раствора в пламени образуются кристаллы этих солей, захватывающие ионы металлов. Взаимное положение кривых с и d можно объяснить различием температур плавления: у нитрата натрия она меньше, чем у хлорида. По степени влияния этого фактора элементы располагаются в ряд $Fe > Ni > Co > Cu > Zn \gg Cd$, что находится в некотором соответствии с величинами ионных радиусов металлов, которые определяют вероятность захвата иона.

Мешающего действия кислот при концентрациях ≤ 1 н. в исследуемых системах не обнаружено.

Таким образом, для частичной нейтрализации соляной и азотной кислот при атомно-абсорбционном определении металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Zn) рекомендуется использовать концентрированный раствор аммиака. При этом в качестве стандартов можно применять подкисленные растворы металлов. Для устранения мешающих эффектов в случае гидроксида натрия необходимо стандартные растворы готовить с таким же макросоставом, как и исследуемые.

ЛИТЕРАТУРА

Бегак О. Ю., Покровская К. О. Влияние неорганических кислот на атомно-абсорбционное определение кальция в пламени ацетилен — воздух. — «Ж. прикладной спектроскопии», 1974, 20, вып. 1, с. 28.

Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966, с. 203.

Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., «Мир», 1971, 250 с.

Михайлова Т. П., Сляднева Н. А. Определение цинка и кадмия в промышленных растворах атомно-абсорбционным методом. — ЖАХ, 1974, 29, вып. 10, с. 60, 62.

Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. М., «Химия», 1971, с. 60, 62.

Hartlage F. R. Effect of aminis on atomic-absorption analyses. «Anal. Chim. acta», 1967, 39, 273 p.

Platt J. D., Mercy V. M. Application of atomic-absorption spectrophotometry in the analyses of analytical chemistry. «At. absorpt. news», 1965, 4, 289 p.

Zettner D., Mansbach J. Application of atomic-absorption spectrophotometry for determination of iron biological materials. «Am. J. Clin. Pathol.», 1965, 44, 517 p.

Prasad A. S., Oberleas D., Halstedd I. Determination of zinc in biological fluids by atomic-absorption spectrophotometry in normal and cirrhotic subjects. «I. Lab. Clin. Med.», 1969, 66, 508 p.

ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ИЗУЧЕНИИ СОСТАВА ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Большинство цветных и редких металлов гидротермальных месторождений связано, как известно, с гидротермальными растворами, обогащенными летучими компонентами. Микроскопические наблюдения показывают наличие в минералах различных количеств включений в газовой фазе. Определение состава этого газа имеет очень важное значение для решения ряда геохимических задач. Микроскопические размеры включений в минералах ($0,000001-0,001 \text{ мм}^3$), хотя количество их огромно — до 1 млн на 1 см^3 кристалла (Хитаров, 1965), являются препятствием для применения обычных химических методов анализа.

Включения в минералах являются водными растворами солей, углекислого газа и других газов (Roedder, 1970, 1972). Кроме значительных количеств H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , в газОВО-жидких включениях минералов и пород встречаются даже газообразные и жидкие углеводороды. Состав газов, если пренебречь водяным паром, отличает преобладание двуокиси углерода.

Для определения химического состава растворов включений наиболее широко применяется метод водной вытяжки (Хитаров, 1965, 1968; Сушевская, 1968). К сожалению, до сих пор нет единого взгляда на то, как ее надо проводить. Каждый исследователь выбирает условия по собственному усмотрению. Несогласованность действий, конечно, влияет на получаемые результаты. Химический состав растворов включений при вытяжке определяется стандартными химическими методами. При этом в водных вытяжках обычно фиксируется ограниченное число компонентов: из катионов — Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Li^+ , из анионов — Cl^- , HCO_3^- , соединения серы и F^- . Анализ вещественного состава газОВО-жидких включений приводится значительно точнее, если применить метод газовой хроматографии (Миронова, 1973).

В газОВО-адсорбционной хроматографии большое значение для успешного разделения компонентов имеет выбор адсорбента. Адсорбент должен обладать селективностью, отсутствием каталитической активности, химической инертностью к компонентам разделяемой смеси и линейностью изотерм адсорбции, а также механической прочностью, доступностью. Весьма важной проблемой современной хроматографии является стандартизация адсорбентов. В настоящее время в качестве дающих эффективные результаты адсорбентов для хроматографического разделения смесей применяется ограниченное число веществ. Это прежде всего окись алюминия, алюмогель, силикагель, активированный уголь, цеолиты и полимерные сорбенты.

Огромное значение не только для получения необходимой четкости разделения компонентов, но и для достижения требуемой точности количественных результатов имеет выбор оптимального режима работы хроматографа. Четкость хроматографического разделения можно существенно улучшить правильным выбором размеров колонки. Для выбора режима искусственные смеси газов разделялись на колонках различной длины (диаметр 3 мм), заполненных различными адсорбента-

ми. Полученные хроматограммы представлены на рис. 1 и 2. Установлено, что разделение кислорода и азота возможно на угле СКТ только при значительной длине колонки и низких температурах. Наиболее действенным адсорбентом для разделения низкокипящих газов оказалось молекулярное сито (цеолит): колонки длиной в один метр, заполненной этим адсорбентом, достаточно для разделения водорода, кислорода, азота, метана и окиси углерода.

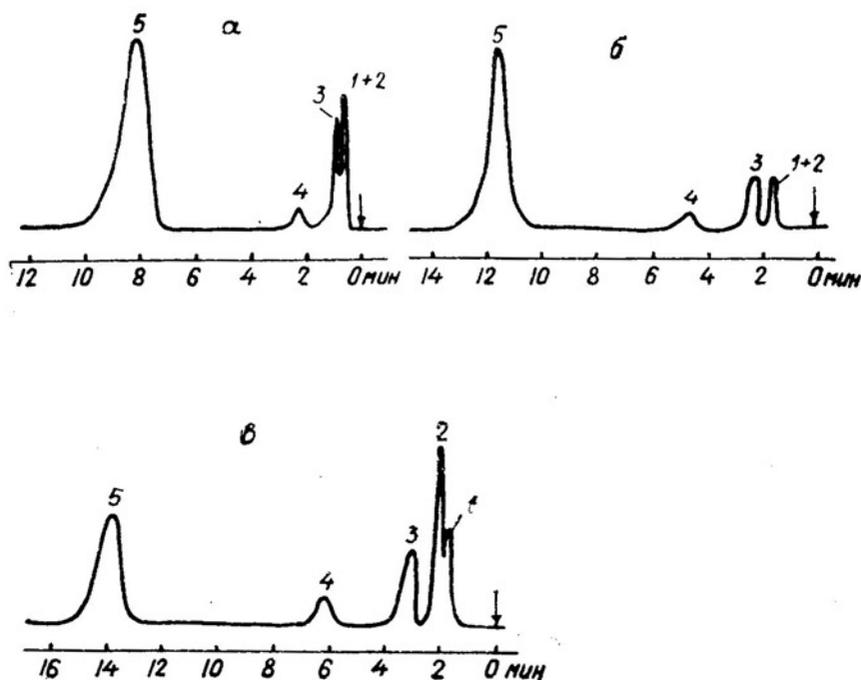


Рис. 1. Хроматограммы искусственной смеси газов с сорбентом — углем СКТ зернением 0,2—0,31 мм (длина колонки: а — 1,2 м, б — 2,5 м, в — 3,7 м)
 1 — O₂, 2 — N₂, 3 — CO, 4 — CH₄, 5 — CO₂

На основании проведенных экспериментальных исследований можно предложить следующую методику изучения газовой-жидкой включений в минералах.

Из выбранных к анализу минералов готовятся пластинки, и включения изучаются под микроскопом: предварительно устанавливаются генерации включений, определяется соотношение жидкой и газовой фаз. Затем методом электронного микрозондирования определяется качественный состав включений. Дополнительно можно провести криометрические замеры. Эти предварительные операции несколько трудоемки, но необходимы для правильной интерпретации результатов.

Из этого же минерала отбирается чистая фракция размером 0,25—0,5 мм (навески в 20—30 г вполне достаточно для всех последующих операций). Отобранный минерал промывается в слабой азотной кислоте и отмывается бидистиллированной водой до отрицательной реакции на анион NO₃⁻. Индикатором служит раствор бруцина в крепкой серной кислоте: при наличии нитратов появляется ярко-розовое окрашивание, переходящее через некоторое время в золотистое. Чистая фракция минерала сушится (лучше под вакуумом), и 1—2 г отбираются для декрепитации и снятия дериватограмм. В этом случае (Научитель, 1968) термовесовой анализ служит для контроля процесса декрепитации. Если фиксируются две генерации включений, то их необходимо отделить и одновременно провести анализ. Оставшаяся часть мине-

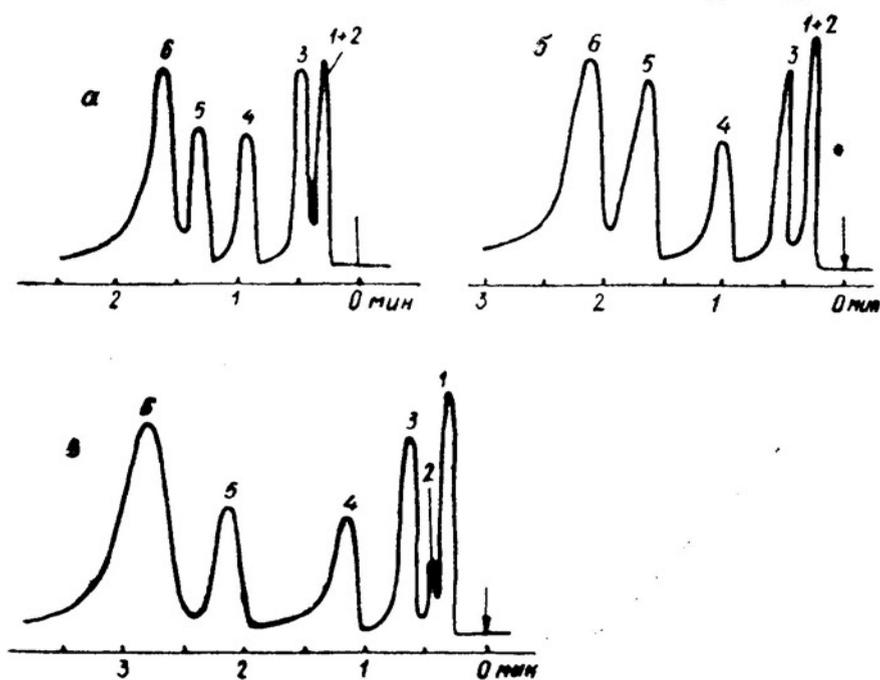


Рис. 2. Хроматограммы искусственной смеси газов с сорбентом — полисорбентом 1 зернением 0,1—0,3 мм (длина колонки: а — 1,2 м, б — 2,7 м, в — 3,7 м)
1 — воздух, 2 — CH_4 , 3 — CO_2 , 4 — NH_3 , 5 — H_2S , 6 — H_2O

рала делится на 3 части, которые нагреваются параллельно в приставке для ввода газов в хроматограф в атмосфере гелия. Необходимо помнить, что использование метода газовой хроматографии с вскрытием включений термическим путем целесообразно лишь при изучении тех минералов, которые не разлагаются с повышением температуры.

Первичные и вторичные включения хроматографически анализируются на воду и газы. Чтобы получить количественные результаты, для каждого компонента строятся калибровочные графики в координатах: площадь пика — количество соединения. Используемый в работе метод абсолютной калибровки довольно прост, но требует постоянства режима и точности приготовления стандартных смесей.

Вскрытые включения экстрагируются водой при помощи ультразвука, чтобы избежать адсорбции катионов и анионов, если образец истирается до пудры. Обычно экстракция происходит практически полностью. После этой, повторной, промывки проверяется растворимость минерала или примесей, входящих в него. Полученные результаты вычитаются из результатов первой вытяжки.

Далее исследуемый раствор (40—80 мл, в зависимости от навески) анализируется следующим образом. Отбирается аликвота 5—8 мл для определения Li, Na, K, Ca, Mg методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии, при котором определения достаточно чувствительны и селективны (Полуэктов, Зелукова, 1964). Абсорбционный метод обладает рядом преимуществ, среди которых особенно важно то, что он свободен от таких помех, как наложение излучения сопутствующих элементов, излучения пламени и др.

Для определения хлоридов, бромидов и йодидов обычно применяют аргентометрический метод. Во всех случаях ионы хлора необходимо отделять от бромидов, йодидов, роданидов, которые всегда мешают определению ионов хлора. При проведении анализа методом водной вы-

тяжки, так как растворы мутные, аргентометрический метод неприменим. Появление в последние годы в аналитической химии работ по применению ионоселективных электродов упростило задачу определения галогенидов в растворах (Дарст, 1972; Гордиевский и др., 1972; Крешков и др., 1974). Анионы фтора и хлора в нашей работе определялись из 5 мл раствора при помощи ионоселективных электродов «ОР—F—7112D» и «ОР—Cl—7112D». Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Измерения проводились потенциометрическим методом на прецизионном рН-метре «Radelkis» типа ОР-205. Калибровочные графики строились по стандартным растворам в координатах $E - \text{p}x$, где x — Cl или F. Метод проверен на искусственных смесях солей NaHCO_3 , KCl, KF. Стандартное отклонение результатов составило 1—5 отн. % для концентраций $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ М, для более низких концентраций ионов хлора и фтора относительная ошибка не превышала 10% (табл. 1). Вначале анализируется концентрация хлора, а после добавления буферного раствора замеряется содержание фтора.

Таблица 1

Результаты определения ионов хлора и фтора в искусственно приготовленных растворах

Теоретическое содержание хлора и фтора	100	50	10	5	1	0,5	0,1	0,05	0,01
Найдено хлора, ммоль/л · 10 ⁻¹	96,9	48,5	10,4	4,7	1,1	0,5	0,092	0,054	0,011
Относительная ошибка, ±%	-3,1	-3,0	+4,0	-6,0	+10,0	0,0	-8,0	+8,0	+10,0
Найдено фтора, ммоль/л · 10 ⁻¹	102,7	48,7	9,7	5,2	0,95	0,52	0,11	0,054	0,011
Относительная ошибка, ±%	+2,7	-2,6	-3,0	+4,0	-5,0	+4,0	+10,0	+8,0	+10,0

Ион аммония анализируют из 10 мл раствора, используя реактив Несслера. Бикарбонат-ион определяется титрованием 0,01N HCl с продуванием аргона; индикатором служит реактив Гроага. Сульфат-ион титруется 0,01N раствором BaCl_2 в спиртовой или ацетоновой среде с ортаниловым К, причем раствор предварительно пропускается через колонку с катионитом КУ-2.

Результаты двух параллельных определений компонентов газожидких включений представлены в табл. 2, в которой, чтобы получить истинную концентрацию раствора, количество солей нужно относить не к навеске минерала, а к количеству воды во включениях. Следует заметить, что аналитически определяемые формы катионов и анионов не всегда соответствуют тем формам, в которых они находятся во включениях, тем более в растворах при повышенных температурах в момент кристаллизации минерала. Так, сульфат-ион представлен в таблице как SO_4 , но часть его может находиться в растворе и в других формах. Компоненты в растворе могут находиться и в виде комплексов. Например, как указывают Л. А. Банникова и соавторы (1975), Ca при повышенных температурах на 70% связан в комплексы CaCO_3 .

Предлагаемая последовательность изучения химического состава газожидких включений позволяет получать наибольшую информацию о составе гидротермального раствора за сравнительно короткое время хода анализа.

Таблица 2

Солевой состав газовой-жидких включений в кварце по двум параллельным (I и II) определениям

Компоненты	I		II	
	мг-экв/л	экв.-%	мг-экв/л	экв.-%
Li	He обн.	—	He обн.	—
Na	467	61,4	451	61,6
K	194	25,5	190	26,0
Mg	He обн.	—	He обн.	—
Ca	72	9,4	70	9,6
NH ₄	28	3,7	21	2,8
Сумма катионов	761	100,0	732	100,0
F	53	7,2	54	7,5
Cl	211	28,4	200	27,8
HCO ₃	346	46,6	347	48,3
SO ₄	132	17,8	118	16,4
Сумма анионов	742	100,0	719	100,0
H ₂ O, вес. %	0,377		0,359	
Сумма катионов				
Сумма анионов	1,03		1,02	

ЛИТЕРАТУРА

- Банникова Л. А., Сушевская Т. М., Волков Б. И. Химический состав и комплексобразование в растворах, формировавших кинওয়ারные месторождения Северо-Западного Кавказа.— «Геохимия», 1975, № 5, с. 715—726.
- Гордиевский А. В., Сырченков А. Я., Саввин Н. И., Штерман В. С., Кожухова Г. Г. Анион-чувствительные индикаторные электроды.— «Зав. лаб.», 1972, т. 38, № 3, с. 265—268.
- Дарст Р. Применение ионоселективных электродов в аналитической химии.— В кн.: Ионоселективные электроды. М., «Мир», 1972, с. 363—401.
- Крешков А. П., Казарян Н. А., Сырых Т. М. Применение гомогенных ионоселективных электродов для определения хлоридов в среде спиртов.— ЖАХ, 1974, т. 29, № 5, с. 1025—1028.
- Миронова О. Ф. Газохроматографический анализ включений в минералах.— ЖАХ, 1973, т. 28, № 8, с. 1561—1564.
- Научитель М. А. О контроле метода декрепитации и использовании термовесового анализа для сравнения условий образования касситеритов.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, т. 2. М., «Наука» 1968, с. 255—260.
- Полуэктов Н. С., Зелюкова Ю. В. Абсорбционная фотометрия пламени.— «Зав. лаб.», 1964, т. 30, № 1, с. 33—38.
- Реддер Э. Флюидные включения как реликты рудообразующих флюидов.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970, с. 428—478.
- Сушевская Т. М. Недостатки метода водных вытяжек при анализе состава включений.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, т. 2. М., «Наука», 1968, с. 80—83.
- Хитаров Д. Н. Изучение состава и других особенностей газовой-жидких включений на современном этапе.— В кн.: Минеральные микровключения. М., «Наука», 1965, с. 74—249.
- Хитаров Д. Н. Некоторые методические вопросы определения химического состава газовой-жидких включений с помощью водных вытяжек.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, т. 2. М., «Наука», 1968, с. 76—80.
- Roedder E. Data of geochemistry. 6th ed. Chapt. J. Composition of fluid inclusions.— 2 «Geol. Surv. Profess. Pap.», 1972, № 440-JJ, x, 188 p.

СОДЕРЖАНИЕ

Часть первая. Минералы магматических пород и руд

Иванова В. Л. Структурное состояние многофазных полевых шпатов и его генетическое значение	4
Вольнец О. Н., Пополитов Э. И., Флеров Г. Б., Кирсанов И. Т. Распределение ряда главных и малых элементов в плагиоклазах четвертичных вулканических пород и включений Курило-Камчатской островной дуги	24
Колосков А. В., Селиверстов В. А., Долгова Т. В. Оливины и пироксены ультраосновных пород Восточной Камчатки	47
Вольнец О. Н., Колосков А. В., Флеров Г. Б., Кирсанов И. Т., Пополитов Э. И. Петрогенетическая информативность оливинов четвертичных вулканитов Камчатки и Курил	59
Старков Г. Н., Зимин С. С. Флогопиты и биотиты из габброидов и плагиогранитов Срединного хребта Камчатки и Буреинского массива	70
Иванов В. С., Худоложкин В. О. Результаты комплексного изучения состава биотитов гранитоидных пород	83
Щека С. А., Нарнов Б. А. О возможности транспортировки ультраосновных ксенолитов базальтоидными расплавами	86
Левашев Г. Б., Серых В. И. Элементы-примеси магнетитов гранитоидов Центрального Казахстана	91
Щека С. А. Zn-Mg-содержащий марганцевый магнетит из Приморья	97
Постникова В. П. Об адсорбционных свойствах гидрата окиси железа	101

Часть вторая. Эксперимент и физико-химические методы

Яськин Г. М., Сендеров Э. Э. Экспериментальное изучение условий кристаллизации и стабильности структурных форм калиевого полевого шпата	106
Худоложкин В. О., Урусов В. С. Экспериментальное изучение особенностей изоморфных замещений в структуре апатита	120
Нарнов Г. А. Об оценке термодинамических функций минералов по данным инфракрасной спектроскопии	123
Удовенко А. А., Волкова Л. М., Давидович Р. Л., Земнухова Л. А. Рентгеноструктурное исследование кристаллов $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$	130
Волкова Л. М. Кристаллохимические закономерности неорганических соединений Hg (II)	133
Сафронов П. П., Кацнельсон А. А., Моисеенко В. Г., Силонов В. М. Ближний порядок в минералах золота и метод его определения	138
Пятков А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ магнетитов по калибровочным графикам	144
Фомина Т. Я. К оценке точности рентгеноспектрального флуоресцентного анализа силикатных пород	147
Демченко В. С., Ковалев В. Т., Пятков А. Г., Попов А. Г. ФРК-2 как восьмиканальный автоматический квантометр для силикатного анализа	150
Демченко В. С., Пятков А. Г., Кулешова Э. Б. Возможности определения пробности золота на спектрометре «Эллиот»	154
Романенко И. М., Чубаров В. М. Количественный рентгеноспектральный локальный анализ шпинели	156
Сверкунова Т. В. О влиянии формы вхождения титана, циркония и свинца на интенсивность линий в эмиссионном спектральном анализе	159
Бутенко Т. Ю., Советников В. Т. О влиянии солей натрия и аммония на атомно-абсорбционное определение металлов	164
Малахов В. В. Об экспериментальном изучении состава газовой-жидких включений в минералах	167

Структурное состояние многофазных полевых шпатов и его генетическое значение. Иванова В. Л. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 4—23.

Разработан методика определения упорядоченности калишпатовой и альбитовой фаз пертитов. Показано преимущество метода инфракрасной спектроскопии по сравнению с оптикой и дифрактометрией. Установлено, что структура щелочного полевого шпата постепенно изменяется от «высокого» санидина до «низкого» альбита. Для характеристики энергетического состояния минерала вводится величина Ψ — степень уплотнения решетки, определяемая по ИК спектрам поглощения. Применение методики дифференцированной оценки структурного состояния пертитовых фаз по ИК спектрам показало возможность по соотношению Ψ_{ab} и Ψ_{kf} в пертитах качественно устанавливать термическую историю породы после ее кристаллизации, выделять генетически различные магматические комплексы.

Ил. 9, табл. 6, библи. 32.

УДК 550.4 : 552.323

Распределение ряда главных и малых элементов в плагиоклазах четвертичных вулканических пород и включений Курило-Камчатской островной дуги. Волюнец О. Н., Пополитов Э. И., Флеров Г. Б., Кирсанов И. Т. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 24—46.

Изучено распределение Са и Na, а также К, Ва, Sr, Rb, Li, Fe, Mn, Mg. Установлено, что состав плагиоклазов в вулканических породах зависит не только от основности пород, но и от щелочности и степени газонасыщенности исходных расплавов, а концентрации в плагиоклазах малых и редких элементов — от валовых составов плагиоклазов, редкоэлементного и валового состава материнских пород и от условий образования плагиоклазов.

Ил. 7, табл. 6, библи. 38.

УДК 552.12 : 549(571.6)

Оливины и пироксены ультраосновных пород Восточной Камчатки. Колосков А. В., Селиверстов В. А., Долгова Т. В. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 47—58.

В пределах региона ультраосновные породы наблюдаются в массивах гипербазитов, имеющих разную глубину становления, в виде серии даек меймечитов, а также в верхах разреза раннегеосинклинальных образований позднемелового возраста в виде вулканитов (туфы и лавы меймечитов). Минералы ультраосновных пород Восточной Камчатки по составу близки к соответствующим минералам альпинотипных гипербазитов, хотя и отличаются рядом специфических особенностей, вызванных, по видимому, некоторыми особенностями родоначальных ультраосновных расплавов.

Ил. 3, табл. 2, библи. 20.

УДК 552.323(571.6)

Петрогенетическая информативность оливинов четвертичных вулканитов Камчатки и Курил. Волюнец О. Н., Колосков А. В., Флеров Г. Б., Кирсанов И. Т., Пополитов Э. И. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 59—69.

Сопоставление химических особенностей «вулканических» и «плутонических» оливинов и содержащих их пород (в широком диапазоне основности) показало коррелятивные связи между магнезиальностью оливинов и пород. «Вулканические» оливины оказались заметно более неравновесными по отношению к составу материнских пород, чем «плутонические». Высказано предположение о кристаллизации «вулканических» оливинов на малых глубинах. Установлено, что содержание Ni, Co, Mn в оливинах коррелирует с Mg/Fe отношениями в них и отличается для разных регионов,

Ил. 6, табл. 1, библи. 33.

УДК 549.6(571.6)

Флогопиты и биотиты из габброидов и плагиогранитов Среднего хребта Камчатки и Бурейского массива. Старков Г. Н., Зимин С. С. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке, Владивосток, 1977, с. 70—82.

Рассмотрены химические и кристаллооптические особенности флогопитов из ультраосновных пород (кортландитов), а также из норитов, габбро-норитов и плагиогранитов Среднего хребта Камчатки и Буреинского кристаллического массива. Установлено, что увеличение кремнекислотности габброидов ведет к возрастанию в слодах содержания глинозема и общей железистости. Приведены рассчитанные уравнения зависимости показателя преломления в флогопитах и биотитах из габброидов от их общей железистости.

Ил. 2, табл. 4, библиограф. 16.

УДК 549.623.54.02

Результаты комплексного изучения состава биотитов гранитоидных пород. Иванов В. С., Худоложкин В. О. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 83—85.

Представлены результаты химического, спектрального и рентгенографического исследования серии биотитов из гранитоидных пород. Рассмотрено распределение элементов-микропримесей в биотитах в процессе их хлоритизации.

Табл. 1.

УДК 552.323.5/5 : 532.582.92

О возможности транспортировки ультраосновных ксенолитов базальтоидными расплавами. Щека С. А., Нарнов Б. А. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 86—90.

На основании литературных данных о вязкости природных расплавов по известным формулам гидравлики рассчитаны возможные скорости погружения в них твердых тел различных размеров и плотности. Установлено, что скорость погружения ($V_{кр}$) крупных ($d=20$ см) ксенолитов, соответствующих гипербазитам, колеблется при широких вариациях кремнеземистости и щелочности расплавов от долей сантиметров до 2 м/сек. В расплавах, богатых летучими элементами, а также Fe, Mg и Ca, $V_{кр}$ возрастает. $V_{кр}$ мелких тел ($d=5$ см) близки. Полученные величины V показывают, что вынос из глубин ультраосновных ксенолитов возможен лишь при взрывах или переохлажденными порциями магмы.

Ил. 3, библиограф. 11.

УДК 550.4 : 549.514

Элементы-примеси магнетитов гранитоидов Центрального Казахстана. Левашев Г. Б., Серых В. И. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 91—96.

Характеризуется микроэлементный состав магнетитов пород геосинклиальной габбро-плагиогранитной формации и формации позднеорогенных ультракислых гранитов Центрального Казахстана. Приведены данные о содержании микроэлементов и их корреляциях — свидетельство геохимической специфичности магнетитов этих контрастных по составу гранитоидных формаций.

Табл. 4, библиограф. 1.

УДК 549.731.1

Zn-Mg-содержащие марганцевый магнетит из Приморья. Щека С. А. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 97—100.

В скарнах Белогорского месторождения обнаружена редкая разновидность магнетита, содержащего Zn (до 2,2% массы), Mg (до 26%), Sn (до 0,3%) и Mn (до 9,7%). Охарактеризован состав, катионное распределение и некоторые свойства.

Табл. 2, библиограф. 4.

УДК 553.31 : 541.183

Об адсорбционных свойствах гидрата окиси железа. Постникова В. П. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 101—104.

На основании изучения литературных источников сделан вывод о том, что гидроксиды железа и их различные минеральные формы являются своеобразными кон-

центраторах различных элементов, в связи с чем железные шляпы месторождений должны быть использованы в качестве поискового признака.

Табл. 3, библиография. 26.

УДК 549.651 : 550.4

Экспериментальное изучение условий кристаллизации и стабильности структурных форм калиевого полевого шпата. Яськин Г. М., Сендеров Э. Э. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 106—119.

Эксперименты по обработке растворами КОН гелей состава $KAlSi_3O_8$ природных и искусственных КППШ при 200—600°C и 1000—2000 атм. показали, что при 550°C и выше действие щелочных растворов как катализаторов практически прекращается. Изучение фазовых соотношений КППШ позволило выяснить, что выше 500°C устойчивы санидины, равновесная степень порядка которых с ростом температуры непрерывно уменьшается; ниже 500° образуются ортоклазы; около 500° имеет место равновесие моноклинного КППШ и заметно упорядоченного микроклина.

Ил. 4, табл. 4, библиография. 27.

УДК 549.753.11

Экспериментальное изучение особенностей изоморфных замещений в структуре апатита. Худоложкин В. О., Урусов В. В. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 120—122.

В работе обсуждаются результаты экспериментального изучения упорядочения катионов в структуре апатита в зависимости от температуры и состава. Проведен энергетический анализ отдельных вкладов в энергию упорядочения, обусловленных различием радиусов и характера химической связи.

Табл. 3, библиография. 4.

УДК 549 : 535.8

Об оценке термодинамических функций минералов по данным инфракрасной спектроскопии. Нарнов Г. А. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 123—129.

На основе анализа ИК спектров поглощения широкого класса минералов, имеющих в своей кристаллической структуре тетраэдрические группы xO_4 ($x=Si, W, Mo$ и др.), выведено эмпирическое уравнение, связывающее характеристическую дебаевскую частоту ν_D минерала с частотой, определяющей положение в ИК спектре полосы поглощения, приписываемой антисимметричным валентным колебаниям ν_3 тетраэдра xO_4 . Для определения положения в ИК спектре этой полосы поглощения предложен оригинальный прием.

Ил. 1, табл. 2, библиография. 9.

УДК 548.73

Рентгеноструктурное исследование кристаллов $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$. Удовенко А. А., Волкова Л. М., Давидович Р. Л., Земнухова Л. А. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 130—132.

Определена кристаллическая структура фторонитратного соединения трехвалентной сурьмы состава $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$, относящаяся к моноклинной сингонии: $a=15,02(3)$, $b=7,17(2)$, $c=5,69(1)$ Å, $\gamma=92^\circ 16'$, пр. гр. B2/m, $\rho_{\text{эксп}}=3,19$, g/cm^3 , $\rho_{\text{выч}}=3,35$ g/cm^3 , $Z=2$. Установлено, что структура $K_3Sb_2(NO_3)_2F_7$ построена из изолированных димеров $[Sb_2F_7]^-$, групп NO_3 и катионов калия. Координационный полиэдр атома сурьмы представляет собой тригональную бипирамиду SbF_4 со свободной электронной парой в экваториальной плоскости.

Ил. 1, табл. 2, библиография. 5.

УДК 649.291.1 : 548.3

Кристаллохимические закономерности неорганических соединений Hg(II). Волкова Л. М. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 133—137.

Описаны координации Hg (II) и приведены межатомные расстояния ртути — лиганд для различной ее координации в известных структурах соединений Hg (II). Установлена корреляция между кратчайшими расстояниями Hg—Hg, координацией ртути и характером связи ее координационных полиэдров, что может быть использовано для локализации легких атомов при определении структур соединений Hg (II).

Табл. 3, библиограф. 31.

УДК 549.283 : 53

Ближний порядок в минералах золота и метод его определения. Сафронов П. П., Кацнельсон А. А., Моисеенко В. Г., Силов В. М. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 138—143.

Описана методика определения ближнего порядка в сплавах Au с Ag, моделирующих серебросодержащие минералы Au по диффузному рассеянию рентгеновских лучей. Установлена концентрационная зависимость степени ближнего порядка в этих сплавах. Отмечено незначительное влияние температуры отжига в интервале 300—600°C на ближнее упорядочение в подобных сплавах.

Ил. 3, табл. 2, библиограф. 5.

УДК 549.731.13 : 543.426

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ магнетитов по калибровочным графикам. Пятков А. Г. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 144—146.

На основе рентгеноспектрального флуоресцентного анализа магнетитов из изверженных пород Дальнего Востока показано, что концентрация элементов в исследуемой пробе может быть определена с достаточной степенью точности непосредственно по калибровочным графикам.

Ил. 1, табл. 2, библиограф. 4.

УДК 547.6 : 543.426

К оценке точности рентгеноспектрального флуоресцентного анализа силикатных пород. Фомина Т. Я. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 147—149.

Наименьшая ошибка воспроизводимости получена при определении содержания SiO₂, Al₂O₃, K₂O. Выяснено, что точность определения содержания основных породообразующих элементов не зависит существенно от кислотности и щелочности пород с умеренной концентрацией (<5%) летучих компонентов.

Табл. 3, библиограф. 4.

УДК 549 : 535.8

ФРК-2 как восьмиканальный автоматический квантометр для силикатного анализа. Демченко В. С., Ковалев В. Т., Пятков А. Г., Попов А. Г. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 150—153.

Описана модернизация серийного пятиканального квантометра ФРК-1Б для полного силикатного анализа на 8 элементов, начиная с Mg. Несложные изменения в схеме прибора позволили полностью автоматизировать ведение анализа, не прибегая к дополнительным электронным пересчетным каналам. Обслуживание прибора оператором упростилось, а подключение устройства вывода данных на перфоленту (серийный УПЛ) позволяет быстро производить расчет концентрации по любой из современных методик.

Ил. 4, табл. 1, библиограф. 2.

УДК 553.411 : 535.81

Возможности определения пробы золота на спектрометре «Эллиот». Демченко В. С., Пятков А. Г., Кулешова Э. Б. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 154—155.

Рассмотрены возможности использования спектрометра для определения пробыности Au в сплавах с Ag. Представлен калибровочный график. Оценена точность предлагаемой методики.

Ил. 1, табл. 1, библиограф. 1.

УДК 549.731.11 : 535.8

Количественный рентгеноспектральный локальный анализ шпинели. Романенко И. М., Чубаров В. М. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 156—158.

Сопоставлены два метода расчета фактора обратного рассеяния. Оценена точность анализа и сходимость его результатов с результатами химических определений для хромовых и глиноземистых шпинелей.

Табл. 2, библиограф. 2.

УДК 549 : 535.8

О влиянии формы вхождения титана, циркония и свинца на интенсивность линий в эмиссионном спектральном анализе. Сверкунова Т. В. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке. Владивосток, 1977, с. 159—163.

Показано, что при анализе Ti, Zr, и Rb в породах и минералах силикатного состава необходимо учитывать форму вхождения элементов. При изготовлении эталонов целесообразно использовать минеральные формы определяемых элементов, так как применение окислов вызывает большую систематическую ошибку.

Ил. 3, табл. 1, библиограф. 6.

УДК 546.4/5—546.72/74 : 543.42

О влиянии солей натрия и аммония на атомно-абсорбционное определение металлов. Бутенко Т. Ю., Советников В. Т. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 164—166.

Рассмотрено влияние хлоридов и нитратов натрия и аммония на атомно-абсорбционное определение Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd. Установлено, что хлорид и нитрат аммония не влияют на атомную абсорбцию металлов, а хлорид и нитрат натрия подавляют ее.

Ил. 1, табл. 1, библиограф. 9.

УДК 549 : 543.544

Об экспериментальном изучении состава газовой-жидких включений в минералах. Малахов В. В. «Минералогические исследования на Дальнем Востоке». Владивосток, 1977, с. 167—171.

Состав газовой фазы определялся методом газовой хроматографии. Применение ионселективных электродов и атомно-абсорбционной спектрофотометрии позволило определить солевой состав гидротермальных растворов с высокой степенью точности.

Ил. 2, табл. 2, библиограф. 12.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
НА ДАЛЬНЕМ ВОСТОКЕ

Редактор Б. Княжицкая

Художник Т. Дурнова

Техн. редактор Н. Павлова

Корректоры Н. Прокопенко и И. Здорова

ВД 00382. Сдано в набор 19.IV 1977 г. Подписано к печати
31.VIII 1977 г. Формат 70×108/16. Усл. печ. л. 15,75. Уч-изд.
л. 12,4. Тираж 1000 экз. Бумага тип. № 1. Цена 1 р. 38 к.
Заказ 172

Редакционно-издательский отдел
Дальневосточного научного центра Академии наук СССР
690600, Владивосток, Ленинская, 50
Полиграфический комбинат Управления издательств,
полиграфии и книжной торговли Приморского
крайисполкома
Владивосток, Океанский пр., 69