



МИНЕРАЛЫ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД УКРАИНСКОГО ЩИТА

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

МИНЕРАЛЫ
КАРБОНАТНЫХ ПОРОД
УКРАИНСКОГО ЩИТА

1841

КІЕВ • НАУКОВА ДУМКА • 1976



552
M6I

УДК 549.74 (477)

В работе дается детальная характеристика основных породообразующих и большинства второстепенных акцессорных минералов карбонатных пород Украинского щита. Всего рассмотрен 41 минерал. Для большинства из них приводятся химические анализы (около 150 анализов) и оптические константы. Особенности состава минералов исследовались с применением методов ПМР, ИКС, термодоминесцентного, рентгеноструктурного и термического анализов.

Отмечены изменения состава минералов в связи с их генезисом и различной фациальной принадлежностью.

Рассчитана на петрографов и минералогов, занимающихся изучением кристаллических пород.

Авторы

Р.И.Сиромтак, Н.И.Половко, Н.М.Бондарева,
Г.Л.Кравченко, А.Я.Парфенова, Г.Л.Сокирко, С.Д.Сливак

Ответственный редактор

д-р геол.-мин. наук И.Б.Щербаков

Рецензенты

кандидаты геол.-мин. наук А.П.Каршенбаум и С.М.Рябоконь

Редакция наук о Земле

М 20805 - 389
М221(04)-76-287-76

С Издательство "Наукова думка", 1976

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

Аб - альбит	окт - октаэдрический
Акт - актинолит	Ол - оливин
Альм - альмандин	орадж. - оранжевый
Ам - амфибол	Орт - ортоклаз
Ан - анортит	Пар - паргасит
ан. - анализ	Пи - пироксен
Андр - андрадит	Пир - пироп
Ап - апатит	Пк - пектолит
бесцв. - бесцветный	Пл - плагиоклаз
Би - бистит	Пр - периклаз
бл. - бледный	Р.об. - роговая обманка
Бр - брусит	роз. - розовый
бур. - бурый	Рп - ромбический пироксен
буров. - буроватый	св. - светлый
бутыл. - бутылочный	сер. - серый
Вз - везувиан	Сил - силикат
Вол - волластонит	син. - синий
голуб. - голубоватый	синев. - синеватый
Гр - гранат	сиран. - сираневый
Грос - гроссуляр	Ск - скаполит
Ди - диопсид	Сл - салит
До - доломит	Сп - серпентин
ж. - желтый	Спес - спессартин
зел. - зеленый	Сф - сфен
Ка - кальцит	т. - темный
Карб - карбонат	Та - тальк
Кв - кварц	Тр - треполит
кирп. - кирличный	Фа - фаялит
кор. - коричневый	Фас - фассаит
Клш - калиевый полевой шпат	д.ед. - формульные единицы
крем. - кремовый	Фл - флогопит
Ма - мариалит	Фо - форстерит
Ме - мейнит	Хо - хондрит
Мгт - магнетит	Хп - халькопирит
Мз - магнезит	Хл - хлорит
Мк - микроклин	Черн. - черный
Мп - моноклинный пироксен	Шл. - шлиф
Му - мусковит	Шп - шпинель
	Эп - эпидот

Цифры возле символов минералов обозначают железистость магнезиально-железистых силикатов, номера плагиоклаза и скаполита (напр., Ab_{10} , Ch_{65}).

ПРЕДИСЛОВИЕ

Карбонатные породы широко развиты на территории Украинского щита и встречаются во всех разновозрастных суперкрустальных толщах. Хотя количественно они составляют всего около 1% объема слагающих щит метаморфических образований, изучение карбонатных пород, кроме общеgeологических аспектов (стратиграфическое положение, фациальная и формационная принадлежность и т.п.), представляет большой интерес для выяснения протекавших в них метаморфических и метасоматических процессов, так как они являются весьма реакционноспособными образованиями, чутко реагирующими на изменение физико-химической обстановки.

Начиная с 1962 г. сотрудники отдела метаморфических и метасоматических процессов ИГиМ АН УССР в содружестве с работниками производственных организаций Министерства геологии УССР изучали карбонатные породы Украинского щита.

В итоге этих работ была написана коллективная монография "Карбонатные породы Украинского щита" (1975), в которой приведены данные об условиях залегания, детальная петрографическая характеристика мраморов, кальцифиров, известково-силикатных роговиков, сланцев, гнейсов и продуктов их метасоматической переработки, представленных скарнами и околоскарновыми образованиями, рассмотрены с позиций парагенетического анализа процессы прогрессивного и регрессивного метаморфизма, кратко охарактеризованы полезные ископаемые и рудопроявления в карбонатных породах, намечены перспективы их металлоносности.

При этих исследованиях был собран большой фактический материал по породообразующим и некоторым акцессорным минералам карбонатных пород, послуживший основой для составления настоящей монографии.

В работе приведено около 150 химических анализов минералов (в том числе более 100 оригинальных), результаты многочисленных спектральных и термических анализов, замеры оптических констант минералов и определения их удельного веса. Для тонкого изучения минералов были использованы новейшие методики исследования вещества: ядерный магнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия, спектры оптического поглощения, моно-кристаллические дифрактограммы с расшифровкой параметров ячеек и др.

Аналитические исследования проводились в лабораториях Института геохимии и физики минералов АН УССР. Мономинеральные фракции выделены в лаборатории обогащения О.П. Коротковой, В.Г. Гордиенко, Т.Ф. Скрынник и О.В. Лысенко под руководством Г.Я. Терец; все фракции тщательно проверены под бинокуляром и в иммерсионных препаратах с целью отбора максимально чистых проб. Химические анализы минералов выполнены аналитиками Б.В. Мирской, Л.А. Стеценко, Р.Л. Левиной, А.А. Стригной и А.И. Самчик; спектральные анализы - Л.А. Орловой и Р.М. Шварук под руководством О.А. Кульской. Рентгеноструктурные исследования и расчеты параметров ячеек выполнены А.Л. Литвином, расшифровка спектров НМР, ИКС и оптического поглощения - И.В. Матяшем, М.А. Пластининой и А.П. Платоновым, термические анализы - Д.З. Рахмангуловой.

Помимо оригинальных данных, авторы использовали многочисленные литературные источники. Материалы по минералогии карбонатных пород Ушомирского блока на Волини были переданы нам Е.К. Пискорской. Все это позволило дать сводную минералогическую характеристику карбонатных пород, развитых в различных районах Украинского щита.

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Графит

Графит в качестве акцессорного минерала довольно широко развит в карбонатных породах Украинского щита. Он известен в кальцифирах и известково-силикатных роговиках Приазовья, в доломитовых мраморах бассейна Тетерева, в силикатных кристаллических известняках Хощеватско-Завальевского и Петровского районов, особенно много его (до 3-4%) в кальцифирах у с.К.Маркса по р.Берде. Характерно, что наибольшие содержания графита в карбонатных породах наблюдаются там, где они залегают в непосредственной близости от графито-биотитовых гнейсов.

Обычно графит представлен небольшими чешуйками или таблитчатыми кристаллами размерами до 0,6 мм, часто несколько деформированными, с расщепленными концами и "размазанными" ("бахромчатыми") контурами. В большинстве случаев он ассоциирует с флогопитом и образует с ним параллельные срастания по базопинакоиду. Взаимоотношения этих минералов трактуются некоторыми исследователями (Семененко и Щуков, 1955; Ушакова, 1960) как замещение флогопита графитом. В скалолитсодержащих породах, особенно если в них нет флогопита, графит бывает приурочен к обогащенным скалолитом и кальцитом участкам и частично образует в них мелкие включения.

Происхождение графита связано, по-видимому, с наличием в исходных отложениях примеси органического вещества, что вполне естественно для карбонатных осадков, причем, существенную роль в его кристаллизации играли, вероятно, процессы метасоматического переноса, тем более, что и флогопит, с которым он обычно ассоциирует, связан с метасоматическим привносом в карбонатные породы некоторых компонентов. По мнению Н.П.Семененко и Г.В.Щукова (1957), отложение графита могло происходить при температуре 650-350°C.

СУЛЬФИДЫ

Галенит

Незначительные проявления галенитовой минерализации в виде единичных знаков встречены в пределах Кочеровского синклиниория (бассейн Тетев-

рева) в кальцифирах у с. Таборище, в доломитовых мраморах Негребовского участка и (совместно с флогопитом) у с. Козиевки. Следует отметить, что свинец в количестве тысячных долей процента распространен в карбонатных породах на всей территории Украинского щита.

Пирротин

Пирротин — один из наиболее распространенных рудных минералов карбонатных пород. В виде незначительной примеси он установлен во всех типах пород и во всех районах их развития. В скарнах Среднего Побужья содержание его достигает 3-10%.

Пирротин обычно образует редкую неравномерно рассеянную вкрапленность; реже, обычно в кальцифирах, — сростки нескольких зерен, приуро-

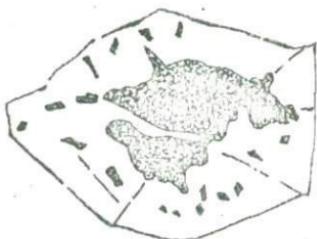


Рис. I. Включения пирротина в зерне карбоната (Приазовье, обр. 252/81; черное — пирротин, белое — карбонат).

ченные к пироксеновым и обогащенным магнетитом участкам. Иногда включения пирротина находятся в зернах карбонатов (рис. I) и пироксенов. Очень редко он образует тонкие микропровилки по трещинам.

Пирротин представлен зернами неправильной формы, выполняющими промежутки между нерудными минералами, реде — в виде зерен таблитчатого габитуса или кристаллов изометрической формы; последние являются псевдоморфозами по магнетиту. Размер индивидов 0,01 — 1,0 мм (преимущественно 0,1-0,4 мм). В кальцифирах Среднего Побужья в отдельных зернах пирротина отмечены структуры распада твердого раствора. Среди них встречаются очень мелкие включения пентландита, расположенные строго ориентированно. Довольно часто пирротин содержит включения халькопирита (рис. 2) или ассоциирует с халькопиритом и пиритом (рис. 3). Судя по взаимоотношению рудных минералов, можно предположить, что пирротин кристаллизовался последним.

В кальцифирах Среднего Побужья наблюдается замещение пирротина по

трещинам спайности тонкозернистым агрегатом пирита и марказита (рис. 4, 5), что, по данным П.Рамдора (1962), весьма распространено. Редко пиротин замещается халькопиритом. Наблюдается также превращение пирротина

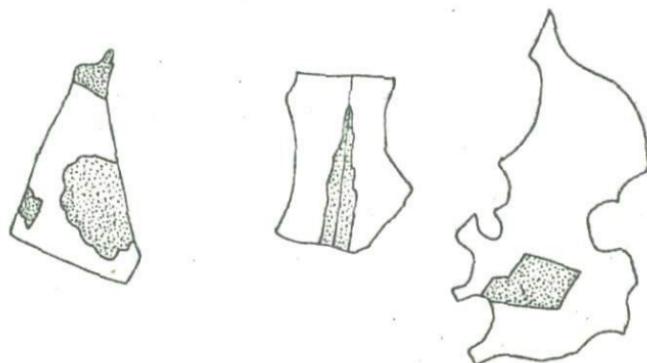


Рис.2. Включения халькопирита в зернах пирротина (Побужье, обр. 18502/I29,3; серое - халькопирит, белое - пирротин).

в агрегат пирита и магнетита, образующих незакономерные срастания (рис. 6). Реакция, происходящая при этом, может иметь следующий вид:

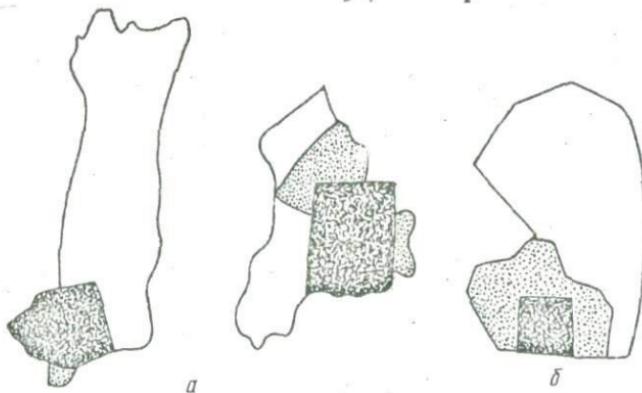
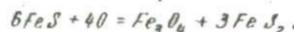


Рис.3. Взаимоотношения пирротина, пирита, халькопирита: а - Приазовье, обр. 251/88, б - Побужье, обр. 18502/I29,3; белое - пирротин, серое - халькопирит, черное - пирит.

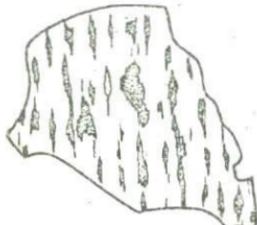


Рис.4. Замещение пирроти-
на по трещинам спайности тонко-
зернистым агрегатом пирита и
магнетита (Побужье, обр. I8502/171; пирит +
магнетит, + марказит, серое -
пирротин).

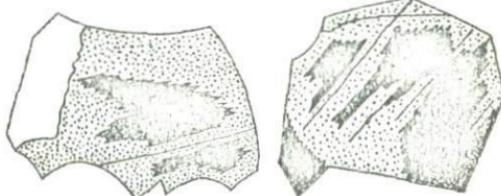


Рис.5. Замещение пирротина мелкозер-
нистым агрегатом пирита и марказита
(Побужье, обр. I8502/129, 3; черное -
пирит + марказит, серое - пирротин,
белое - халькопирит).

В некоторых случаях установлено замещение магнетита пирротином (рис.7).

Судя по продуктам распада пирротина (пентландит) и по наличию в нем включений халькопирита, можно говорить о наличии в его составе никеля и



Рис.6. Превращение пирротина в аг-
регат пирита и магнетита (Побужье, обр.
I8502/129, 3; черное - магнетит, серое -
пирит, белое - пирротин).

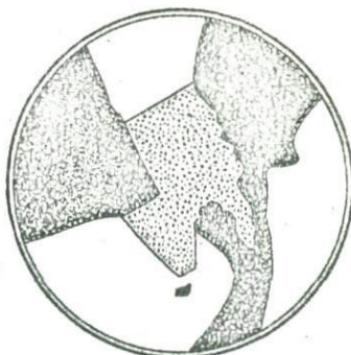


Рис.7. Замещение магнети-
та пирротином (Побужье, обр.
I8502/209, 0; черное - магнетит,
серое - пирротин, белое - не-
рудные минералы).

меди. Спектральными анализами пирротинов (участок Куксунгур) установлено (в %): $Mn = 0,03-0,08$; $Ni = 0,05-0,1$; $Ti = 1,0-2,0$; $V = 0,001$; $Cr = 0,002-0,004$; $Zr = 0,004$; $Cu = 0,006-0,02$; $Pb = 0,0003-0,006$; $Ag = 0,0001-0,0002$; $Ba = 0,001$; $Y = 0,0023$. По данным Е.К.Пискорской (1969), в пирротине из карбонатных пород района Ушомира обнаружены Ni , Co и Cu .

Халькопирит

Халькопирит, в отличие от пирротина, незначительно распространен и очень редко образует самостоятельную вкрапленность или тонкие прожилки. Иногда он находится в ассоциации с пиритом и пирротином (рис.3). В скаполит-гранат-везувиановых скарнах у с.Семеновки (бассейн Тетерева) встречен халькопирит совместно с молибденитом. Обычно же он находится в виде включений в зернах пирротина и пирита, часто замещая пирротин вдоль трещин (рис.2). Халькопирит представлен зернами таблитчатой и угловато-неправильной формы размером 0,01-0,05 мм; цвет латунно-желтый; слабо анизотропен.

Мolibденит

В виде единичных знаков молибденит в ассоциации с халькопиритом был обнаружен в протолочках из скаполит-гранат-пироксеновых и гранат-пироксен-везувиановых скарнов у с.Семеновки, а также в ассоциации с флюоритом в кальцифирах в районе с.Гнилец (бассейн Тетерева). Перспективность карбонатных пород на поиски более значительных концентраций молибденита подтверждается спектральными анализами, которыми установлены тысячные доли процента молибдена в некоторых кальцифирах этого района.

Пирит

Пирит наряду с пирротином – весьма распространенный акцессорный рудный минерал карбонатных пород Украинского щита. В относительно повышенных количествах он встречается в скарнах и кальцифирах. Его неправильные, иногда резко аллотриоморфные, реже – идиоморфные зерна рассеяны среди основной массы породы. В некоторых случаях пирит образует вытянутые зернистые агрегаты; кроме того, он наблюдается в виде тонких прожилков по микротрещинам в породе и по трещинам спайности в отдельных зернах пордообразующих минералов. Размер зерен пирита – от сотых долей до 1,0-1,5 мм (обычно 0,05-0,3 мм).

Часто в ассоциации с пиритом находятся халькопирит и пирротин. В этом случае отчетливо проявляется идиоморфизм пирита по отношению к другим рудным минералам. Однако иногда в пирите наблюдаются единичные мелкие включения халькопирита. В кальцифирах пирит часто замещает пироксены (рис.8). В кальцифирах Кривого Рога и Приазовья развиты две генерации пирита. Ранний пирит отличается концентрическим строением, обусловленным ростом кристаллов; он образует неправильные выделения в зернах карбонатов. Поздний пирит развивается по секущим трещинам (рис.9).

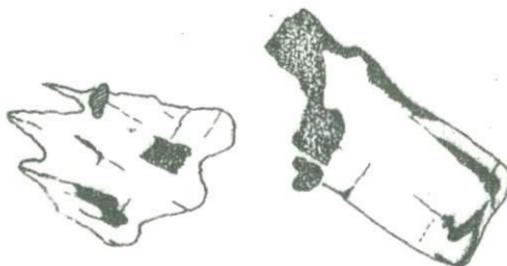


Рис. 8. Замещение пиритом пироксенов
(Приазовье, обр. 71/291; чёрное - пирит,
белое - пироксен).

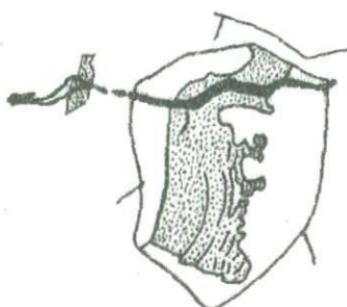


Рис. 9. Две генерации пирита: ранний - с концентрическим строением и поздний - развивавшийся по трещинам (Приазовье, обр. 252/81; первое - пирит с концентрическим строением, чёрное - поздний пирит, белое - нерудный минерал).

Пирит характеризуется нормальной бледно-желтой окраской, зерна с концентрическим строением отличаются коричневатым оттенком.

Вторичные изменения пирита проявляются в виде лимонитизации.

ГАЛОГЕНИДЫ

Флюорит

Из галоидных соединений в карбонатных породах установлен только флюорит, встретенный в мраморах и серпентин-флогопитовых кальцифирах бас-
то

сейна Тетерева (с. Козиевка, Негребовка, Гвилец и др.), а также в кристаллических известняках Петровского графитоносного района.

Флюорит образует небольшие послойные гнездовидные скопления размером до 3x5 см или тонкие (0,1-0,5 см) секущие проливки, обычно приуроченные к обогащенным флогопитом участкам; представлен мелкими угловато-округлыми зернышками с хорошей спайностью и весьма неравномерной пятнистостой фиолетовой окраской - от почти бесцветной до густой чернильно-фиолетовой; показатель преломления $n = 1,434 \pm 0,001$.

Появление флюорита, связанное с метасоматическим привносом фтора, может быть отнесено к проявлению процессов греизенизации карбонатных пород. С этой точки зрения вполне закономерна его ассоциация с таким фторсодержащим минералом, как флогопит, в анализах которого иногда установлено более 1% фтора.

ОКИСЛИ

Простые и сложные окисли

Гематит

Гематит в карбонатных породах Украинского щита встречен только в одном случае - в кальцифирах по р. Берде у с. К. Маркса, где он представлен мельчайшими темно-красными зернышками, просвечивающими по краям (Подправко и Савич-Заблоцкий, 1958). Отсутствие гематита связано с восстановительной обстановкой, господствующей в карбонатных породах.

Ильменит

Ильменит - весьма редкий минерал карбонатных пород. В виде незначительной примеси он установлен только в некоторых типах кальцифиров (амфибол-пироксеновых и скаполитовых), а также в амфибол-пироксеновых роговиках.

Обычно он представлен мелкими уплощенными таблитчатого габитуса кристалликами, часто окруженными оболочкой лейкоксена, иногда полностью его замещающего. Во многих случаях наблюдается ассоциация ильменита со сфеном - в виде прерывистых мелкозернистых каемок сфена вокруг зерен ильменита.

Незначительная распространенность ильменита объясняется тем, что в насыщенных известью и бедных железом карбонатных породах титан, даже при сравнительно низких содержаниях кремнезема, образует совместно с кальцием сложный ортосиликат - сфен.

Шпинель

Шпинель - один из наиболее распространенных акцессорных минералов в мраморах и кальцифирах Украинского щита. Содержание ее в этих породах составляет от единичных зерен до 2-3%. В кристаллических известняках Северного Криворожья и района с. Ушомира количество шпинели ворастает до 10%, и здесь она выступает в качестве пордообразующего минерала.

Наличие шпинели в карбонатных породах, претерпевших изохимический метаморфизм, свидетельствует о некоторой примеси в исходных осадках глинистого материала.

Шпинель встречается в ассоциации с такими минералами: кальцит, доломит, форстерит, флогопит, диопсид (или фассаит), хондролит, паргасит, tremolит, серпентин, пирротин, пирит и магнетит.

Обычно зерна шпинели рассеяны среди основных породообразующих минералов, но иногда она образует небольшие гнездовидные или послойные скопления.

В большинстве случаев шпинель представлена идиоморфными октаэдрическими кристалликами размером от 0,1–0,2 до 1–3 мм; несколько закругленные ребра и вершины обусловливают их округло-овальный габитус. Реже встречаются ксеноморфные зерна, что, возможно, связано с замещением шпинели серпентином.

Довольно часто наблюдаются трещины несовершенной спайности, пересекающиеся под углом 90°. Следует отметить, что их расположение, а также характер раскалывания кристаллов (скольжение вершин октаэдра) свидетельствуют о развитии нехарактерной для шпинели кубической спайности. Обычно это рассматривается как признак, позволяющий отличить периклаз от шпинели. Однако в данном случае диагностика минерала не вызывает сомнений, так как подтверждена данными рентгеноструктурного и химического анализов. Вдоль трещин, разбивающих зерна шпинели на отдельные угловатые участки, часто наблюдаются выделения продольно-волокнистого серпентина. В некоторых случаях отмечено также замещение шпинели флогопитом.

Кристаллы шпинели обычно совершенно прозрачны и лишены включенияй, кроме изредка встречающихся зернышек магнетита. В шпинели из кальцифира Северного Криворожья, описанной Л.Д. Юрьевым и Д.Д. Бояко (1967), тонкодисперсный магнетит концентрируется в основном в центральных частях зерен. Это, по мнению авторов, свидетельствует о зональном строении шпинели и более железистом составе ядра по сравнению с периферическими зонами.

Окраска шпинели бывает весьма различной. В мраморах и кальцифирах Приазовья встречается бесцветная, светлая серовато-голубая, сиреневато-розовая, реже – зеленоватая шпинель; в бассейне Тетерева – бесцветная, голубоватая, светло-зеленая, иногда – бутылочно-зеленая; на Побужье – зеленая, от голубовато-зеленой до темно-зеленой; на Криворожье – бледно-зеленая. В карбонатных породах в районе с. Ушомира Е.К. Пискорской (1969) описаны четыре разновидности шпинели: густо-зеленая в ассоциации с диопсидом и флогопитом, голубовато-зеленая и сиренево-серая (обе в ассоциации с фассаитом и флогопитом) и бледно-зеленая, почти бесцветная (в ассоциации с форстеритом и серпентином). Три последние разновидности можно встретить в крупных зернах одновременно. В таких случаях четко проявляется зональное строение шпинели: светло-зеленое ядро окружено серовато-сиреневатым слоем и внешней почти бесцветной оболочкой.

Цвет шпинели зависит от содержания в ней ионов Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Окраска более железистых шпинелей темно-зеленая, а маломелезистых — голубоватая или розовая различных оттенков (табл. I).

А.Н.Платонов (лаборатория отдела минералогии ИГФМ АН УССР) исследовал спектры оптического поглощения трех образцов светлоокрашенной шпинели из Приазовья. На кривых спектров оптического поглощения (рис. 10) наблюдаются характерные полосы поглощения ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} , находящихся в октаэдрической позиции; они приписываются определенным элем-

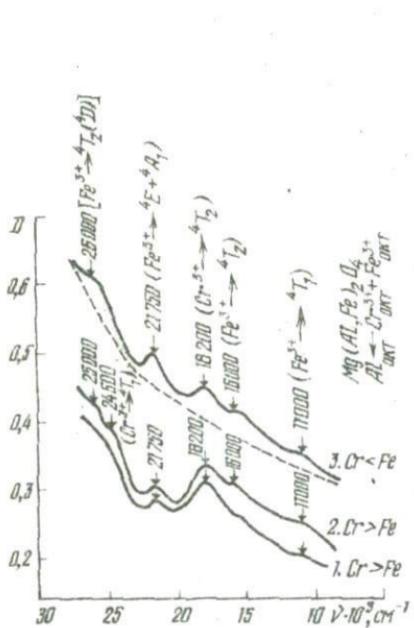


Рис.10. Спектры оптического поглощения различно окрашенных шпинелей (Приазовье): 1 - сиреневато-розовая (обр.252/105), 2 - сиреневато-розовая (обр.265/106,8), 3 - серовато-голубоватая (обр. 117/244).

ктронным переходам в ионах Cr^{3+} ($24500 \text{ cm}^{-1} \rightarrow {}^4T_1$, $18200 \text{ cm}^{-1} \rightarrow {}^4T_2$) Fe^{3+} [$26000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow {}^4T_2({}^4D) \rightarrow 21750 \text{ cm}^{-1} \rightarrow {}^4E + {}^4A_1$; $18000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow {}^4T_2$; $11000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow {}^4T_1$].

Оптическая интенсивность полос поглощения, зависящая от концентрации ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} в шпинелях, обусловливает различную окраску изученных образцов. При повышенном содержании урона (обр.265/105

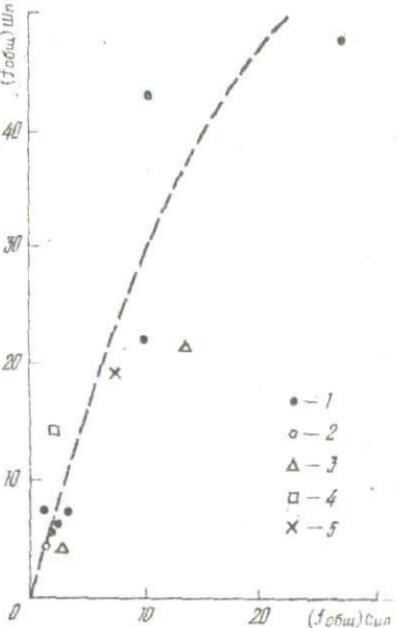


Рис.11. Соотношение железистости шпинели и ассоциирующих с нею силикатов: 1 - шпинель-форстерит, 2 - шпинель-флогопит, 3 - шпинель-диопсид, 4 - шпинель-хондродит, 5 - шпинель-серпентин.

Таблица I

Физические свойства и железистость минералов

Номер образца	Район	Окраска	π	d, zm^{-3}	$a_0, \text{\AA}$	Состав по-		Примечание
						по хими- ческому анализу	по оп- тиче- ским данным	
Мраморы								
285/I05	Приазовье, Мариуполь- ское руд- ное поле	Св. сирен.-роз.	I,716	-	-	-	0	Ип-Ка-Фо-Фл По данным спектра поглощения $\text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$
83/69/I	Приазовье, Староду- бовский массив	Св. голуб.-си- рен.	I,720	-	-	-	3	-
Кальцифир								
252/I04	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле	Бл.-роз.	I,718	3,560	-	5,2	-	Ип-Ка-До-Фл- Фл
252/I05	Там же	Св. сирен.- роз.	I,720	-	-	5,2	-	Ип-Ка-Фо-Фл По данным спектра поглощения
71/224	" "	Сер.-голуб.	I,719	-	-	7,3	-	Ип-Ка-Фо-Сп $\text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$
II7/224	" "	То же	I,720	-	-	-	3	Ип-Ка-Фи-Сп По данным спектра поглощения
II5	Приазовье, р. Каратык	Св.-зел.	I,723	-	-	-	5	Ип-Ка-До-Фо- Фл $\text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$

I	Приазовье, р. Берда, с. К. Маркса	Св. голуб- зел.	I,730	-	-	-	10	То же
8180/I8	Бассейн Тे- терева	Бутык.-зел.	I,730	-	-	-	10	Ип-Ка-До- Хо-Фл
I25/I61	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле,	Зел.-голуб.	I,740	-	-	-	18	Ип-Ка-Фл- Ди-Ил
2-II	с. Ушомир	Бл.-зел. почти бесцв.	I,703- I,707	-	-	-	0	Ип-Ка-До- Фо-Сп Шискорская, 1969
3-II	Там же	Голуб.-зел.	I,721- I,731	-	-	-	5-12	Ип-Ка-До- Фас-Фл То же
4-II	" "	Сирен.-сер.	I,731	-	-	-	12	Ип-Ка-До- Фас-Фл "
5-II	" "	Т.-зел.	I,770	-	-	-	47	Ип-Ка-До- Ди-Фл "
6-II	Северное Криворожье, с. Березне- ватое	Св.-зел.	I,733	3,71- 3,73	8,095	-	15	Ип-Ка-Фо-Бр- Мгт-Сп Дрьев, Бой- ко, 1967
7620/I67	Подкулье, с. Завалье	To же	-	-	8,093	19,7	-	Ип-Ка-До-Фл-Сп
7-У	To же	" "	I,738- I,741	-	-	-	20	Ип-Ка-До-Ох- Пар-Сп-Ил Ушакова, 1959
I8500/510	Подкулье, с. Майдонка	Бутык.-зел.	I,741	3,680	-	23,5	-	Ип-Ка-Фо-Ди- Сп-Мгт
I8502/I23	To же	T.-зел.	I,776	-	-	-	50	Ип-Ка-Ох-Мгт-Фл
I4	Подкулье, с. Завалье	To же	I,774	4,050	8,325± ± 0,080	47,5	-	Ип-Ка-До-Фо-Си Перда- ков, 1963

и 89/69/1) наблюдается сиреневато-розовая окраска, а при преобладании железа над хромом (обр. 252/104) — серовато-голубая.

Показатель преломления шпинели, как и окраска, находится в прямой зависимости от ее состава. Наиболее низкими показателями преломления (1,716—1,720) характеризуется почти чисто магнезиальные разности (Е.К. Пискорская описала шпинель с $\eta=1,703$ —1,707), наиболее высокими (1,774—1,776) шпинели из Побужья, общая железистость приближается к 50%. Различен и удельный вес минерала: 3,560 г/см³ — в магнезиальной шпинели, 4,050 г/см³ — в плеонасте. Единичными определениями параметров элементарной ячейки установлено: $a_0 = 8,093$ —8,095 Å для шпинели с железистостью 15—20% и 8,325 Å для плеонаста (обр. 14). Последняя величина заметно превышает размеры ячейки для ряда шпинель-герцинит (Лир и др., 1966) и, по-видимому, свидетельствует о примеси магнезиоферритового компонента. Микротвердость шпинели из Северного Криворожья, по данным Л.Д. Ерьева и Д.Д. Бойко (1967), составляет 1295,7—1368,0 кг/м².

По химическому составу шпинели карбонатных пород относятся к собственно шпинели и к промежуточным между шпинелью и герцинитом разностям типа плеонаста (цеиловита). В табл. 2,3 отражены изменения содержания основных компонентов — алюминия, трех- и двухвалентного железа и магния. Наличие таких нехарактерных для шпинели компонентов, как SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O и MgO (п.п.п.), связано с неотделимыми примесями — форстеритом, слюдами, карбонатами и др.

Светлые шпинели из форстеритовых кальцифиров Приазовья (обр. 252/104, 252/105, 71/224) отличаются весьма низким содержанием железа, особенно закисного ($f_{\text{Чж}}=1,2$ —2,2), и могут быть отнесены к собственно шпинели с незначительной примесью магнезиоферрита (1—3%). В зеленой шпинели из кальцифиров Побужья (обр. 7620/167, 18500/510) заметно возрастает количество железа, и содержание герцинитового компонента составляет 14—19%. Подобной железистостью, судя по величине показателя преломления (использована диаграмма В.Е. Трегера, 1968), характеризуются шпинели из диопсид-флогопитовых кальцифиров Приазовья и из карбонатных пород Северного Криворожья (см. табл. 1). В наиболее густо окрашенной и отличающейся самым высоким показателем преломления шпинели из Побужья (обр. 14) общая железистость достигает 47,5% (плеонаст). Очень высокое содержание в данном анализе окисного железа вызывает осаждение в его аналитическом определении, тем более что при расчете формулы на основе этой цифры получается значительный избыток трехвалентных и недостаток двухвалентных катионов (Щербаков, 1963). Вероятно, в процессе выполнения химического анализа часть Fe^{2+} окислялась в Fe^{3+} . Поэтому мы сошли возможным внести корректировку в расчет кристаллохимической формулы и частной железистости минерала; значение общей железистости при этом не изменяется и остается вполне достоверным.

Шпинели карбонатных пород характеризуются низким содержанием хрома,

1841

Химический состав (вес.%) шпинелей из кальцифиров

Таблица 2

Номер образца*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O^-	П.п.п	Сумма
252/104	4,58	0,05	63,II	I,40	0,72	0,025	27,96	I,05	0,75	0,20	0,12	0,27	100,25
252/105	3,78	-	65,2I	2,19	0,72	-	28,06	-	-	-	-	-	99,96
7I/224	4,49	0,10	63,64	3,36	0,57	Следы	25,37	0,70	0,20	0,28	0,30	I,24	100,25*
7620/167	5,16	-	62,15	0,36	8,64	0,19	21,00	0,83	-	-	0,16	0,71	99,20
18500/510	1,30	0,10	64,73	5,33	6,41	0,42	21,80	0,07	0,10	0,10	-	-	100,36
I4	2,36	Следы	58,74	II,68	II,13	0,57	15,90	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,02	Не обн.	100,40

* Спектрально установлено 1% Zn.

** Приазовье (Мариупольское рудное поле): 252/104 - форстерит-флогопитовый кальцифир; 252/105 - флогопит-форстеритовый кальцифир; 7I/224 - форстерит-серпентиновый кальцифир;

Нобукъе: 7620/167 - флогопит-серпентиновый кальцифир (с. Завалье); 18500/510 - серпентин-диопсид-форстеритовый кальцифир (с. Молдовка); I4 - серпентин-форстеритовый кальцифир (с. Завалье).

Анализы выполнены: Б.В.Мирской (обр. 252/104, 18500/510);

А.А.Степченко (обр. 252/105, 7I/224, 7620/167);

обр. I4-анализ И.Б.Шербакова (1963).



Таблица 3
Коэффициенты кристаллохимических формул
шпинелей^х

Номер образца	<i>Al</i>	<i>Fe³⁺</i>	<i>Fe²⁺</i>	<i>Mn</i>	<i>Mg</i>	<i>Zn</i>	<i>Ca</i>	<i>O</i>	<i>f_{част}</i>	<i>f_{общ}</i>
252/104	2,03	0,03	0,02	-	0,89	-	0,03	4,03	2,2	5,2
252/105	2,03	0,04	0,01	-	0,91	-	-	4,02	1,4	5,2
71/224	1,94	0,06	0,01	-	0,97	-	0,02	4,00	1,2	7,3
7620/167	1,93	0,01	0,19	0,01	0,82	0,02	0,02	3,94	19,1	19,7
I8500/510	1,98	0,10	0,13	0,01	0,78	-	-	4,04	14,3	23,5
I4 ^{**}	1,95	0,05	0,44	0,01	0,55	-	-	4,00	45,0	47,5

^х При расчете кристаллохимических формул кремнезем и эквивалентные ему количества магния и железа исключены на примесь форстерита (с учетом его железистости).

^{**} В связи со значительным избытком трехвалентных и недостатком двухвалентных катионов при расчете формулы $O_1,19$ Ф.ед. Fe^{3+} переведено в Fe^{2+} .

устанавливаемого только спектральным анализом (тысячные доли процента). Содержание марганца, обычно измеряемое сотыми долями процента, заметно возрастает в шпинелях из Побукья ($0,19-0,57\% MnO$). Количество TiO_2 не превышает $0,10\%$. Спектральный анализом в шпинелях установлены такие Ni , Co , Rb и Cu - тысячные доли процента, а в обр. 71/224-1% Zn .

В ассоциации со шпинелью встречаются различные силикаты. В табл. 4 и на рис. II приведены данные о железистости существующих минералов. Все силикаты отличаются значительно меньшей железистостью, чем шпинель. Отношение $f_{Сил} : f_{Шп}$ для форстерита составляет $0,20-0,40$ (до $0,54$ для оливинса), для диопсида - $0,44-0,55$, для флогопита - $0,28$, для хондродита - $0,12$ и для серпентина - $0,37$. К сожалению, мы располагаем только единичными парными анализами минералов, и в приведенных цифрах не исключен элемент случайности. Однако общая закономерность намечается достаточно отчетливо.

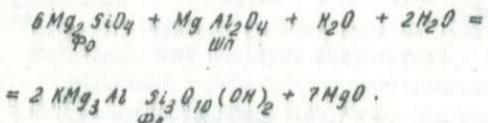
Образование шпинели в карбонатных породах несомненно связано с метаморфической переработкой исходных доломитовых осадков, содержащих незначительную примесь глинистого материала и белых кварцем. Особенна типична парагенетическая ассоциация форстерит-шпинель-кальцит, отвечающая условиям гранулитовой фации. Для образования шпинели большое значение, наряду с возрастанием температуры, имела низкая активность кальция при прогрессивном метаморфизме, так как в противном случае вся шпинель была бы израсходована на образование флогопита по реакции:

Таблица 4

Железистость шинели и ассоциирующих с ней силикатов

Номер образца	Район	Шинель	Оливин	Диопсид	Флогопит	Хондродит	Серпентин
I4I/258	Приазовье	5*	I,8	2,2	I,4	-	-
252/104	"	5,2	I,9	-	-	-	-
252/105	"	5,2	2,0	-	-	-	-
I55	"	6*	2,1	-	-	-	-
7I/224	"	7,3	2,5	-	-	-	-
82I8/I00	Бассейн Тетерева	15*	-	-	-	I,8	-
7620/I67	Побужье	I9,7	-	-	-	-	7,4
I8500/510	"	23,5	IO*	13*	-	-	-
I4	"	47,5	IO	-	-	-	-
I8502/I23	"	50*	27*	-	-	-	-

* Железистость определена по показателю преломления.



Магнетит

Магнетит сравнительно мало распространен в карбонатных породах Украинского щита, за исключением Побужья. Он обычно встречается в виде акцессорной примеси в кальцифирах и известково-силикатных роговиках и почти полностью отсутствует в мраморах. На Побужье в кальцифирах и алевкарбонатных скарнах содержание его иногда достигает 25–45%.

В карбонатных породах бассейна Тетерева, района г. Белой Церкви, Криворожско-Кременчугской зоны и Приазовья магнетит образует мелкие (0,01–0,3 мм) зерна или небольшие сростки и тонкие прожилки. Форма зерен неправильная, изометрична, реже с полигональными ограничениями. Иногда магнетит ассоциирует с пирротином и пиритом. В ониксальцитах этих же районов магнетит чаще всего образует эмульсионную вкрапленность в псевдоморфозах серпентина по форстериту.

В кальцифирах и скарнах Среднего Побужья формы развития магнетита весьма разнообразны. Он выделяется по трещинам и пустотам, выполняет промежутки между зернами нерудных минералов (рис. I2); реже образу-

ет аллотриоморфные сростки, или идиоморфную вкрапленность, приуроченную к трещинам спайности в амфиболах и пироксенах (рис.13), включения неправильной формы в зернах карбонатов и силикатов (рис.14); встречаются также мицелитовые срастания с амфиболами и пироксенами (рис.15)



Рис. 12. Развитие магнетита по трещинам и пустотам, магнетит выполняет промежутки между зернами нерудных минералов (Побужье, обр. 18502/169; черное – магнетит, белое – нерудные минералы).



Рис. 13. Идиоморфная вкрапленность магнетита, приуроченная к трещинам спайности в зернах амфиболов (Побужье, обр. 18502/200; черное – магнетит, белое – амфиболы).



Рис. 14. Включения магнетита в зернах пироксенов (Побужье, обр. 18502/200; черное – магнетит, белое – нерудные минералы).

и эмульсионная вкрапленность в псевдоморфозах серпентина по оливину. Размер зерен магнетита – от мельчайших ($<0,001$ мм) до 0,5 мм, чаще всего – 0,1-0,3 мм; размер сростков – 0,5-10 мм.

Цвет магнетита серый с коричневатым или слабым голубоватым оттенком; для магнетитов из кальцифиров Среднего Побужья характерна светло-серая окраска со слабым зеленоватым оттенком, связанная, по-видимому, с наличием марганца. Удельный вес - 5,5-II г/см³. Магнетиты характеризуются электронной проводимостью со значениями термоэлектрического потенциала (-) 60 - (+) 30 мкв/град; преобладают магнетиты с отрицательными значениями - (-) 45-60 мкв/град.



Рис.15. Мирмекитовые срастания магнетита с пироксеном, обр. 18502/185.

В магнетитах из кальцифиров Среднего Побужья отмечены структуры распада твердых растворов. Они образуют миндалевидные микровключения (рис.16, а); либо (вследствие собирательной кристаллизации) включения неправильной формы (рис.16, б, в). Вероятно, продукты распада представлены шпинелью, что характерно для магнетитов с наиболее высокой температурой образования (Райдор, 1962). Возможно, среди продуктов распада развит также пирофанит. Это подтверждается повышенным содержанием марганца в магнетите.

Согласно данным химических анализов магнетитов из кальцифиров и скарнов Среднего Побужья (табл.5), кроме FeO и Fe_2O_3 , в них в подчиненных количествах содержатся MgO , MnO , TiO_2 и Al_2O_3 . Кристаллохимические формулы магнетитов (табл.6) подтверждают строгую или слабо нарушенную стехиометрию. Отношение $R_2O_3 / RO = 1-1,04$, что свидетельствует о незначительном дефиците тетраэдрических катионов в отдельных случаях.

Спектральными анализами в магнетитах установлены (в %): $Mn - 0,04-0,6$, в единичных случаях 3% (Побужье, обр. 18502/123);

Таблица 5

Химический состав (вес. %) магнетитов Молдовской магнитной аномалии на Среднем Побужье^х

Номер образца	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	SO_3	П.п.п.	Сумма	Ассоциирующие рудные минералы
Магнетитовый кальцифир												
I8502/I43	0,37	0,05	0,45	68,65	29,60	0,18	0,59	0,12	0,06	-	100,07	Пирротин
I8502/I90	0,30	0,08	0,44	68,71	29,02	0,42	1,09	0,12	0,08	-	100,26	"
I8502/233	0,67	0,08	0,51	68,07	29,60	0,26	0,71	0,35	0,13	-	100,38	"
Магнетит-пироксеновый скарн												
I8502/I28	1,0	0,75	Следы	67,70	29,52	0,08	Следы	Следы	-	0,46	99,61	Пирротин, халькоконит, пирит
I8502/I48	1,24	0,12	0,39	67,75	29,88	0,02	0,58	0,12	0,05	-	100,15	Пирротин

^х Анализы выполнены А.А.Стрыгиной; обр. I8502/I28 - А.Я.Ротарь.

Ni - 0,0001-0,03; Ti - 0,005-0,1; V - 0,0003-0,01; Cr - 0,001-0,02;
 Co - 0,005-0,02, иногда Pb до 0,001; Zn - до 0,0006; Ge до 0,0003;
 Fe - 0,001-0,008. В одной пробе магнетита (обр. 4/66, с. Сачки, р. Берда) установлены: Nb - 0,001; Y - 0,0006; Yb - 0,0003; Ag - 0,0001.

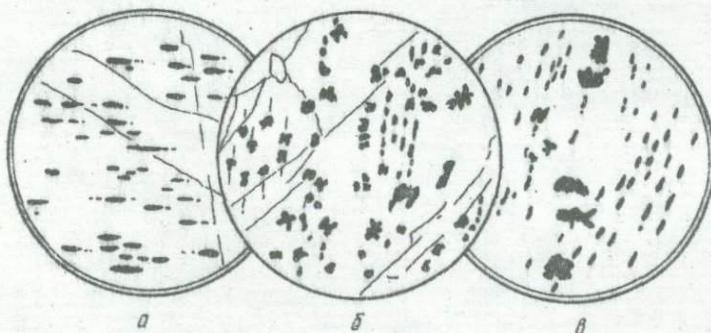


Рис. 16. Структуры распада твердых растворов в магнетите: а - обр. 18502/200; б, в - обр. 18502/216; черное - продукты распада, белое - магнетит.

Марганец, никель, хром, медь являются постоянными примесями в магнетитах, причем почти во всех образцах отмечается повышенное содержание марганца.

Таблица 6
Коэффициенты кристаллохимических
формул магнетитов

Номер образца	Fe^{2+}	Mn	Mg	Fe^{3+}	Ti	Al	RuO_3/Ro
18502/143	0,95	0,01	0,03	1,99	-	0,02	1,01
18502/190	0,93	0,01	0,06	1,98	-	0,02	1,00
18502/233	0,95	0,01	0,04	1,98	-	0,02	1,00
18502/128	0,97	-	-	2,01	0,02	-	1,04
18502/148	0,97	-	0,03	1,98	-	0,02	1,00

Магнетит в карбонатных породах образует несколько морфогенетических типов. В центральной и восточной частях Украинского щита развит метаморфогенный магнетит, представленный единичными зернами и эмульсионной вкрапленностью магнетита в псевдоморфозах серпентина по оливину.

В Среднем Побужье образование магнетита связано со скарнированием карбонатных пород. Здесь он представлен различными формами от микровключений и миремекитовых срастаний с силикатами до крупных самостоятельных выделений и скоплений, образующих рудные концентрации.

Рутил

В карбонатных породах Украинского щита рутил был встречен в единичных случаях - в протолочках из доломитовых мраморов бассейна Тетерева и оливиновых кальцифиров Приазовья. Он представлен мелкими (порядка 0,01 мм) призматическими кристалликами красновато-коричневого цвета.

Кварц

Несмотря на то, что исходные карбонатные осадки в большинстве случаев содержали хотя бы незначительную примесь кремнезема, кварц встречается далеко не во всех карбонатных породах. При повышении температуры в процессе прогрессивного метаморфизма он реагирует с карбонатами - в первую очередь, с доломитом, образуя тальк, tremolit, диопсид, форстерит и другие минералы, а в условиях высоких температур и низкого парциального давления углекислоты - и с кальцитом с образованием волластонита.

Наличие кварца совместно с доломитом (и тальком), как это наблюдается в некоторых мраморах Криворожско-Кременчугской зоны, позволяет отнести эти породы к наиболее низкотемпературным образованиям зеленошланцевой фации метаморфизма. В этих же районах встречается ассоциация tremolit-доломит-кварц, относящаяся уже к низам эпидот-амфиболитовой фации, а также несколько более высокотемпературная ассоциация tremolit-кальцит-кварц (верхи эпидот-амфиболитовой фации). Дальнейшее повышение температуры делает эту ассоциацию неустойчивой, и она замещается диопсидом (условия амфиболитовой или амфиболово-гнейсовой ступени). Здесь еще возможен кварц, чаще всего в виде реликтового минерала, но в образующейся при еще более высокой температуре ассоциации диопсид-форстерит-кальцит (гранулитовая фация) он совершенно исчезает.

Если в исходных породах карбонат был представлен не доломитом, а кальцитом, то кварц в ассоциации с последним сохраняется до весьма высоких температур (порядка 650°C), когда возникает волластонит.

Прежде чем перейти к рассмотрению условий нахождения кварца в отдельных разновидностях пород, отметим, что он предложен следующими основными генетическими типами: а) кластогенный; б) метаморфический (иногда реликтовый); в) кварц, связанный с наложением метасоматических процессов высокотемпературной стадии, и г) кварц (иногда халцедон или опал), образующийся при низкотемпературных гидротермальных процессах.

В доломитовых и кальците-доломитовых мраморах в качестве породообразующего минерала кварц известен только в ингулецкой серии Криворожского и Кременчугского районов, где его зерна часто сохраняют класто-

генный облик. Менее развит метаморфогенный кварц, образовавшийся, очевидно, за счет раскристаллизации хемогенного кремнезема, входившего в состав исходных доломитовых осадков. Встречается и наложенный гидротермальный кварц, при увеличении содержания которого породы в некоторых местах переходят в окременные доломиты.

В бассейне Тетерева кварц в виде аксессорной примеси встречается в кальцитовых и доломитовых мраморах, содержащих, кроме карбонатов, небольшие количества флогопита, диопсида и тремолита. В Приазовье в доломитовых, а также форстеритсодержащих кальцитовых мраморах кварца нет, и лишь изредка он отмечен в кальцитовых мраморах с диопсидом, флогопитом и тремолитом.

В кальцифирах количество метаморфогенного кварца, представленного мелкими округлыми зернами со слабым волнистым угасанием, обычно также невелико (< 5%), причем он никогда не встречается в форстерите содержащих разностях. В то же время в кальцифирах довольно широко развит наложенный метасоматический кварц — в виде небольших линзовидных скоплений или тонких прожилков, сложенных более крупными (до 1-2 мм) обычно алло-триоморфными зернами с нормальным или слабым волнистым угасанием и многочисленными "цепочками" точечных газово-жидких включений, располагающимися вдоль "залеченных" трещинок. Довольно часто окварцевание происходит одновременно с микроклинизацией. При этом кварц бывает более идиоморфным, чем микроклин, и образует в нем округлые включения.

В некоторых случаях наблюдается и значительно более низкотемпературные процессы окварцевания и окремнения кальцифиров. С.П.Родионов и И.И.Афанасьева (1957) описали в ксандролитах карбонатных пород в районе ст.Гнивань кварц, который развивается совместно с кальцитом по волластониту, а также образует мелкозернистые оторочки вокруг зерен скалолита. И.Б.Щербаков (1963) отмечал развитие в карбонатных породах Побужья вторично-го кварца, замещающего в зоне хлоритизации флогопит и серпентин.

В кальцифирах и доломитовых мраморах бассейна Тетерева часто наблюдается замещение породообразующих минералов халцедоном. Подобные процессы описаны для карбонатных пород района с.Ушомира Е.К.Пискорской (1969). Здесь бесцветный или светло-зеленоватый халцедон (реже опал) образует псевдоморфозы по форстериту. Д.П.Бобровник (1951) отмечал замещение в карбонатных породах Среднего Побужья диопсида аморфным кремнеземом (опалом) с сохранением структурных элементов замещаемого минерала. Показатель преломления кремнезема — I,453-I,456; размеры отдельных частиц — тысячные доли миллиметра.

В несколько больших количествах, чем в кальцифирах, метаморфогенный кварц встречается в известково-силикатных роговиках (до 10%), представляющих собой продукт метаморфической переработки не чистых известняков, а песчано-мергелистых образований. Заметную роль здесь также играет высокотемпературное окварцевание, сопряженное с микроклинизацией.

Наконец, в диопсидовых и амфибол-пироксеновых гнейсах кварц является одним из главных породообразующих минералов; содержание его составляет 15-30%. В этих породах, подвергшихся интенсивной гранитизации, несъя разделять метаморфогенный и привнесенный метасоматический кварц.

ГИДРООКИСЛЫ

Бруцит

Бруцит среди карбонатных пород Украинского щита распространен ограниченно: на северо-западе щита в районе г. Ушомира и в районе с. Березневатого на Северном Криворожье.

В первом из этих участков, по данным Е.К. Пискорской (1969), бруцит является породообразующим минералом (28-30%) бруси-кальцитового мрамора, встреченного в виде ксенолита в сером биотитовом граните, и ассоциирует с кальцитом, серпентином, флогопитом, реже со шпинелью.

В Березневатском участке Криворожско-Кременчугской зоны (Брюев, Бойко, 1967) в бруси-шпинель-форстеритовых кальцифирах содержится до 3% бруциста, развивающегося совместно с форстеритом, шпинелью, карбонатами.

Кроме того, есть сведения о редких пластинках бруциста в доломитовых мраморах бассейна Тетерева. Однако здесь его диагностика затруднена наличием бесцветного хлорита с близкими оптическими константами и поэтому недостоверна.

Бруцит представлен чешуйчато-пластинчатой разностью, причем пластинки размером в тысячные доли миллиметра обычно группируются в округлые скопления. В миллиах бруцит бесцветный, во фракциях под бинокуляром наблюдается желтовато-белый цвет с восковым блеском.

Для бруциста установлены следующие оптические константы (табл. 7).

Диагностика бруциста из р-на с. Ушомира подтверждается рентгенограммой (см. табл. 8).

Поскольку чешуйки очень мелкие, он выделялся отмучиванием из пород, не содержащих серпентина. Полученный порошок состоял из преобладающего количества бруциста и подчиненного - кальцита.

По величинам межплоскостных расстояний для линий с наибольшей интенсивностью установлена почти полная сходимость с линиями эталона.

Таблица 7
Оптические свойства бруциста

Район	n_g	n_p	$n_g - n_p$	$2V$	Дисперсия	Литературный источник
с. Ушомир	1,572	1,563	0,009	-	-	Пискорская, 1969
с. Березневатое	1,590	1,574	-	+22,5	$r < V$	Брюев, Бойко 1967

Таблица 8

Межплоскостные расстояния брусита

Брусит (Пискорская, 1969)		Брусит (Михеев, 1957)		Брусит (Пискорская, 1969)		Брусит (Михеев, 1957)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
3,2	-	-	-	4,504	5	1,495	
4,9	-	-	-	4,480	-	-	
4,8	8	4,75	-	4,444*	-	-	
3,35	-	-	-	3,380	7	1,372	
3,21	-	-	-	3,314	5	1,314	
3,04*	-	-	-	3,270	-	-	
2,63	2	2,73	-	3,242	-	-	
2,53	-	-	-	3,188	10	1,189	
2,37	10	2,361	-	3,155*	-	-	
2,28*	-	-	-	3,140*	-	-	
2,20	-	-	-	3,110	7	1,0904	
2,08*	-	-	-	3,047	-	-	
2,01	-	-	-	3,046	-	-	
1,98	-	-	-	3,035	6	1,0327	
1,93	-	-	-	3,004	-	1,0064	
1,876*	-	-	-	-	6	0,9506	
1,795	10	1,793	-	-	6	0,9481	
1,745	-	-	-	-	6	0,9081	
1,604	-	-	-	-	6	0,8972	
-	6	1,584	-	-	6	0,8917	
-	5	1,575	-	-	6	0,8631	
7	1,556	-	-	-	7	0,8141	

* Линии кальцита.

Обычно появление брусита связывают с регрессивным метаморфизмом. Регрессивный характер развития брусита в карбонатных породах Северного Криворожья подтверждается тем, что он накладывается на форстерит-диопсид-шинелевый парагенезис гранулитовой фации.

В карбонатных породах Украинского щита нигде не был встречен периклаз. Поэтому можно согласиться с мнением П.П.Смолина (1957), что брусит, представленный пластинчатой разностью, возникает непосредственно за счет доломита в условиях высокой активности воды по реакции:



Эта реакция, по Т.Барту (1956), проходит при температуре выше 300°C. В связи с тем, что брусит образуется без участия периклаза, такие карбонатные породы относятся к протобруситовой разности (Марахуэз, 1973).

Лимонит

Изредка встречающийся в карбонатных породах лимонит обычно представляет собой продукт окисления и гидратации магнетита, выделяющегося при замещении форстерита серпентином. Наиболее распространен он в форстеритсодержащих кальцифирах и офиакальцитах, где обуславливает буровато-красную (сургучную) окраску серпентина. Иногда лимонит развивается по пириту и пирротину в виде тонких прожилков.

В кальцифирах района г. Белой Церкви лимонит образует охристые выделения неправильной формы, вероятно, псевдоморфозы по магнетиту, который сохраняется в них в виде мелких реликтовых включений. Размер выделений лимонита составляет 2-3 мм. Отражательная способность очень низкая. Цвет бурый, в отраженном свете — серый с густыми красновато-бурыми внутренними рефлексами.

Образование лимонита связано с наложением гипергенных процессов, вызывающих окисление и гидратацию железосодержащих рудных минералов — пирита, пирротина и магнетита.

Вернадит

Вернадит (гидроокисел марганца) был встречен в зоне марганцевой минерализации в родонитсодержащих кальцифирах Демьяновского участка Мариупольского рудного поля. Он образует тонкие черные прожилки колломорфного строения, рассекающие зерна родонита.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЛИ

Карбонаты

Карбонатные породы сложены в основном минералами группы карбонатов либо возникающими при их метаморфической переработке новыми минеральными фазами. Из карбонатов обычно развиты кальцит и доломит, по-разному представленные в различных типах пород и часто находящиеся между собой в реакционных взаимоотношениях.

Кальцит

Кальцит — основной породообразующий минерал кальцитовых, доломито-кальцитовых и бруссито-кальцитовых мраморов и всех разновидностей кальцифиров, широко развитых в северо-западной части щита, на Подолье, в Криворожско-Кременчугской зоне и Приазовье. В больших количествах он обнаружен также в известково-силикатных роговиках и кристаллических сланцах, реже встречается в доломитовых мраморах и диопсидовых гнейсах.

Кальцит может образовывать почти мономинеральные мраморы, составляя до 98% их объема, например, кальцитовые мраморы района Мариупольских железорудных месторождений и бассейна Тетерева. В меньших количествах (50-70%) он содержится в доломит-кальцитовых мраморах, наиболее характерных для Приазовья, а также в бруссит-кальцитовых мраморах района

с. Ушомира. В доломитовых мраморах количество кальцита не превышает 10–20%. В различных по составу кальцифирах кальцит составляет 15–80% объема породы, причем часто обособляется в самостоятельные прослои. В известково-силикатных роговиках и сланцах содержится до 15% кальцита, а в диопсидовых гнейсах – 2–3%. В метасоматически измененных (окарнированных) доломитовых мраморах может быть до 30% кальцита.

В мраморах и тех участках кальцифиров, где кальцит составляет основную массу породы, он представлен довольно крупными (1–5, иногда 8 мм) примерно изометрическими зернами с простыми округлыми, полигональными, реже ромбодрическими или неправильными бухтообразными ограничениями и обычно содержит пойкилитовые вrostки остальных породообразующих минералов. В доломит-кальцитовых и доломитовых мраморах, особенно при наложении метасоматических процессов, между крупными зернами кальцита развиваются более мелкозернистые участки (сотые доли миллиметра), переходящие в криптозернистые агрегаты.

В прослоях кальцифиров с преобладанием силикатов зерна кальцита отличаются аллотриморфными очертаниями, размер их 0,1–2,0 мм. В известково-силикатных роговиках и диопсидовых гнейсах он представлен мелкими (0,1–0,5 мм) неправильными, угловато-округлыми и реже идиоморфными ромбодрическими зернышками, а также криптозернистыми агрегатами среди продуктов изменения силикатов – диопсида, амфибола и плагиоклаза. Мелкие зернышки кальцита встречаются в псевдоморфозах серпентина по форстериту.

Сравнительно редко кальцит бывает совершенно прозрачным; чаще он мутный, что связано с многочисленными газово-жидкими и недиагностируемыми минеральными включениями, и этим обычно отличается от доломита.

В большинстве случаев в кальците развиты тонкие полисинтетические двойники, часто в виде двух систем, пересекающихся под острым углом (около 45°). При этом ось №^е располагается в тупом углу. Иногда двойники характеризуются нечеткими границами и могут обрываться в середине зерна. Особенно часто это наблюдается в мраморах и кальцифирах Побужья и бассейна Тетерева.

Внутреннее строение зерен кальцита бывает довольно сложным. Помимо широко развитых двойников, встречаются внешне однородные зерна, которые при скрещенных николях характеризуются агрегатным строением в виде взаимного прорастания двух различно ориентированных индивидов. В некоторых местах прорастания напоминают реликты одного кристалла в другом или структуры распада, причем они могут располагаться закономерно, образуя как бы размазанные двойниковые полосы.

Иногда наблюдается явление регенерации кальцита – на мутное внутреннее ядро нарастает прозрачная внешняя каемка с сохранением оптической ориентировки. В кальцитах из кальцифиров Приазовья и бассейна Тетерева встречаются участки с наложенным катаклазом, проявляющимся в дроблении зерен, изгибании двойников, развитии волнистого угасания.

Почти всегда кальцит аллотриоморфен по отношению к силикатным минералам и доломиту и часто содержит их включения. В то же время при разрастании отдельных зерен силикатов (Форстерита, диопсида, флогопита, плагиоклаза, скаполита) крупные зерна их могут содержать включения кальцита. При одновременном развитии двух карбонатов кальцит является более поздним и замещает доломит: он часто "внедряется" в зерна доломита, на границе их наблюдается резорбция доломита, а в кальците содержатся его реликты. Химический состав, физические константы и коэффициенты кристаллохимических формул кальцитов приведены в табл. 9, 10. Во всех случаях кальцит содержит небольшие примеси магния (0,003–0,095 ф.ед.) и еще меньше – железа (0,001–0,010, в одном случае – 0,030 ф.ед.). Количество марганца измеряется сотнями долей процента MnO и лишь в кальцифирах Побулья несколько возрастает – 0,42–0,72% MnO . Спектральными анализами в кальцитах установлены (%): Ti – до 0,005, U , Rb и Cr – до 0,001; в единичных образцах La – 0,01, Rb – до 0,003, Zr – 0,001 и Mo – 0,0001.

Оптические константы кальцита следующие: $n_D = 1,658\text{--}1,665$; $n_F = 1,486\text{--}1,492$; $n_B - n_A = 0,171\text{--}0,174$. Следует отметить, что более высокими показателями преломления отличаются кальциты из некоторых кальцифиров Приазовья и Побулья с повышенным содержанием марганца и железа.

Удельный вес 2,699–2,800 г/см³. (Установить зависимость его от состава минерала не удалось). Микротвердость кальцита из Северного Криворожья, измеренная Л.Д. Юрьевым и Д.Д. Бойко (1967), 187–188 кг/мм².

Параметры элементарной ячейки кальцита из карбонатных пород Украинского щита (табл. II) немного меньше, чем у чистого кальцита (Дир и др., 1966). Это, очевидно, связано с примесью магнезиального компонента. Вычисляемое по величине межплоскостных расстояний 10 \bar{A} и 9030 содержание магния (Михеев, 1957) обычно на 2–3% больше, чем получаемое по данным химического анализа.

Экспериментальными исследованиями Дж.Р. Гольдомита в системе кальцит–магнезит (Дир и др., 1966) установлены температуры равновесия кальцита с определенными содержаниями магнезиального компонента и доломита при давлениях CO_2 , достаточные для предотвращения диссоциации карбонатов. При наличии избыточной магнезиальной фазы (в данном случае – доломит или магнезиальные силикаты) содержание магния в кальците зависит только от температуры. Используя этот геологический термометр, можно ориентировочно принять температуру образования кальцифиров Побулья и Петровского района, равной 570°C (6% $MgCO_3$), а краморов и кальцифиров Приазовья – 570–660°C (6–9% $MgCO_3$). В бассейне Тетерева температура образования краморов, судя по содержанию 3,5% $MgCO_3$ в кальците, несколько ниже 500°C.

Полученные по этому термометру температуры, очевидно, немногого ниже,

Таблица 9

Химический состав кальцитов (вес. %)

Номер образца**	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2	H_2O	П.п.п. (H_2O')	Сумма
Мраморы													
6860/75*	0,21	0,46	-	0,33	0,01	1,44	53,20	0,65	0,20	43,58	0,11	0,26	100,45
380/5	0,35	0,05	0,05	0,14	-	0,18	55,65	0,19	0,08	43,60	0,04	-	100,33
257/31*	0,33	0,35	0,08	0,07	0,02	2,86	52,16	0,10	Не обн.	43,84	0,06	-	99,87
257/87*	0,25	0,30	0,03	0,13	0,03	2,98	52,24	0,10	"	43,96	0,06	-	100,08
Кальцифиры													
252/I05	0,70	-	0,08	0,29	0,02	3,89	51,71	-	-	43,44	0,02	-	100,15
82/2*	0,47	Следы	0,04	0,19	0,06	3,03	52,98	0,08	Следы	42,19	0,08	0,43	99,58
I-III	0,20	-	1,44	0,86	0,72	2,24	51,08	-	-	48,58	-	-	100,12
38/66/3	0,53	0,30	-	0,11	0,03	2,19	52,53	-	-	44,23	0,18	-	100,10
I4I/246	0,64	0,13	0,09	0,14	0,03	3,62	51,31	0,12	0,02	43,12	0,12	0,52	99,86
7620/167	0,32	-	0,72	0,51	2,53	52,47	-	-	-	43,53	0,08	-	100,16
I4I/258	0,21	0,07	-	0,006	0,006	3,69	51,59	0,16	-	42,78	0,06	I,28	99,846
18500/510	0,25	Не обн.	0,24	0,14	0,42	2,24	52,78	0,10	0,14	43,68	-	-	99,99
75/68	I,25	0,99	0,11	0,43	0,01	1,32	52,85	-	-	43,05	0,06	-	100,07
12875/503*	0,50	0,60	0,03	0,28	0,07	2,39	52,48	0,10	0,20	43,72	-	-	100,37
272/I06	3,93	2,60	0,03	0,28	0,07	1,14	50,82	0,30	0,10	40,44	-	-	99,71
37/66/I	0,66	0,45	-	0,20	0,10	0,61	54,42	-	-	43,43	0,24	-	100,II
251/100	I,95	0,27	0,03	0,23	Следы	0,10	54,95	-	-	42,48	0,02	-	100,03

* В анализах установлены следы TiO_2 ; в обр. 82/2 в сумму входит 0,03% P_2O_5 .

** 6860/75 - кальцитовый мрамор с флогопитом, бассейн Тетерева; 380/5 - кальцитовый мрамор с форстеритом, район с.Ушомира; 257/31 - доломит-кальцитовый мрамор с форстеритом и флогопитом, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 257/87 - доломит-кальцитовый мрамор с форстеритом, диопсидом, tremolитом и шинелью, там же; 252/I05, 82/2 - флогопит-форстеритовый кальцифир, там же; I-III - шинель-флогопит-форстеритовый кальцифир, Побужье; 38/66/3 - флогопит-серпентиновый кальцифир, Приазовье, р.Берда; I4I/246 - то же, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 7620/167 - то же, Побужье; I4I/258 - форстерит-флогопит-диопсидовый кальцифир, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 18500/510 - форстерит-диопсидовый кальцифир, Побужье; 75/68 - плагиоклаз-флогопит-диопсидовый кальцифир, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 12875/503-диопсид-актинолитовый кальцифир, Криворожско-Кременчугская зона, Петровский район; 272/I06 - диопсид-скаполит-амфиболовый кальцифир, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 37/66/I - диопсид-скаполитовый кальцифир, Приазовье, р.Кален; 251/100 - волластонит-диопсидовый кальцифир, Приазовье, Мариупольское рудное поле.

Анализы выполнены Б.В.Мирской (обр. 6860/75, 257/31, 257/87, 82/2, 12875/503, 272/I06, 18500/510); А.А.Степченко (обр. 252/I05, 7620/167, 75/68, 251/100); Л.А.Услонцевой (обр. 38/66/3, 37/66/I); Р.Л.Левиной (обр. I4I/246, I4I/258); обр. 380/5 - анализ Е.К.Пискорской (1969); обр. I-III - анализ И.Б.Чердакова (1963).

Таблица 10
Коэффициенты кристаллохимических формул*
и физические константы кальцитов

Номер образца	Fe	Mn	Mg	Ca	n_D	n_E	$d, \text{г/см}^3$
Ираморы							
6860/75	0,004	-	0,035	0,961	1,658	1,486	2,727
380/5	0,001	-	0,003	0,996	1,660	1,486	2,800
257/31	0,002	-	0,071	0,927	1,658	1,466	2,736
257/67	0,001	-	0,074	0,926	1,658	1,486	2,734
Кальцифиры							
252/105	0,005	-	0,095	0,900	1,659	1,486	-
82/2	0,003	-	0,073	0,924	1,658	1,486	-
I-II	0,030	0,010	0,056	0,904	1,665	-	2,761
38/66/3	0,001	-	0,055	0,944	1,661	1,489	-
I4I/246	0,002	-	0,088	0,910	1,664	1,492	2,743
7620/167	0,010	0,007	0,061	0,922	1,664	1,491	-
I4I/258	-	-	0,091	0,909	1,658	1,486	2,722
16500/510	0,005	0,006	0,056	0,933	1,658	-	-
75/68	0,007	-	0,033	0,960	1,664	1,489	2,737
I2875/503	0,004	0,001	0,059	0,936	1,658	-	2,764
272/106	0,004	0,001	0,029	0,976	1,659	1,487	2,736
37/66/1	0,003	0,001	0,015	0,981	1,658	1,489	2,701
251/100	0,003	-	0,003	0,994	1,659	1,489	2,699

* При расчете кристаллохимических формул не учтены содержания MgO , Al_2O_3 , K_2O и Na_2O не входящих в формулу кальцита, а также обычно наблюдающийся незначительный недостаток MgO ; Fe^{2+} и Fe^{3+} объединены.

чем были в действительности. Однако они могут характеризовать относительный уровень температурного режима. Отметим также, что этот термометр не применим к волластонитовым и некоторым скаполитовым кальцифирам, в которых нет доломита. Дифференциальные кривые нагревания (ДТА) кальцитов (рис. 17) характеризуются эндотермическим эффектом, отвечающим разложению карбоната при температуре 930–980°C. Для кальцита из района г. Белой Церкви (обр. 9895/97) по кривой ДТА д.з. Рахмангуловой была рассчитана энергия активации реакции разложения кальцита:

$$E_{\text{CaCO}_3} = 37,6 \text{ ккал/моль.}$$

Анализируя последовательности реакций минералообразования при метаморфизме карбонатных пород, видим, что существует несколько генераций кальцита, связанных с неоднократной сменой во времени физико-химической обстановки и чрезвычайно высокой реакционной способностью этого минерала.

Первую генерацию представляет кальцит исходных карбонатных пород, поскольку он является сквозным минералом, устойчивым от самых низких до

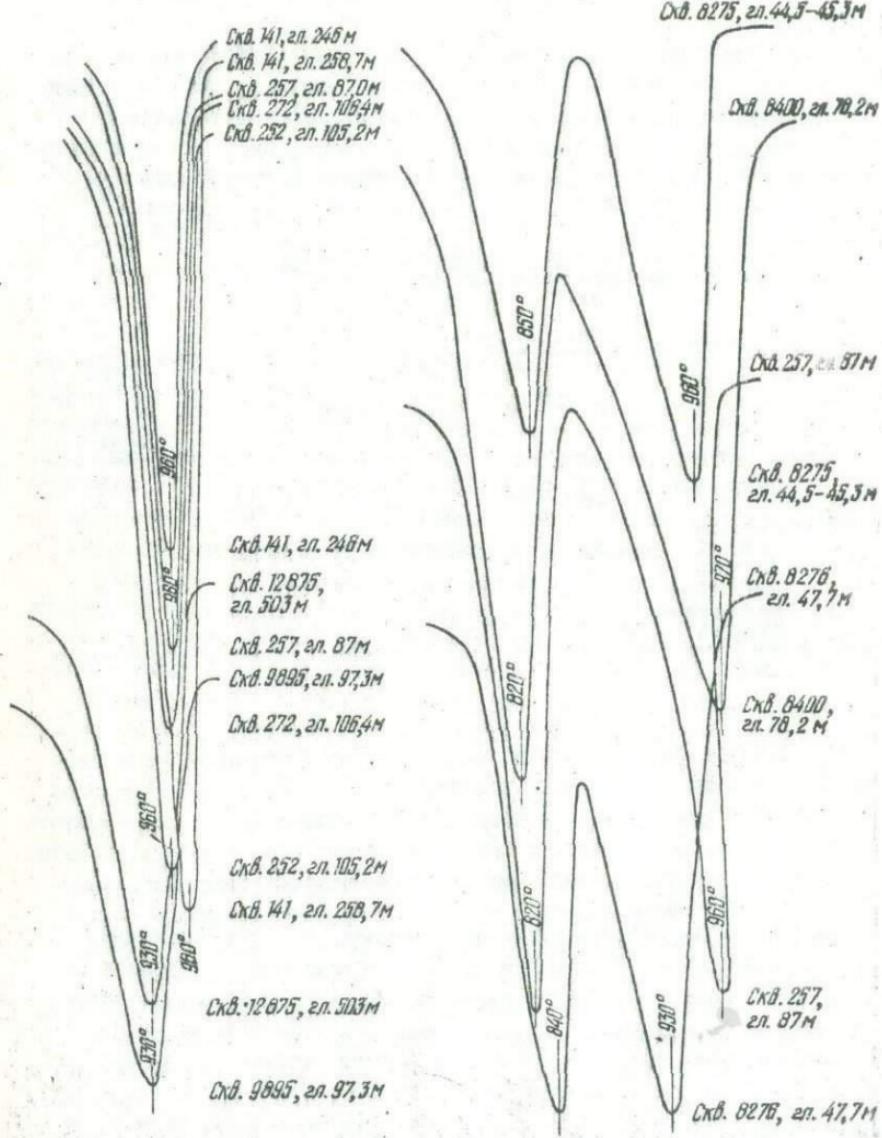


Рис. 17. Термограммы кальцитов.

Рис. 18. Термограммы доломитов.

наиболее высоких температур (кальцит-волластонитовая ассоциация). Безусловно, он не сохранился в первоначальном виде, а перекристаллизовался с увеличением размеров зерен, очисткой их от постоянных механических примесей и т.д.

Вторая генерация — кальцит, образовавшийся при прогрессивном метаморфизме доломитовых пород, содержащих примесь кварца. Конечным продуктом взаимодействия доломита с кварцем являются ассоциации форстерит-кальцит и форстерит-диопсид-кальцит. Эти же ассоциации могут возникнуть и при высокотемпературном метасоматическом привносе кремнезема, как это

Таблица II
Параметры элементарной ячейки кальцита (Å)
и содержание магнезиального компонента
(моль. %)

Номер образца	Район	a	c	1074		3030		$MgCO_3$ (по химическому анализу)
				d/n	$MgCO_3$	d/n	$MgCO_3$	
257/67	Приазовье	4,98	17,05	3,001	10	1,426	10	7
141/258	"	4,97	16,76	2,999	11	1,425	12	9
9893/1Б	Г. Белая							
I-Щ*	Церковь	4,93	16,91	2,990	14	1,425	12	-
	Среднее							
	Подукие	-	-	3,01	7	-	-	6
I2875/503	Петровский участок	4,99	16,93	3,012	7	4,28	9	6

* По данным И.Б. Щербакова (1963)

наблюдается в сканированных доломитовых мраморах Негребовского месторождения и, очевидно, в некоторых форстеритовых кальцифирах Приазовья (третья генерация кальцита). К четвертой может быть отнесен кальцит, выделяющийся совместно с эпидотом при сосудитизации плагиоклаза. Этот процесс протекал при гидротермальном метасоматозе, соответствующем условиям эпидот-амфиболовой фации.

К еще более низкотемпературным образованиям регressiveй стадии метаморфизма (зеленосланцевая фация) относится замещение диопсида и амфиболов криптозернистым агрегатом кальцита совместно с тальком и волокнисто-чешуйчатым серпентином (пятая генерация) и, наконец, выделение кальцита в псевдоморфозах серпентина по оливину (шестая генерация).

К сожалению, в породах, претерпевших сложную метаморфическую и метасоматическую переработку, нельзя разделить эти генерации, за исключением трех последних, а тем более выделить различные генерации кальцита для минералогических исследований.

Доломит

Доломит наряду с кальцитом широко развит в карбонатных породах Украинского щита. Он является главным, а иногда единственным породообразующим минералом доломитовых мраморов, слагающих мощные пласти в бассейне Тетерева, на Среднем Побукье, в Криворожском и Кременчугском районах и в Приазовье. Несколько реже встречаются доломит-кальцитовые мраморы (Приазовье и Володарский район). В небольших количествах он содержится также в кальцитовых мраморах и в некоторых разновидностях кальцифиров.

В доломитовых мраморах доломит образует агрегат примерно изометрических зерен со сравнительно простыми угловато-округлыми (иногда с элементами правильных кристаллических ограничений) контурами. Размеры их составляют 0,2-5 мм.

Характерная особенность доломита в мраморах — широкое развитие явлений грануляции, когда границы крупных зерен приобретают весьма сложные заливообразные очертания, соседние зерна проникают друг в друга, и на стыках между ними возникают мелкозернистые (0,01-0,1 мм) каёмки, сложенные округлыми или полигональными зернышками; постепенно развиваются структуры, в которых крупные зерна доломита как бы скементированы мелкозернистым агрегатом. Грануляция доломита особенно интенсивно проявляется в участках наложения метасоматических процессов.

В породах, где обнаружены оба карбоната (некоторые мраморы и большинство кальцифиров), взаимоотношения между ними свидетельствуют о замещении доломита кальцитом; доломит иногда сохраняется только в виде небольших реликтовых участков в кальците.

Доломит обычно более прозрачен, чем кальцит, но иногда (Негребовское месторождение) содержит немногочисленные точечные включения рудного минерала и реже — пузырьков жидкости и газа. Широко, но несколько меньше, чем в кальците, развиты полисинтетические двойники. Когда пересекаются две системы, угол между ними составляет около 60° , а ось №² расположена в остром углу.

Во всех проанализированных образцах (табл. I2, I3) содержание кальция несколько превышает содержание магния (соответственно 1,01-1,05 и 0,94-0,98 ф.ед.). По данным Дж.Р.Гольдсмита и Д.Л.Графа (Дир и др., 1966), в составе доломита может быть небольшой избыток CaCO_3 . Однако в данном случае не исключена механическая примесь кальцита.

Количество железа, изоморфно замещающего магний, невелико. Близость большинства анализированных образцов составляет 0,2-0,9%. Реже встречаются более железистые доломиты, в которых f увеличивается до 5% (обр. 8276/47). В этом же образце установлено относительно повышенное содержание марганца (0,28% MnO), обычно измеряемое первыми сотыми долями процента. Спектральным анализом в доломите установлены (%):

V_2O - до 0,06, Ti - 0,004, Zr - 0,007, Cu и Mo - до 0,0002.

Химический состав доломитов (вес. %)

Таблица 12

Номер образца **	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2	H_2O^-	Сумма
Мраморы													
257/87	0,73	Следы	0,30	0,03	0,28	0,03	20,38	31,44	0,10	0,10	46,80	0,02	100,21
38/66/2	0,46	"	0,20	-	0,08	0,01	20,74	31,25	-	-	47,36	0,16	100,26
8276/47	0,35	0,02	0,35	-	1,50	0,28	20,29	30,18	0,58	0,24	46,02	0,39	100,20
8400/78	0,95	Следы	0,50	0,03	0,28	0,07	20,65	31,09	0,04	0,10	46,64	0,02	100,37
Кальцифиры													
155*	0,90	Следы	Следы	Следы	0,35	0,07	21,52	31,88	0,16	0,06	44,50	0,23	99,72
8/173*	0,40	"	0,05	0,01	0,29	0,08	21,75	31,32	0,08	0,06	44,54	0,01	99,64

* В обр. 155 и 8/173 установлено 0,05% P_2O_5 и следы S .

** 257/87 - доломит-кальцитовый мрамор с форстеритом, диопсидом, tremолитом и шпинелью, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 38/66/2 - доломитовый мрамор с флогопитом и серпентином, Приазовье, р.Берда; 8276/47, 8400/78 - доломитовый мрамор с флогопитом, бассейн Тетерева; 155 - шпинель-форстерит-флогопитовый кальцифир, Приазовье, р.Каратык; 8/173 - то же, Приазовье, месторождение Куксунгур.

Анализы выполнены: Б.В.Мирской (обр.257/87, 8400/78, 155,8/173); Л.А.Услонцевой (обр.38/66/2); Р.Л.Левиной (обр.8276/47).

Таблица I3
Коэффициенты кристаллохимических формул^{*} и физические константы доломитов

Номер образца	Fe	Mn	Mg	Ca	$f_{общ}$	η_0	η_e	$d_0 \text{г/см}^3$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
Мраморы										
257/87	0,007	-	0,946	1,047	0,8	1,679	1,502	2,835	4,81	15,95
38/66/2	0,001	-	0,960	1,039	0,2	1,680	1,501	2,808	-	-
8276/47	0,039	0,008	0,944	1,009	5,2	1,692	1,513	2,930	-	-
8400/78	0,007	0,001	0,957	1,035	0,8	1,683	1,503	2,870	4,77	16,00
Кальцифирн										
155	0,009	-	0,965	1,026	0,9	1,679	1,502	-	-	-
8/173	0,007	-	0,980	1,014	0,7	1,679	1,502	-	-	-

* При расчете кристаллохимических формул не учтены содержания SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O и Na_2O , а также иногда наблюдавшийся недостаток CO_2 .

Вследствие низкой железистости показатели преломления доломита следующие: $\eta_0 = 1,679-1,683$; $\eta_e = 1,501-1,503$; $\eta_0 - \eta_e = 0,177-0,180$. Реже встречаются более высокие показатели: $\eta_0 = 1,689-1,692$; $\eta_e = 1,509-1,513$.

Удельный вес доломита ($2,808-2,930 \text{ г/см}^3$) повышается с увеличением железистости минерала.

Параметры элементарной ячейки, определенные для двух образцов, очень близки к таковым чистого доломита (Дир и др., 1966).

На кривых дифференциального термического анализа доломитов (рис. 18) отчетливо выступают два эндотермических эффекта: первый ($820-850^\circ\text{C}$), соответствующий разложению доломита на кальцит и периклаз, и второй ($930-970^\circ\text{C}$) – термической диссоциации кальцита. Большинство исследователей признает первично-осадочную хемогенную природу доломита в карбонатных породах Украинского щита. В частности, для доломитов Криворожья подобную точку зрения высказали Б.Б.Брик (1956), Д.И.Ищенко (1956) и В.Г.Махлаев (1963). Последний особенно подчеркивал первично-осадочный (а не седиментационно-диагенетический) генезис доломита, который мог осаждаться в относительно мелководном бассейне в условиях несколько повышенной солености морской воды на заключительных этапах развития Криворожской геосинклиналии. В отличие от этого Ю.П.Мельник (1962) допускает возможность метасоматического образования доломита в карбонатных толщах Криворожья.

В чистых, не содержащих примеси кремнезема, карбонатных породах доломит устойчив от низкотемпературных условий вплоть до гранулитовой фации. Диссоциация его на кальцит и периклаз при высоком парциальном давлении углекислоты происходит выше 600°C . Поскольку в карбонатных породах Украинского щита периклаз не встречается, эта цифра, очевидно, может рассматриваться как верхний температурный предел их метаморфизма.

Однако обычно исходные карбонатные осадки содержали некоторую примесь кварца, который в процессе прогрессивного метаморфизма вступал в реакции с доломитом, образуя магнезиальные и известково-магнезиальные олигоклазы (тальк, тремолит, диспосид и оливин) и в большинстве случаев — кальцит. Доломит возможен в парагенезисе со всеми этими минералами, но реальные ассоциации определяются физико-химическими условиями метаморфизма, а также соотношением карбонатов и кремнезема в исходных породах.

Сульфаты

Барит

В доломитовых мраморах, оливин-флогопитовых кальцифирах и офиакальцитах бассейна Тетерева довольно часто встречается барит, представленный таблитчатыми кристалликами размером 0,1-1,0 мм. Обычно он приурочен к участкам грануляции доломитов, где образует небольшие линзовидные скопления.

Оптические константы: $n_g = 1,648-1,649$; $n_p = 1,636-1,638$; $2V = +36^\circ$. Для барита характерны несколько систем трещин спайности, относительно которых угасание прямое или симметричное косое.

Спектральным анализом в барите установлены следующие элементы (%): $Mn = 0,08$; $Si = 0,06$; $Tl = 0,001$ и $Cu = 0,0006$. Диагностика барита подтверждена рентгеноструктурным анализом. Параметры элементарной ячейки: $a = 5,43 \pm 0,02$; $b = 7,23 \pm 0,02$; $c = 8,69 \pm 0,02$.

Развитие барита, типичного гидротермального минерала, связано с наложением на карбонатные породы сравнительно низкотемпературного метасоматоза регressiveйной стадии и свидетельствует о перспективности карбонатных пород этого района на полиметаллы.

Фосфаты

Монацит

Аксессорный монацит в карбонатных породах Украинского щита встречается очень редко, обычно в участках наложения гранитизации. Он представлен мелкими овально-округлыми зернышками соломенно-желтого цвета. В амфиболе и биотите вокруг них развиваются темные плеохроичные оболочки.

Апатит

Апатит — один из наиболее распространенных акцессорных минералов карбонатных пород. Он встречается почти повсеместно и в количественном отношении уступает лишь сферу. В отличие от мраморов, обычно довольно бедных апатитом, кальцифирсы характеризуются повышенным содержанием апатита (до 1000 г/т). В Приазовье (бассейны рек Темрюка и Карапъя) в отдельных пачках кальцифиров содержание апатита достигает 5-8% общего объема породы (Каныгин, Кириклица и др., 1969).

Апатит образует довольно мелкие (0,05-0,1, реже до 0,5 мм) округ-

лье, овальные, короткостолбчатые или призматические зерна с шестиугольными поперечными бечениями. В скарнах и околоскарновых породах, в отличие от мраморов и кальцифиров, зерна апатита обычно более крупные. В большинстве карбонатных пород апатит стеклянно-прозрачный, бледного голубовато-зеленоватого цвета. Иногда он бесцветный, мутноватый, желтоватый, реже бывает интенсивно голубой. В некоторых местах отмечены сростки апатита со сфером или вrostки последнего, как и рудного минерала, ионацита и циркона в апатите. Апатит одноосный, оптически отрицательный. Показатели преломления его изменяются незначительно: $n_d = 1,636 - 1,640$; $n_p = 1,632 - 1,637$; $n_g - n_p = 0,003 - 0,004$. Это является одним из доказательств постоянного состава апатитов из карбонатных пород Украинского щита (Васильева, 1968).

Химический состав апатитов из мраморов и кальцифиров Приазовья приведен в табл. 14. В отличие от апатитов из метаморфогенных карбонатных пород Алданского щита (Васильева, 1968), рассматриваемые апатиты характеризуются отсутствием SO_4 и Cl , что, по-видимому, является особенностью состава первичных карбонатных осадков. В составе одновалентной группы ионов в изученных апатитах, кроме фтора, установлены вода и кислород, что наряду с оптическими данными свидетельствует о принадлежности их к фторгидроксилапатитам. Работами последних лет (Васильева, 1968) доказано, что дефицит фтора и OH в одновалентной группе может быть объяснен не аналитическим недопределением этих компонентов, а изоморфным замещением их кислородом.

В небольших количествах в апатитах установлены также кремний, алюминий, железо, магний и редкоземельные элементы.

Наличие кремния обусловлено, по-видимому, механической примесью силикатов, а остальные катионы входят в структуру минерала по типу гетеровалентного (Al , Fe^{3+} , Ti) и изовалентного (Mg) изоморфизма, замещая кальций. Апатиты из мраморов, для которых характерна очень незначительная загрязненность силикатами, в отличие от таковых из кальцифиров и скарнов, содержат и наименьшие количества примесей.

Число ионов кальция в формуле обр. 273/II9 (4,98 ф.ед.) приближается к теоретическому составу фторапатита. Обр. 8/173, отличающийся повышенным содержанием изоморфных примесей, характеризуется значительным дефицитом ионов кальция (4,811 ф.ед.). Что же касается фофора, то в одном случае количество его отклоняется от теоретического состава фторапатита в большую сторону (обр. 8/173), а в другом, наоборот, в меньшую (обр. 273/II9). Очевидно, подобные явления нужно связывать с аналитическими погрешностями в определении P_2O_5 .

Редкие земли в апатитах из карбонатных пород, как и из других древнейших образований Украинского щита (Ивантишин, Заяц, Куз, 1965), отмечены в очень небольшом количестве (0,07-0,40 вес.%). Судя по результатам полукачественного спектрального анализа апатитов из карбонатных

Таблица 14

Химический состав (вес. %) и физические свойства апатитов

Компоненты	Обр. 273/119*	Обр. 8/173**
SiO_2	1,06	0,28
Al_2O_3	0,06	0,26
Ti_2O_3	0,07	0,40
Fe_2O_3	0,02	0,36
MnO	0,00	-
MgO	0,	0,34
CaO	55,10	58,64
P_2O_5	41,49	43,36
H_2O	0,00	0,00
А.п.п.	0,44	0,20
F	1,60	2,16
Сумма	100,81	101,00
$F=O_2$	0,68	0,91
Сумма	99,63	100,09
d , г/см ³	3,19	-
n_D	1,637	1,640
n_E	1,634	1,637
$n_D - n_E$	0,003	0,003

*Обр. 273/119 - ($Ca_{4,98}Mg_{0,02}$)_{5,04} $P_{2,95}(Fe_{0,43}Mn_{0,23})_{1,13}$.
апатит голубой из доломитового мрамора (До-Фл-Шп-Ап), Приазовье, Мариупольское рудное поле (аналитик Р.Л.Левина);

**Обр. 8/173 - ($Ca_{4,81}Mg_{0,04}$)_{5,04} $P_{2,95}^{3+}Al_{0,025}Ti_{0,23})_{4,927}P_{3,073}(Fe_{0,57}Mn_{0,23})_{1,13}$.
апатит белый, прозрачный из шинель-диоксидит-форстеритового кальцифирида (Ка-До-Фл-Шп-Ап), Приазовье, месторождение Куксунгур (аналитик Б.В.Марская).

пород Приазовья, редкие земли в них, как и в апатитах из других метаморфических пород этого региона (Ивантишин, Заяц, Куц, 1965), характеризуются комплексным составом, причем цериевые земли в некоторых случаях (например, в апатитах из скарновых пород с.Перемоги чо р.Калец) заметно преобладают над иттриевыми* (табл.15). Эти же апатиты, как правило,

* Совершенно аналогичные результаты получены и при спектральном анализе редких земель, выделенных из этих апатитов.

Таблица 15

Результаты полуколичественного спектрального анализа апатитов (г/т)
из карбонатных пород Приазовья

Номер образца	Район	Mn	Ti	V	Zr	Cu	Pb	Ag	Bi	Ge	La	V	Yb	Sr	Ba	Th
7/I	с.К.Маркса	100	1000	10	60	-	60	I	10	-	100	200	20	-	-	100
3I/68	с.Темрюк	500	1000	100	60	10	-	3	-	-	60	-	-	-	-	30000
8/I73	Куксунгур	40	40	-	20	-	-	-	-	-	50	80	I	-	600	-
273/II9	Мариупольское месторождение	50	30	10	-	I	10	-	-	-	-	-	-	-	600	-
I3/3	с.Перемога	100	600	10	40	3	50	I	10	1000	500	200	-	-	-	300
I3/4	То же	100	200	10	30	I	30	I	10	600	200	200	10	-	-	300
I3/8	" "	100	600	10	20	I	40	I	10	400	300	200	20	-	-	200
I3/9	" "	600	500	10	-	I	50	I	10	400	400	200	20	-	-	300

характеризуются и повышенными содержаниями тория. Изученные апатиты содержат марганец^{*} в количестве от 40-50 до 500-600 г/т. Можно было бы предположить, что именно марганец обусловил преобладающий бледный голубовато-зеленоватый цвет (Васильева, 1968). Однако апатит интенсивного голубого цвета (обр. 273/II9) содержит наименьшее количество марганца, но в нем обнаружен стронций в количестве 600 г/т, что, возможно, и обуславливает голубоватые тона его окраски. В некоторых апатитах установлено повышенное содержание бария (до 600-30000 г/т); причем эти апатиты развиты в кальцифирах, характеризующихся наличием бариевых флогопитов (Кравченко, 1975). Помимо отмеченных, в апатитах выявлены также элементы (г/т): Ti (от 30-40 до 1000); Ni (0-10); V (10-100); Er (0-10); Zr (20-60); Cu (1-10); Pb (10-60); Ag (1-3); Bi (0-10).

Происхождение апатита из карбонатных пород Украинского щита, несомненно, осадочно-метаморфическое. Однако повышенные содержания его в кальцифирах (например, в Приазовье), где он образует иногда кучные и линзовидные скопления, очевидно, связаны с процессами гранитизации, в ходе которых могло происходить перераспределение фосфора и концентрация его в форме апатита в определенной благоприятной обстановке.

Силикаты

Силикаты с изолированными тетраэдрами SiO_4

Оливин

Оливин, в большинстве случаев представленный форстеритом, является характерным минералом кальцифиров и мраморов Побужья, Приазовья, района г. Белой Церкви и меньше развит в бассейне Тетерева. На Побужье встречаются более железистые разности, относящиеся к хризолиту и гиалосидериту. Содержание оливина в кальцифирах иногда достигает 50%.

В карбонатных породах форстерит ассоциирует с кальцитом, доломитом, флогопитом, амфиболом, диопсидом и шинелью; хризолит и гиалосидерит встречаются на Побужье в магнетитсодержащих кальцифирах. Кроме того, гиалосидерит был установлен Е.Н. Ушаковой (1959) в выделенных ею в районе с. Завалы своеобразных гранатовых кристаллических известняках (кальцифирах), состоящих из доломита, оливина, моноклинного и ромбического пироксенов, флогопита и граната пироп-альмандинового ряда.

В кальцифирах оливин совместно с другими силикатами слагает более или менее четко ограниченные прослои, что обуславливает ясную полосчатую текстуру пород. В мраморах форстерит рассеян среди карбонатов, но иногда образует отдельные скопления округлой или линзовидной формы.

Оливин представлен овально-округлыми, полигональными или коротко-призматическими зернами с закругленными углами размером 0,2-0,8 мм. Более крупные (до 2-3 мм) зерна отличаются аллотриоморфной формой с резко

* Химическими анализами MnO в апатитах не установлена.

извилистыми контурами и обычно содержат мелкие идиоморфные кристаллики флогопита и округлые включения карбоната. Часто зерна оливина разбиты грубыми извилистыми трещинами отдельности, по которым развивается серпентин; реже наблюдаются короткие трещины несовершенной спайности по (010).

Обычно форстерит в той или иной степени серпентинизирован. Характерно, что серпентинизация более интенсивно развита в кальцифирах Побужья и района г. Белой Церкви, а в Приазовье проявлена слабее. В начальных стадиях серпентинизация развивается вдоль трещин отдельности. Постепенно серпентин полностью замещает форстерит, образуя петельчатую сетку продольно-, реже поперечно- или перекрещенно-волокнистых прожилков, между которыми сохраняются небольшие реликты форстерита угловато-округлой формы. В дальнейшем возникают полные псевдоморфозы, сложенные волокнисто-чешуйчатым агрегатом серпентина и наследующие овально-округлую форму зерен форстерита.

Наряду с серпентинизацией широко развиты явления замещения форстерита диопсидом и амфиболом. Взаимоотношения форстерита с замещающими его минералами были подробно описаны раньше (Карбонатные породы Украинского щита, 1975).

В протолочках форстерит бесцветный с сильным стеклянным блеском; хризолит отличается светло-желтоватой окраской. Оптические константы оливинов из разных парагенезисов (табл. 16) отражают особенности химического состава минерала. Показатель преломления n_g возрастает от 1,670–1,673 в наименее железистых разностях до 1,775–1,780 в гиалосидерите;

n_p изменяется, соответственно, от 1,637–1,640 до 1,735–1,743. Угол оптических осей по мере увеличения железистости меняется от положительного (82–86°) до отрицательного (75–82°). В отдельных случаях наблюдается слабая дисперсия оптических осей по схеме $\Gamma < \Upsilon$. В этом ряду возрастает удельный вес минерала: от 3,17 до 3,302 г/см³. Для форстерита из Северного Криворожья Л.Д. Ильиной и Д.Д. Бойко (1967) определена величина микротвердости 9,59–10,15 кг/мм² (по Моосу: 6,32–6,46).

Химические анализы оливина и его кристаллохимические формулы, рассчитанные на три катиона, приведены в табл. 17, 18. Почти во всех проанализированных образцах установлено наличие не характерных для оливина компонентов Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O и H_2O^+ (п.п.п.). Это, несомненно, является следствием посторонних примесей, так как оливины в той или иной степени затронуты наложенным процессами, в особенности серпентинизацией, продукты которых в монофракциях почти невозможно отделить. В первую очередь данное явление проявляется в наличии заметного количества H_2O^+ (п.п.п.).

Коэффициенты кристаллохимических формул оливина отражают относительную простоту его состава. В тетраэдрическом положении находится практически только один кремний. В октаэдрическом положении главная

Таблица 16

Оптические свойства и железистость оливинов

Номер образца	Район	n_g	n_p	2V	Габариты		Состав породы	Литературный источник
					по химическому анализу	по оптическим данным		
Мраморы								
285/I05	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле	I,673	I,640	+86	I,5	-	Ка-Фо-Фл-Шп	-
257/3I	Там же	I,677	I,643	-	2,0	-	Ка-До-Фл-Во-Сп	-
252/93	" "	I,673	I,640	-	2,0	-	Ка-До-Фо-Шп	-
Кальцифирь								
252/I04	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле	I,671	I,638	-	I,9	-	Ка-До-Фл-Фл-Шп	-
I4I/258	Там же	I,675	I,640	-	2,0	-	Ка-Фо-Фл-Ди	-
252/I05	" "	I,673	I,640	+82 + 84	2,0	-	Ка-Со-Фл-Шп	-
I55	Приазовье, р.Жаратюк	I,670	I,637	-	2,1	-	Ка-До-Фо-Фл-Шп	-
71/224	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле	I,675	I,641	+83 + 86	2,5	-	Ка-До-Фл-Ди-Шп	-
8102/I02	Бассейн Тетерева	I,674	I,643	-	I,5	-	Ка-До-Фо-Ди-Фл	-
I4	Побужье, с. За- вадъе	I,683	I,647	-	7,8	-	Ка-До-Фо-Фл-Сп-Шп	Шерба- ков, 1963
I6500/510	Побужье, р.Саврань	I,693	I,660	+88	-	9	Ка-Фо-Ди-Сп-Шп	Юрьев, 1967
I-10	Сев.Криворомье	I,692	I,653	+84 + 86	-	9	Ка-Фо-Шп-Сп	Бойко, 1967
Магнетит- и гранатсодержащие кальцифирь								
I6509/230	Побужье, Молдовка	I,703	I,668	-86 + 86	-	17	Ка-Мгт-Ол-До	-
I6510/394	" "	I,720	I,663	-82 + -89	-	25	Ка-Ол-Мгт-Ам-Сп	-
I6502/123	" "	I,727	I,687	-	-	27	Ка-Ол-Мгт-Шп-Фл	-
I6502/143	" "	I,742	I,703	-	-	33	Ка-Ол-Мгт-Сп	-
I6502/233	" "	I,775	I,735	-	-	52	Ол-Мгт-Ам-До	-
2-V	Побужье, с. За- вадъе	I,780	I,743	- 75 -	-	52	Ол-Сл-До-Фл-Гр	Ушакова, 1959

роль принадлежит магнию. Ему обычно количественно подчинено двухвалентное железо. Железистость форстерита в мраморах и кальцифирах Приазовья и бассейна Тетерева не превышает 2%. В кальцифирах Побужья и Северного Криворожья она составляет 8-9%, в магнетит- и гранатсодержащих кальцифирах Побужья - 17-52% (хризолит и гиалосидерит).

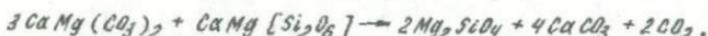
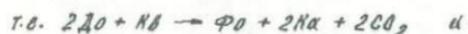
Содержание марганца в форстерите Приазовья и бассейна Тетерева измеряется сотыми долями процента; в Побужье оно заметно возрастает - 1,09%. Содержание TiO_2 не превышает 0,06%. Помимо этого, спектральные анализом установлены (в %): Va - 0,1; Ni - 0,004; Zr - 0,001; Co и V - 0,0006, Cu и Mn - 0,0001.

Параметры элементарной ячейки форстеритов, вычисленные А.Л.Литвиным (табл. I9), очень близки между собой.

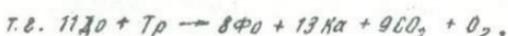
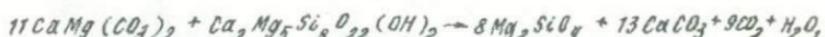
Отношение $a : b : c$ в проанализированных форстеритах почти совпадает с таковым в форстерите с нулевой железистостью.

Обычно все оливинсодержащие породы считаются высокотемпературными образованиями и по степени метаморфизма относятся к гранулитовой фации. Однако температурные пределы устойчивости оливина зависят от его состава и соотношения парциальных давлений газов в метаморфизующем флюиде.

В доломитсодержащих карбонатных породах с некоторой примесью кремнезема в процессе прогрессивного метаморфизма оливин форстеритового состава может образовываться по следующим реакциям:



При таком образовании форстерит-кальцитовой ассоциации в карбонатных породах метаморфические преобразования проходили в существенно безводных условиях. В действительности же, даже в условиях гранулитовой фации в метаморфизующейся системе всегда есть вода. Поэтому форстерит в ассоциации с кальцитом образуется, очевидно, по следующей реакции:



или в области более высокого давления:

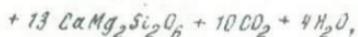


Таблица 17

Химический состав оливинов (вес. %)

Номер образца	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	П.п.п. (H_2O)	$d_{\text{пл}}$ г/см^3
Мраморы													
285/I05	41,88	0,01	0,70	He опр.	1,58	0,08	54,58	0,53	He опр.	He опр.	0,12	0,44	99,97*
257/3I	42,06	0,01	0,30	"	0,01	0,03	54,82	0,53	"	"	0,08	0,44	98,38*
Кальцифиры													
252/I04	41,84	-	0,80	0,08	1,73	Следы	54,21	0,70	0,06	0,07	0,06	0,51	100,26**
141/258	41,60	-	0,10	0,02	1,73	0,03	54,63	0,98	0,13	0,03	0,08	1,08	100,38
252/I05	41,63	0,03	0,08	0,01	2,16	0,04	55,49	0,50	-	-	0,02	0,29	100,25
155	41,94	0,03	0,48	0,28	1,72	0,07	53,95	0,70	0,08	0,12	0,13	0,42	99,95**
71/224	41,25	0,02	0,99	0,20	2,51	0,02	53,93	0,14	0,16	0,08	-	0,69	99,99
8102/I02	41,34	0,06	-	0,32	1,15	0,11	56,48	0,28	-	-	0,07	0,45	100,31*
14	40,14	0,02	0,35	0,64	6,80	1,09	50,28	He опр.	0,15	0,06	0,06	0,18	99,95*

* В том числе F с поправкой $D=F_2$: в обр. 285/I05 - 0,09; в обр. 257/3I - 0,10; в обр. 81/I02 - 0,08.
5 с поправкой $D=5_{45}$ в обр. 155 - 0,05.

** Mg в обр. 14 - 0,07. P_2O_5 в обр. 252/I04 - 0,20; в обр. 155 - следы; в обр. 14 - 0,11.

Примечание: 285/I05 - кальцитовый мрамор; 257/3I - доломит-кальцитовый мрамор; 252/I04 - шинель-флогопит-форстеритовый кальцифир; 141/258 - форстеритовый кальцифир; 252/I05, 155 - шинель-форстеритовый кальцифир. Бассейн Тетерева: 8102/I02 - флогопит-диопсид-форстеритовый кальцифир. Шебуяе: 14 - флогопит-форстеритовый кальцифир.

Анализы выполнены Б.В. Мирской (обр. 285/I05, 257/3I, 71/224); Р.Л. Левиной (обр. 252/I04, 141/258); А.А. Стеценко (обр. 252/I05, 8102/I02); С.П. Модленко (обр. 155); обр. 14 - анализ И.Б. Шербакова (1963).

Таблица IV

Коэффициенты кристаллохимических формул и железистость
оливинов

Номер образца	<i>Si</i>	<i>Al</i> ³⁺	<i>Fe</i> ³⁺	<i>Fe</i> ²⁺	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Ca</i>	<i>D</i>	<i>f_{mag}</i>	<i>f_{oliv}</i>
Мраморы										
285/I05	1,00	0,02	-	0,03	1,95	-	-	4,02	1,51	1,51
257/31	1,00	0,01	-	0,04	1,95	-	-	4,01	2,01	2,01
Кальцифиры										
252/I04	1,00	0,02	-	0,04	1,93	-	0,01	4,00	1,78	1,89
I4I/258	1,00	-	-	0,04	1,96	-	-	3,99	2,00	2,00
252/I05	0,99	-	-	0,04	1,97	-	-	4,00	1,99	2,00
I55	1,00	0,02	0,01	0,03	1,92	-	0,02	4,00	1,83	2,1
7I/224	0,99	0,03	-	0,05	1,93	-	-	4,00	2,52	2,5
8I02/I02	0,98	-	0,01	0,02	1,98	-	-	3,97	1,00	1,49
I4	0,99	0,01	0,01	0,14	1,81	0,02	-	4,00	7,18	7,78

Таблица 19

Параметры элементарной ячейки
форстерита (Å)

Номер образца	Район	$f_{общ}$	a_0	b_0	c_0	$a : b : c$
265/105	Приазовье	1,51	4,76	10,17	5,98	0,466 : 1:0,588
257/31	"	2,01	4,75	10,18	5,98	0,466 : 1:0,587
141/258	"	2,00	4,76	10,18	5,95	0,467 : 1:0,584
8102/102	Бассейн Тетерева	1,49	4,74	10,18	5,96	0,465 : 1:0,585
14	Побужье, с. Заилье	7,78	4,736	10,143	5,972	0,467 : 1:0,588

Наличие воды резко снижает температуру образования форстерита: от 750° в безводной системе до 600°C при условии $\rho_{\text{H}_2\text{O}} > \rho_{\text{CO}_2}$. Таким образом, форстерит-кальцитовая ассоциация может возникать не только в гранулитовой, но и в амфиболитовой фации. Однако трудно допустить, чтобы при метаморфизме карбонатных осадков возникли условия с $\rho_{\text{H}_2\text{O}} > \rho_{\text{CO}_2}$. Поэтому, очевидно, образование форстерита в мраморах и кальцифирах проходило при температуре, отвечающей гранулитовой фации, порядка 750°C .

Форстерит очень чувствителен к изменениям $P\text{F}$ -условий и легко реагирует на наложение низкотемпературного метаморфизма. В мраморах и кальцифирах гранулитовой фации при понижении температуры метаморфизма форстерит замещается диопсидом или амфиболом, а при резком снижении температуры и большом количестве воды вытесняется серпентином.

Хондродит

В составе карбонатных пород хондродит встречается сравнительно редко и достоверно установлен в кальцифирах Негребовского участка в бассейне Тетерева и в Побужье. Впервые наличие хондродита в кальцифирах и доломитовых мраморах Побужья и в Петровском районе Криворожско-Кременчугской зоны (б. Власова) отмечал В.И. Лучицкий (1947). Однако по краткой оптической характеристике предполагаемого хондродита без химического анализа нельзя быть уверенным в определении этого минерала. По данным М.Н. Доброхотова и др. (1971), в Побужье в кальцифирах и скарнах чаще всего встречается клиногумит (до 10%).

О.Ф. Радченко диагностировала хондродит при петрографическом описании кальцифиров Негребовского участка. Среди форстерит-флогопитовых кальцифиров здесь встречаются отдельные прослои, в которых вместо форстерита обнаружен хондродит в ассоциации с кальцитом и шпинелью. В таких прослоях хондродит либо равномерно рассеян среди основного породообразующего мелковзернистого кальцита с реликтами доломита, либо образует отдельные скопления. В рассеянном виде он составляет 16–18%, а в местах скопления – 60%.

В обоих случаях хондрит представлен изометричными или ксеноморфными зернами, часто наблюдается такие толстотаблитчатые и призматические кристаллы размером 0,1-2 мм; изредка встречаются идиоморфные крупные зерна длиной до 10-12 мм при ширине 2,5 мм. Зерна хондрита нередко полисинтетически одвойникованы, двойники в центральной части зерна обрываются. Спайность не всегда ясная, располагается параллельно плоскости срастания двойников, относительно которой наблюдается косое угасание $\sigma Np = 25-26^\circ$. Показатели преломления: $n_g = 1,632$, $n_p = 1,600$; $+2V = 71-72^\circ$. В некоторых случаях наблюдается ясный плеохроизм: Np (желтоватый или оранжевый) $> Nm$ (светло-желтый) $> Ng$ (почти бесцветный). Иногда встречаются кристаллы с зональным строением — вокруг основной хондритовой части развивается узкая кайма с иной оптической ориентировкой и более низким показателем преломления: $n_g \leq 1,599$, $n_p \geq 1,580$. Возможно, эти каемки представлены норбергитом. Изредка показатели в камнях значительно выше — $n_g = 1,656$, что характерно для гумита. Наличие зонального строения несомненно свидетельствует о двух- или трехстадийном образовании минералов из группы гумита.

Химический состав хондрита (обр. 8216/100) следующий (в %):
 $SiO_2 - 31,25$, $TiO_2 - 0,22$, $Al_2O_3 - 1,19$, $FeO - 1,82$, $MnO - 0,08$, $MgO - 55,92$,
 $CaO - 0,73$, $Na_2O - 0,06$, $K_2O - 0,10$; $F - 5,50$, п.п.п. - 5,07;
 $H_2O^- \sim 0,04$; сумма — $101,98 - 2,31 = 99,67$.

Поскольку зерна хондрита в анализируемой монофракции характеризуются зональным строением с внешней норбергитовой каймой, это было учтено при расчете кристаллохимической формулы. Принимая, что норбергит составляет 17,8%, кристаллохимическую формулу хондрита можно представить в следующем виде: $2\{(Mg_{1,95} Fe^{2+}_{0,05})_{2,00} [Si_{0,95} Al_{0,05} O_{3,95} (OH)_{0,05}]_2\}$, $Mg(F_{1,25} OH_{0,75})_{2,00}$, а норбергита — $Mg_2SiO_4 Mg(OH, F)_2$. Железистость хондрита 2,5%.

Дебаеграмма хондрита из кальцифира Негребовского участка (табл. 20) сходна с таковой из картотеки АРДС (1965), но наблюдается и некоторые отличия, что, возможно, вызвано различиями состава и условий отъемки.

Образование хондрита несомненно связано с метасоматическим процессом. На основании реакционных взаимоотношений хондрита с доломитом можно предположить, что он развился за счет доломита в связи с привносом фтора и кремнекислоты. По сути, проявление хондрита обусловлено гидратацией и дедоломитизацией в условиях повышенного химического потенциала фтора. Вследствие этого вместо доломитового мрамора возник хондрито-кальцитовый кальцифир.

Очевидно, в этот момент калий не привносился, и поэтому в кальцифире хондрит ассоциирует со шпинелью, а флогопит не образуется. В том

Таблица 20
Межплоскостные расстояния хондродита

Хондродит		Хондродит <i>ХРСС</i>		Хондродит		Хондродит <i>ХРДС</i>	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
4	4,90	1	7,42	1	2,16	10	2,252
1	4,50	4	4,85	1	2,12	2	2,149
1	3,93	—	—	2	2,04	—	—
—	—	2	3,99	—	1,986	—	2,025
—	—	2	3,95	—	1,930	—	2,009
—	—	1	3,897	5	1,868	—	1,945
1	3,73	—	—	—	1,868	—	1,882
—	—	2,5	3,685	—	1,860	—	1,851
3	3,57	4	3,554	—	1,808	—	1,795
—	—	3	3,477	—	—	—	1,769
—	—	2,5	3,390	10	1,748	9,5	1,737
1	3,24	—	—	2	1,704	2	1,693
6	3,04	4,5	3,007	3	1,640	—	1,633
2	2,94	2	2,910	3	1,622	—	—
—	—	2	2,842	—	—	—	1,603
4	2,75	3,5	2,744	2	1,582	—	1,574
—	—	4,5	2,672	—	1,552	—	1,561
8	2,63	5,5	2,605	—	—	—	1,542
7	2,55	4	2,512	—	1,510	—	—
—	—	—	—	9	1,490	—	—
3	2,42	2	2,461	—	1,466	—	—
—	—	2,5	2,428	—	1,404	—	—
9	2,27	2	2,318	5	1,366	—	—
		10	2,272	—	—	—	—

случае, когда наряду с фтором привносился и калий, хондродит и шпинель в присутствии кальцита становятся неустойчивыми, и вместо них возникает доломит-флогопитовый кальцифирир (Маракушев, Полин, 1960). Появление каёмок гумита или норбергита, по А.А.Маракушеву, объясняется понижением химического потенциала фтора.

В низкотемпературных условиях хондродит замещается хризотилом и бруцитом, последний почти всегда встречается в хондродитовом кальцифирире в заметных количествах. С низкотемпературным метасоматозом в этих породах связывается также появление барита.

Гранат

Гранаты, относящиеся в основном к гроссуляр-андрадитовому ряду, сравнительно редко встречаются в собственно карбонатных породах, но широко развиты в апокарбонатных известково-силикатных роговиках и скарнах, где часто выступают в роли основного породообразующего минерала.

Одним из немногих примеров гранатсодержащих мраморов является встреченный Е.К.Пискорской (1972) на Волыни в районе г.Черняхова кальцитовый

ирамор с гранатом, волластонитом и фассаитом. Гранат образует изометричные трещиватые зерна с многочисленными включениями пироксена, волластонита и кальцита. Он отличается буровато-розовой (морковной) окраской, в шлифах бесцветен; показатель преломления 1,762, удельный вес 3,692 г/см³ (табл.21).

В табл.22 приведены данные о химическом составе гранатов из карбонатных и аллюкарбонатных пород. Расчет кристаллохимических формул (табл. 23) выполнен по катионному методу (Борнеман-Старынкевич, 1964).

При этом не учитывалось содержание щелочей, связанных, по-видимому, с неотделимой примесью полевых шпатов; изредка наблюдаящийся избыток кальция относился за счет примеси кальцита. Иногда (правда, значительно реже, чем в гранатах других генетических групп) устанавливается небольшой избыток кремнезема — следствие мелких включений кварца.

О позиции титана в гранатах существуют различные мнения. В.С.Соболев (1949) и Н.В.Соболев (1964) считают, что титан может изоморфно замещать кремний в тетраэдре. Однако У.Лир и др. (1965), исходя из близости величин ионных радиусов Ti^{4+} (0,68) и Fe^{3+} (0,64), склонны относить его к катионам шестерной координации. В данном случае лучше выделяется требование кратных стехиометрических отношений. При расчете кристаллохимических формул титан включается в тетраэдр только при недостатке кремния.

Практически во всех проанализированных гранатах определены заметные количества потерь при прокаливании, которые обычно трактуются как содержание конституционной воды. Предположение о входении воды в структуру граната (за исключением гидрогросуляра) в настоящее время не находит подтверждения. По ИК-спектрам некоторых гранатов, в частности обр. 189, в котором установлено 0,60% п.п.п. (H_2O^+), в минерале нет OH -групп. В связи с этим п.п.п. (H_2O^+), очевидно, следует связывать с примесью гидроксила содержащих минералов либо с погрешностями химического анализа.

Химический состав граната из мрамора (обр.2644/6) соответствует таковому гросуляра с содержанием 75,7% гросулярового и 16,8% андрадитового компонентов; остальные компоненты составляют (в %): альмандин — 4, пироп — 2,6 и спессартин — 0,9.

Существенно иной гранат встречен Е.Н.Ушаковой (1959, 1960) в своеобразных гранатовых кальцифирах с.Завадья.

Содержание граната в породе составляет от 3-4 до 10-15%. Совместно с ним находятся салит ($f=25-28\%$), охивин ($f=46,57\%$), доломит и флогопит. Встречается также ассоциация $Mn_{53}-Pb_{68}-Gr-Bi$. По классификации Н.В.Соболева (1964), этот гранат (табл.22,23) относится к пироп-альмандиновому типу (содержание альмандинового компонента 40,3%, пиропового — 27,1%) с высоким содержанием кальция (гросуляр — 20,1%, андрадит — 7,5). Установлена также заметная примесь спессартинового компонента — 5%.

Физические свойства гранатов

Таблица 21

Номер образца	Район	Окраска	π	Аномальное двупреломление	$a_0, \text{ \AA}$	Состав породы	Литературный источник
Мраморы и кальцифиры							
2644/6	Волынь, г. Черняхов	Буро-роз., в шл. бесцв.	I, 762	-	II, 863	Ка-Фас-Вол-Гр	Материалы Е. К. Пискорской
I-7	Подубье, с. Завалье	В шл. бл.-роз.	I, 784	-	-	Мп ₂₅ -Ол ₅₀ -До- Гр-Лл	Ушакова, 1959
Роговики и сланцы							
103/2	Волынь, с. Ушомир	Черн., в шл. св. бу- ров.-кор.	I, 781	-	II, 980	Гр-Вол-Мп-Ка	Материалы Е. К. Пискорской
401/25	Там же	Т.-бур., в шл. св.-кор.	I, 799	-	II, 991	То же	Пискорская, 1968
Скарны							
4016	" "	Бл.-роз., в шл. бесцв.	I, 723- I, 737	Иногда анизотро- пический, секто- риальный	II, 891	Гр-Вз-(Мп)	Материалы Е. К. Пискорской
I	Приазовье, бас- сейн Темрюка	Т.-бур.	I, 856	-	-	Гр-Мп-Ск-Пл	Марченко, Чашка, 1968
2	Приазовье, бас- сейн М. Кальчи- ка	То же	I, 824	-	-	То же	То же
3	Там же	Зел.	I, 781	Анизотропный, секториальный	-	" "	" "

2-Д	Бассейн Тер- тереза	Кор.-бур.	-	-	-	Гр-Мп-Пл ₇₄₋₇₉	Щербак, 1959
3-Г	Зал. Волынь, бассейн Кор- чика	Оранж.-ж., в шл. бесцв.	I, 760	Иногда слабо- анизотропный	II, 778	Гр-Мп-Пл ₈₁	Гнатив, 1960
4-Д	Подубье, с. Завалье	Роз.-бур.	I, 778	-	II, 869	То же	Щербаков, 1962
136	Приазовье, бассейн Ток- мака	Кирп., в шл. крем.	I, 786	-	II, 921	" "	Хмарук, 1963
4/66	Приазовье, бассейн Берда	Т.-бур.	I, 835	-	-	" "	Кравченко, 1970
3100	Приазовье, бассейн Токмака	Бур., в шл. роз- бур.	I, 800	-	-	" "	Хмарук, 1963
189	Там же	Черн., в шл. т.-бур.	I, 855	-	II, 977	Гр-Пл-Кв-Кпш	Хмарук, 1963
5-С	Криворожско- Кременчугская зона, Моисеев- ская магнитная аномалия	-	-	-	-	Гр-Пл-Эп	Стрыгин, 1964
Марганцовисто-известково- силикатный сланец							
I63/67	Приазовье, бассейн Каль-	Крем.-ж., в шл. бесцв.	I, 779	-	II, 649	Гр-Мп ₂₆ - Пл ₇₀₋₇₆ -Кв	Хмарук, 1970

Химический

Номер образца №	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO
Мраморы и						
2644/6	88,95	0,88	18,14	4,92	1,87	0,88
I-У	89,99	Следы	19,08	4,88	18,27	2,69
Роговики						
103/2	88,67	1,17	16,79	5,67	8,16	0,19
401/25	85,39	3,22	11,81	11,76	2,74	0,15
Скарны						
401б	88,90	0,40	19,46	8,21	0,71	0,07
I	87,85	0,17	8,56	18,94	1,76	1,34
2	86,99	0,28	7,64	19,22	1,65	0,46
3	87,73	0,07	12,50	19,99	0,38	0,47
2-III	86,07	1,20	8,62	18,14	8,00	0,50
3-Г	89,90	Не опр.	20,43	1,95	7,92	2,06
4-III	87,19	0,55	18,15	5,58	7,63	0,41
I36	87,32	1,02	13,83	10,56	1,65	0,18
4/66	85,12	0,62	9,48	17,83	6,91	0,55
3100	86,36	0,73	6,94	20,97	3,44	0,28
I89	85,10	0,73	5,65	22,10	4,95	0,58
5-С	85,78	0,27	6,21	21,55	2,56	1,13
Марганцовисто-из						
163/67	87,94	0,22	19,78	0,81	9,79	20,65

* В обр. I-У установлено 0,01% S , в обр. 103/2 - 0,88% CO_2 , в
** 2644/6 - кальцитовый мрамор, Волынь, район г. Черняхова; I-У гранат-
пироксен-волластонит-гранатовый роговик, Волынь, район с. Ушомира; 401/25 -
скаполит-пироксен-гранатовый скарн, Приазовье, бассейн Темрюка; 2,3 -
нативный скарн, бассейн Тетерева; 3-Г - то же, Волынь, бассейн Корчика;
бассейн Токмака; 4/66 - то же, Приазовье, бассейн Берды; 189 магматизи-
шпинель-пироксен-гранатовый скарн, Криворожско-Кременчугская зона, Мои-
ный сланец, Приазовье, г. Калец.
Образцы: 2644/6, 103/2, 401б - материалы Е.К.Пискорской; I-У - Е.А.
А.И.Чашки (1968); 2-Ш - Н.П.Шербакова (1959); 3-Г - Г.М.Гнатиша (1960);
4/66 - Г.Л.Кравченко (1970); 5-С - А.И.Стрыгина (1964); 163/76 - Т.Г.

Таблица 22

состав гранатов, вес.%

MgO	CaO	Na_2O	K_2O	FeO	H_2O	П.п.п.	Сумма	$d, g/cm^3$
кальцифиры								
0,67	33,43	0,26	0,06	-	0,04	0,69	100,24	3,692
6,85	7,96	-	-	-	-	-	99,68	-
Скарны								
1,03	32,34	0,13	0,10	0,06	0,04	0,88	100,19*	3,644
0,90	33,28	-	0,08	0,06	0,13	0,29	100,14*	3,669
вместково-силикатный оланец								
0,63	35,24	0,40	0,10	-	0,08	1,26	100,46	3,519
0,49	31,31	-	-	-	0,17	0,13	100,22	3,73
0,12	33,63	-	-	-	0,19	0,14	100,32	3,70
-	34,91	-	-	0,03	0,11	-	99,14	3,63
Не обн.	30,86	-	-	0,04	0,15	0,77	99,46*	-
0,38	26,75	-	-	-	-	-	99,39	-
1,08	28,31	-	0,01	0,28	0,05	0,92	100,11	3,782
0,54	33,88	0,16	0,06	0,08	0,08	0,36	99,81*	3,681
0,14	28,84	0,14	0,04	Не обн.	0,01	0,51	100,19	3,665
0,31	30,31	0,08	0,05	0,08	Не обн.	0,65	100,20	-
0,52	29,58	0,31	0,04	0,18	0,01	0,60	100,44*	3,822
0,72	30,81	0,02	0,12	-	0,20	0,80	100,39*	-
3,78	6,65	0,09	0,08	0,07	0,67	0,12	100,15	4,009

обр. 3 - 0,4% SiO_2 , в обр. 4-III и 3100 - по 0,09% SiO_2 , в обр. 189 - 0,72% CO_2 .
оливин-пироксеновый кальцифир, Побужье, район с. Завалья; 103/2, 401/25 -
везувиан гранатовый скарн, Волынь, район с. Ушомира; I - плагиоклаз -
то же, Приазовье, бассейн М.Кальчика; 2-Ш - плагиоклаз-пироксен-тра-
4-Щ - то же, Побужье, район с. Завалья; 136, 3100 - то же, Приазовье,
рованный плагиоклаз-гранатовый скарн, Приазовье, бассейн Токмака; 5-С -
сеевская магнитная аномалия; 163/67 - марганцовисто-известково-силикат-
Ушаковой (1959); 401/25 - Е.К.Пискорской (1968); I-З - Е.Я.Марченко,
4-Щ - И.Б.Шербакова (1962); 136, 3100, 189 - Т.Г.Хмарук (1963);
Хмарук (1970).

Коэффициенты кристаллохимических

Таблица 23

Номер образца	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe²⁺</i>	<i>Al</i>	<i>Fe³⁺</i>	<i>Ti</i>	<i>Si</i>
Мраморы и кальци								
2644/6	2,77	0,03	0,08	0,12	1,66	0,29	0,05	3,00
I-Y	0,88	0,15	0,81	1,21	1,75	0,25	-	3,00
Роговики								
103/2	2,68	0,01	0,11	0,20	1,59	0,35	0,06	3,00
40I/28	2,69	0,01	0,11	0,19	1,12	0,73	0,19	2,96
Скарны								
40Iб	2,875	0,005	0,07	0,05	1,80	0,18	0,02	2,96*
I	2,73	0,09	0,06	0,12	0,82	1,17	0,01	3,00
2	2,82	0,04	0,02	0,12	0,76	1,22	0,02	3,00
3	2,95	0,03	-	0,02	1,19	0,80	0,01	3,00
2-Ш	2,76	0,03	-	0,21	0,84	1,09	0,07	3,00
3-Г	2,29	0,14	0,04	0,53	1,89	0,11	-	3,00
4-Ш	2,36	0,03	0,12	0,49	1,67	0,33	0,03	2,97
I36	2,83	0,01	0,05	0,11	1,32	0,62	0,06	5,00
4/66	2,49	0,03	0,02	0,46	0,88	1,08	0,04	3,00
3100	2,71	0,01	0,03	0,25	0,65	1,32	0,04	2,99
189	2,57	0,04	0,06	0,38	0,62	1,84	0,04	3,00
5-C	2,65	0,08	0,09	0,18	0,62	1,86	0,02	3,00
Марганцовисто-извест								
I63/67	0,55	1,37	0,45	0,63	1,92	0,01	0,01	3,00

формул и компонентный состав гранатов

<i>X_{Ca}</i>	<i>X_{Mn}</i>	<i>f_{масл}</i>	<i>f_{обн}</i>	<i>f_o</i>	Компонентный состав						
					Альмандин	Пироп	Спессартин	Гросуляр	Андрандит		
Фиры											
92,3	1,0	65,3	84,7	73,8	4,0	2,6	0,9	75,7	16,8		
27,7	5,0	62,7	66,1	17,1	40,3	27,1	5,0	20,1	7,5		
89,3	0,3	65,28	81,3	62,1	6,8	6,9	0,4	68,4	17,5		
64,5	0,3	64,5	89,5	79,5	6,4	8,6	0,3	45,3	44,4		
95,8	0,2	40,7	76,1	80,0	1,5	2,5	0,2	85,6	10,2		
91,0	3,0	80,7	95,8	90,7	4,0	2,0	3,0	32,5	58,5		
94,0	1,3	90,9	98,9	91,2	3,9	0,5	1,2	32,5	61,9		
98,3	1,00	100,0	100,0	97,0	0,8	0	1,2	40,3	57,7		
92,0	1,0	100,0	100,0	84,8	7,0	0	1,2	33,7	58,1		
76,3	1,3	93,9	94,8	82,1	17,6	1,4	4,6	70,6	5,8		
78,7	1,0	81,3	87,8	87,2	16,5	4,0	1,1	61,2	17,2		
93,6	0,3	75,0	93,6	84,9	3,7	1,8	0,6	63,1	30,8		
83,0	1,0	96,1	98,7	70,1	15,5	0,5	1,0	29,1	53,9		
90,3	0,3	89,6	98,1	84,1	8,0	1,1	0,5	24,6	65,8		
85,6	1,8	86,0	96,6	80,2	11,4	2,0	1,5	18,8	66,3		
88,3	2,7	74,3	94,6	87,4	6,1	3,0	2,7	19,0	69,2		
Ковано-силикатный сланец											
18,3	45,6	81,6	81,7	1,5	21,6	14,8	46,0	15,9	1,7		

* В обр. 40Iб 0,04 ф.ед. *Si* замещены 0,16 ф.ед. (OH).

Пироп-альмандиновые гранаты мало характерны для карбонатных и апо-карбонатных пород. По мнению Е.Н.Ушаковой, возникновение под биной ассоциации связано с локальным повышением давления (до 10 кбар) в отдельных участках карбонатной толщи. Отличную точку зрения на образование гранатовых кальцифиров высказал И.В.Шербаков (1963): он считает их продуктом карбонатизации метаморфических пород без избытка CaO .

Можно предложить и иное объяснение. Нам кажется более вероятным связывать образование альмандинового граната в карбонатных породах с наложением процессов скарнирования, сопровождавшихся интенсивным привносом железа. С этим мнением согласуется повышенная (по сравнению с безгранатовыми разностями) железистость пироксена и оливинаИсточниками железа для метасоматических растворов могли служить железисто-кремнистые породы, широко развитые в Среднем Побукье.

Значительно шире развиты гранаты в апокарбонатных роговиках и скарнах.

Первые образуются в зонах контактного воздействия гранитоидов Костенского plutона на карбонатные толщи Кочеровского синклиниория и Ушомирской глыбы. В этих породах гранат ассоциирует с салитом, волластонитом, кальцитом, реже везувианом, скаполитом, плагиоклазом и кварцем.

В штуфе (под бинокуляром) гранат отличается темной буровато-коричневой, иногда черной окраской, в шлифе — светлой буровато-коричневой, зеленовато-коричневой или буровато-розовой. Он бывает равномерно рассеян в породе, но чаще образует послойные скопления, обычно совместно с пироксеном или везувианом. Более мелкие (0,05–0,3 мм) кристаллы граната отличаются полигональными идиоморфными очертаниями; порфиробласти (1–2мм) характеризуются извилистыми ограничениями и содержат пойкилитовые вrostки пироксена, волластонита, кварца и многочисленные точечные газово-жидкие включения. Очень распространены диабластовые прорастания с пироксеном. В некоторых случаях гранат отличается зональным строением со слабым аномальным двупреломлением во внешних зонах. Показатель преломления 1,740–1,799.

Гранаты из роговиков относятся к гроссуляр-андрадитовому типу. Обр. I03/2 характеризуется резким преобладанием гроссуляра над андрадитом (68,4 и 17,5% соответственно), обр. 401/25 — примерно равным содержанием этих минералов (45,3 и 44,4%). Суммарное количество остальных компонентов составляет 10–14%, в том числе 6,4–6,8% альмандин, 3,6–6,9 широпа и 0,3–0,4% спессартина. Во втором анализе установлено повышенное содержание титана (3,22% TiO_2), входящего в основном в октаэдрическую координацию и в незначительном количестве (0,04 ф.ед.) замещающего кремний в тетраэдре.

Условия образования граната в роговиках соответствуют низкотемпературной гроссуляр-кальцит-волластонитовой субфации пироксено-роговиковой фации kontaktового метаморфизма (Ревердатто, 1970).

Гранат гроссуляр-андрадитового ряда является одним из главных породообразующих минералов известковых скарнов. Везувиан-гранатовые скарны известны в бассейне Тетерева и на Волыни (у с. Пугачевки), скаполит-пироксен-гранатовые - в Приазовье и в бассейне Тетерева, гранат-пироксен-эпидотовые - на Побужье и в районе Коисеевской магнитной аномалии на Криворожье. Большую группу составляют гранат-пироксен-плагиоклазовые скарны (Западная Волынь, бассейн Тетерева, Побужье, Приазовье), относимые некоторыми исследователями (Хмарук, 1963; Кравченко и Щербаков, 1967; и др.) к известково-силикатным сланцам.

В гранатсодержащих зонах скарнов гранат бывает распределен относительно равномерно или образует цепочки зерен, зернистые скопления и отдельные прослои. Мелкие зерна (0,1-0,3 мм) характеризуются изометрической округлой, реже - идиоморфной с правильными ромбододекаэдрическими ограничениями формой; более крупные (1-2 мм) имеют неправильные извилистые контуры и обычно содержат включения других породообразующих минералов - пироксена, плагиоклаза, волластонита, кальцита вплоть до образования си-тавидных структур. В Западном Приазовье встречаются точечные или пластинчатые включения рудного минерала, приуроченные к краевым частям зерен.

Обычно гранаты изотропны, но иногда (см. табл. 21) в них наблюдаются аномальное двупреломление и секториальные двойники. Преобладают бурые тона различной интенсивности: оранжево-желтый, розовато-бурий, коричневый, темно-бурий, черный (в шлифе от бесцветного до темно-бурового); реже встречаются светло-розовые или зеленые цвета. Показатель преломления I₁ 1,723-1,856; удельный вес 3,519-3,822 г/см³; размер ребра элементарной ячейки II,786-II,977 Å.

Взаимоотношения граната с другими минералами в большинстве случаев свидетельствуют о позднем развитии граната и замещении им пироксена, а иногда и плагиоклаза. В скарнах ("анортозитах") Завальевского района И.Б. Щербаков (1962) описал коронарную структуру, обусловленную развитием оторочек граната вокруг зерен моноклинного пироксена. Реже устанавливается парагенетические отношения этих минералов. В гранат-пироксен-эпидотовых скарнах гранат замещается эпидотом и вторичным кальцитом.

Иногда наблюдается развитие нескольких генераций граната. В скарнах Ушомирской глыбы наряду с гроссуляром встречается реликтовый гроссуляр-андрадитовый гранат, относимый Е.К. Пискорской (1972) к более ранней (роговиковой) ассоциации. В скарнированных ксенолитах карбонатных пород среди гранитоидов Восточного Приазовья Е.Я. Марченко и А.И. Чашка (1968) выделяют две генерации граната: более ранняя - темно-бурий и более поздняя - зеленый, образующий оторочки вокруг зерен бурого граната или развивающийся в них по трещинам. Зеленый гранат отличается увеличением содержания гроссулярового компонента и меньшим количеством примесей альмандин.

В составе гранатов (табл. 22, 23) содержание гроссулярового и андритового компонентов весьма различно.

К собственно гроссуляру ($<25\%$ андрадита, по классификации Н.В.Соболева, 1964) относятся гранаты из скарнов Ушомирской глыбы, бассейна Корчика и с.Завалья. Судя по повышенному содержанию воды (I,26%) и низкому значению показателя преломления и удельного веса, можно предположить в обр.I03/2 примесь гидрогроссуляровой молекулы. Количество остальных компонентов в нем невысокое. Образцы 40I/25 и 40Iб отличаются более высоким содержанием пиральспитовых компонентов, в первую очередь - альмандина (17,6 и 16,5). В гранате из бассейна Корчика (обр.3-Г) установлено также наиболее высокое по сравнению с остальными образцами содержание спессартина (4,6%), а в гранате из с.Завалья (обр.4-Ш) - пиропа (4,0%).

К андродиту относятся обр.I89 из мигматизированных метасоматитов бассейна Токмака и гранат из гранат-пироксен-эпидотовых скарнов района Мисеевской магнитной аномалии (обр.5С).

Все остальные гранаты представлены промежуточными гроссуляр-андрадитовыми разностями с низким содержанием пиропа (0,3%) и спессартина (0,2-3%). Количество альмандина 0,8-15,5%. Содержание титана незначительное - первые сотые процента формульной единицы. Спектральным анализом в гранатах установлены (%): V - 0,01-0,06; Zr ; Y и Yb - до 0,03; Sc и Cr - до 0,01; Ga - 0,002; Ni - 0,001; Cu - 0,0003 и реже - тысячные доли процента Co (с.Завалье), Li (Ушомирская глыба), La и Ce (бассейн Темрюка).

Изучение гранатов скарнов имеет большое значение, поскольку давно установлена связь их состава с характером рудоносности этих пород (Карпова и Иваненцов, 1954; Н.В.Соболев, 1964; и др.). На диаграмме состава гранатов из рудоносных скарнов, построенной Н.В.Соболевым (рис.19), большинство гранатов из Приазовья находится в поле полиметаллических и железорудных месторождений, а гранаты Волыни и Побужья - в поле шеелитоносных скарнов. Это позволяет наметить перспективы металлоносности скарнов различных районов.

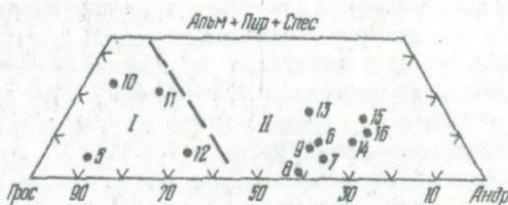


Рис.19. Составы гранатов из скарнов Украинского щита: I - поле гранатов из шеелитовых месторождений, II - поле гранатов из железорудных и полиметаллических месторождений (по Н.В.Соболеву, 1964); номера анализов те же, что и в табл. I, З.

Следует остановиться еще на одной разновидности граната, встреченной Т.Г.Хмарук (1970) в составе обогащенных марганцем известково-силicateных сланцев Восточного Приазовья. Гранат представлен мелкими изометрическими зернами, ассоциирующими с салитом ($f = 26\%$) без следов замещения, с битовником № 70-78, в котором он часто образует пойкилитовые вrostki, и кварцем. Состав и физические свойства граната приведены в табл. 21-23 (обр. 163/67). Характерная особенность его — высокое содержание спессартинового компонента (46%). Содержание остальных минералов следующее (в %): альмандина — 21,6, пиропа — 14,8, гроссуляра — 15,9 и андритита — 1,7. Спектральным анализом в гранате установлены (в %): $\text{Cu} = 0,03$, $\text{Y} = 0,02$, $V = 0,01$, $\text{Cr} = 0,003$ и $\text{Ni}, \text{Co}, \text{UO}_2 = 0,001$.

Т.Г.Хмарук (1970) связывает образование спессартинового граната с метаморфической переработкой первично обогащенных марганцем прослоев известково-мергелистых осадков, в которых марганец, очевидно, находился в карбонатной форме. Не исключено, однако, что существенную роль в образовании этой минеральной ассоциации играли процессы скарнирования.

Везувиан

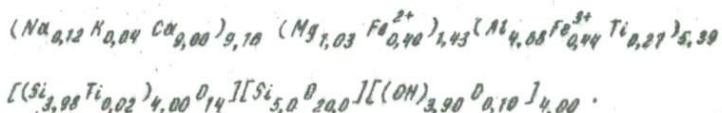
В карбонатных породах Украинского щита везувиан встречается редко и в качестве породообразующего минерала установлен лишь в северо-западной части щита в известковых роговиках у с.Вышевичи и скарнах у с.Пугачевки. В этих породах он ассоциирует с гранатом, салитом, волластонитом и плагиоклазом. Единичные зерна везувиана наблюдаются в известняках среди чарокитов в районе ст.Гнивань (Родионов, Афанасьева, 1957).

Везувиан представлен мелкими идиоморфными короткопризматическими кристалликами размером 0,02–1,0 мм с квадратными и восемьмиугольными попечечными сечениями. Часто такие кристаллы образуют небольшие скопления, среди которых выделяются более крупные зерна — до 2–3 мм. В отдельных случаях встречаются очень крупные зерна (6–8 мм) неправильной формы. Для везувиана характерны диабластические прорастания с пироксеном. Почти всегда он содержит включения бесцветных иголочек апатита, величина которых измеряется тысячными долями миллиметра. Под бинокуляром везувиан оранжево-мелтого и зеленовато-бурого цвета с сильным стеклянным блеском. В шлифах он отличается высоким рельефом, низкими аномальными цветами интерференции (синие, серовато-синие или тусклые оливково-зеленые). Иногда развиты двойники. Плеохроизм выражен слабо и наблюдается только в толстых пластинках: от мелтого по N_p до светло-мелтого по N_o . Показатели преломления весьма различны: $N_o = 1,715$ – $1,729$, $N_p = 1,709$ – $1,722$, сила двойного лучепреломления не превышает 0,006. Иногда везувиан аномально двуссен: $-2V = 12$ – 26° .

Химический состав везувиана из гранато-везувианового скарна с.Пугачевки, по данным Е.К.Пискорской (1968), следующий (в %):

$SiO_2 - 36,54$; $TiO_2 - 1,57$; $Al_2O_3 - 10,39$; $Fe_2O_3 - 2,38$; $FeO - 2,01$;
 $MnO - 0,07$; $MgO - 2,89$; $CaO - 35,28$; $Na_2O - 0,27$; $K_2O - 0,00$;
 $P_2O_5 - 0,06$; $SO_3 - 0,02$; $H_2O^- - 2,42$; $H_2O^+ - 0,09$; $OH^- - 100,05$.

Кристаллохимическая формула, рассчитанная по Уорену и Ноделлу (Дир и др., 1965), имеет следующий вид:



Делать какие-либо выводы об особенностях химического состава по одному анализу нельзя, тем более, что этот минерал отличается очень сложным составом и изоморфизмом.

Везувиан в скарновых породах ассоциирует с гранатом гроссулярового типа и салитом. Везувианоодержащие скарны прослеживаются либо в виде отдельных прослоев среди мигматитов, либо непосредственно у контакта карбонатных пород с гранитами коростенского комплекса. В обоих случаях везувиановые ассоциации тяготеют к контакту с гранитами или мигматитами. Здесь уместно отметить, что темноцветные минералы этих пород характеризуются высокой железистостью. Образование везувиана, очевидно, следует связывать с постмагматическими проявлениями биметасоматоза, когда в результате привноса кальция и выноса кремния вначале возникает гранат-салитовый скарн, а затем с усилением гидротермальной переработки, сопровождающейся привносом фтора, гранат вытесняется везувианом. Таким образом, появление везувиана в скарнах является следствием усиления метасоматоза. О связи гранат-веzuвиановых скарнов с контактным воздействием гранитоидов свидетельствует наличие мелких включений молибденита, характерного акцессорного минерала коростенских гранитов.

Везувиан в роговиках образуется в результате термоконтактового метаморфизма в условиях пониженного давления. В таких роговиках везувиан ассоциирует с волластонитом и салитом, а также с гранатом гроссулярового состава.

Сфен

Сфен – наиболее распространенный акцессорный минерал карбонатных пород Украинского щита. Он встречается во всех их разновидностях, кроме форстеритсодержащих мраморов и кальцифиров. В амфибол-пироксен-плагиоклазовых роговиках и скаполитовых кальцифирах сфен образует небольшие линзовидные скопления, приуроченные к обогащенным силикатами прослоям. Содержание его в кальцифирах достигает 1,0–1,5 кг/т, а в мигмати-

зированных известково-силикатных сланцах Приазовья возрастает до 4-5 кг/т.

Сфен представлен мелкими угловато-округлыми, чечевицеподобными, яйцевидными и ромбодрическими зернами размером от 0,01-0,02 до 0,2-0,4 мм. Более крупные зерна отличаются неправильными сильно извилистыми контурами и иногда резко ксеноморфны. Под бинокуляром сфер характеризуется бурым цветом различной интенсивности; от светло-бурого до темно-коричневого, иногда почти черного (в диопсид-плагиоклазовых гнейсах). В шлифах наиболее интенсивно окрашенные сферы отличаются заметным плеохроизмом: по N_g -красновато-коричневый или бурый, по N_p -зеленовато-коричневый, по N_r -коричневато-дымчатый или светлый серовато-желтый; $n_g = 1,952-2,000$, $n_p = 1,850-1,890$, $n_r - n_p = 0,102-0,122$; $+2V = 36-38^\circ$. Наблюдается дисперсия оптических осей $r > v$, а также дисперсия биссектрис (во многих разрезах нет полного угасания). Размеры элементарной ячейки для обр. 6681/50 следующие: $a = 0,02 \text{ \AA}$; $c = 2,59 \text{ \AA}$; $\beta = 59^\circ 30'$; $a \sin \beta = 5,70$; $b \sin \beta = 6,64$.

Довольно часто зерна сферы характеризуются зональным строением, причем обычно на светлое овальное ядро нарастает более темная оболочка, иногда с элементами правильных кристаллических ограничений. Такая зональность развита в участках наложения на карбонатные породы процессов гранитизации. Обратные соотношения наблюдаются в волластонит-диопсидовых кальцифирах: внутренние ядра представлены темноокрашенными ромбодрическими кристалликами, а внешняя более светлая оболочка как бы сглаживает их угловатые кристаллические очертания.

Часто сферы ассоциируют с моноклинным пироксеном и плагиоклазом. В амфиболе и флогопите вокруг мелких его зернышек наблюдаются плеохроичные ореолы. Нередко в виде каемки сфер развивается по титаномагнетиту или почти целиком замещает его.

Химические анализы и коэффициенты кристаллохимических формул сфер приведены в табл. 24, 25. Характерной особенностью изученных образцов является широкое развитие изоморфных замещений всех основных компонентов — кремния, титана, кальция и кислорода. В двух случаях (обр. 40/66/1 и 251/100) отмечен значительный недостаток кремния, в результате чего в их формулах в тетраэдрическую позицию приходится вводить не только алюминий (соответственно 0,065 и 0,10 ф.ед.), но и трехвалентное железо (0,035 и 0,005 ф.ед.). Во всех остальных случаях содержание M_{IV} не превышает 0,04 ф.ед. Сферы, отличающиеся дефицитом кремния, характеризуются повышенными количествами редкоземельных элементов и железа.

Почти во всех анализах сфер обнаружено несколько завышенное содержание элементов группы титана и заниженное — элементов группы кальция. Если допустить, что магний входит в структуру сферы по типу не гетеровалентного, а изовалентного изоморфизма, замещая в нем кальций (Зававникова, 1957), то баланс групп титана и кальция примерно выравнивается. Количество ионов кальция в формулах сфер мало отличается от

Химический состав (вес.%)

Номер образца*	SiO_2	TiO_2	ThO_2	Al_2O_3	TR_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO
I7/64	30,26	38,50	-	1,04	0,45	0,70	0,72	0,03	Не обн.
37/66/1	30,58	34,73	-	3,68	-	0,81	0,71	-	0,70
40/66/1	26,50	37,44	0,23	2,16	0,97	2,03	1,06	-	0,39
25I/100	27,42	35,80	0,25	2,55	1,05	4,01	0,70	-	0,51
35/68	30,35	34,22	-	4,59	-	0,99	0,28	Следы	0,29
6681/50	30,98	30,68	-	6,13	-	1,02	0,89	-	0,36
20/2	30,17	32,12	-	6,29	-	0,81	0,71	0,02	0,60
I-C	30,53	31,37	-	6,21	-	1,20	0,54	0,01	0,78

* I7/64 - известково-силикатный сланец (Ип-Пл-Оф), Приазовье, Приазовье, р.Калец; 40/66/1 - плагиоклаз-диопсидовый кальцифир, там же; Приазовье, Мариупольское рудное поле; 35/68 - микроклин-диопсидовый диопсидовый скарн (Ди-Ск-Ка), бассейн Тетерева; 20/2-скаполит-плагиоклаз-полит-плагиоклаз-диопсидовый гнейс (Ди-Пл-Ск-Ка-Оф), там же.

Анализы выполнены: Б.В.Мирской (обр.37/66/1, 35/68, 6681/50); (1970); обр.20/2, I-C - анализ О.Н.Слензака (1960).

Коэффициенты кристаллохими-

Номер образца	Si	Al_{IV}	Fe_{IV}^{3+}	Ti	Al_{VI}	Fe_{VI}^{3+}
I7/64	0,99	0,01	-	0,95	0,03	0,02
37/66/1	0,97	0,03	-	0,85	0,11	0,02
40/66/1	0,68	0,085	0,035	0,95	-	0,05
25I/100	0,695	0,10	0,005	0,86	-	0,095
35/68	0,977	0,023	-	0,828	0,152	0,023
6681/50	0,985	0,015	-	0,73	0,215	0,025
20/2	0,96	0,04	-	0,77	0,195	0,02
I-C	0,97	0,03	-	0,75	0,20	0,03

Таблица 24

и физические константы сферов

$Fr\theta$	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O^-	Л.п.п.	Сумма	$d_{\text{г/см}^3}$	η_g	η_p	$\eta_g - \eta_p$
0,52	27,17	0,15	0,03	0,16	0,70	100,40	-	1,990	1,868	0,122
-	27,86	0,47	0,10	0,01	0,51	99,96	-	-	-	-
-	27,70	-	-	0,20	1,00	99,68	-	-	-	-
-	27,44	-	-	0,10	0,87	100,70	-	-	-	-
-	28,30	-	-	0,06	0,44	99,52	3,477	1,996	1,885	0,111
-	28,28	0,42	0,14	0,10	0,60	99,50	-	-	-	-
-	28,14	-	-	0,01	0,66	99,73	3,46	-	-	-
-	28,55	-	-	-	0,75	99,94	3,4	-	-	-

б. Качемак; 37/66/1 - микроклин-скаполит-диопсидовый скарн (Ди-Ск-Мп), 25I/100 - волластонит-плагиоклаз-диопсидовый кальцифир (Ди-Пл-Вол), кальцифир (Ди-Ка-До-Мп-Оф), Приазовье, р.Калец; 6681/50 - скаполит-диопсидовый гнейс (Ди-Пл-Ск-Ка-Оф), Приднестровье, р.Мурафа; I-C-скарн А.И.Самчук (обр.40/66/1, 25I/100); обр.I7/64 - анализ Г.Л.Кравченко

Таблица 25

и физические константы сферов

Fe^{2+}	Mg	Ca	Na	TR	Sr	O	OH
0,02	-	0,95	0,01	0,01	0,01	4,94	0,06
0,02	0,03	0,955	0,03	-	-	4,74	0,26
0,03	0,02	0,98	-	0,02	-	4,74	0,26
0,02	0,025	0,96	-	0,02	-	4,77	0,23
0,007	0,013	0,977	-	-	-	4,808	0,192
0,02	0,015	0,97	0,025	-	-	4,66	0,34
0,02	0,04	0,955	-	-	-	4,715	0,285
0,015	0,035	0,97	-	-	-	4,70	0,30

теоретического состава - (0,95-0,98 ф.ед.). Кальций изоморфно замещает редкоземельный элементами (обр. 17/64, 40/66/1 и 251/100), натрием (обр. 17/64, 37/66/1 и 6681/50) и стронцием (обр. 17/64).

По содержанию алюминия и трехвалентного железа большая часть изученных сференов (обр. 37/66/1, 35/68, 6681/50, 20/2 и 8) может быть отнесена к гроотитам. Об этом свидетельствует и отсутствие в данных образцах редких земель. Все гроотиты характеризуются повышенными количествами алюминия ($Al_{IV} + Al_{VI} = 0,14-0,23$ ф.ед.) и наиболее низкими содержаниями титана (0,73-0,83 ф.ед.). Между этими элементами во всех изученных сференах устанавливается четкая обратная связь (рис. 20). Повышение содержания алюминия характерно главным образом для сференов из диопсид-плагиоклазовых гнейсов и скаполитоодержащих кальцифиров, т.е. обусловлены, по-видимому, первичным составом исходных пород. Более высокий содержания-

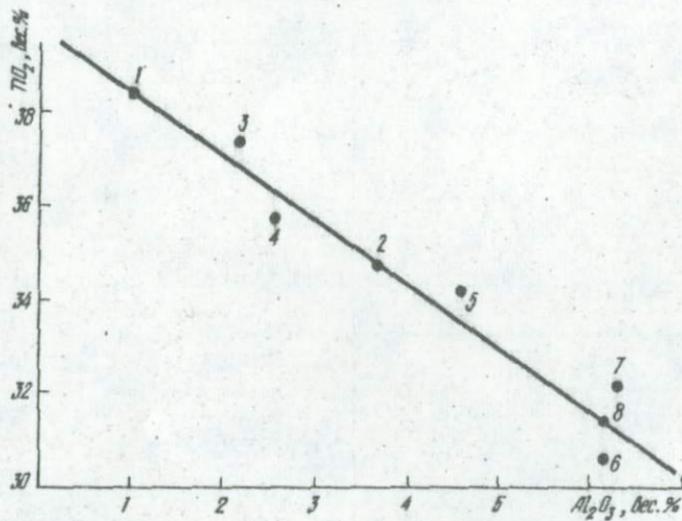


Рис. 20. Соотношение TiO_2 и Al_2O_3 в сференах из карбонатных пород Украинского щита. Цифры - номера анализов в табл. 24.

ти титана (93,5-95,0 ф.ед.) отличаются сферы из бесскаполитовых пироксеносодержащих кальцифиров (обр. 40/66/1) и мигматизированных известково-силикатных сланцев (обр. 17/64). В группе титана постоянно содержится двух- и трехвалентное железо, повышенное количество которых обуславливает интенсивную бурую окраску.

Во всех анализах сферен установлен недостаток кислорода, который в кристаллохимических формулах компенсируется группой OH . Рас-

хождения между вычисленными количествами ОИ и аналитическими данными незначительны и, по-видимому, связаны с аналитическими погрешностями.

Спектральным анализом в сфенах определены следующие элементы (%):

$V = 0,03 - 0,1$; $Pb = \text{до } 0,01$; $Zr = 0,003 - 0,05$; Sr и $Nb = \text{до } 0,05$;
 $Mn = 0,003 - 0,02$; Zn и $Cu = \text{до } 0,01$; $La = \text{до } 0,006$; $Sm = 0,004$;
 $Rb < 0,003$; $Mo = \text{до } 0,002$; Ni , Bi и $Gd = \text{до } 0,001$;
 $Li < 0,001$, $Ag = \text{до } 0,0002$.

Для обр. 40/66/1 в лаборатории отдела региональной геохимии ИГУМ АН УССР было выполнено хроматографическое разделение редкоземельных элементов (процент суммы ТН); $La = 12,37$; $Ce = 27,54$; $Pr = 5,31$;
 $Nd = 16,83$; $Sm = 3,48$; $Eu + Er = 3,59$; $Tb + Y + Dy = 10,99$;
 $Ho = 5,35$; $Eu = 11,13$; $Ta + Yb + Lu = 3,43$; $\Sigma TR_{Ce} = 69,1$;
 $\Sigma TR_Y = 30,9$.

Кроме того, редкие земли в некоторых сфенах из карбонатных пород Приазовья определены методом полуколичественного спектрального анализа (табл. 26). Исходя из этих данных, редкие земли в сфенах Приазовья характеризуются комплексным составом, причем в одних случаях $\Sigma TR_{Ce} > \Sigma TR_Y$ (обр. 40/66/1, 37/69, 158), а в других (таких случаев большинство) — это соотношение обратное. О сфенах Украинского щита опубликованы исследования Ю.Ю. Юрка (1953), В.И. Орсы и Г.Д. Елисеевой (1965), Е.Я. Марченко (1965 и 1967), В.В. Бакало (1966) и др. Однако во всех этих работах описаны сфены из гранитоидов и мигматитов. В отличие от приводимых в них анализов, сфены из карбонатных пород отличаются более низким содержанием титана и в большинстве случаев более высоким содержанием кальция, что характерно для сферулитов из скарнов и метаморфизованных известняков (Дир и др., 1965).

Таблица 26

Содержание редкоземельных и некоторых редких элементов в сфенах из карбонатных пород Приазовья (г/т) (по данным полуколичественного спектрального анализа)

Номер образца	Район	Ce	La	Y	Yb	Sr	Va	Th
7/1	с. К. Маркса	-	-	30	3	-	-	-
7/3	То же	-	-	200	20	-	-	-
37/69	б. Чумецкая	-	100	60	10	300	-	-
38/69	То же	-	-	20	2	-	-	-
512/66	б. Качемак	-	-	200	10	-	-	-
35/68	б. Перемога	-	-	100	10	-	300	-
13/3	То же	-	60	100	-	-	-	100
13/4	" "	-	-	60	6	-	-	100
13/8	" "	-	-	100	20	-	-	200
13/9	" "	-	-	100	10	-	-	200
158	б. Полковая	200	100	300	3	-	600	-

В.И.Орса и Г.Д.Елисеева (1965) выделяют в мигматитах Среднего Приднепровья две генерации сфена: более ранний светлоокрашенный с преобладанием среди редких земель элементов цериевой группы, и темноокрашенный, связанный с заключительными этапами магматической деятельности, для которого характерно преобладание иттриевых редких земель. Подобное же соотношение редкоземельных элементов в различных генерациях сфена установлено Е.Я.Марченко (1967). Поскольку в сфене из карбонатных пород преобладают цериевые лантаниды, можно полагать, что его образование относится к ранним высокотемпературным этапам регрессивного метаморфизма. В то же время часто наблюдаемая зональность сфена (обычно нарастание темной каемки на более светлое ядро) свидетельствует о длительном периоде его образования. Наличие Yr , Nb , Zr , Th , Ba , а также преобладающий иттриевый состав редких земель и темно-бурая окраска свидетельствует о том, что сфены из карбонатных пород Центрального Приазовья образовались в условиях повышенной щелочности и несомненно относятся к более поздним образованиям по сравнению со сферулитами из карбонатных пород других районов Украинского щита.

Силикаты с кольцевыми радикалами

Турмалин

Турмалин — редкий минерал в карбонатных породах Украинского щита. Он обычно связан с зонами наложенной микроклинизации. Представлен неправильными и призматического габитуса зернами с характерным плеохроизмом: N_d (буровато-зеленый или желто-бурый) $> N_p$ (светло-желтый).

Слабое развитие турмалина, а также отсутствие других минералов бора, за исключением единичных находок датолита в Приднестровье (Беру, 1972), отличают карбонатные и скарновые породы Украины от сходных образований Алданского и некоторых других щитов, где к магнезиальным скарнам часто бывает приурочена борная минерализация (Маракушев, 1958; Шабунин, 1961).

Волластонит

Волластонит не относится к широко развитым минералам карбонатных пород. Но его наличие имеет большое значение для суждения о термодинамических условиях их метаморфического преобразования. Он встречен исключительно в метасоматически измененных карбонатных породах. Наиболее развит волластонит в скарнах, кальцитовых мраморах и известково-силикатных роговиках и сланцах северо-западной части щита (район Ушомира-Пугачевки). В скарнах он наблюдается обычно в ассоциации с кальцитом, фассаитом, гросуляр-андрадитовым гранатом и совместно с везувианом, гранатом и пироксеном слагает отдельные, нередко мономинеральные прослои.

В последнее время волластонит установлен в известковистых роговиках и кальцифирах Приазовья и Среднего Приднестровья (Беру, 1972) в ассоциации с кальцитом, клинопироксеном (салит и диопсид), гранатом и скаполитом (район г. Каменки).

Волластонит в карбонатных породах представлен узкими-таблитчатыми, пластинчатыми и щеповидными прозрачными кристаллами со стеклянным блеском и совершенной пинакоидальной спайностью. В поперечных разрезах иногда наблюдается спайность по двум и даже трем направлениям. Обычно это кристаллы размером 0,2-0,3 мм, но встречаются более мелкие (сотые доли миллиметра) и более крупные - до 5 см длиной.

В скарнах на северо-западе Украинского щита волластонит нередко включен в зерна бледно-розового граната. В кальцифирах Среднего Приднестровья у него обнаружены каенки или перититовые вrostки пироксена, кварца и кальцита.

В отличие от ушомирских волластонитов, в которых вторичные изменения проявляются помутнением кристаллов за счет замещения волластонита пектолитом, по приднестровским волластонитам образуются водяно-прозрачный апофиллит и бледно-желтый (реже бледно-зеленый) тальк. Иногда апофиллит ассоциирует с гидротермальным баритом и датолитом (Херу, 1972).

Оптические свойства волластонита (табл.27) довольно стабильны. Показатели преломления: $n_g = 1,632-1,634$, $n_m = 1,630$, $n_p = 1,616-1,620$; $n_g - n_p = 0,012-0,017$. Волластонит характеризуется умеренным углом оптических осей: $-2V = 35-44^\circ$, $\alpha Ng = 30^\circ$, $\beta Nm = 0-4^\circ$, $\alpha Mp = 34^\circ$, наклонной дисперсией $\gamma > \nu$. В отдельных зернах наблюдается полисинтетическое двойникование.

Химический состав и кристаллохимические формулы волластонитов (табл.28) близки к теоретическим (Дир и др., 1966; Винчелл, 1953). В волластонитах обнаружены в качестве незначительных примесей FeO , MnO , MgO , Fe_2O_3 и TiO_2 . FeO и особенно Na_2O в заметном количестве встречены в волластоните из роговика окрестностей с. Ушомира (обр. 103/2), что обусловлено наличием в монофракции пектолита, замещающего волластонит.

Подавляющее большинство карбонатных пород недосыщено кремнеземом. Волластонит среди них развит очень ограниченно и наблюдается лишь в бесфорстеритовых разностях.

В ходе прогрессивного метаморфизма весь кремнезем полностью расходился на образование форстерита. Поэтому при нормальном метаморфизме карбонатных пород с увеличением температуры волластонит не мог образоваться.

Значительно шире он распространен в метасоматически переработанных породах, когда вследствие биметасоматоза возможно поступление кремнезема, что способствует развитию волластонита по известной реакции:



Волластонитсодержащие породы относятся к кальцит-волластонитовой высокотемпературной минеральной фации. Метаморфизм их проходил при срав-

Таблица 27
Оптические свойства волластонитов

Номер образца*	Район	n_g	n_p	$n_g - n_p$	-2V	Состав породы	Литературный источник
2644/6a	Ушомир - Дугачевка	1,632	1,620	0,012	40-44	Ка-Вол-Мп-Гр	Пискорская, 1972
2644/2a	" "	1,632	1,620	0,012	42	То же	То же
103/2	" "	1,633	1,616	0,017	39-44	" "	" "
4016/22	" "	1,633	1,617	0,016	36-38	" "	" "
4016/27	" "	1,633	1,620	0,013	40	" "	" "
4016/56	" "	1,634	1,620	0,014	44	" "	" "
251/100	Приазовье, Мариупольское рудное поле	1,633	1,619	0,014	36-37	Ди-Вол-Пл-Ка- Мп-Кв	-
33/244	Среднее Приднестровье	1,633	1,618	0,015	-	Ка-Вол-Ди- Ск-Кв	Беру, 1972

* 2644/6a, 2644/2a - кальцитовый мрамор; 103/2 - пироксен-гранат-волластонитовый роговик; 4016/22, 4016/27, 4016/56 - гранат-везувиановый скарн; 251/100 - полевошпат-волластонит-диопсидовый кальцифир (роговик); 33/244 - скаполит-диопсид-волластонитовый кальцифир.

Таблица 28

Химический состав (вес.%) и кристаллохимические формулы волластонитов

Номер образца*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O^-	П.п.п. (H_2O^+)	Cl_2	S	Сумма	$d_{25/20}^{\circ}$
I03/2	50,68	0,02	1,54	0,16	0,57	0,07	0,27	43,89	1,36	0,14	0,07	0,99	-	0,02	99,87	2,951
25I/100	50,93	0,02	0,05	0,04	0,14	0,03	0,18	48,42	-	-	0,04	-	0,11	-	99,96	2,906

* I03/2 - $(Na_{0,052} Ca_{0,917} Mg_{0,020} Fe^{2+}_{0,010} Mn_{0,001})_{1,00} (Si_{0,985} Al_{0,034} Ti_{0,001})_{1,00} O_3$ - волластонит из пироксен-гранат-волластонитового роговика, район с.Ушомира (аналитик А.А.Степенко);
 25I/100 - $(Ca_{0,996} Mg_{0,002} Fe^{2+}_{0,002})_{1,00} SiO_3$ - волластонит из полевошпат-волластонит-диопсидового кальцифира (роговика), Приазовье (аналитик Б.В.Мирская).

нительно низком P_{CO_2} (Коржинский, 1940). Наиболее распространенная ассоциация волластонита с плагиоклазом, по данным А.А.Маракушева (1973), образуется при высокой температуре, но еще более низком P_g (< 2 кбар), возможно, при ороговиковании карбонатных пород у контактов их с телами гранитоидов.

Наряду с этим в Приазовье иногда наблюдаются венчики мелкозернистого агрегата кварца и кальцита, а в Среднем Приднестровье — кварца, кальцита и пироксена (Жеру, 1972), окружающие кристаллы волластонита и свидетельствующие о наложении более низкотемпературного метаморфизма на ранее сформированную волластонитсодержащую ассоциацию.

В зональных ксенолитах, где волластонит вместе с кальцитом и пироксеном слагает отдельные зоны, он также возникает в результате привноса кремния. Кроме того, в ксенолитах обнаружены зоны кальцит-кварцевого состава, т.е. в породе одновременно существуют две взаимно исключающие друг друга ассоциации. Очевидно, это является следствием значительного прогрева ксенолитов карбонатных пород магматическим расплавом (при этом из расплава внутрь ксенолитов дифундировал кремний). Вся система находилась в изобарических условиях; зоны, в которых образовался волластонит, располагались ближе к высокотемпературному расплаву и претерпевали больший прогрев, что благоприятствовало возникновению волластонита. Центральная часть ксенолитов, как бы удаленная от контакта, прогревалась меньше, тем более что образование волластонита сопровождается поглощением тепла. Поэтому здесь температура не достигала допустимого предела для ассоциации кальцит-кварц. Таким образом, волластонит в ксенолитах карбонатных пород появился в магматическую стадию метасоматоза.

В высокотемпературных условиях довольно часто метасоматическими растворами привносится натрий, и тогда образуется скаполит (Среднее Приднестровье, Приазовье), ассоциация скаполит-волластонит является неравновесной. С понижением температуры при привносе натрия волластонит становится неустойчивым и замещается пектолитом, что установлено Е.К.Пискорской (1968) в роговиках и скарнах северо-западной части Украинского щита у с.Пугачевки.

Таким образом, волластонит в карбонатных породах может возникать в связи с наложенным постмагматическим метасоматозом в высокотемпературных условиях с низким давлением и в регressiveную фазу метаморфизма при резком снижении температуры, что по термодинамическим условиям преобразования карбонатных пород отвечает эпидот-амфиболитовой фации.

Пектолит

В низкотемпературных условиях при натриевом метасоматозе волластонит в скарнах становится неустойчивым и замещается пектолитом. Впервые этот минерал в скарнах был описан Е.К.Пискорской (1968) при изучении гранат-волластонит-везувиановых скарнов северо-западной части Украинского щита у с.Пугачевки.

В этих породах пектолит замещает волластонит с образованием полных псевдоморфов. В связи с этим кристаллы пектолита характеризуются той же формой, что и волластонит: длиннопризматические, волокнистые или игольчатые с ясной спайностью.

Химический состав пектолита, по данным Е.К.Пискорской (1968), следующий (в %): $\text{SiO}_2 = 53,78$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,33$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,24$; $\text{FeO} = 0,14$; $\text{MnO} = 0,09$; $\text{MgO} = 0,38$; $\text{CaO} = 33,04$; $\text{Na}_2\text{O} = 8,41$; $\text{K}_2\text{O} = 0,09$; $\text{H}_2\text{O}^- = 0,23$; п.п.п. $(\text{H}_2\text{O}^+) = 3,36$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,05$; $\text{SO}_3^- = 0,02$; сумма = 100,16.

Кристаллохимическая формула проанализированного пектолита, рассчитанная на пять катионов, имеет следующий вид: $(\text{K}_{0,01} \text{Na}_{1,88})_{1,99} \cdot x (\text{Ca}_{1,96} \text{Mg}_{0,03} \text{FeO}_{0,01})^{2+}_{2,00} [\text{Si}_{2,97} \text{Al}_{0,02} \text{Fe}^{3+}_{0,01}]_{3,00} \text{O}_8 (\text{OH})_{0,82}$. Как видно, в кристаллохимической формуле пектолита в тетраэдрическом положении кремний в ничтожном количестве замещается трехвалентными элементами — алюминием и железом. В октаэдрическом положении также наблюдается изоморфное замещение кальция магнием, явно унаследованное от волластонита, в котором растворено 0,4–0,5% MgSiO_3 .

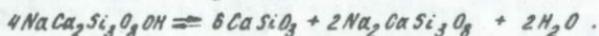
Оптические свойства этого пектолита: $n_g = 1,628$, $n_p = 1,599$, $n_g - n_p = 0,029$; $+2V = 52^\circ$. Однако Е.К.Пискорская отмечает, что оптические свойства пектолитов в скарнах весьма различны: $n_g = 1,628 - 1,633$, $n_p = 1,589 - 1,606$, $n_g - n_p = 0,027 - 0,043$; $+2V = 42 - 55^\circ$, что, очевидно, вызвано разным характером изоморфизма $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Fe}$ и $\text{Al}-\text{Si}$.

При сопоставлении оптических и химических свойств пектолита установлено, что с увеличением содержания железа и марганца увеличивается показатель преломления n_g и повышается сила двойного лучепреломления; угол оптических осей находится в прямой зависимости от количества железа и натрия и в обратной — от глиноzemса.

Термический анализ пектолита показал два эндотермических эффекта: при температуре 400 и 750°C. Первый эффект, возможно, связан с потерей цеолитной воды, как это отмечено для пектолитов из других районов Советского Союза. Однако спектр ПМР данного образца пектолита представляет собой одиночную линию с $\Delta H = 2,3$ Гц, обусловленную наличием только структурных OH -групп; наличие других видов воды на спектре не проявляется. Второй эффект при температуре 750°C соответствует выделению конституционной воды.

С целью изучения фазового перехода пектолит — волластонит был проведен анализ этого процесса в температурной приставке к гониометру ГУР-3 рентгеновской установки УРО-50 при отупенчатом повышении температуры до 1000°C (Сироштай, Шагыгина, 1969). Дифрактограмма нагрева пек-

пектолита показала, что структурные изменения начинаются при температуре выше 500°C и полностью заканчиваются в интервале $650\text{--}680^{\circ}$; выше 700°C пектолит полностью распадается с образованием волластонита и натриево-кальциевого силиката. Таким образом, переход пектолит \rightleftharpoons волластонит может происходить по следующей схеме:



Однако для перенесения экспериментальных данных на природный процесс образования пектолита необходимы дополнительные исследования и в первую очередь изучение формы привноса натрия, а также влияния давления на ход реакции.

Родонит

В Приазовье (Демьянновский участок Мариупольского рудного поля) в диопсидовых кальцифирах был встречен родонит, представленный таблитчатыми кристалликами розового цвета с совершенной спайностью. Показатели преломления: $n_g = 1,741 \pm 0,002$, $n_p = 1,728 \pm 0,002$. В родоните наблюдаются тонкие прожилки черного вернадита.

Образование родонита, вероятно, связано с метасоматическим привносом кремния при контактовом метаморфизме первично обогащенных марганцем прослоев карбонатных пород, содержащих родохрозит. Однако не исключена возможность привноса марганца гидротермальными растворами.

Силикаты с непрерывными цепочками тетраэдротов SiO_4

Моноклинные пироксены

Моноклинные пироксены (клинопироксены) наблюдаются почти во всех разновидностях карбонатных пород, начиная от мраморов и кальцифиров и кончая известково-силикатными сланцами, скарнами и роговиками. Образование их связано как с прогрессивным этапом регионального метаморфизма карбонатных и глинисто-известковых осадков, протекавшим в условиях амфиболитовой и гранулитовой фаций, так и с метасоматическими изменениями этих пород различного геологического возраста. В качестве основных пордообразующих минералов клинопироксены развиты и в зональных ксенолитах карбонатных пород, отмечающихся среди образований мигматито-гранитоидного комплекса. В эндозоне таких ксенолитов часто наблюдаются своеобразные прослои (или зоны), сложенные почти целиком одним клинопироксеном.

Состав и генезис пироксенов, содержащих карбонатные породы определяют развитие той или иной разновидности клинопироксенов. В мраморах и кальцифирах отмечаются главным образом пироксены диопсид-геденбергитового ряда, а в скарнах, околоскарновых породах, известково-силикатных сланцах и роговиках преобладают салит-авгиты (по Н.Л.Добрецову и др., 1971) и (в меньшей степени) фассанты.

Диопсид и маложелезистый салит в мраморах и кальцифирах образуют округло-овальные и короткопризматические, реже скелетные зерна с хорошей спайностью в двух направлениях, иногда с заметной диаллаговой отдельностью (по 100) и полисинтетическими двойниками размером 0,1-0,3 (в некоторых местах до 1-2 мм, редко больше). Часто мелкие кристаллы клинопироксена наблюдаются в виде пойкилитовых вростков в карбонатах.

В кальцифирах и офильтитах, претерпевших регressiveный метаморфизм, почти всегда наблюдается реакционные каемки диопсида, замещающего форстерит. Процесс начинается развитием мелкозернистого диопсида по периферии зерен форстерита. Затем происходит собирательная перекристаллизация диопсида и развивается более крупные идиоморфные кристаллы, располагающиеся на внешней стороне реакционных каемок.

В составе зональных ксенолитов в эндоконтактной части повсеместно развивается зона, сложенная почти одним салитом. Салит часто развивается также в мраморах на контакте с пегматоидным гранитом, где образует маломощные прослои.

Под бинокуляром диопсид бесцветен или светло-зеленого цвета. Интенсивность окраски находится в прямой зависимости от содержания в клинопироксene Fe^{2+} . Салиты и ферросалиты характеризуются зеленым и густо-зеленым цветом, салит-авгиты — голубовато- и сине-зеленым, а фассаиты — буровато-зеленым цветом. Плеохрония зеленых тонов наблюдается только в салит-авгитах и фассаитах, причем, если схема абсорбции относительно удлинения у обоих пироксенов биотитовая, то по интенсивности поглощения у салит-авгитов она обратная ($Np > Ng$), а у фассаитов — прямая ($Ng > Np$). Эти же пироксены характеризуются и сильной диодисперсией осей.

Оптические свойства изученных разновидностей клинопироксена представлены в табл. 29. Показатели преломления, углы cNg и $2V$ и $f_{общ}$ у различных типов пироксенов весьма различны. В пироксенах диопсид-геденбергитового ряда $n_g = 1,690-1,732$, $cNg = 37-43^\circ$, $+2V = 56-62^\circ$ и $f_{общ} = 0-55\%$. Оптические константы фассаитов весьма близки к описанным ($n_g = 1,703-1,731$; $cNg = 35-46^\circ$; $+2V = 53-60^\circ$ и $f_{общ} = 26,4-50,6\%$), и лишь для салит-авгитов характерны более высокие показатели преломления $n_g = 1,716-1,768$, углы $cNg = 45-48^\circ$, $+2V = 64-68^\circ$ до $+76^\circ$ и $f_{общ} = 32-86\%$ (Хмарук, Шербаков, 1968).

Химический состав клинопироксенов и коэффициенты их кристаллохимических формул, рассчитанных на четыре катиона, приведены в табл. 30, 31. Для характеристики пироксенов, кроме общей и частной железистости, использованы дополнительные коэффициенты:

$$K_Fe = \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}}; \bar{Ca} = \frac{Ca}{\Sigma Fe + Mg + Ca}; \bar{Mg} = \frac{Mg}{\Sigma Fe + Mg + Ca} \text{ и } \bar{Fe} = \frac{\Sigma Fe}{\Sigma Fe + Mg + Ca}.$$

Характерной особенностью всех рассматриваемых пироксенов является пересыщенность их кальцием, в результате чего во многих из них (особенно в высокомагнезиальных разностях), в отличие от большинства клинопирок-

Таблица 29

Оптические свойства и

Номер образца	Район	n_g	n_p	ϵNg
---------------	-------	-------	-------	---------------

Диопсид-гв

71/56	Приазовые, Мариуполь- ское рудное поле	1,690	1,661	-
8218/80	Бассейн Тетерева	1,694	1,665	38
71/236	Приазовые, Мариуполь- ское рудное поле	1,693	1,672	39
73/II6	Там же	1,694	1,672	37
71/41	" "	1,694	1,669	-
39/66/8	Приазовые, р. Берда	1,695	1,666	41
39/66/I	Приазовые, бассейн	1,696	1,665	40
Берди				
7/64	Приазовые, с. К. Маркса	1,696	-	-
71/I32	Приазовые, Мариуполь- ское рудное поле	1,696	1,673	38
67/64	Приазовые, с. К. Маркса	1,696	1,671	48
I41/258	Приазовые, Мариуполь- ское рудное поле	1,696	1,669	-
6/65-66	Приазовые, с. К. Маркса	1,698	-	-
71/90	Приазовые, Мариуполь- ское рудное поле	1,698	1,672	39
75/34	Там же	1,700	1,672	-
II7/240	Приазовые, Мариуполь- ское рудное поле	1,700	1,674	-
3214/110	Бассейн Тетерева	1,702	1,670	42-43
75/68	Приазовые, Мариуполь- ское рудное поле	1,703	-	-
272/106	Там же	1,698	1,675	40
252/I30	" "	1,702	1,673	-
257/I20	" "	1,702	1,674	42
I-V	Побужье, с. Завалье	1,702	1,678-	38-39
			-1,682	
75/57	Приазовые, Мариуполь- ское рудное поле	1,703	1,676	38
9893/II5	г. Белая Церковь	1,707	1,678	42-43
2-II	Побужье, с. Завалье	1,706	1,677	40-42
3/68	Приазовые, Мариуполь- ское рудное поле	1,705	1,676	-
251/I00	Там же	1,701	1,672	38
213	" "	1,707	1,676	-
7-65-3	Приазовые, с. К. Маркса	1,709	1,682	-
37/69	Приазовые, р. Кааратыш	1,709	1,685	-
208	Приазовые, Мариупольское рудное поле	1,710	-	-

железистость клинопироксенов

+2V	Фото		Состав породы	Порода	Литера- турный источ- ник
	по хими- ческим анализа	по опти- ческим данным			
денибергиты					
-	-	0	Ка-Ди-Фл	Кальцифир	-
55	-	0	То же	"	-
56	-	1	Ка-Ди-Фл-Пл	"	-
60	-	1	Ка-Ди-Фл-Ди	"	-
56	1	-	Ка-Ди-Ск-Фл	"	-
-	-	1	Ди-Ка-Гр	"	-
-	-	1	Ка-Ди-Си	"	-
-	-	1	Ка-Фл-Тр	"	-
56	-	1	Ка-Фл-Ди-Сп	"	-
64	1,32	-	Ка-Ди-Тр	"	-
-	2,2	-	Ди-Ка-То-Фл	Скари	-
-	-	3,5	Ка-Ди-До-Фл	Кальцифир	-
56	-	3,5	Ка-Фл-Ди-Пл ₃₃	"	-
-	-	6,5	Ка-Ди-Ск-Пл-Фл	"	-
54-59	6,8	6,5	Ка-Фл-Ди	Кальцифир	-
-	-	6,5	Фл-Ди-Ка	Скари	-
-	8,6	-	Ка-Ди-Пл-До-Фл	Кальцифир	-
56	8,8	-	Ка-Ск-Ди	Околоскар- новая поро- да	-
61	-	9	Ди-Пл ₄₆ -Фл-Ка	Роговик	-
56	-	9	Ка-Ди-Фл-Ск	Кальцифир	-
58-60	-	9	До-Ди-Фл-Шп	"	Умако- ва, 1959
57	-	11	Ка-Ди-Ам-Фл	"	-
56	11,3	-	Фл-Ди-Тр-Ка	"	-
55-60	11,9	-	Ди	Анхимономи- неральная порода	Шерба- ков, 1963
-	-	14	Ка-До-Ди-Фл	Кальцифир	-
56	-	14	Ди-Гр-Пл ₃₆ -Вол	"	-
-	-	16	До-Ди-Фл-Фл	"	-
-	-	20	Ка-Ди-Пл-Ск	"	-
-	-	20	То же	"	-
-	-	21	Ка-Ди-Пл-Акт-Би	"	-

Продолжение табл. 29

Номер образца	Район	η_g	η_p	ϵ_{Ng}
9767/183 3-У	Бассейн Тетерева Побужье, с.Савалье	1,710 1,710- 1,714	1,688 1,686- 1,688	- 41
10045/210 9767/156 9895/101 36/69	г.Белая Церковь Бассейн Тетерева Бассейн Тетерева Приазовье, р.Берда	1,710 1,712 1,714 1,713	1,682 1,683 1,690 1,692	- - 38-40 -
99/66/Ю 103/76	То же Волынь, с.Ушомир	1,713 1,703	1,685 1,680	40 35-44
13/65-4 13/65-9 7/1 4-В	Приазовье, р.Калец То же Приазовье, с.К.Маркса Побужье, ст.Гнивань	1,714 1,715 1,716 1,724	1,686 1,692 1,691 1,700	- - - -
13/65-1 13/64-90 13/65-3 1/64-84 13/65-5 36/2	Приазовье, р.Калец Приазовье, с.К.Маркса Приазовье, р.Калец Так же " " Побужье, с.Тывров	1,716 1,717 1,717 1,719 1,719 1,723 - 1,724	- - 1,692 - 1,691 1,699- - 1,705	41 - - - - 40
37	Приазовье, с.Каратыш	1,714	1,690	-
33/II5	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле	1,720	1,692	40
13/65-8 31/68 37/66/I 38/283	Приазовье, р.Калец Приазовье, р.Генрик Приазовье, р.Калец Приднестровье	1,720 1,720 1,720 1,740	1,695 1,690 1,692 1,716	- - 43,5 42
6681/50 9893/223 35/68 6/14	Бассейн Тетерева г.Белая Церковь Приазовье, р.Калец Побужье, с.Сабаров	1,717 1,723 1,717 1,721	1,691 1,693 1,691 1,694	37-38 - 43 -
25/2	Приднестровье, р.Му- рафа	1,722	1,701	46
50/33/II7	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле	1,719	1,693	45
20/2	Приднестровье, р.Мурафа	1,726	1,701	46
13/65-II 5-Р	Приазовье, р.Калец Побужье, ст.Гнивань	1,723 1,723	1,702 1,698	- 43
3/64 61	Приазовье, р.Калец Приазовье, б.Вали-Тара- ма, с.Красновка	1,724 1,732	- 1,705	- 40

+2V	<i>Фабиц</i>		Состав породы	Порода	Литера- турный источник
	по хими- ческим анализам	по опти- ческим данным			
60	-	21	Ка-Ди-Гр-Фл	Кальцифир	-
60-61	-	21-27	До-Ди-Гр-Фо	"	Ушакова, 1959
-	23,8	24	Ди-Тр-Фл-До-Ка	Скарн	-
-	25,2	25,5	Ди-Ди-Тр	Роговик	-
-	-	25,5	Ди-Пл-Ск-Тр	Скарн	-
56	26,4	25,5	Ка-Ди-Ск-Пл	Известково-силикатный сланец	-
53-55	-	Ка-Ди-Фл-Шп	Кальцифир	-	
-	-	27,5	Ка-До-Ди-Ск-Пл	Роговик	Пискор- ская, 1969
-	-	28	Ка-До-Ди-Ск	"	-
-	28,7	28,7	Ди-Фл-Тр-Ка	"	-
60	28,7	Мп-Ск-Вол-Ка	Известняк	Бобров- кристаллич.	1953
62	-	30	Ка-До-Ди-Ск	Кальцифир	-
-	-	32	Ка-Мп-Фл-Тр-Пл	"	-
-	-	32	Мп-Ск-Гр-Кв	Скарн	-
-	-	36	Ка-До-Мп-Ск-Пл	Кальцифир	-
-	36	36	Тот же	"	-
63	36,4	-	Известняк	Коново- кристаллич.	1966
-	36,6	Пл-Тр-Ск	Известково-силикатный сланец	-	-
-	-	37	Ка-Мп-Пл-Ск	Кальцифир	-
-	-	37,5	Ка-До-Мп-Ск	"	-
-	37,5	Ка-До-Мп-Фл	"	-	-
-	38,0	Ск-Мп-Ка	"	"	Беру, 1972
60	37,6	Ка-Мп-Ск-Мк	Скарн	-	-
-	38,0	Акт-Мп-Пл	"	-	-
59	38,0	Мп-Ка-До	Кальцифир	-	-
-	39,7	Мп-Ка-Вол-Ск	"	-	Костюк, 1955
62	40,1	Ка-Мп-Ск-Кв-Р.об.	Гнейс	Слензак, 1960	-
56	40,7	Гнейс	-	-	-
-	-	Мп-Ка-До-Пл-Ск	Кальцифир	-	-
66	42,1	Ка-Мп-Фл-Ск	Гнейс	Слен-зак, 1960	-
-	-	Пл-Мп-Ск-Кв	Скарн	-	-
60	42,6	Пл-Мп-Ск-Кв	Кальцифир	-	-
-	-	Ка-До-Мп-Ск	Скарн	Родно-нов, 1957	-
60	43	Ка-До-Мп-Пл	Кальцифир	-	-
-	43	Скарн	-	-	-
-	45	Ка-До-Мп-Пл-Ск	Кальцифир	-	-
60	46,7	Ка-Мп-Фл-Ск	"	-	-

Продолжение табл. 29

Номер образца	Район	n_g	n_d	ϵNg
9741/II4 29/1	Бассейн Тетерева Приднестровье, р.Мурафа	1,725 1,726	1,692 1,701	43 42
6120/I	Побужье, с.Никиторовка	1,726 1,727	1,706 -1,706	43
71/224	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле	1,728	1,702	-
158 31/68	Приазовье, б.Полковая Приазовье, р.Темрюк	1,731 1,731	1,702 1,700	-
			Салит-	
12314/222	Сев.Криворожье, Родио- новский профиль	1,697	1,666	-
18500/510 71/165	Побужье, с.Саврань Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле	1,703 1,703	1,674 1,672	- 45
136	Приазовье, р.Токмак, б.Сосинкулак	1,716	1,692	44
6-Г	Волынь, р.Корчик	1,714 1,724	1,688 1,698	-
6146/5	Побужье, с.Никиторовка	1,721 1,726	1,698 1,705	44
7-Г	Волынь, р.Корчик	1,722 1,732	1,698 1,708	42-43
1350/2	Приазовье, р.Джанлы	1,729	1,701	47
17/64	Приазовье, б.Коцемак, с.Мангуш	1,735	1,708	50
134	Приазовье, р.Токмак	1,741	1,713	48
3100 73/29	Там же Побужье, с.Сальково	1,734 1,734- 1,741	1,710 1,716- 1,723	49 44
8-III			Фасса	
70/16	Бассейн Тетерева Побужье, г.Гайворон	1,740 1,744 1,746	1,712 1,726 -1,728	38-42 44
4/66	Приазовье, хут.Сач- ки, р.Берда	1,750	-	49
308/73	Волынь, с.Уномир	1,729	1,707	39-42
80	Там же	1,731	-	36-42
401/75 520	" " Приазовье, р.Джанлы	1,720 1,773	- -	41-46
321	Там же	1,733	1,708	54
163/67	Приазовье, б.Кунка, р.Калец	1,710	1,682	43
80			Инганса	

$+2V$	Графиц		Состав породы	Порода	Литературный источник
	по химичес- ким анализам	по оптиче- ским данным			
60	-	-	47,5	Мп-Вол-Ка Пл-Мп-Ск-Кв	Роговик Гнейс
59	50,2	-	53	Пл-Ск-Мп-Кв	"
-	54,1	-	57	Ка-Фо-Мп Мп-Пл-Ка	Кальцифир
-	-	-	-	Гнейс	-
-	-	-	-	Ка-До-Мп-Фо-Фз	Кальцифир
авгиты					
-	6,0	-	Ка-Мп-Гр-Фл	Сланец	Белевцев, 1975
-	6,7	-	Ка-Фо-Мп	Кальцифир	-
60	8,2	-	Ка-До-Мп-Фо-Фз	"	-
59	31,7	-	Гр-Пл-Кв	Околоскар- новая поро- да	Хмарук, Шербаков, 1963
-	-	32-46	Гр-Мп-Пл	Скарн	Гнатив, 1960
61-63	44,6	-	Мп-Ск-Пл	Гнейс	Кононова, 1966
60-62	-	45-60	Гр-Мп-Пл	Скарн	Гнатив, 1960
66	51	-	Мп-Гр-Пл-Кв	Сланец	Глевасский и др., 1973
64	52,0	-	Мп-Ск-Пл	"	Кравченко, 1970
70	52,5	--	Мп-Гр-Пл-Кв	"	Хмарук, Шербаков, 1963
68	52,9	-	То же	"	Кононова, 1967
58	61,8	-	Гнейс	"	
Мти					
58-62	-	63	Гр-Пи-Пл	Скарн	Шербак, 1959
65	69,4	-	-	-	Известник
60	80,2	-	Мп-Гр-Пл	Сланец	Кононова, 1967
58-60	31,3	-	Ка-До-Мп-Фл-Шп	Мрамор	Кравченко, 1970
50-58	34,4	-	Мп-Пл	Роговик	Пискорская, 1969
52-60	35,2	-	Мп-Гр-Вз	Скарн	Пискорская, 1972
-	44,8	-	Мп-Гр-Вз-Пл-Ск	Сланец	То же Глевасский и др., 1973
67	50,6	-	Гр-Мп-Пл-Кв	"	Хмарук, Шербаков, 1963
лит (шефферит)					
60	30,1	-	Гр-Пл-Кв	"	Хмарук, 1970

сенов из других метаморфических пород, $Ca + (Na) > Mg + Fe$ или же суммы этих катионов примерно равны. По данным Н.Л.Добрецова и др. (1971), в качестве главных переменных, вариации которых определяют виды и разновидности клинопироксенов, приняты Ca , R_{IV}^{3+} (Al_{IV}), Mn и TiO_2 . Исходя из соотношения этих компонентов и количества R_2O_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3), моноклинные пироксены карбонатных пород Украинского щита подразделяются на пироксены диопсид-геденбергитового ряда (диопсид, салит, ферросалит); диопсид-, салит-, ферросалит- и геденбергит-авгиты* (по Е.В.Свешникову и Л.И.Шабынину, 1961, - зеленые ферриавгиты); фассаиты и манган-салиты. По классификации Н.Л.Добрецова и др. (1971), выделенные группы пироксенов соответствуют следующим типам:

- 1) $MM^B(\alpha, \beta, \beta, 2)$ и $MM12(2)$; 2) $MM12(\alpha, \beta)$, $MM25(\beta)$ и $MM26(\alpha, \beta)$;
- 3) $MM25(\alpha)$; 4) $MM27(\alpha)$.

На диаграмме Хесса - Трегера (рис.21) изученные клинопироксены располагаются в полях диопсида, салита, ферросалита и фассаита, т.е. в большинстве случаев вполне отвечают выделенным видам и разновидностям моноклинных пироксенов.

Общее для всех пироксенов - крайне низкое содержание хадеитового и эгиринового компонентов, что позволяет отнести их к безнатриевым разновидностям, и, следовательно, к относительно высокотемпературным образованиям.

Состав выделенных групп клинопироксенов характеризуется различными содержаниями основных компонентов, что является следствием химизма вмещающих пород и РТ-условий их образования. Количество TiO_2 - 40,03% - 55,11%. При этом наиболее богаты TiO_2 пироксены диопсид-геденбергитового ряда (50-55%), а наиболее бедны - фассаиты (40-43%). Содержание Al_2O_3 - от следов до 1,64%. Наибольшие количества этого компонента наблюдаются в фассаитах из скарнов и роговиков Волыни, что связано, по-видимому, не с физико-химическими условиями метаморфизма, а с составом исходных пород.

Количество Al_2O_3 весьма различно. Если в пироксенах диопсид-геденбергитового ряда из мраморов и кальцифиров содержание его достигает 0,21-1,66 (изредка 2,11-3,80%), то в салит-авгитах из скарновых пород и известково-силикатных сланцев оно возрастает до 2,04-5,25%, а в фассаитах - до 8,58-13,68% и иногда даже до 15,02% (обр.520)**. Между содержаниями Al_2O_3 и TiO_2 в клинопироксенах не существует линейной зависимости, поскольку на корреляционной диаграмме их фигурационные точ-

* В дальнейшем для краткости все клинопироксены этой группы называют-ся салит-авгитами, поскольку именно они (вместе с ферросалит-авгитами) наиболее распространены.

** Анализ данного образца нельзя признать вполне достоверным, так как анализировалась фракция, содержащая 11% граната (Глевасский и др., 1973).

ки располагаются хаотично (рис.22), Лишь в фассаитах с увеличением содержания TiO_2 заметно (но не закономерно) возрастает и количество MnO , но это, по-видимому, связано с особенностями состава исходных пород.

Окисное железо в ощутимых количествах входит только в состав салит-авгитов (до 4,81-5,25) и фассаитов (до 5,54-7,03%). Высокие содержания окисного железа характерны для ферросалитов (14,36-16,07%) и высокожелезистых разновидностей салит-авгитов (до 17,46-20,26%).

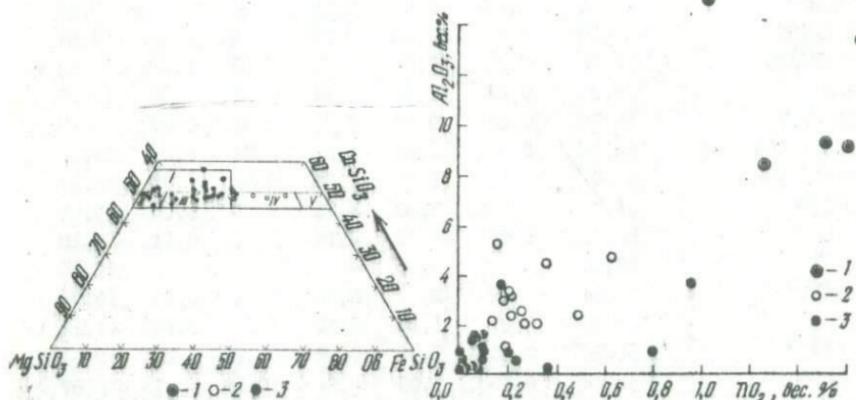


Рис.21. Положение фигуративных точек химических составов клинопироксенов на диаграмме Хесса - Трегера (Трепер, 1968). Поля: I - фассаита, II - диопсида; III - салита; IV - ферросалита; У - геденбергита; 1 - фассаиты, 2 - салит-авгиты; 3 - остальные клинопироксены.

Непостоянно и содержание MnO . Повышенные количества (до 1,12-1,96%) этого компонента выявлены в диопсидах и салитах из скарнов и околоскарновых пород района г. Белой Церкви. В аналогичных породах Приазовья Т.Г.Хмарук (1970) описан мангансалит, характеризующийся наличием около 14% иохансенитового минала ($MnO=4,57\%$) и по составу приближающийся к шеффериту (Костов, 1971). Содержание MnO не коррелируется с железистостью клинопироксенов (рис.23) и зависит, очевидно, как и TiO_2 от состава исходных пород.

Рис.22. Соотношение TiO_2 и Al_2O_3 в клинопироксенах.
Условные обозначения см. рис.21.

Химический состав

Номер образца	Ком						
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO
диопсид-							
39/66/8	54,01	Следы	0,21	0,24	0,14	0,03	18,79
67/64	55,11	Не обн.	0,31	0,05	0,32	0,08	18,62
141/258	53,55	-	0,90	0,12	0,72	0,03	18,08
8214/110	53,15	0,08	0,24	0,73	1,50	0,09	18,16
75/68	52,90	0,17	3,67	0,56	2,01	Следы	15,66
272/106	53,10	0,18	2,18	0,36	2,16	0,06	15,84
9893/115	52,28	0,09	0,57	0,95	2,02	1,12	17,43
2-III	54,35	0,02	0,38	0,44	3,23	0,62	17,56
251/100	53,98	0,05	0,37	0,71	4,03	0,07	16,29
10045/210	52,13	0,012	0,66	1,39	5,74	1,06	14,13
9895/101	51,61	0,11	1,51	1,06	6,60	1,05	14,27
103/76	51,80	0,95	3,80	0,75	6,20	0,05	10,65
7/I	52,20	0,05	1,52	0,19	9,09	0,14	18,10
4-Б*	52,25	-	3,00	-	8,89	-	11,80
36/2	50,84	0,09	2,11	0,98	9,94	0,14	10,79
37	51,63	0,07	1,44	0,42	10,92	0,15	11,17
37/66/1	51,36	0,20	0,96	0,76	10,66	0,27	10,91
6681/50	51,28	0,10	1,00	1,91	10,86	0,17	10,87
9893/223	50,96	0,04	0,54	1,43	10,22	1,96	11,84
35/68	52,29	0,05	1,42	0,31	11,23	0,21	9,86
9-K	52,00	0,80	0,97	-	12,55	0,02	10,25
50/33/117	51,07	0,09	1,09	0,53	12,83	0,17	10,40
20/2	50,21	0,19	1,15	1,47	12,01	0,21	10,02
61	50,95	0,07	1,27	0,39	14,16	0,15	9,45
6128/I	50,18	0,36	0,80	0,96	14,56	0,26	8,26
I58	49,81	0,09	1,66	0,71	16,07	0,19	8,03
Салит-							
I2314/222	51,90	0,32	2,09	0,61	1,43	0,17	17,48
I8500/510	52,00	0,27	2,04	0,65	1,40	0,33	18,22
71/165	52,00	0,15	5,25	0,06	2,30	0,06	15,07
I36	49,96	0,10	1,42	1,75	8,63	0,16	12,30
6146/5	49,47	0,25	2,57	3,04	9,48	1,14	9,55
I350/2	48,72	0,49	2,47	4,48	11,42	0,39	8,57

Таблица 30
став клинопироксенов (вес. %)

Понент								
CaO	MgO	K_2O	P_2O_5	SiO_2	H_2O^-	Л.п.п. (H_2O^{+})	Сумма	d , g/cm^3
геденбергиты								
25,34	0,22	0,02	-	-	0,18	1,6	100,19	-
25,25	0,20	Не обн.	0,07	-	0,01	0,47	100,49	3,120
24,99	0,13	0,06	-	-	0,08	1,41	100,07	-
24,30	0,48	0,20	Следы	-	0,26	1,23	100,42	-
23,66	0,84	0,05	0,02	-	0,11	0,49	100,14	3,302
25,06	0,60	-	-	-	0,07	0,59	100,15	-
24,57	0,15	-	-	-	0,10	0,99	100,27	3,274
22,85	0,21	0,02	0,06	-	0,08	0,60	100,42	-
24,16	-	-	-	-	0,02	0,60	100,28	-
23,35	0,24	0,01	-	0,04	-	0,87	99,63	3,420
25,04	0,20	-	-	-	0,02	0,96	100,43	3,316
23,90	0,64	0,05	-	-	0,11	1,45	100,85	-
23,52	0,10	0,10	-	-	0,04	0,22	100,27	3,414
24,44	-	-	-	-	-	-	100,54	-
24,07	0,50	0,11	-	-	0,02	0,94	100,53	3,392
22,60	0,20	Следы	0,08	-	0,08	1,60	100,31	-
23,73	0,31	0,02	-	-	0,11	0,97	100,26	-
22,27	1,02	0,20	-	-	0,11	0,97	100,26	-
21,78	0,20	-	-	-	0,08	1,32	100,37	3,378
23,82	0,23	Не обн.	0,03	-	0,04	0,75	100,24	3,398
22,96	0,51	0,44	-	-	0,51	-	101,02	-
23,74	0,10	0,14	-	-	0,06	0,20	100,42	3,474
23,41	0,15	0,07	0,03	-	0,07	1,18	100,17	3,363
23,74	0,10	0,14	-	-	0,04	Не обн.	100,46	3,483
23,59	0,47	0,43	0,06	0,14	-	0,99	100,36	3,358
23,19	0,20	0,04	Следы	-	0,09	0,15	100,23	3,482
авгиты								
24,43	0,11	0,24	-	-	0,08	1,42	100,28	3,278
24,46	0,10	0,04	-	-	-	0,60	100,11	3,201
23,52	1,05	0,06	-	-	0,16	0,79	100,47	-
24,42	0,28	0,01	0,15	0,37	0,02	0,92	100,49	3,283
22,40	0,78	0,08	0,06	0,21	0,18	0,85	100,01	3,450
22,34	0,47	0,05	0,11	-	0,09	0,83	100,23	-

Продолжение табл. 30

Номер образца	Ком						
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO
17/64	48,80	0,21	8,23	8,85	12,36	0,40	8,29
184	46,25	0,62	4,81	5,47	10,68	0,25	8,09
8100	47,48	0,20	8,42	5,36	11,46	0,28	8,28
73/29	47,55	0,18	2,99	4,43	14,19	0,46	6,42
70/16	47,27	0,21	2,40	8,26	17,46	0,91	5,29
4/66	45,73	0,35	4,55	2,67	20,26	0,88	8,15
							Фасса
308/73	40,68	1,64	13,68	4,23	3,74	0,03	9,10
80	42,80	1,50	9,50	4,90	5,45	0,03	10,50
401/75	48,20	1,59	9,83	5,39	4,90	0,18	10,12
520	40,08	1,01	15,02	7,03	4,80	0,05	7,51
321	42,48	1,24	8,58	5,54	9,48	0,26	8,10
							Манганса
163/67	52,64	0,23	0,57	0,39	5,76	4,57	14,01

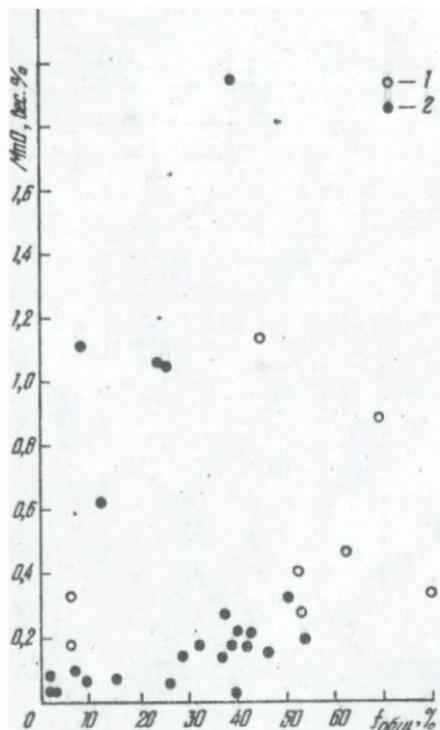
#установлено 0,46 CO_2 .

**39/66/8 - tremolite-diopside кальцифир, Приазовье, с.К.Маркса; Приазовье, Мариупольское рудное поле; 8214/110 - диопсид-флогопитовый кальцифир, Приазовье Мариупольское рудное поле; 272/106 - диопсид-силicate кальцифир, район г.Белой Церкви; 2-Щ - ахимономинеральная диопсидовая кальцифир, Приазовье Мариупольское рудное поле; 10045/210 - форстерит-вил-диопсидовый скарн, там же; 103/75 - роговик, район с.Ушомира; 7/1 - вестник кристаллический полосчатый, Побужье, ст.Гнивань; 36/2 - известняк (скарн), Приазовье, р.Каратыш; 37/66/1 - диопсид-скаполитовый скарн, бассейн Тетерева; 9893/223 - диопсид-актинолитовый скарн, район Каленец, с.Перемога; 9-К - мрамор, Побужье; 50/33/117 - скаполит-диопсидо-плагиоклазовый гнейс, Приднестровье, р.Мурафа, с.Володиевцы; 61 - скарн 6/28/1 - диопсид-скаполитовый гнейс, Побужье, с.Аникиоровка; 158 - диаболитовый (известково-силикатный) сланец, Сев. Криворожье,Правобережный центр, Побужье, с. Саврань; 71/165 - то же Приазовье, Мариупольское рода, Приазовье, р.Токмак, с.Сосоикулак; 61/45/5 - диопсидовый гнейс, р.Ишанлы, с.Александровка; 17/64 - известково-силикатный сланец, Приазовье (известково-силикатный сланец), Приазовье, р.Токмак; 3100 - то же, Приазовье; 70-16 - кристаллический известняк, Побужье, г. Гайворон; 308/73 - доломитовый мрамор, район с.Ушомира; 80 - пироксен-плагиоклазовый сланец, Приазовье, водораздел рек Ишанлы и Токмака; 321 - из 163/67 - известково-силикатный сланец, Приазовье, с.Кунза, р.Каленец.

Анализы выполнены: А.А.Степченко (обр. 39/66/8, 272/106, 9893/115, Р.Л.Левиной (обр. 141/258, 8214/110, 71/165); Б.В.Мирской (обр. 75/68, обр. 10045/210, обр. 158); обр. 2-Щ - анализ И.Б.Шербакова (1963); обр. Д.Н.Боровника (1953); обр. 36/2, 6128/1, 6146/5 - анализ М.М.Кононова (1960); обр. 12314/222 - анализ Р.Я.Белевцева (1975); обр. 1350/2, 520 - анализа Е.Б.Глебавского и др. (1978); обр. 17/64, 4/66 - (1957); обр. 308/73 - анализ Е.К.Пискорской (1969); обр. 163/67 - ана-

ПОНЕРТ									
CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	MgO^-	$H.O^+$	Сумма	$\sigma, \text{э/см}^3$	
22,12	0,53	Не обн.	-	-	0,06	0,93	100,28	-	
22,68	0,29	0,10	0,11	0,09	0,10	0,86	100,35	3,440	
22,51	0,47	0,06	0,02	-	0,05	0,71	100,25	3,471	
22,29	0,59	0,04	-	-	-	1,12	100,26	3,480	
21,58	0,47	0,04	-	-	0,18	1,37	100,44	3,240	
21,63	0,41	Не обн.	Не обн.	Не обн.	I,12	100,20	8,575		
Итн									
25,70	0,10	0,12	-	-	0,06	I,23	100,31	-	
23,80	0,65	0,04	-	-	0,12	0,80	100,09	-	
23,80	0,64	0,04	-	-	0,12	0,17	100,43	-	
22,81	0,89	-	0,03	-	0,07	0,90	100,15	-	
23,03	0,81	0,08	0,04	0,06	0,10	I,08	100,38	3,460	
лит (шефферит)									
21,06	0,10	-	0,02	-	0,04	0,64	100,03	3,412	

67/64 - то же, там же; 141/258 - диопсид-форстерит-флогопитовый скарн, кальцифир, бассейн Тетерева; 75/68 - флогопит-плагиоклаз-диопсидовый политовая околоскарновая порода, там же; 9893/115 - диопсид-флогопит-диопсидовая порода, Побужье, с.Завалье; 251/100 - волластонит-диопсидовый tremolite-диопсидовый скарн, район г. Белой Церкви; 9895/101 - олигомагнит-диопсидовый кальцифир, Приазовье, с.Карла Маркса; 4-Б - известняк кристаллический, Побужье, с.Тирнов; 57 - сланец известково-сильвинит, Приазовье, р.Каленец, с.Перемога; 6681/50 - скаполит-диопсидовый г. Белой Церкви; 35/68 - диопсидовый кальцифир, Приазовье, р. Каленец, кальцифир, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 20/2 - диопсид-полит-диопсидовый кальцифир, Приазовье, с.Вали-Тамара, с.Красновка; опсид-плагиоклазовый гнейс, Приазовье, с.Полковая; 12314/222 - карбонат, Родионовский профиль; 18500/510 - форстерит-диопсидовый кальцифир, рудное поле; 136 - известково-силикатный сланец (околоскарновая по-Побужье, с.Райгород; 1350/2 - известково-силикатный сланец, Приазовье, с.Мачемак, с.Мангут (Чешотравище); 134 - околоскарновая порода Приазовье, р.Токмак, с.Низяны; 73/29 - диопсидовый гнейс, Побужье, с. 4/66 - известково-силикатный сланец, Приазовье, хут. Сачки, р.Берда, зовий роговик, там же; 401/75 - скарн, там же; 520 - известково-силикатный сланец (околоскарновая порода), Побужье, с.Завалье; 251/100, 37/66/1, 6681/50, 9893/223, 35/68; М.Л.Шайкевич (обр. 67/64); 9895/101, 7/1, 50/33/117, 61, 18500/510; А.А.Стригиной (обр. 10045/210, 103/76, 80, 401/75 - анализ Е.К.Пискорской (1972); обр. 4-Б - анализ В.Д.Боровника (1953); обр. 9-К - анализ Е.П.Костюк (1955); обр. 20/2 - анализ Е.П.Костюк (1955); обр. 136, 134, 3100 - анализ Т.Г.Хмарук, И.Б.Шербакова (1963); обр. 12314/222 - анализ Е.П.Костюк (1955); обр. 73/29, 70/16 - анализ М.М.Кононова (1960); обр. 163/67 - анализ Т.Г.Хмарук (1970).



Содержание MnO в отдельных типах пироксенов весьма различно: от 7–8 до 18,79% (обр. 39/66/8). Наименьшие количества этого компонента (до 3,15%) отмечены в высокожелезистых салит-авгитах (обр. 4/66). Это, вероятно, связано с их метасоматическим генезисом.

Все рассматриваемые клинопироксены богаты CaO , что отражает высокую известковистость вмещающих пород. В диопсидах, салитах и фассаятах содержание CaO достигает 25,03 – 25,70%, и лишь в высокожелезистых салит-авгитах оно понижается до 21,58–21,63% (обр. 70/16, 4/66).

Рис. 23. Соотношение MnO и общей железистости ($F_{общ}$) в клинопироксенах: 1 – салит-авгиты, 2 – остальные клинопироксены.

Содержание щелочей и в первую очередь, Na_2O , хотя и изменяется в заметных пределах (0 – 1,05%), но в общем остается весьма низким, что свидетельствует о незначительной роли эгиринового или хедритового минерала. Количество K_2O составляет, как правило, сотые доли процента и обычно не превышает 0,20–0,24%. В единичных случаях оно возрастает до 0,43–0,44%, что, возможно, связано с загрязненностью проанализированных образцов слюдами.

Одна из особенностей изученных клинопироксенов – заметное количество H_2O^+ (п.п.п.) в этих теоретически безводных минералах. Можно было бы допустить, что H_2O^+ (п.п.п.) в пироксенах связана с наличием пленок гидроокислов железа. Однако этому противоречит отсутствие зависимости между содержаниями Fe_2O_3 и H_2O^+ (п.п.п.) в пироксенах (рис. 24). Возможность изоморфного замещения $[SiO_4]^{4-} - [OH]^{4-}$ в структуре пироксенов весьма сомнительна (Добрецов и др., 1971), что подтверждается отсутствием корреляционной связи Si (ф.ег.) – H_2O^+ (п.п.п.) (рис. 25), а также $\eta_g - H_2O^+$ (п.п.п.) (рис. 26). Для выяснения этого

вопроса нам пришлось рассмотреть причины наличия H_2O^+ (п.п.п.) в пироксенах с помощью инфракрасной спектроскопии и спектров протонного магнитного резонанса.

ИК-спектр клинопироксена из карбонатных пород, записанный в области 700–2000 и 3000–3600 cm^{-1} , характеризуется слабой полосой поглощения лишь в области 1430 cm^{-1} , что можно отнести к валентным колебаниям группы CO_3^{2-} . В области 3000–3600 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний

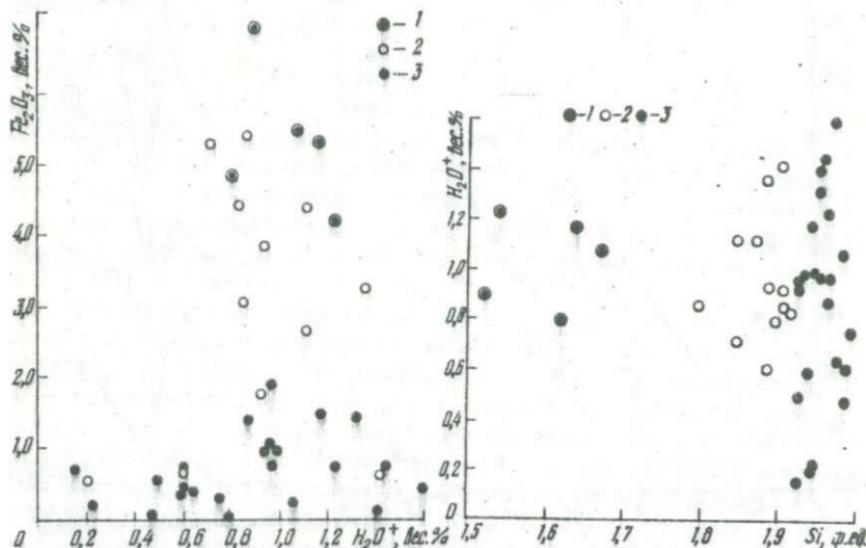


Рис. 24. Соотношение Fe_2O_3 и H_2O^+ (п.п.п.) в клинопироксенах.
Условные обозначения см.рис.21.

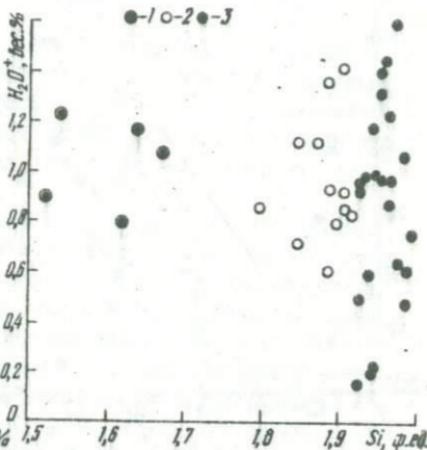


Рис. 25. Соотношение Si (ф.ед.) и H_2O^+ (п.п.п.) в клинопироксенах.
Условные обозначения см.рис.21.

гидроксильных групп, ИК-спектр изученного клинопироксена не имеет полос поглощения. Исходя из этих данных, в пироксенах карбонатных пород потери при прокаливании, обычно трактуемые как H_2O^+ , скорее всего связаны с наличием примесей или микроявлениями карбонатов, а водосодержащих минералов в них, по-видимому, нет. В общем же ИК-спектр пироксена из карбонатных пород вполне аналогичен ИК-спектру геденбергита (Лазарев, 1968), отличаясь от него лишь тем, что изученный пироксен имеет шесть полос валентных колебаний $Si-O-Si$ в области 800–1100 cm^{-1} , из которых три полосы со средней и три – со слабой интенсивностью.

Совершенно неожиданные результаты получены по ПМР-спектрам пироксенов (рис.27). В двух образцах пироксенов из карбонатных пород (обр.39/66/8 и 141/258) спектр состоит из двух компонентов: линии, обусловленной слабосвязанной водой с $\Delta H = 0,8$ гс (см.рис.27, пунктир), и линии

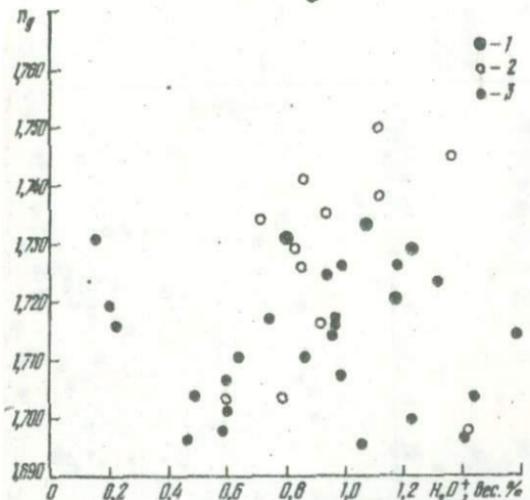


Рис.26. Соотношение H_2O^+ (п.п.п.) и показатели преломления n_g в клинопироксенах. Условные обозначения см.рис.21.

структурной OH -группы с $\Delta H = 1,8-2,0$ гс. Во всех остальных образцах линии слабосвязанной воды не обнаружены. В некоторых пироксенах намечается связь повышения содержания Fe_2O_3 с увеличением ширины линий структурных OH -групп.

Количества протонов по спектрам ПМР существенно отличаются от содержания H_2O^+ (п.п.п.), по данным химических анализов (табл.32).

Следовательно, по данным ПМР и ИК-спектров, потери при прокаливании в клинопироксенах могут быть вызваны либо тонким прорастанием их водосодержащими минералами, либо включениями карбонатов. Подтверждением этому служат рентгенограммы пироксенов, свидетельствующие о примеси в них треполита (рефлексы 8,4; 3,13 и 2,70) и иногда — слюдистого минерала (рефлексы 10,1 и 3,35). В заключение необходимо отметить еще одно обстоятельство: количество посторонних включений или примесей минералов, содержащих воду и кислоту в тщательно отобранных для химического анализа

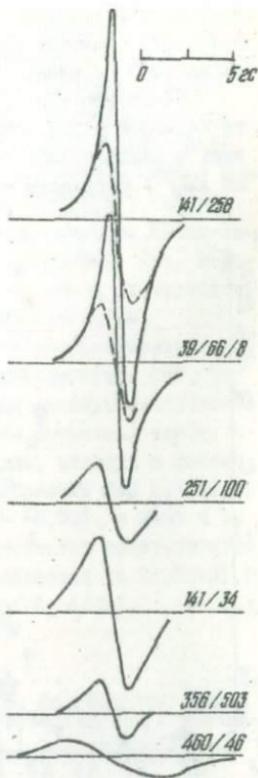


Рис.27. Спектры ПМР моноклинных пироксенов.

Таблица 32

Сопоставление содержания H_2O^+ (п.п.п.) по химическим анализам и количества OH -групп по ИМР-спектрам в клинопироксенах

Компонент	141/258	39/66/8	251/100	460/46	356/503	141/34
% (п.п.п.)	1,41	1,06	0,60	0,99	0,87	0,54
Число OH на 1 г	$2,2 \cdot 10^{20}$	$1,2 \cdot 10^{20}$	$7 \cdot 10^{19}$	$3,6 \cdot 10^{20}$	$1,05 \cdot 10^{20}$	$2,3 \cdot 10^{20}$
Число H на 1 молекулу Mn	0,078	0,044	0,025	0,125	0,033	0,083

пробах пироксенов, вряд ли превышает 3-5%. Поэтому содержание п.п.п. до 1,45% не может быть объяснено только такими включениями. Очевидно, систематическое наличие больших количеств H_2O^+ (п.п.п.) в пироксенах – следствие повторяющейся ошибки химического анализа, хотя возможны и другие причины. Для окончательного решения этого вопроса необходимы дополнительные исследования.

Приведенная характеристика химизма пироксенов свидетельствует о сложных взаимоотношениях слагающих их компонентов. При этом надо подчеркнуть, что особенности их распределения в разных типах пироксенов не всегда совпадают. Так, в пироксенах диопсид–геденбергитового ряда и салит–авгитах наблюдается обратная корреляционная связь между MgO и FeO (в фассантах ее нет), свидетельствующая об изовалентном изоморфизме этих компонентов, а в фассантах и салит–авгитах (без диопсид–авгитов) – прямая корреляционная связь между Fe_2O_3 и Mg_2O_3 . В салит–авгитах отмечена также обратная связь между $FeO-CaO$ и SiO_2-FeO , а в пироксенах диопсид–геденбергитового ряда аналогичная зависимость (и то не очень четкая) – только между SiO_2-FeO . Корреляционные связи между другими компонентами (например, SiO_2-TiO_2 , $MgO-TiO_2$, $MgO-Na_2O$ и др.) в пироксенах из карбонатных пород не проявляются.

Коэффициенты кристаллохимических формул клинопироксенов отражают все отмеченные особенности их химического состава. Тетраэдрическое положение занимают кремний и изоморфно замещающий его алюминий, причем количество последнего в разных типах пироксенов весьма различно. Так, если в пироксенах диопсид–геденбергитового ряда содержание Al_{IV} не превышает 0,07 ф.ед. (обычно 0,01–0,05 ф.ед.), то в салит–авгитах оно возрастает до 0,08–0,20, а в фассантах – до 0,33–0,48 ф.ед. В отдельных случаях вследствие недостатка тетраэдрических катионов приходится в это положение вводить Fe^{3+} .

Fe^{3+} может входить в позицию Si только при самых высоких температурах, т.е. в условиях гранулитовой фации (Добрцов и др., 1971). Поэтому для проверки валентности железа в пироксенах и его положения в

кри��аллической решетке было проведено исследование трех образцов с помощью эффекта Мессбауэра (ЯГР). Наименьшее количество Fe_2O_3 - 0,12%, по данным химического анализа, установлено в обр. 141/258. В обр. 272/106 (Fe_2O_3 - 0,36%) все Fe^{3+} находится в октаэдрическом положении.

Обр. 9893/115 (Fe_2O_3 - 0,95%) отличается от предыдущих тем, что по кристаллохимической формуле все Fe^{3+} входит в тетраэдр. Спектры железа трех образцов на установке ЯГРС, полученные при использовании

^{57}Co и калибровка шкалы по эталону спектра ^{57}Fe , отличаются стабильностью положений пиков (рис.26), что свидетельствует об эквивалентном положении железа в этих образцах. Полученные параметры спектров показывают, что железо в проанализированных образцах пироксенов двухвалентное, а содержание окисного железа ничтожно. Следовательно, все железо в изученных образцах находится исключительно в октаэдрической коорди-

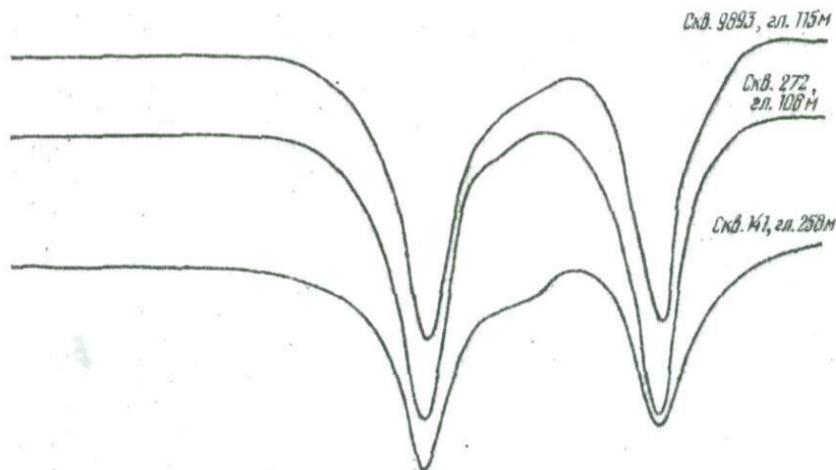


Рис.26. Спектры ядерного γ -резонанса (эффект Мессбауэра) ионов ^{57}Fe в пироксенах.

нации, и введение его в тетраэдр совершенно условно. К сожалению, изучались пироксины с малым содержанием железа, и поэтому осталась непроверенной возможность входления его в восемерную координацию (Бенкрофт, Меддок, Барн, 1971; Вальтер, 1970; и др.). Можно также отметить, как это следует из спектров ЯГР, что в результатах химических анализов обычно занятое количество Fe_2O_3 .

В октаэдрическом положении во всех типах пироксенов главная роль

принадлежит Fe^{2+} и Mg , а второстепенная, особенно в пироксенах диопсид-геденбергитового ряда, - таким компонентам, как Al , Fe^{3+} , Ti и Mn . В салит-авгитах и фассаитах, образование которых происходило в условиях высокого химического потенциала кислорода, заметно возрастает роль Fe^{3+} (до 0,16-0,20 ф.ед.)*. В фассаитах в значительном количестве (до 0,15-0,19 ф.ед.) находится такие Al_{VI} , что отражает пересыщенность этих минералов глиноzemом.

Железистость клинопироксенов весьма различна, даже внутри отдельных их типов. Самая низкая железистость (до 10,0%) характерна для диопсидов и диопсид-авгитов из мраморов, кальцифиров и некоторых скарнов. Умеренная железистость (15-30%) свойственна клинопироксенам скарнов и кальцифиров, а наиболее высокая (< 61,8-80,2%) - салит-авгитам, известково-силикатным сланцам и близких к ним по составу околоскарновых пород (Добрецов и др., 1971). Фассаиты, как правило, характеризуются невысокой железистостью (31,3-35,2%) и лишь в одном образце (321) она возрастает до 50,6%, что свидетельствует о некоторой условности отнесения данного клинопироксена к фассаиту.

Кальций в клинопироксенах входит в восьмерную координацию и может замещаться не только натрием (с ним он имеет отрицательную корреляционную связь), а и другими катионами, которыми наиболее богаты рассматриваемые пироксены. В частности, в магнезиальных разностях, встречающихся наиболее часто, Ca замещается Mg , в железистых - Fe^{2+} (обр. 70/16, 4/66), а в марганцовистых - Mn (обр. I63/67). Наиболее богаты кальцием фассаиты; в них количество Ca иногда превышает 1,0 ф.ед. (обр. 308/73).

Изменение состава клинопироксенов, естественно, оказывается на его оптических свойствах (табл. 29), что было использовано для построения диаграмм состав-свойства. Наиболее распространены диаграммы $\eta_g - f_{общ}$ (Винчелл и др., 1953; Трегер, 1958; Дир и др., 1965). Все эти диаграммы мало отличаются друг от друга. Нанесенные на прямоугольную диаграмму сопряженные точки η_g и $f_{общ}$ проанализированных клинопироксенов (особенно пироксенов диопсид-геденбергитового ряда) в большинстве случаев находятся в непосредственной близости от кривой Трегера (рис. 29). Поэтому наиболее точные результаты определения $f_{общ}$ по показателю преломления (η_g) могут быть получены при использовании кривой именно этого автора. Точки составов салит-авгитов образуют другую зависимость, весьма близкую к установленной Г.Г. Лессом (Less, 1949) для аналогичных пироксенов из скарнов Адирондака. Следует отметить, что во всех типах исследованных пироксенов такие компоненты, как TiO_2 (рис. 30), Al_2O_3 и Fe_2O_3 заметно не влияют на измерение их оптических свойств.

* K_{Fe} в салит-авгитах и фассаитах достигает 0,33-0,57, в то время как в пироксенах диопсид-геденбергитового ряда значения его обычно не превышают 0,13, что, очевидно, связано с особым режимом кислорода в богатых CO_2 системах (Добрецов и др., 1971).

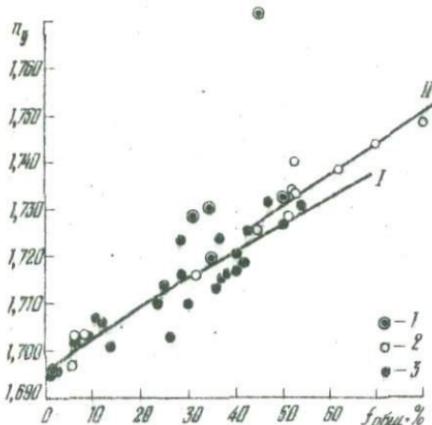


Рис.29. Соотношение показателя предломления n_g и общей железистости $f_{общ.}$ в клинопироксенах:
I - кривая Трегера (1966), II - уточненная прямая для определения общей железистости салит- и ферросалит-авгитов: I - фассаны, 2 - салит-авгиты, 3 - остальные клинопироксены.

Изменение химического состава клинопироксенов отразается и на других его свойствах. Так, довольно отчетливо проявляется линейное возрастание удельного веса пироксенов по мере увеличения их общей железистости (рис.31).

Возникает интерес влияние состава клинопироксенов на параметры элементарной ячейки. Остатистический анализ, проделанный Н.Л.Добрецовым и др. (1971) на основании большого фактического материала, показал, что существует положительная связь параметров a_o и b_o с содержанием CaO .

Зависимость параметра b_o от этого и других компонентов менее отчетлива. Большинство клинопироксенов, для которых установлена такая зависимость, содержит повышенные количества натрия. В нашем распоряжении было всего лишь шесть определений параметров элементарной ячейки клинопироксенов с железистостью 2,2-39,7% (табл.33). По этим данным намечается прямая корреляционная связь параметра b_o с общей железистостью (рис.32). Связь параметров элементарной ячейки с другими свойствами клинопироксенов не проявляется.

Спектральным анализом в клинопироксенах установлено наличие следующих микрэлементов (в %): Ni - до 0,01; Co - до 0,008; V - 0,001-0,03; Cr - 0,001-0,04; Zr - 0,001-0,006; Cu - 0,0001-0,003; Ag - до

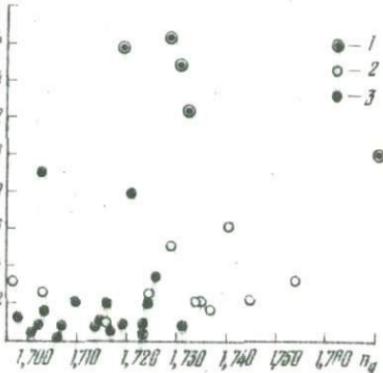


Рис.30. Соотношение TiO_2 и показателя предломления n_g в клинопироксенах.
Условные обозначения см.рис.21.

$Zn = 0.001$; $Ga = 0.002$; $Fe = 0.002$; $Al = 0.002$; $Be = 0.0002$;
 $Sc = 0.0002 - 0.01$; $La = 0.008$; $Y = 0.0003 - 0.001$; $Yb = 0.0001$;
 $Sr = 0.03$; $Va = 0.05$.

Определенной закономерности в распределении этих элементов не наблюдается. Однако следует подчеркнуть, что более высокие их содержания установлены в клинопироксенах из карбонатных пород Приазовья.

Одна из наиболее существенных задач, стоящих при рассмотрении особенностей состава клинопироксенов в парагенезисах с другими минералами, —

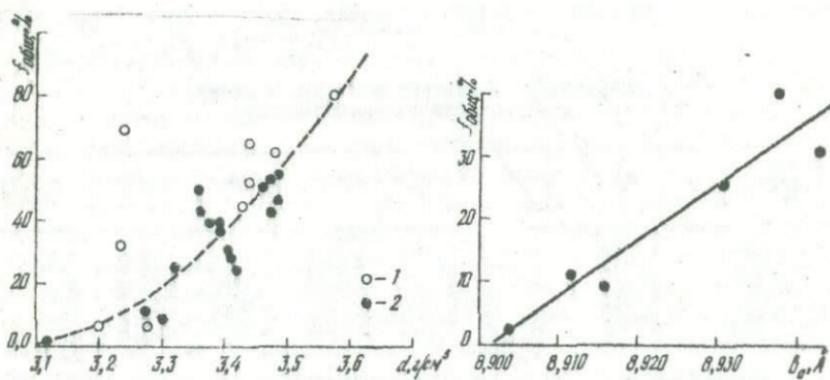


Рис.31. Соотношение общей железистости $f_{общ}$ и удельного веса α в клинопироксенах;
 1 - салит-авгиты, 2 - остальные клинопироксены.

Рис.32. Соотношение общей железистости $f_{общ}$ и параметра элементарной ячейки d_0 в клинопироксенах.

установление критериев расчленения их по фациям метаморфизма. Клинопироксены устойчивы в РТ-условиях различных фаций, но наиболее характерны они для гранулитовой и амфиболитовой фаций. Клинопироксены очень слабо реагируют на изменение РТ-условий метаморфизма (Кицул, 1966; Глеваский и др., 1973). Поэтому по их составу без учета ассоциирующих с ними минералов определить фациальную принадлежность очень трудно.

Основным критерием для подразделения клинопироксенов на представителей гранулитовой или амфиболитовой фации является их парагенезис. В рассматриваемых породах к гранулитовой фации относится парагенезис Фо-Ип-Ка-Шп, а к амфиболитовой — Ип-Тр-Ка-До.

Клинопироксены в карбонатных породах образуются как в процессе прогрессивного метаморфизма, так и в результате диафтореза. Немаловажное

значение имеют и процессы метасоматического преобразования. Одним из основных критерииев выделения различных генетических типов пироксенов, кроме парагенетических ассоциаций, является их железистость. Клинопироксины с низкой (0-10%) и средней (до 30%) железистостью, как правило, образуются в прогрессивную стадию регионального метаморфизма карбонатных осадков и характерны главным образом для мраморов и кальцифирированных. Салиты с железистостью 30-50% и особенно салит-авгиты ($f_{общ} = 40-80\%$) свойствены некоторым кальцифирам, околоскарновым породам и глубинным скарнам, образовавшимися в результате наложенного метасоматоза.

В начальные этапы скарнирования метасоматические растворы отличались невысокой концентрацией железа (Коржинский, 1945). По мере усиления скарнирования содержание железа в растворах увеличивалось, в результате чего оно начинало осаждаться в скарнах. Это приводило к тому, что

Таблица 33

Параметры элементарной ячейки и общая железистость клинопироксенов

Номер образца	$a_0, \text{\AA}$	$b_0, \text{\AA}$	$c_0, \text{\AA}$	$\alpha \sin \beta$	$c \sin \beta$	$V, \text{\AA}^3$	$f_{общ}\%,$
141/258	9,718	8,904	5,247	9,366	5,057	437,5	2,2
9693/115	9,716	8,912	5,274	9,374	5,062	438,3	11,3
272/106	9,687	8,916	5,260	9,354	5,079	438,7	8,6
9695/101	9,745	8,931	5,255	9,394	5,066	440,9	25,2
9693/223	9,755	8,936	5,248	9,399	5,056	440,8	59,7
163/67	9,706	8,943	5,230	-	-	-	30,1

вначале возникали салитовые и салит-авгитовые скарны, а затем - андрадитовые. В пределах Украинского щита скарнирование очень редко достигало такой интенсивности, и андрадитовые скарны здесь развиты ограниченно (например, в Приазовье). По мнению многих исследователей, источником растворов, с которыми связан интенсивный привнос железа в карбонатные породы, были гранитоиды и мигматиты. Об этом свидетельствует, в частности, наличие двух пироксенов в метасоматической колонке, когда в карбонатных породах, удаленных от контактирующих с ними гранитов, железистость пироксена - порядка 10-11%, а вблизи гранита она возрастает до 30-45%.

Образование фассаитов в известковых роговиках Волыни обусловлено термоконтактным метаморфизмом глинисто-карбонатных пород в области контакта с коростенскими гранитами.

Амфиболы

В карбонатных породах Украинского щита широко развиты кальцийсодержащие амфиболовые скарны.

* Пироксины аналогичного состава иногда встречаются и в скарнах.

жающие амфиболы, относящиеся к группам тремолит-актинолита, паргасита и обыкновенной роговой обманки, Имагнезиально-железистых (бескальциевых) амфиболов автофиллит-куимингтонитовой группы здесь нет.

Амфиболы встречаются почти во всех разновидностях карбонатных пород, кроме некоторых мраморов (доломитовые мраморы Приазовья и бруцит-кальцитовые мраморы Северного Криворожья) и кальцифиров (волластонитовые кальцифиры, гранатсодержащие кальцифиры Заваллья, кальцифиры и скарны района с.Ушомира). Их нет также в гранат-волластонит-диопсидовых роговиках бассейна Тетерева.

Амфиболы тремолит-актинолитового ряда наиболее характерны для мраморов и кальцифиров и в меньшей степени – для известково-силикатных роговиков и скарнов. Следует отметить, что в форстеритсодержащих породах, особенно на Приазовье, тремолит встречается несколько реже, чем паргасит.

Очень часто тремолит образует каёмки замещения на зернах диопсида и оливина. В некоторых случаях (доломит-кальцитовые мраморы и кальцифиры Приазовья) наблюдаются сложные взаимоотношения между этими минералами, связанные, очевидно, с пульсацией термодинамической обстановки: форстерит замещается непосредственно амфиболом, а вокруг последнего развивается реакционная каёмка мелкозернистого диопсида. Диопсид, в свою очередь, замещается треполитом, иногда разрастающимся до значительно более крупных размеров, чем замещаемое зерно. При замещении диопсида часто возникают гомососевые псевдоморфозы.

Для треполита (актинолита) характерно образование удлиненно-призматических кристаллов с ромбическими попечечными сечениями и расщепленными концами. Иногда в доломитовых мраморах Криворожья наблюдаются радиально-лучистые или онловидные агрегаты; более крупные зерна содержат пойкилитовые вростки остальных пордообразующих минералов и реликты диопсида.

Тремолит и актинолит нередко замещаются серпентином, иногда в ассоциации с тальком и кальцитом, а также бесцветным или светло-зеленым хлоритом. В роговиках и гнейсах в связи с развитием процессов гранитизации по актинолиту развивается биотит.

Данные о химическом составе и оптических свойствах амфиболов приведены в табл. 34–36. Состав треполитов и актинолитов хорошо согласуется с теоретической формулой минерала. Однако сумма ионов Ca, Na (и Mg) в восьмерной координации иногда превышает 2, что, возможно, связано с механической примесью карбоната.

Количество алюминия, изоморфно замещающего кремний, в общем довольно низкое, несколько возрастает в актинолитах (до 0,57 ф.ед.). Содержание алюминия в октаэдрической позиции не превышает 0,29 ф.ед.

Железистость амфиболов треполит-актинолитового ряда весьма различна: 0,8–40%. Наиболее магнезиальные разновидности развиты в мраморах и треполит-флогопитовых кальцифирах. Однако в кальцитовом мраморе бассей-

Химический

Номер образца №	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO
Тремолит-							
39/66/8	57,27	0,02	0,89	0,08	0,28	0,02	25,04
67/64	57,86	0,05	0,94	0,68	-	0,06	23,32
12509/383	52,40	0,03	2,38	0,26	2,29	0,04	23,12
12513/172	52,25	0,20	5,42	0,57	5,48	0,08	17,01
12513/294	52,33	0,20	5,08	0,20	10,72	0,20	16,04
9893/223	53,15	0,09	1,64	0,87	14,15	1,67	14,66
Пар							
252/93	41,72	0,74	17,56	Не опр.	0,80	0,02	20,91
Роговая							
8230/54	42,58	0,04	10,45	6,95	13,51	0,58	9,57

* В том числе 0,03% P_2O_5 .

** 39/66/8, 67/64 - тремолит-диопсидовый кальцифир, Приазовье, бассея 12513/172 - актинолит-диопсидовый кальцифир, там же; 12513/294 - актиноамфиболовый скарн, р-н г.Белой Церкви; 252/93 - доломит-кальцитовый амфибол-полевошпатовый роговик, бассейн Тетерева.

Анализы выполнены Б.В.Мирской (обр.39/66/8, 12509/383, 12513/172, Р.Л.Левиной (обр.8230/54).

Коэффициенты кристаллохимиче

Номер образца	Si	Al_{IV}	Ti	Al_{VI}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
Тремолит-						
39/66/8	7,85	0,15	-	0,14	0,07	0,03
67/64	7,98	0,02	-	-	-	-
12509/383	7,58	0,42	-	-	-	0,31
12513/172	7,43	0,57	0,02	0,17	0,07	1,13
12513/294	7,43	0,57	0,02	0,29	0,01	1,27
9893/223	7,72	0,28	-	-	0,10	1,73
Парасит						
252/93	5,73	2,27	0,07	0,57	-	0,09
Роговая об						
8230/54	6,42	1,58	-	0,28	0,80	1,70

Таблица 34

состав амфиболов (вес. %)

CaO	Na_2O	K_2O	H_2O^-	П.п.п. (MgO^+)	F	Сумма	$0,4F_2$	Сумма с поправками	$d, \text{г/см}^3$
актинолит									
I4,04	0,18	0,08	0,02	2,22	-	100, I4	-	100, I4	-
I5,68	0,20	-	-	I,30	-	100, I2	-	100, I2	2,950
I4,24	0,40	0,20	0,08	4,44	-	99,86	-	99,86	-
I3,16	0,20	0,20	0,07	1,95	0, I2	99,81	0,05	99,76	2,965
I3,02	0,20	0,10	0,08	2,13	0, I4	100,44	0,06	100,38	3,062
I1,36	0,20	0,10	0,02	2,25	0, I4	100,30	0,06	100,24	3,14 I
гасит									
I2,88	3,24	0,40	-	I,26	Не обн.	99,53	-	99,53	-
оманка									
II,94	I,37	I,13	0,16	2,15	-	100,43	-	100,43	-

иан Берды; 12509/383 - тремолитовый кальцифир, Петровский район; лит-диопсид-плагиоклазовый роговик, там же; 9893/223 - диопсид-мрамор, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 8230/54 - биотит-

12513/294, 9893/223, 252/93); И.Л.Шайкевич (обр.67/64);

Таблица 35

ских формул и железистость амфиболов

Mn	Mg	Ca	Na	K	O	DH	F	$f_{\text{част}}$	$f_{\text{общ}}$
актинолит									
-	5, I2	2,05	0,04	-	22,29	I,71	-	0,65	0,80
-	4,79	2,30	0,05	-	22,85	I,15	-	0,2,	1,5
-	4,69	1,86	0,09	0,05	21,44	2,56	-	5,3	6,2
-	3,61	2,00	0,05	0,03	21,79	1,85	0,04	24,0	25,0
0,02	3,39	I,98	0,05	0,01	21,79	I,99	0,06	27,2	27,4
0,21	3,28	I,77	0,05	-	21,86	2,08	0,06	37,8	39,0
-	4,27	I,90	0,86	0,07	21,17	I,15	-	2,0	2,0
манка									
0,07	2,15	I,92	0,42	0,21	21,97	2,03	-	45,4	54,4

Оптические свойства

Номер образца	Район	Плеокроизм	η_g
Тремолит-акты			
6860/75	Бассейн Тетерева	Бесцв.	1,629
257/163	Приазовье, Мариупольское рудное поле	"	1,633
6520/89	Бассейн Тетерева	Ng (св.-зел.) = Np (св. буров.-зел.) > Np (св.-ж.)	1,658
39/66/8	Приазовье, бассейн Бердян	Бесцв.	1,626
67/64	Там же	"	1,625
12509/383	Петровский участок	"	1,645
8102/91	Бассейн Тетерева	"	1,635
72/27	Приазовье, Мариупольское рудное поле	"	1,638
251/86	Там же	$Ng = Np$ (оч. св.-зел.) > Np (бесцв.)	1,643
126/200	" "	То же	1,644
12513/172	Петровский участок	Ng (св.-голуб.-зел.) = Np (св. ж.-зел.) > Np (св.-зел.-ж.)	1,650
259/110	Приазовье, Мариупольское рудное поле	Ng (св. зел.-ж.) > Np (оч. св.-ж.)	1,643
12513/294	Петровский участок, г. Белая Церковь	Ng (синев.-зел.) > Np (ж.-зел.)	1,652
9893/223		Ng (т.-зел.) > Np (ж.-зел.)	1,667
252/93	Приазовье, Мариупольское рудное поле	Паргасит Бесцв.	1,648
272/62	Там же	Ng (св. бур.-роз.) = Np (св. бур.-ж.) > Np (св.-ж.)	1,652
71/267	" "	Ng (св.-зел.-бул.) = Np (св.-бур.) > Np (св. бур.-ж.)	1,651
75/57	" "	То же	1,653
259/87	" "	$Ng = Np$ (св. ж.-бул.) > Np (св.-ж.)	1,655
272/106	" "	$Ng = Np$ (св. ж.-роз.) > Np (св.-ж.)	1,655
I-V	Побужье, с. Завалье		1,660
37/66/5	Приазовье, Мариупольское рудное поле	Ng (св. сер.-зел.) > Np (св. зел.-ж.)	1,658
102			

Таблица 36
и железистость амфиболов

n_p	2V	с Ng	общ		Состав породы	Порода
			по хими- ческим анали- зам	по оп- тиче- ским дан- ным		
амфибол						
I,607	-	17	-	3	Ка-Фл-Тр	Мрамор
I,610	-60	16	-	7	Ка-Тр-Фл- Ли-Мк-Сф	"
I,633	-83	17	-	40	Ка-Акт-Сп- Ли-Эп	"
I,602	-65	15	0,8	-	Ка-До-Ли- Тр-Сп-Хл	Кальци- фир
I,598	-65	6	1,5	-	Ли-Тр-Ка	"
I,617	-	6,2	-	10	Ка-До-Тр-Сп	"
I,612	-82	18	-	Ка-Тр-Сп	"	
-	-65	16	-	12	Ка-До-Ск-Ди- Тр-Ли-Сп	"
I,620	-86	18	-	22	Ка-Ди-Ск-Акт- Фл	"
I,622	-78	-	-	23	Ка-Ди-Ск-Акт- Фл	"
I,626	-80	20	25,0	-	Ка-Ди-Акт-Сп- Кв	"
I,618	-80	20	-	22	Ли-Ди-Акт-Би	Гнейс
I,627	-81	19	27,0	-	Ли-Акт-Ди	"
I,642	-74	19	39,0	-	Ли-Акт-Р.об- Ли-Кв	Роговик Скара
I,627	+62	22	2,0	10,8	Ка-До-Фл-Шп- Пар	Мрамор
I,637	+80	23	-	14,0	Ка-Фо-Пар-До- Шп	"
I,632	+75	22	-	13,2	Ка-Ди-Пар-Фл	Кальци-
I,633	+78	24	-	14,8	Фир	"
I,634	+76	18	-	16,4	Ка-До-Пар- Ди-Фо-Фл	"
I,633	+80	21	-	16,4	Ка-До-Пар-Фл- Фо-Ди-Пл	"
I,640	+76	26	-	20,4	Ка-Пар-Ди-Ск- Фл-Ил	"
I,636	+82	22	-	18,8	Ка-До-Фо-Ди- Пар-Фл-Шп	"
					Ди-Ск-Пар-Ли-Мк	Скара

Номер образца	Район	Плеохроизм	n_g
Роговая об			
6449/40	Бассейн Тетерева	n_g (св.синев.-зелен.) > n_m (св.бур.-зел.) > n_p (св.-зел.-ж.)	I, 662
6489/71	Там же	n_g (син.-зел.) > n_m (бур.-зел.) > n_p (св.зел.-ж.)	I, 672
8102/102	Бассейн Тетерева	n_g (син.-зел.) > n_m (бутил.-зел.) > n_p (св.-ж.)	I, 689
9893/223	г. Белая Церковь	n_g (син.-зел.) > n_m (бур.-зел.) > n_p (св.-ж.)	I, 683
8230/54	Бассейн Тетерева	n_g (т.-зел.) > n_m (бур.-зел.) > n_p (св.-ж.)	I, 693

на Тетерева был встречен актинолит с $f_{общ} = 40\%$. В скалолитовых кальцифирах железистость амфиболя составляет 12-23%, в амфибол-диопсидовых роговиках и скарнах - 27-39% и в амфибол-диопсидовом гнейсе - 22%.

Количество щелочей очень невелико: $Na_2O = 0,18-0,40$, K_2O - до 0,20%.

Содержание марганца обычно измеряется сотыми долями процента MnO и только в актинолите из скарнов района г. Белой Церкви возрастает до I, 67%. Содержание TiO_2 - 0,02 - 0,20%. Фтор в количестве 0,12-0,14% установлен в трех образцах актинолитов. Спектральным анализом установлены (в %): Ni , V , Pb - 0,001 и Cu - 0,0002.

В актинолитах наблюдается замещение части кислорода группой OH . В большинстве tremolитов, наоборот, заметное количество кислорода компенсируется недостаток ионов гидроксильной группы.

Физические свойства амфиболов tremolит-актинолитового ряда находятся в прямой зависимости от их состава. Tremolит совершенно бесцветен; актинолит окрашен в светлые зеленоватые, голубоватые, желтые тона и плеохроирует по схеме $n_g \approx n_m > n_p$. Показатели преломления, как и интенсивность окраски, увеличиваются с возрастанием железистости минерала и изменяются в следующих пределах: $n_g = 1,625-1,667$; $n_p = 1,598-1,642$. Сила двойного лучепреломления составляет 0,022-0,025, $-2V = 74-86^\circ$; $cNg = 15-20^\circ$. Удельный вес возрастает от 2,950 г/см³ в термолите с железистостью 1,5% до 3,141 г/см³ в актинолите с железистостью 39%.

Продолжение табл. 36

n_p	$-2V$	cNg	общ		Состав породы	Порода
			по хими- ческим анализам	по опти- ческим данным		
манка						
I, 638	-81	15	-	30	Р.об.-Пл-Би- Мк-Кв-Ка-Эп	Кальцифир
I, 650	-78	16	-	37	Р.об. Ка-Пл-Би- Мк-Эп	"
I, 665	-60	15	-	55	Ка-До-Фо-Ди- Р.об.-Сп	"
I, 659	-65	21	-	45	Ди-Акт-Р.об.- Пл-Кв	Скарн
I, 673	-83	20	54,0	-	Р.об.-Би-Пл- Мк-Эп	Роговик

Параметры элементарной ячейки, вычисленные А.Л.Литвиным для трех образцов актинолита (табл. 37), очень незначительно отличаются от величин, приводимых У.А.Диром и др. (1965).

Паргасит наиболее распространен в форстеритсодержащих мраморах и кальцифирах Приазовья, Завальевского района Побужья, Северного Криворожья и встречается в скалолит-диопсидовых скарнах Мариупольского рудного поля.

Как и tremolite, он часто развивается по форстериту и диопсиду, участвуя в образовании зональных реакционных каемок зерен форстерита. Внутренняя зона бывает сложена агрегатом кристаллов амфиболя с элементами радиально-лучистого строения, а наружная - мелкозернистым диопсидом. Наряду с подобными соотношениями, свидетельствующими о раннем (до-диопсида) образовании паргасита, широко развито замещение им диопсида; паргасит часто образует каемки по краям зерен последнего или содержит его реликтовые включения. При этом паргасит не дает гомоосевых псевдоморфов и не наследует ориентировки пироксена.

Для паргасита характерна не длиннопризматическая, а короткопризматическая и еще чаще - овально-округлая форма зерен; размеры их - 0,2-0,5 мм. Наиболее магнезиальные разности бесцветны; при повышении железистости наблюдается очень светлая буровато-желтоватая, иногда розова-

тая окраска со слабым плеохроизмом по схеме $Ng \approx Nm > Nr$ (табл.36).
 Оптические константы следующие: $n_g = 1,648 - 1,664$, $n_p = 1,627 - 1,640$. $n_g - n_p = 0,015 - 0,022$; $2V(+) = 62 - 82^\circ$;
 $cNg = 18 - 26^\circ$.

Железистость образцов, не подвергавшихся химическому анализу, вычислялась по уравнению регрессии, предложенному Е.А.Костык (1970) для паргаситов карбонатных пород:

$$f = \frac{n_g - 1,6345}{0,00125}.$$

Полученные значения – 10–20%. Следует отметить, что для проанализированного образца (252/93) вычисленная по этому уравнению величина железистости заметно выше, чем по результатам химического анализа (соответственно 10,8 и 2,0%).

Таблица 37

Параметры элементарной ячейки
актинолита (\AA)

Номер образца	Район	a	b	c	β	$a \sin \beta$	$c \sin \beta$	V
I2513/172	Петровский	9,786	18,040	5,296	$105^003'$	9,452	5,114	904,0
I2509/II4	"	9,901	18,151	5,301	$104^044'$	9,577	5,127	921,0
9893/223	Г. Белая Церковь	9,864	18,141	5,299	$104^047'$	9,536	5,123	916,7

Химический состав паргасита (табл.34,35) характеризуется очень высоким содержанием алюминия, составляющим 2,27 ф.ед. в тетраэдрической и 0,57 ф.ед. в октаэдрической позиции, и резким преобладанием магния над железом (соответственно 4,27 и 0,09 ф.ед.). Содержание кальция (1,9 ф.ед.) приближается к норме. Среди щелочей ведущая роль принадлежит натрию (0,86 ф.ед.), а количество калия (0,07 ф.ед.) заметно ниже, чем в большинстве приводимых Е.А.Костык анализов паргаситов из карбонатных пород. Содержание титана ($0,74\% TiO_2$) заметно выше, чем в трепмолитах и актинолитах, а также в большинстве паргаситов из других регионов; количество марганца ($0,02 MnO$) ниже. Фтор химическим анализом не установлен. Наблюдается значительный недостаток группы OH , что вообще характерно для этого типа амфиболов.

Обыкновенная роговая обманка широко развита в амфибол-пироксен-плагиоклазовых роговиках и кальцифирах бассейна Тетерева, а также в

магнетита содержащих апокарбонатных скарнах Побужья (с. Молдовка) и района г. Белой Церкви и реже встречается в карбонатных породах других районов. Обычно она образует призматические кристаллики, иногда разрастающиеся до сравнительно крупных порфиробластов, переполненных пойкилитами вростками пироксена, плагиоклаза, кварца и кальцита.

Наиболее интенсивное развитие роговой обманки связано с наложением на карбонатные породы процессов гранитизации. В этих участках она совместно с биотитом иногда полностью вытесняет пироксен, вплоть до образования биотит-амфиболовых роговиков и гнейсов.

Довольно часто наблюдается замещение роговой обманки биотитом с образованием гомоосевых псевдоморф (иногда в центре таких псевдоморф сохраняются реликты диопсида), а также актинолитом – в виде появления обесцвеченных участков по краям зерен и вдоль трещин стяжности.

Роговая обманка плеохроирует по схеме: Ng (сине-зеленый) $\geq Nm$ (буровато-зеленый) $\geq Nr$ (светло-желтый). Оптические константы (табл. 36) свидетельствуют о весьма высокой ее железистости ($f_{общ} = 30-55\%$). При этом характерно, что даже в диопсид-форстеритовых кальцифирах, отличающихся очень низким содержанием железа, железистость роговой обманки достигает 55%. Это подтверждает ее метасоматический генезис.

Химическим анализом роговой обманки (табл. 34, 35) установлено, что алюминий в ней входит в основном в тетраэдр (1,58 ф.ед.). И лишь небольшая часть занимает октаэдрическую позицию (0,28 ф.ед.), в которой из трехвалентных катионов преобладает окисное железо (0,50 ф.ед.). Вхождение значительного количества трехвалентных катионов в октаэдр в сочетании с заполнением Na и K вакантной позиции компенсируется замещением кремния алюминием, что обусловливает зденитовый тип изоморфных замещений, по И.В. Гинзбургу (1961). Характерно, что среди щелочей заметная роль принадлежит калию ($Na = 0,42$ ф.ед., $K = 0,21$ ф.ед.).

Спектральным анализом в роговых обманках установлены (в %):

$V - \text{до } 0,02$; $Ni, Co, Cr, Zr, Nb, Y \text{ и } Sc - 0,003$; $Pb, Ca \text{ и } Ba - 0,001$; $Cu - \text{до } 0,0008$; $Ag, Be \text{ и } Yb - 0,0001$.

Образование амфиболов в карбонатных породах в большинстве случаев связано с регressiveным этапом метаморфизма. Обычно наблюдается их развитие (в частности, tremolita, актинолита и обыкновенной роговой обманки) за счет минералов гранулитовой фации – форстерита и диопсида. Процесс протекал на фоне общего понижения температур в связи с привносом кремнезема и воды, а в случае роговой обманки – и щелочей (процесс гранитизации).

В отличие от этого, в мранорах Криворожско-Кременчугской зоны образование tremolita (актинолита) связано с прогressiveным метаморфизмом. Возникающие здесь ассоциации эпидот-амфиболовой фации (тремолит – тальк – доломит, tremolit – доломит – кварц и tremolit – кальцит – кварц) определяют верхний предел, до которого поднималась температура при метаморфизме карбонатных пород.

Особо следует остановиться на генезисе паргасита. По мнению многих исследователей (Соболев и Костюк, 1970; Костюк, 1970; и др.), паргасит относится к гранулитовой или верхам амфиболитовой фации. При этом особенности его состава (высокое содержание Al_2O_3) отражают как высокотемпературные условия образования, так и недосыщенность вмещающих пород кремнеземом. Однако поскольку в карбонатных породах Украинского щита устанавливается развитие паргасита по форстериту и диопсиду, можно думать, что паргасит также связан с наложением регressiveного метаморфизма, причем относится к наиболее ранним высокотемпературным его стадиям.

Эпидот - клиноцизит

Минералы группы эпидота-клиноцизита, связанные с наложением регressiveных метасоматических процессов гидротермальной стадии, довольно широко развиты в карбонатных породах Украинского щита и обычно встречаются среди продуктов изменения плагиоклаза, пироксена и амфиболя. Часто наблюдаются также новообразования в зонах контактного воздействия гранитоидов. И наконец, известны известковые скарны, в отдельных зонах которых эпидот выступает в качестве пордообразующего минерала.

Эпидот, относящийся к первой генетической группе, образует мелко-зернистые агрегаты совместно с кальцитом, а при замещении плагиоклаза и с серицитом, развивается вдоль трещин и по краям зерен диопсида, амфиболя и плагиоклаза. Г.Л.Кравченко и И.Б.Шербаков (1967) отметили образование тонких оторочек эпидота вокруг скаполита. Отдельные зерна могут разрастаться до более крупных размеров ($\approx 0,5$ мм) и тогда приобретают характер ситовидных порфиробластов. Обычно это бесцветный клиноцизит, для которого установлены следующие оптические константы: $n_g = 1,715 - 1,717$, $n_p = 1,705 - 1,709$, $n_g - n_p = 0,008 - 0,010$; $cMg = 2 - 3^\circ$; $2V = 90^\circ$. Наблюдаются аномальные индигово-синие или буровато-серые цвета интерференции. Содержание феррикомпонента по диаграмме У.А.Дира (1965) составляет от 7-8%.

В карбонатных породах бассейна Тетерева вблизи контактов с жилами аplitо-пегматоидных гранитов часто наблюдается локальное обогащение пород эпидотом. Обычно он образует небольшие секущие прожилки или послойные линзовидные выделения, сложенные мелкими (0,1-0,2 мм) округлыми или призматическими зернышками со слабым плеохроизмом: $Nm \approx Np$ (светлый желтовато-зеленый) $> Ng$ (почти бесцветный); $n_g - n_p = 0,024 - 0,046$; $-2V = 81 - 72^\circ$; железистость этого минерала составляет 20-30%.

В Криворожско-Кременчугской зоне в районе Монсеевских магнитных аномалий А.И.Стрыгиним (1964) описаны эпидот-гранат-пироксеновые скарны. Эпидот в них обычно концентрируется в экзоконтактной зоне, в то время как в эндоконтактной - преобладает гранат гроссуляр-андрадитового состава. В скарнах выделяются две генерации эпидота. К первой относит-

ся бесцветный эпидот, возникающий одновременно с гранатом и пироксеном диопсид-геденбергитового ряда. Последний иногда образует промежуки в зернах эпидота. Эпидот второй генерации слабо плеохроирует в лимонно-желтых тонах; иногда он развивается по гранату. Образование его относится уже к постскарновому этапу.

Автор приводит анализы выделенных им разновидностей эпидота, которые свидетельствуют о более высокой железистости эпидота второй генерации (содержание феррикомупонента в первой генерации 24, во второй - 46%). Однако использовать приведенные анализы в полной мере для суждения о составе эпидота нельзя, так как, очевидно, анализируемый материал был недостаточно чистым и содержал значительную примесь кварца и пироксена: при попытке пересчета результатов анализа на формулу оказывается большой избыток кремнезема и двухвалентных катионов и недостаток трехвалентных катионов.

Пренит

Пренит в качестве вторичного минерала встречается в плагиоклазосодержащих разновидностях гранат-веzuвиан-волластонит-пироксеновых роговиков бассейна Тетерева и в гранат-пироксеновых скарнах Побужья. Он развивается по плагиоклазу, образуя небольшие жилковатые или гнездовидные скопления таблитчато-чешуйчатых кристаллических, иногда расположенных в виде розетковидных агрегатов. Оптические константы: $n_g = 1,637 \pm 0,001$, $n_p = 1,612 \pm 0,001$; $+2V = 67-68^\circ$. Возникновение пренита относится, очевидно, к самым низкотемпературным стадиям регressiveного гидротермального метасоматоза и отвечает границе заленосланцевой и цеолитовой фаций метаморфизма.

Силикаты с непрерывными слоями тетраэдром SiO_4

Тальк

В карбонатных породах Украинского щита известны две генерации талька: тальк, связанный с ранними этапами прогressiveного метаморфизма кварцодержащих доломитов, и тальк, возникающий в гидротермальную стадию регressiveного метасоматоза как продукт изменения магнезиальных силикатов.

Первая генерация талька встречается только в наименее метаморфизованных доломитовых мраморах Криворожско-Кременчугской зоны, где в результате реакции доломита с кварцем (в присутствии воды) возникают характерные для заленосланцевой фации парагенезисы Та-Ка, Та-Ка-До, и Та-Ка-Кв. Образование той или иной ассоциации определяется количественным соотношением доломита и кварца в исходной породе. Парагенезис талька с кальцитом и кварцем устойчив в очень ограниченном температурном интервале. С повышением температуры тальк замещается tremolитом. Этим объясняется малая распространенность талькоодержащих доломитовых мраморов.

Тальк второй генерации также развит сравнительно слабо, хотя един-

ничные находки его отмечались почти во всех районах развития карбонатных пород.

Тальк бесцветен; показатели преломления: $n_g = 1,583 \pm 0,001$, $n_p = 1,537 \pm 0,001$. Обычно он образует мелкочешуйчатые агрегаты, замещающие диопсид, треполит и реже форстерит. Особенно характерно образование агрегатных поэвдоморфоз талька совместно с серпентином и кальцитом по диопсиду. Эта ассоциация, как и замещение треполита тальком и кальцитом, может развиваться без дополнительного привноса кремнезема. При замещении форстерита тальком необходим привнос кварца.

Развитие талька по магнезиальным силикатам, очевидно, проходило при низкотемпературном гидротермальном метасоматозе, в условиях высокого парциального давления углекислоты, и, возможно, привноса кремнезема.

Слюды

Из числа слюдистых минералов в карбонатных породах широко развит только флогопит.

Диоктаздрические слюды представлены серицитом, развивающимся в плагиоклазосодержащих разностях, причем в большинстве случаев серицитизация проявлена очень слабо. Лишь в скаполит-диопсидовых околоскарновых породах плагиоклаз иногда бывает почти полностью замещен агрегатом мелкочешуйчатого серицита.

В небольших количествах слюдистый минерал типа гидромусковита-серицита установлен в наиболее низкотемпературных представителях доломитовых мраморов Криворожско-Кременчугской зоны, относящихся к продуктам зеленоаланцевой фации метаморфизма.

Флогопит^к — один из наиболее распространенных силикатных минералов карбонатных пород Украинского щита. Он встречается в кальцитовых и доломитовых мраморах, в скарнах, кальцифирах, офильтальцитах и апомергелистых известково-силикатных роговиках и сланцах. Содержание флогопита в кальцифирах Приазовья иногда достигает 40-50%. В значительно меньших количествах он встречается в карбонатных породах Побужья, бассейна Тетерева, почти полностью отсутствует в мраморах Криворожско-Кременчугской зоны.

Флогопит наблюдается в виде мелких (0,1-0,5 до 1,5 мм) чешуек и таблитчатых кристалликов, идiomорфных по отношению к карбонатам. Значительно реже встречается крупночешуйчатый флогопит, образующий гнездо-видные скопления. Листочки флогопита часто деформированы и расщеплены.

Под бинокуляром цвет флогопита светло-кремовый или золотисто-коричневый. В поляризованном свете в нем наблюдается плеохроизм с нор-

* В настоящей работе приведена краткая характеристика флогопита из карбонатных пород. Более подробно этот минерал описан в работе "Флогопиты Украинского щита" (1975).

мальной схемой абсорбции: по $\eta_g = \eta_m$ - светло-кремовый (почти бесцветный), желтый, буровато-коричневый, по η_p - бесцветный или светло-желтый (табл. 38). Более светлые тона характерны для флогопитов из мраморов; $\eta_g = \eta_m = 1,582-1,610$, $\eta_p = 1,547-1,567$; $-2V = 4-9^\circ$.

По составу и оптическим свойствам флогопиты карбонатных пород довольно четко подразделяются на две группы:

1) флогопиты из недосыщенных SiO_2 карбонатных пород - мраморов, форстеритсодержащих кальцифиров и офильталцитов и

2) флогопиты из карбонатных пород без следов недосыщенности SiO_2 - окаполит-плагиоклаз-пироксеновых кальцифиров, известково-силикатных роговиков, сланцев и скарнов.

Химические анализы, коэффициенты кристаллохимических формул, рассчитанные на семь катионов, данные о железистости и оптических свойствах флогопитов из этих групп пород приведены в табл. 38-40.

Железистость флогопитов первой группы (из недосыщенных SiO_2 карбонатных пород) не превышает 10%, а второй - составляет 7-13%.

По сравнению с теоретической формулой флогопита $\sim K(Mg, Fe^{2+})_3 [Si_3 AlO_{10}] (OH, F)_2$, все изученные образцы характеризуются избытком глинозема, что позволяет их отнести к высокомагнезиальным оль-

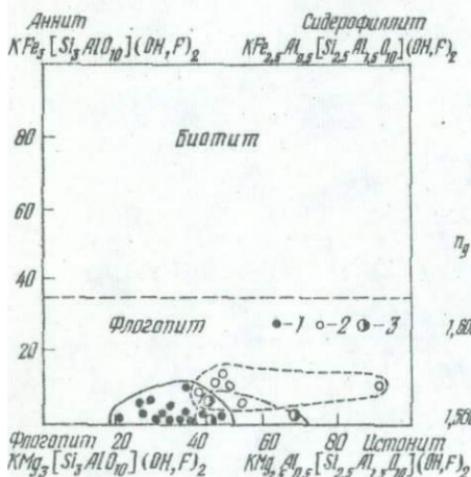


Рис. 33. Состав флогопитов из карбонатных пород:
1 - недосыщенные SiO_2 , 2 - без следов недосыщенности SiO_2 , 3 - барийсодержащие флогопиты.

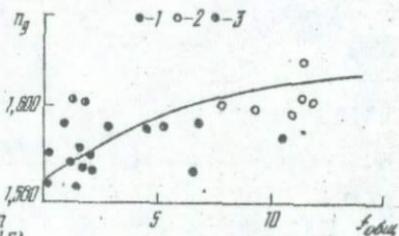


Рис. 34. Зависимость показателя преломления n_g флогопитов от общей железистости $f_{общ}$:
1 - недосыщенные SiO_2 карбонатные породы, 2 - карбонатные породы без следов недосыщенности SiO_2 , 3 - барийсодержащие флогопиты.

Оптические свойства и железы

Номер образца	Район	Плеохроизм		$n_g - n_m$
		n_g	n_p	
Карбонатные поро				
285/105	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле	Св.-крем.	Бесцв.	1,597
257/31	Там же	"	"	1,587
273/II9	" "	"	"	1,584
58/66-2	Приазовье, бассейн Берди	"	"	1,589
8276/47	Бассейн Тетерева	"	"	1,587
252/I04	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле	"	"	1,582
252/105	Там же	"	"	1,592
I4I/258	" "	Св.-ж.	"	1,591
I4I/246	" "	Св.-ж.	"	1,596
72/122	" "	Св.-ж.	"	1,586
36/66-3	Приазовье, бассейн Берди	"	"	1,590
8214/I10	Бассейн Тетерева	Св.-ж.	"	1,597
I-II	Волынь, с. Ушомир	Ж.-зел.	"	1,586
2-III	Среднее Подолье	Св. зел.-ж.	"	1,594
Карбонатные и известково-силикатные породы (кальцифиры, роговики и				
71/165	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле	Св.-ж.	Бесцв.	1,601
273/I62	Там же	Оранж.-кор.	Св.-ж.	1,600
75/68	" "	Буров.-кор.	Св.-крем.	1,603
272/I06	" "	Св.-кор.	Бесцв.	1,600
257/120	" "	"	Св.-крем.	1,603
259/I00	" "	Буров.-кор.	Св.-ж.	1,610
Барийсодержащие флаго				
155	Приазовье, бассейн Ка-ратюка, хут. Садовый	Ж.	Бесцв.	1,602
156	Там же	Кор.	Св.-ж.	1,597
5/173	Приазовье, месторож- дение Куксунгур	Ж.	"	1,603

Таблица 38

стость флогопитов

n_p	$2V$	$f_{\text{част}}$	$f_{\text{общ}}$	$D = \frac{Fe_2O_3}{FeO}$	Состав по- роды	Литера- турный источ- ник
ды, недосыщенные SiO_2 (мраморы и кальцифиры)						
I,554	-4,7	I,0	I,0	-	Ка-Фо-Фл-До-Ди ₂	
I,547	-5,9	0,3	I,2	I,0	Шп	
-	-	0,1	0,2	I,2	Ка-До-Фл-Фо ₂ - Сп	
I,552	-6,8	0,9	2,0	0,7	Ка-До-Фл-Фо ₂	
I,552	-4,3	0,7	I,4	0,5	До-Фл-Сп	
-	-	-	-	-	До-Фл-Ка	
I,553	-3,8	I,5	I,5	-	Ка-Фо-Фл-Шп	
I,550	-3,7	0,1	0,1	-	Ка-До-Сп - Сп - Фл-Шп ₅	
I,554	-5,0	3,4	4,5	0,2	Ка-До-Сп ₂ - Фл	
-	-6,6	I,2	I,9	0,3	Ка-До-Фл-Сп-Ди	
-	-5,9	I,5	2,9	0,5	Ка-Сп-Фл	
-	-	2,8	6,7	0,7	Ка-До-Ди ₂ - Сп	
-	-	3,2	6,4	0,5	Ка-Фл-Даб ₂₂ - Шп ₂₀	
-	-	6,0	10,5	0,4	Ка-До-Фо ₂ - Фл-Шп ₄₃	
без следов недосыщенности SiO_2 (сланцы)						
-	-	7,7	7,7	0,02	Пл-Фл-Ди-Ка	
-	-	2,4	11,0	2,1	Пл-Фл-Ди-Ка	
I,561	-6,8	9,8	11,3	0,1	Ка-Ди-Пл ₁₅ - Фл-До	
I,557	-5,3	8,2	9,4	0,07	Ка-Ди-9 - Фл-Пл ₃₀	
I,562	-6	9,9	11,5	0,1	Ск-Пар	
I,567	-4,8	8,6	11,3	0,2	Ка-Ди ₁₂ - Ск ₂ - Фл-Пл ₃₀	
пакты						
I,567	-7	I,1	I,4	0,1	Ка-До-Фо-Фл-Шп	
I,557	-5	3,2	5,4	0,4	Ка-До-Фо-Фл	
I,567	-6	I,6	I,7	0,05	Ка-До-Фо-Фл-Шп	

ХИМИЧЕСКИЙ

Номер образца №	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
Карбонатные породы, недосы								
285/105	39,51	0,80	17,85	0,03	0,57	0,01	28,12	0,21
257/31	39,93	0,20	17,40	0,36	0,20	0,01	28,50	0,14
273/119	39,60	0,65	16,12	0,14	0,03	0,10	26,96	0,46
38/66-2	38,43	0,77	18,20	0,72	0,43	0,03	27,11	0,49
82/76/47*	39,59	0,58	14,54	0,40	0,35	Следы	29,23	
252/104*	40,04	0,76	16,81	Не обн.	0,72	0,01	27,85	0,13
252/105	38,96	0,96	16,95	0,02	0,33	Следы	26,10	0,14
141/258	40,34	0,14	16,73	0,12	0,72	0,01	27,60	1,02
141/246	38,59	0,27	16,62	0,59	1,73	0,02	27,55	0,98
72/122	37,08	0,93	15,33	0,36	0,57	0,01	27,01	1,40
38/66-3	36,52	0,45	15,16	0,80	0,72	0,01	27,15	1,05
82/14/110*	36,60	0,63	14,75	2,20	1,43	0,02	26,53	0,25
1-III	38,80	0,50	15,30	1,90	1,60	0,03	27,04	1,42
2-III	37,84	0,85	16,75	2,82	2,90	0,07	25,92	0,14
Карбонатные и известково-силикатные SiO_2 (кальцифиры, рого)								
71/165	38,0	1,49	18,64	0,04	3,74	0,03	25,40	0,21
273/162	39,68	1,94	16,68	4,68	0,98	0,01	23,06	0,35
75/68	36,53	1,78	16,53	0,87	4,61	Следы	23,67	0,84
272/106	39,17	1,41	16,15	0,59	2,88	0,03	24,18	0,70
257/120	38,48	1,77	16,73	0,87	4,61	0,03	23,62	0,98
259/100	36,64	2,62	20,93	1,35	3,46	0,04	21,06	0,21
Барийсодержащие флогопиты								
155*	32,68	1,03	18,35	0,13	0,57	Следы	28,95	0,33
156*	36,95	1,04	16,80	1,20	1,45	0,05	25,43	1,08
8/173*	36,95	1,03	19,48	0,06	0,72	Следы	25,23	0,21

* В том числе FeO : в обр. 8276/47, 8214/110, 8/173 - следы; в обр. 75/68 в обр. I-II - 0,17.

** 285/105 - кальцитовый мрамор, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 38/66-2 - доломитовый мрамор, Приазовье, бассейн Берды; 8276/47 - кальцифиры, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 252/105 - то же, там же; 257/120 - серпентин-флогопит-диопсидит-серпентиновый кальцифиры, там же; 72/122 - серпентин-флогопит Приазовье, бассейн Берды; 8214/110 - диопсид-флогопитовый кальцифиры, бассейн Тетерева; 2-III - флогопит-форстеритовый кальцифиры, Среднее Побукье; 71/165 - известково-силикатные сланцы, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 273/162 - то же, там же; 75/68 - плагиоклаз-флогопит-диопсидитовый 257/120 - то же, там же; 259/100 - известково-силикатный роговик, там же; Каратюка, х. Садовый; 156 - форстерит-флогопитовый кальцифиры, там же; 8/173 - сунгур.

Анализы выполнены Б.В. Мирской (обр. 285/105, 257/31, 273/119, 252/122, 38/66/3, 75/68, 272/106, 257/120, 259/100), Р.А. Левиной (обр. Е.К. Никорской (1969), обр. 2-III - анализ И.Б. Щербакова (1963)).

Таблица 39

состав флогопитов (вес. %)

BaO	Na_2O	K_2O	F	H_2O^-	П.п.п. (H_2O^+)	Сумма	D/F_2	Сумма	$d,$ g/cm^3
щенные SiO_2 (мраморы и кальцифиры)									
0,11	1,40	8,26	I,24	0,08	I,11	100,32	0,52	99,80	2,806
0,23	0,30	10,20	I,20	0,08	I,18	100,05	0,50	99,53	2,785
1,92	0,60	8,74	I,18	0,12	I,17	100,43	0,49	99,94	-
0,15	10,32	0,20	0,11	2,56	99,92	0,08	99,84	-	
0,91	8,75	-	0,26	5,02	99,73	-	99,73	-	
0,56	8,44	0,72	0,08	3,25	100,50	0,30	100,20	2,842	
0,80	9,66	0,75	0,10	3,40	100,17	0,31	99,66	2,795	
-	10,34	0,60	0,06	2,50	100,10	0,32	99,75	2,777	
0,32	9,82	0,40	0,10	2,15	99,74	0,17	99,57	2,725	
I,15	8,51	I,03	0,25	2,94	100,63	0,43	100,20	2,820	
-	9,79	0,04	0,34	2,48	99,69	0,14	99,55	2,788	
-	0,69	9,92	-	2,08	100,48	-	100,48	2,812	
0,58	8,40	0,56	0,21	2,58	100,02	0,24	99,78	-	
0,68	8,82	-	0,50	2,40	99,69	-	99,69	2,837	
породы без следов недосыщенности вилки и сланцы)									
0,40	0,54	9,90	0,45	0,18	I,21	100,23	0,19	100,04	-
0,22	0,20	10,20	I,28	0,04	I,32	100,64	0,54	100,30	
-	0,10	10,50	0,76	0,10	2,15	100,44	0,32	100,12	2,852
-	0,75	10,74	0,64	0,11	2,25	100,20	0,26	99,94	2,856
-	0,40	10,40	0,66	0,02	I,43	100,0	0,27	99,73	2,887
-	0,25	10,60	0,36	0,32	2,31	100,40	0,15	100,25	2,893
9,79	0,36	5,44	I,11	0,18	I,68	100,70	0,47	100,23	2,848
4,46	0,40	7,50	I,10	0,36	2,45	100,32	0,46	99,86	-
7,88	0,38	6,64	I,08	0,18	0,38	100,22	0,45	99,77	2,866

252/105 - 0,03; в обр. 155 - 0,10; в обр. 156 - 0,05.

поле: 257/31 - доломит-кальцитовый мрамор, там же; 273/119 - то же, доломитовый мрамор, бассейн Тетерева; 252/104 - флогопит-форстеритовый 141/258 - форстерит-флогопит-диопсидовый кальцифиры, там же; 141/246 - щелевые кальцифиры, там же; 38/66-3 - флогопит-серпентиновый кальцифиры, бассейн Тетерева; 1-III - широксен-флогопитовый кальцифиры, Больны, район 165 - известково-силикатный сланец, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 155 - ширинель-форстерит-флогопитовый кальцифиры, Приазовье, бассейн 173 - ширинель-флогопитовый кальцифиры, Приазовье, месторождение Кук-

105, 273/162, 155, 156, 8/173), А.А.Степенко (обр. 38/66/2, 252/104, 8276/47, 141/258, 141/246, 8214/110, 71/165); обр. I-II - анализ

Коэффициенты кристаллохимических

Номер образца	<i>Si</i>	Al_{IV}	Fe^{3+}_{IV}	Ti	Al_{VI}	Fe^{3+}_{VI}	Fe^{2+}	<i>Mg</i>
Карбонатные породы.								
285/I05	2,67	I,33	-	0,04	0,10	-	0,03	2,83
257/3I	2,69	I,31	-	0,01	0,08	0,02	0,01	2,88
273/II9	2,72	I,28	-	0,03	0,02	0,01	-	2,94
38/66-2	2,65	I,35	-	0,04	0,13	0,03	0,02	2,78
8276/47	2,77	I,18	0,02	0,03	-	0,02	-	2,98
252/I04	2,73	I,27	-	0,04	0,09	-	0,04	2,83
252/I05	2,68	I,32	-	0,05	0,06	-	0,01	2,88
141/258	2,77	I,23	-	-	0,12	-	0,04	2,84
141/246	2,66	I,34	-	0,01	0,03	0,03	0,10	2,83
72/I22	2,68	I,30	0,02	0,05	-	0,04	-	2,91
38/66-3	2,74	I,26	-	0,03	0,01	0,04	0,04	2,88
8214/IIO	2,74	I,24	0,02	0,03	-	0,10	0,08	2,79
I-II	2,70	I,26	0,04	0,03	-	0,06	0,09	2,78
2-III	2,61	I,36	0,03	0,05	-	0,12	0,17	2,66
Карбонатные и известково-силикатные породы без								
71/I65	2,60	I,40	-	0,08	0,10	0,22	-	2,60
273/162	2,79	I,21	-	0,10	0,17	0,26	0,06	2,41
75/68	2,73	I,27	-	0,09	0,11	0,04	0,27	2,49
272/I06	2,78	I,22	-	0,07	0,12	0,03	0,23	2,55
257/I20	2,72	I,28	-	0,09	0,11	0,05	0,27	2,48
259/I00	2,61	I,39	-	0,14	0,36	0,07	0,21	2,22
Барийсодержащие флогопиты								
I55	2,32	I,53	0,01	0,05	-	0,03	3,06	
I56	2,65	I,55	-	0,06	0,07	0,06	0,09	2,72
8/I73	2,62	I,38	-	0,06	0,24	-	0,05	2,65

Таблица 40

Формул флогопитов из карбонатных пород

<i>bi</i>	<i>Ca</i>	<i>Ba</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	Σ_X	<i>D</i>	<i>OH</i>	<i>F</i>	$\Sigma_{OH,F,D}$
недосыщенные SiO_2 (мраморы и кальцифиры)									
-	0,02	0,02	0,18	0,71	0,93	9,82	0,32	0,26	0,58
-	0,01	-	0,04	0,88	0,93	9,75	0,33	0,25	0,58
-	0,03	0,05	0,08	0,76	0,92	9,81	0,63	0,25	0,88
-	0,05	-	0,02	0,90	0,97	9,91	1,36	0,04	1,40
-	-	0,12	0,76	0,88	0,59	2,00	-	-	2,00
-	0,01	0,02	0,16	0,73	0,92	9,55	1,37	0,16	1,53
-	0,01	-	0,11	0,84	0,96	9,86	1,42	0,16	1,58
-	0,08	-	0,02	0,90	1,00	9,97	0,79	0,17	0,96
-	0,07	-	0,04	0,86	0,97	9,80	0,83	0,09	0,92
-	0,08	0,02	0,14	0,76	1,00	9,88	1,77	0,23	2,00
-	0,08	-	0,11	0,81	1,00	9,93	1,94	0,06	2,00
-	0,02	-	0,09	0,89	1,00	9,92	2,00	-	2,00
0,04	0,10	0,02	0,13	0,75	1,00	9,90	1,09	0,12	1,20
-	0,01	-	0,10	0,77	0,88	9,76	1,12	-	1,10
следов недосыщенности SiO_2 (кальцифиры, роговики и сланцы)									
-	0,02	0,01	0,07	0,87	0,97	9,86	0,50	0,10	0,60
-	0,03	0,01	0,03	0,91	0,98	10,44	0,64	0,28	1,36
-	0,05	-	0,01	0,94	1,00	10,11	1,01	0,16	1,28
-	-	0,04	0,96	1,00	10,07	1,06	0,14	1,27	
-	0,02	-	0,05	0,93	1,00	10,08	0,67	0,15	0,90
-	0,01	-	0,03	0,96	1,00	10,33	1,09	0,07	1,49
птины									
-	0,03	0,27	0,05	0,49	0,84	9,38	0,17	0,25	0,42
-	0,09	0,12	0,06	0,68	0,95	10,06	1,17	0,25	1,48
-	0,02	0,22	0,05	0,60	0,89	10,11	0,18	0,24	0,53

Формульные содержания главных элементов во карбонат

Тип породы	\bar{x} , s	Si	Al_{IV}	Ti	Al_{VI}	Fe^{3+}
Карбонатные породы, недосыщенные SiO_2 ($N=14$)	\bar{x} 2,701	1,288	0,032	0,046	0,039	
	s 0,047	0,052	0,016	0,049	0,048	
Карбонатные породы без следов недосыщенности SiO_2 ($N=6$)	\bar{x} 2,705	1,295	0,095	0,162	0,075	
	s 0,082	0,082	0,024	0,100	0,098	
Суммарная выборка ($N=20$)	\bar{x} 2,702	1,290	0,051	0,080	0,050	
	s 0,057	0,060	0,035	0,085	0,065	

дам ряда флогопит-истонит (рис.33). Содержание истонитового компонента во флогопитах первой группы составляет 20-50, а второй - 40-91%.

Между содержаниями главных элементов в кристаллохимических формулах флогопитов существует определенная зависимость, отражающая не только физико-химические условия минералообразования, но и особенности состава вмещающих пород.

Содержание тетраэдрического алюминия во всех изученных флогопитах превышает 1,0 ф.ед., X составляет в первой группе 1,288, во второй - 1,295 и в суммарной выборке - 1,290 ф.ед. (табл.41). Содержание кремния, соответственно, равно 2,701, 2,705 и 2,702. Эти данные свидетельствуют о том, что флогопиты из различных групп по степени изоморфного замещения кремния алюминием существенно не различаются.

Между содержанием титана и элементов четверицой координации нет определенной связи, что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии во флогопитах изоморфизма $Si^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$. В редких случаях при недостатке кремния и алюминия в тетраэдре вводятся незначительные количества трехвалентного железа (0,02-0,04 ф.ед.). Однако вопрос о существовании в магнезиально-железистых слюдах изоморфизма $Si^{4+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ остается спорным (Умакова, 1971). К тому же химическое определение Fe_2O_3 нельзя считать вполне достоверным поскольку в процессе подготовки проб к анализу часть закисного железа может перейти в окисное (Цветков и Вальшихина, 1956).

Таблица 41

Флогопитах из различных типов
ных город

Fe^{2+}	Mg	Ca	Na	X	OH	F	$f_{общ}$	n_g
0,049	2,843	0,041	0,096	0,809	1,216	0,162	3,0	1,590
0,046	0,079	0,034	0,051	0,068	0,584	0,079	3,0	0,005
0,210	2,458	0,022	0,038	0,928	0,828	0,150	10,4	1,604
0,078	0,134	0,017	0,020	0,034	0,254	0,072	1,5	0,004
0,098	2,728	0,035	0,078	0,844	1,097	0,158	5,2	1,594
0,094	0,204	0,031	0,051	0,081	0,532	0,075	4,3	0,008

В октаэдрической позиции флогопита главная роль принадлежит магнию, среднее содержание которого в первой группе составляет 2,843, во второй - 2,458 и в суммарной выборке - 2,728 ф.ед. Двухвалентное железо находится в резко подчиненном количестве (соответственно, 0,049, 0,210 и 0,098 ф.ед.). В результате этого $f_{общ}$ флогопитов характеризуется низкими значениями - 0,1-3,5% в первой группе и 2,4-9,8% - во второй; $f_{общ}$, соответственно, достигает 0,1-6,7 и 7,7-11,5% и является более надежной характеристикой, поскольку при низком валовом содержании железа химическое разделение его на окисную и закисную формы не может быть достаточно точным.

Количество октаэдрического алюминия во флогопитах первой и второй групп заметно различается. Так, если в первом случае среднее содержание его (X) составляет 0,046 ф.ед., то во втором - 0,162 ф.ед. При этом нужно подчеркнуть, что в некоторых образцах из недосыщенных SiO_2 пород Al_{VI} не установлен. Таким образом, возрастание Al_{VI} совпадает с повышением $f_{общ}$ (от мраморов к роговикам и скарнам). Содержание трехвалентного железа различно, но не превышает сотых долей формульной единицы.

Количество титана во флогопитах - 0,01-0,14 ф.ед. ($X = 0,051$ ф.ед.). При этом, как и для алюминия, намечается тенденция к увеличению его содержания параллельно возрастанию $f_{общ}$: от мраморов и кальцифиров к роговикам и скарнам. Наблюдается сильная положительная корреляция ти-

тана с железом и октаэдрическим (а также суммарным) алюминием и отрицательная корреляция — с магнием. Аналогичные соотношения рассматриваемых компонентов отмечали и другие исследователи (Островский и Петров, 1940; Лицарев, 1961; Никитина, 1972; и др.). Однако при статистической обработке анализов флогопитов из карбонатных пород Алданского щита и некоторых других районов (Ушакова, 1971) они не проявляются.

Содержание MnO во флогопитах достигает 0,01–0,03, изредка 0,07 вес.% и несколько возрастает с повышением железистости. В единичных случаях (табл. 39, обр. I-II) во флогопитах отмечается Li_2O (0,17 вес.-%), который, по-видимому, также занимает октаэдрическую позицию.

Во всех проанализированных флогопитах содержание калия меньше 1 ф.ед.; K составляет 0,809 ф.ед. в первой группе и 0,928 ф.ед. — во второй. Натрий выявлен в количествах, соответственно, 0,096 и 0,038 ф.ед., а кальций — 0,041 и 0,022 ф.ед. В некоторых флогопитах установлены повышенные содержания BaO (до 1,92%). Таким образом, флогопиты мраморов и форстеритовых кальцифиров отличаются более высокой степенью замещения калия натрием (и кальцием) по сравнению с флогопитами из насыщенных SiO_2 карбонатных пород.

Изученные флогопиты, как правило, характеризуются недостатком гидроксила; среднее содержание его в кристаллохимической формуле составляет 1,097 ф.ед., (табл. 41), а в некоторых флогопитах Приазовья оно значительно ниже единицы (табл. 40). Содержание фтора составляет 0,20–1,28 вес.% (или 0,04–0,23 ф.ед.; $F = 0,158$ ф.ед.) и, безусловно, не может полностью компенсировать недостаток ионов группы (OH, F). Подробнее этот вопрос рассмотрен в работе "Флогопиты Украинского щита" (1975). Здесь мы отметим только, что склонны связывать недостаток воды во флогопитах с низкой точностью ее химического определения.

Спектральным анализом во флогопитах из карбонатных пород установлены следующие элементы-примеси (в вес.-%): $V - 0,01 - 0,02$; $Nb - 0,003 - 0,01$; $Cr - 0,002 - 0,006$, иногда до 0,01; Ba и $Zr - 0,001 - 0,003$; $La -$ до 0,003; Ni, Co, Pb, Y и $Li -$ до 0,001; Cu и $Be - 0,0001 - 0,0003$; $Ag -$ до 0,0001; $Ba - 0,03 - 0,6$, иногда 1–2% и более.

Таким образом, флогопиты из мраморов и недосыщенных SiO_2 кальцифиров по сравнению с флогопитами из скаполит-плагиоклаз-пироксеновых кальцифиров, известково-силикатных роговиков и скарнов отличаются более низким содержанием железа, октаэдрического (и суммарного) алюминия, титана и калия и, с другой стороны, — более высоким содержанием магния.

* Флогопиты с высоким содержанием бария рассмотрены далее.

и натрия. Кремний, тетраэдрический алюминий и фтор находятся в них в равных количествах. Возрастание показателей преломления и интенсивности окраски во флогопитах второй группы связано с повышением их общей железистости. Различия в содержании остальных элементов несущественны, если не считать воды, определение которой не всегда можно признать точным.

Изучением зависимости физических свойств, в частности, показателя преломления от состава слюд в серии флогопит-биотит с построением диаграммы типа $n_g - f$, занимались многие исследователи. Однако для собственно флогопитов существуют только три диаграммы; Л.И.Шабынина (1958), М.А.Лицарева (1961) и Е.Н.Ушаковой (1971).

Во флогопитах карбонатных пород Украинского щита наблюдается положительная связь показателя преломления n_g с общей железистостью. Несмотря на довольно значительный (особенно в маложелезистой области) разброс точек, на диаграмме $n_g - f_{общ}$ (рис.34) вырисовывается линейная зависимость между этими величинами, причем с повышением железистости кривая выполняется. Характерно отсутствие закономерной связи между величиной показателя преломления и содержанием окисного железа (рис.35), что,

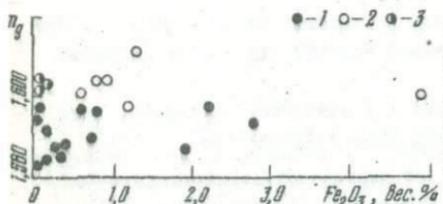


Рис.35. Зависимость показателя преломления n_g флогопитов от содержания Fe_2O_3 . Условные обозначения см. рис.34.

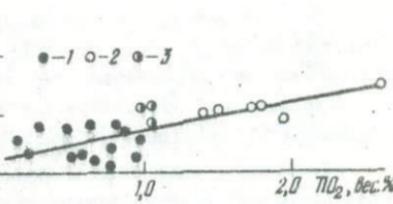


Рис.36. Зависимость показателя преломления n_g флогопитов от содержания TiO_2 . Условные обозначения см. рис.34.

по мнению Е.Н.Ушаковой (1971), может быть связано с недостаточной точностью определения этого компонента. Зависимость показателя преломления флогопитов от содержания титана подтверждается соответствующей диаграммой (рис.36).

Во флогопитах из карбонатных пород Украинского щита не наблюдается зависимости между показателем преломления и количеством фтора: на диаграмме $n_g - F$ (рис.37) точки располагаются в виде примерно изометричного облака.

Эмпирически установлена связь интенсивности окраски флогопитов с содержанием в них железа (табл.38).

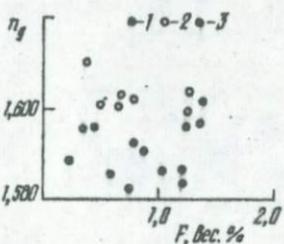


Рис.37. Зависимость показателя преломления n_g флогопитов от содержания фтора. Условные обозначения см. рис.34.

Угол оптических осей во флогопитах составляет от $-3,7$ до -9° . При этом намечается (правда, не очень четкая) зависимость его величины от количества окисного железа (рис.38).

Удельный вес флогопитов возрастает с увеличением их железистости и суммарного содержания железа и титана (рис.39).

Образование флогопита в карбонатных породах большинство исследователей связывает с метасоматическими процессами, обусловленными воздействием постмагматических растворов "нормальной" щелочности (Коржинский, 1953). Реакционные взаимоотношения флогопита с другими породообразующими минералами во многих случаях подтверждают эту точку зрения. Правда, иногда в мраморах наблюдается парагенезис Фл-Шп-Ка, который отвечает нормальному метаморфизму с инертным поведением калия (без щелочного метасоматоза). Однако парагенетический анализ этой ассоциации позволяет думать, что метаморфогенный флогопит в составе кальцифиров и скарнов играет весьма незначительную роль.

Изучение флогопитизации карбонатных пород свидетельствует о регрессивном характере этого процесса. Развитие флогопита обусловлено интенсивной гидротермальной деятельностью с привносом калия и, отчасти, фтора. В зависимости от соотношения потенциалов этих компонентов А.А.Марашев и Ю.К.Полин (1960) выделяют три типа флогопитсодержащих парагенезисов: форстеритовый, клиногумитовый и хондродитовый. Первый из этих

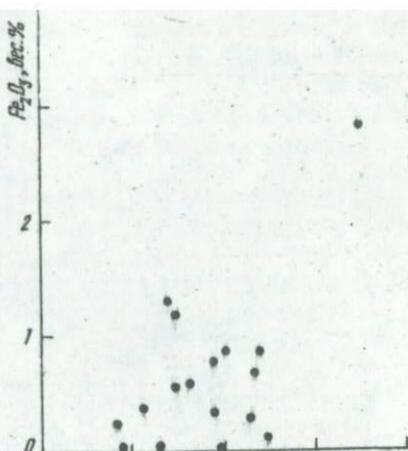


Рис.38. Зависимость угла $2V$ флогопитов от содержания окисного железа.

типов развит в карбонатных породах Приазовья, третий - в карбонатных породах бассейна Тетерева.

Метасоматические процессы, приводящие к развитию флогопита, характеризуются различной подвижностью минералообразующих компонентов. Наиболее подвижными были вода, углекислота и фтор; несколько уступал им кальций, который привносился извне и фиксировался во флогопите. Из двухвалентных катионов более подвижно железо, так как минералы с повышенной железистостью развиваются лишь в скарнах, а в собственно карбонатных породах породообразующие минералы почти чисто магнезиальные. Наименее подвижен кальций. Однако, по мнению Д.С. Коржинского (1953), при скарнировании доломитов кальций может быть даже более подвижным, чем железо и магний.

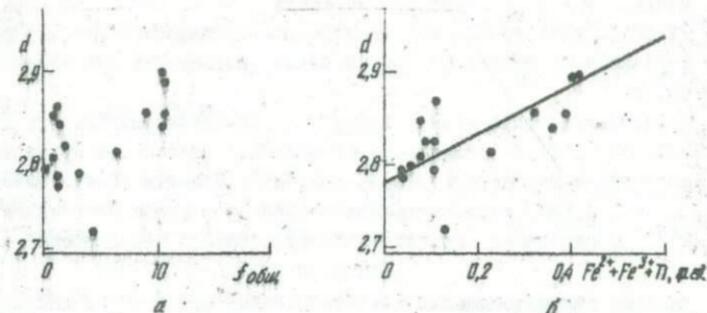


Рис. 39. Зависимость удельного веса флогопитов (а) от общей железистости (а) и суммарного содержания железа и титана (б).

Значительный интерес представляет поведение глиноэзма. Возможно, что процесс флогопитизации не был изохимичным в отношении алюминия, и последний заимствован не только из шпинели, но и привносился растворами. Такое предположение вполне естественно, поскольку в карбонатных породах и апокарбонатных скарнах количество шпинели редко достигает 5%, что явно недостаточно для образования флогопита, иногда составляющего до 40–50% объема породы. Очевидно, какая-то часть глиноэзма должна была приноситься растворами.

Наименее подвижным, вероятно, был кремнезем, чем объясняется развитие парагенезиса Фл–Шп–Фо, так как в случае привноса кремнезема форстерит был бы неустойчив.

Барийоодержащие флогопиты обнаружены на Приазовье в отдельных про-

слоях кальцифиров в западной части месторождения Куксунгур, в бассейне Карагтика (хут. Садовый) и на Демьяновском участке Мариупольского рудного поля (Кравченко, 1975).

По своему составу они характеризуются высоким содержанием бария, составляющим 0,12-0,27 ф.ед. (табл. 38-40, обр. 155, 156, 6/173), и, соответственно, пониженным количеством калия (0,49-0,68 ф.ед.). От обычных флогопитов недосыщенных SiO_2 карбонатных пород они отличаются меньшим количеством кремния и более высоким - алюминием. Содержание истонитового компонента составляет в них 45-67% (рис. 33). В обр. 155 содержится очень много магния - 3,06 ф.ед. Спектральный анализом в них установлены (%): Li - до 0,002, Rb - до 0,025 и Cs - до 0,003.

Общая железистость бариевых флогопитов составляет 1,4-5,4%. Показатели преломления: $n_g = 1,597-1,603$, $n_p = 1,557-1,567$. При этом, очевидно, замещение калия барием несколько повышает величину показателя преломления, как и удельный вес минерала ($\rho = 2,848-2,866 \text{ г/см}^3$); угол $2V$ составляет $-6-7^\circ$. Наблюдается плеохроизм от желтого или светлого коричневато-желтого по N_g до почти бесцветного или светло-желтого по N_p .

Единственный описанный в литературе бариевый флогопит из Лонгбана (Frondel, Ito, 1968) отличается от бариевых флогопитов Приазовья высоким содержанием марганца ($Mn_2O_3 = 0,38\%$), большим показателем преломления ($n_g = 1,633$) и необычным для флогопитов углом оптических осей ($-25-45^\circ$). Образование его, по-видимому, связано с процессами скарнирования.

Генезис рассматриваемых нами флогопитов существенно иной. Поскольку включавшие их кальцифиры ничем не отличаются от кальцифиров с обычными флогопитами, можно полагать, что некоторые прослои карбонатных осадков были первично обогащены барием. Тесная ассоциация их с графит-содержащими породами и постоянное наличие сульфидов свидетельствуют о восстановительной обстановке при их метаморфизме. В этих условиях барий мог фиксироваться в решетке флогопита, так как восстановительная среда препятствовала образование других его соединений.

Биотит не характерен для карбонатных пород и встречается в небольших количествах только в апокарбонатных амфибол-пироксен-плагиоклазовых роговиках бассейна Тетерева и Криворожско-Кременчугской зоны, а также в диопсид-плагиоклазовых гнейсах. Он представлен мелкими таблитчатыми кристалликами, реже встречаются ситовидные порфиробласти, переполненные округлыми включениями кварца и плагиоклаза. Биотит ассоциирует с диопсидом и амфиболом и часто замещает последний; количество его увеличивается в участках наложенной микроклинизации. По краям биотита и вдоль трещин спайности иногда развивается светло-зеленый хлорит.

Обычные цвета плеохроизма: коричневый или зеленовато-бурый по N_g , светло-желтый по N_p ; показатель преломления $n_g = 1,623-1,652$; $n_g - n_p = 0,050-0,055$.

Далее приведены результаты химического анализа биотита из биотит-амфибол-полевошпатового роговика бассейна Тетерева (обр. 6230/54), выполненного А.Л. Левиной (вес. %): $SiO_2 = 34,80$; $TiO_2 = 1,71$; $Al_2O_3 = 14,57$; $Fe_2O_3 = 5,30$; $FeO = 16,10$; $MnO = 0,33$; $MgO = 12,21$; $CaO = 1,20$; $Na_2O = 0,69$; $K_2O = 7,72$; $H_2O = 0,08$; плл. - 4,95; сумма - 100,52; $d = 3,033$; $\eta_g = 1,637$. При расчете кристаллохимической формулы из анализа исключено 1,20% CaO и эквивалентное ему количество (0,95%) CO_2 на примесь кальцита:

$$(K_{0,77} Na_{0,10} O_{0,87} (Mg_{1,43} Mn_{0,02} Fe^{2+}_{1,06} Fe^{3+}_{0,31} Ti_{0,10} Al_{0,08})_{3,00} [Si_{2,73} Al_{1,27} O_{10,00}] [O_{0,19} (OH)_{1,81}]_{2,00}; f_{\text{каль}} = 43,5\%; f_{\text{общ}} = 50,0\%.$$

Спектральным анализом в биотите установлены (%): $V = 0,03 - 0,06$; $Cr = 0,03$; $Zr = 0,02$; $Ni = 0,01$; $Co = 0,005$; $Ba = 0,008$; $Sc = 0,001$; $Cu = 0,0006$ и $Be < 0,0001$.

Хлорит

В карбонатных породах Украинского щита хлорит – один из наиболее низкотемпературных минералов. Чаще всего он развит по трещинам спайности и по периферии чешуек флогопита. Кроме того, хлорит замещает tremolит, пироксен и некоторые другие минералы.

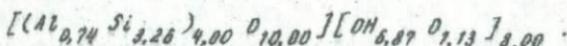
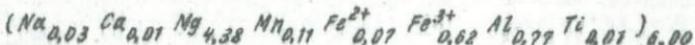
В породе он наблюдается в виде мелких бесцветных листочеков неправильной формы, часто образующих скопления типа агрегатных псевдоморфов по флогопиту. Такие бесцветные чешуйки хлорита иногда ошибочно принимаются за брусит; различать эти минералы очень трудно вследствие близости их оптических свойств.

Обычно хлорит характеризуется почти полным отсутствием плеохроизма, интерференционная окраска его аномальная светло-серая с желтоватым оттенком. Только в кальцифирах Побужья И.Б. Щербаков (1963) отметил хлорит с четким плеохроизмом по биотитовой схеме: η_g – синевато-зеленый, η_p – светло-зеленый. В карбонатных породах других районов преобладает хлорит без заметного плеохроизма. Показатели преломления: $\eta_g = 1,582 - 1,586$, $\eta_p = 1,576 - 1,578$, $\eta_g - \eta_p = 0,005 - 0,008$; угасание прямое, но встречается и косое с углом 3–4°; удлинение бывает как отрицательное, так и положительное. В некоторых случаях устанавливается дисперсия оптических осей $\tau < V$.

Химический состав хлорита в кальцифирах Побужья (Щербаков, 1963) следующий (вес. %): $SiO_2 = 32,28$; $TiO_2 = 0,37$; $Al_2O_3 = 12,76$; $Fe_2O_3 = 8,61$; $FeO = 0,87$; $MnO = 1,35$; $MgO = 29,22$; $CaO = 0,14$;

$Na_2O = 0,25$; $K_2O = 0,06$; $MgO^- = 2,36$; $H_2O^+ = 12,08$; сумма = 100,35.

Кристаллохимическая формула хлорита, рассчитанная на 10 катионов:



Частная железистость этого хлорита 3,9%, общая - 15,4%, что вполне естественно, так как хлорит развивается по мелкохлористому флогопиту. По К.Б.Хепеминскому (1965), проанализированный хлорит относится к группе клинохлор-пеннинга, а до Д.П.Сердиченко (1953), - к марганцево-му клинохлору.

В табл.42 приведены дебаеграммы двух хлоритов, из которых первая характеризует бесцветный хлорит, а вторая - хлорит с плеохроизмом в зеленоватых тонах. Обе дебаеграммы имеют много общих линий, характерных для хлорита, и четко отбивают принадлежность их к разновидностям с межплоскостным расстоянием в 14 Å. Наблюдаемые отличия по отдельным линиям и их интенсивности, очевидно, обусловлены различным составом. Хлорит в карбонатных породах изучен недостаточно, и необходимо более тщательно исследовать его состав в различных генетических типах пород, а именно: в кальцифирах, скарнах и роговиках.

Сerpентин

В пределах Украинского щита серпентин довольно широко развит в составе карбонатных пород. Среди кальцифиров он значительно распространен как продукт низкотемпературного гидротермального метасоматоза, замещающий главным образом форстерит. При интенсивном развитии процесса серпентин вытесняет и другие силикаты, а в некоторых случаях и карбонаты.

Группа серпентина объединяет несколько разновидностей: хризотил, антигорит, лизардит, серпфит и др. Все они очень близки по химическому составу, и разделение их обычно проводят по морфологическим и микроструктурным особенностям.

Серпентин выступает в роли главного породообразующего минерала в офиолитах и серпентин-флогопитовых кальцифирах Приазовья, Побужья и бассейна Тетерева, где он почти полностью замещает оливин и диопсид. Часто образует агрегатные гнезда размером 0,1-2-3 мм, более мелкие отличаются овально-округлой формой, более крупные имеют неправильные заливообразные ограничения и часто содержат включения карбоната и флогопита.

В заметных количествах (до 10%) серпентин находится в доломитовых мраморах, где образует небольшие овальные гнезда, сложенные мелковозер-

Таблица 42

Неклассические расстояния хлорита

	1		2
J	d/n	J	d/n
8	14,80	10	14,42
6	7,20	4	7,90
2	5,00	8	7,13
6	4,70	4	5,09
7	3,92	9	4,74
1	3,62	10	3,57
1	3,51	-	-
5	-	5	3,34
2	2,90	7	2,94
2	2,75	4	2,86
3	2,63	-	2,66
8	2,61	-	-
8	2,50	-	-
3	2,45	8	2,41
4	2,31	4	2,37
1	2,27	2	2,26
9	2,08	-	-
3	2,03	7	2,039
4	1,918	-	-
4	1,846	-	-
1	-	1	1,817
2	1,772	-	-
1	1,722	2	1,730
3	1,682	4	1,662
10	1,565	-	-
4	1,552	10	1,540
4	1,520	5	1,504
7	1,475	1	1,462
7	1,430	3	1,418
1	1,404	-	-
1	1,354	-	-
2	1,310	4	1,321
2	1,300	4	1,292
3	1,286	-	-
3	1,226	2	1,221
1	1,200	-	-
1	1,150	-	-
1	1,134	3	1,131
2	1,098	3	1,098
2	1,084	-	-
2	1,046	6	1,044
2	1,035	-	-
5	1,012	-	-
1	1,000	-	-
1	0,993	-	-
1	0,988	7	0,969

П р и м е ч а н и е: 1 - бесцветный хлорит из кальцифира обр. 8218/105, бассейн Тетерева; 2 - хлорит из кальцифира Побужья (Шербаков, 1965).

чистым волокнисто-чешуйчатым агрегатом, очевидно, также представляющие собой поэвдоморфозы по оливину. Реже встречаются узкие изогнутые листочки, вклинивающиеся между зернами карбоната.

Наиболее широко развиты явления серпентинизации в форстеритсодержащих кальцифирах.

Процесс начинается с развития продольных тонковолокнистых агрегатов хризотила по густой сети субпараллельных трещин в форстерите. Такой же хризотил замещает форстерит и по периферии его зерен. Трешины или прожилки часто соединяются, в результате чего среди волокнистого хризотила остаются реликты форстерита, которые, в свою очередь, замещаются спутанно-волокнистым или чешуйчатым антигоритом. Эта разновидность серпентина обладает сложной петельчатой микроструктурой. Обычно серпентинизация заканчивается образованием слабоанизотропного серпфита, заполняющего петли в антигорите и секущие трещинки.

Таким образом, при серпентинизации форстерита наблюдается, по крайней мере, три генерации минералов из группы серпентина. Довольно часто количество генераций увеличивается, и нередко наблюдаются две, а то и три генерации хризотила или антигорита. Такая особенность серпентинизации, очевидно, является следствием многоактного ее протекания, когда менялись условия, благоприятствующие этому процессу. Вследствие теплового переплетения разновидностей серпентина в одной породе почти никогда не удается выделить чистую мономинеральную пробу для химического анализа. Все приводимые анализы характеризуют смесь хризотила и антигорита.

При развитии серпентина по диопсиду обычно возникают жилковатые серпентин-кальцитовые образования с вональным строением. В таком случае периферическая часть прожилков сложена поперечно-волокнистыми агрегатами с отрицательным удлинением. Центральная часть прожилков выполнена продольно-волокнистым хризотилом с положительным удлинением и криптозернистым карбонатом. Серпентин, развивающийся по флогопиту, образует буроватые мелкочешуйчатые агрегаты антигорита с очень низким двойным лучепреломлением.

В монотракциях серпентин представлен угловато-округлыми вернышками, цвет его — от светло-желтого до буровато-зеленого. Обычно зерна серпентина полупрозрачные, блеск жирный, восковой или матовый. Внутреннее строение характеризуется развитием системы ветвящихся продольно-волокнистых прожилков, в петлях которых находятся мелкочешуйчатые или изотропные гелевидные агрегаты; иногда тонковолокнистые скопления серпентина иной ориентировкой, чем в прожилках. В зернах серпентина иногда развивается криптозернистый карбонат и мелкочешуйчатый минерал с высоким двойным лучепреломлением (возможно, тальк). Кроме гнездовидных скоплений, серпентин образует жилковатые выделения по трещинам в других минералах, например, в раздробленных зернах карбоната. В шлифах серпентин бесцветен, иногда чуть буроватый без плеохроизма; оптическая ориенти-

Таблица 43

Оптические свойства серпентинов

Номер образца	Район		n_p	n_g	Состав породы
Мраморы					
8218/62-65	Бассейн Тетерева, Негребовское место- рождение		1,555	1,559	До-Фл-Сп-Хл
Кальцифиры					
8102/102/3	Там же		1,549	1,559	Сп-Ка-До-Фл
8391/221	" "		1,544	1,556	Ка-До-Сп-Фл
141/246	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле		1,558	1,564	Ка-До-Сп-Фл
117/244	Там же		1,554	1,564	Ка-До-Сп-Фл-Шп
125/161	" "		1,552	1,661	Ка-Сп-ди-Фл
38/66/1	Приазовье, р.Берда, с.К.Маркса		1,552	1,558	Ка-Сп-Фл
7620/167	Побужье, с.Завалье		1,538	1,546	Ка-Фл-Сп-Ди
Офиолиты					
8218/80	Бассейн Тетерева, Негребовское место- рождение		1,545	1,554	Сп-Ка-Ди
38/66/3	Приазовье, р.Берда, с.К.Маркса		1,551	1,561	Сп-Ка-Фл
72/I05	Приазовье, Мариуполь- ское рудное поле		1,550	1,556	Сп-Ка-Фл
72/I22	Там же		-	1,543	Сп-Ка-Фл

ровка может быть положительная и отрицательная; угасание прямое. Показатели преломления следующие (табл.43): $n_g = 1,543 - 1,564$, $n_p = 1,538 - 1,558$, что может соответствовать любой из выделяемых У.А.Диром и др. (1966) разновидностей. Однако волокнистая форма этих серпентинов дает возможность отнести их к хризотилу, что подтверждается и другими свойствами.

Химический состав серпентинов, развивающихся по форстериту, и их кристаллохимические формулы, рассчитанные на пять катионов, приведены в табл.44,45.

Проанализированные серпентины характеризуются близким составом с ничтожным содержанием трехвалентных катионов в тетраэдрической позиции (0,01-0,03 ф.ед.). Несколько отличается в этом отношении серпентин из кальцифиров Побужья ($Fe^{3+}_{IV} = 0,13$ ф.ед.), что, по-видимому, вызвано наличием неотделимой примеси гидроокислов железа. С этим, очевидно, связано и заметное повышение общей железистости (в этом и других образцах). Вообще же содержание железа, изоморфно замещающего магний, очень невелико: $f_{\text{жел}} \approx 0,4-1,3\%$ и только в образце из Побужья достигает 3,8%.

По Диру и др. (1966), отношение $Zn : Mg$ в антигорите больше,

Таблица 44

Химический состав серпентинов (вес. %)

Номер образца №	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O^-	H_2O^+	P_2O_5	CO_2	П.п.п.	Сумма	$d, g/cm^3$
Мраморы																	
8218/62-65	39,43	-	0,10	4,37	0,20	0,07	36,53	2,42	0,19	0,05	2,24	14,65	Следы	-	-	100,25	2,47
Кальцифиры																	
8102/I02/3	40,27	-	0,31	1,07	0,29	0,07	38,81	2,80	-	-	0,92	-	-	-	15,71	100,25	2,508
14I/246	41,06	-	0,13	1,56	0,86	0,03	40,87	1,35	0,06	0,03	0,32	14,20	-	-	-	100,47	2,527
38/66/I	39,10	0,07	0,88	1,42	0,89	0,01	36,84	5,30	0,06	0,05	0,52	11,16	-	4,16	-	100,46	2,559
7620/167	35,94	0,05	0,44	4,04	2,45	0,33	39,17	0,28	-	-	0,96	14,51	-	2,10	-	100,27	-
Офикальциты																	
38/66/3	39,39	0,04	0,14	2,14	0,71	0,01	39,04	2,77	0,06	0,06	0,84	13,II	-	2,17	-	100,48	2,528

* 8218/62-65 - доломитовый мрамор, бассейн Тетерева, Негребовское месторождение; 8102/I02/3 - серпентин-флогопит-форстеритовый кальцифир, там же; 14I/246 - флогопит-серпентиновый кальцифир, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 38/66/I - флогопит-серпентиновый кальцифир, Приазовье, р.Берда, с.К.Маркса; 7620/167 - флогопит-диопсид-серпентиновый кальцифир, Побужье, с.Завалье; 38/66/3 - офиакальцит, Приазовье, р.Берда, с. К.Маркса.

Анализы выполнены: Р.Л.Левиной (обр. 8218/62-65, 14I/246); А.А.Стещенко (обр. 8102/I02/3, 7620/167) и Л.А.Ушонцевой (обр. 14I/246, 38/66/I, 38/66/3).

Таблица 45
Коэффициенты кристаллохимических формул
и железистость серпентинов

Номер образца*	Si	Al_{IV}	Fe^{3+}_{IV}	Al_{VI}	Fe^{3+}_{VI}	Fe^{2+}	Mg	Mg	DH	$f_{\text{жел}}$	$f_{\text{общ}}$
8218/62-65	2,02	-	-	-	0,17	0,01	-	2,80	3,79	0,4	6,2
8102/102/3	2,02	-	-	0,02	0,03	0,01	-	2,91	3,90	0,5	1,9
141/246	1,97	0,01	0,02	-	0,04	0,03	-	2,92	4,00	1,2	3,1
58/66/I	2,02	-	-	0,05	0,05	0,04	-	2,84	3,86	1,3	3,2
7620/167	1,84	0,03	0,13	-	0,02	0,11	0,01	2,86	4,00	3,8	7,4
38/66/3	1,93	-	0,02	-	0,06	0,03	-	2,91	3,96	1,0	3,6

* При расчете кристаллохимических формул кальций, связанный, очевидно, с примесью карбонатов, не учитывался.

Таблица 46

Межплоскостные расстояния серпентинов

1		2		3		4	
J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n
3	7,35	8	7,16	10	7,36	10	7,00
10	7,15	-	-	-	-	-	-
5,00	-	-	-	-	-	-	-
4,50	-	-	-	-	-	-	-
4,32	2	4,39	-	-	-	2	4,00
3,99	-	-	-	-	-	-	-
3,76	-	-	-	-	-	-	-
3,62	10	3,57	8	3,60	10	3,62	-
3,30	-	-	-	-	-	2	3,31
3,01	6	2,99	-	-	4	2,89	-
2,73	-	-	-	-	4	-	2,75
2,61	-	-	-	-	-	-	-
2,47	10	2,46	7	2,49	9	2,53	-
2,35	-	-	-	-	-	-	-
2,27	2	2,26	-	-	-	-	-
2,12	22	2,19	-	-	-	-	-
1,962	22	2,11	3	2,14	4	2,14	-
-	2,06	-	-	-	4	2,05	-
-	1,892	-	-	-	-	-	-
-	1,856	-	-	-	-	-	-
1,772	-	-	-	1,787	4	1,776	-
1,722	-	-	-	1,725	-	-	-
1,682	-	-	-	-	1	1,682	-
1,644	-	-	-	-	-	-	-
1,533	-	1,587	-	-	-	-	-
1,498	-	1,524	4	1,528	9	1,540	-
1,460	-	-	3	1,505	4	1,505	-
1,432	-	-	-	-	-	-	-
1,404	-	1,407	-	-	-	-	-
1,374	-	-	-	-	-	-	-

Продолжение табл. 46

I	d/n	2	d/n	3	d/n	4	d/n
J		J		J		J	
1	322	3-	-	1	1,302	-	-
8	300	3-	1,296	-	-	5	1,311
2	272	-	-	-	-	-	1,280
1	244	-	-	-	-	-	-
1	210	-	-	-	-	-	-
4	164	-	-	-	-	-	-
1	092	-	-	-	-	-	-
2	088	-	-	-	-	-	-
2	054	-	-	-	-	-	-
1	022	-	-	-	-	-	-
7	0,932	-	-	-	-	-	-

При меч ани я : серпентин из флогопит-серпентинового кальцифира, обр. 141/246, Приазовье, Мариупольское рудное поле; 2 - серпентин из ксенолита флогопит-диопсид-серпентинового кальцифира, обр. 8218/80, бассейн Тетерева; 3 - серпентин из флогопит-серпентинового кальцифира, обр. 8218/62, там же; 4 - серпентин из серпентин-флогопит-форстеритового кальцифира, обр. 8102/102, там же.

Чем в хризотиле и лизардите. В изученных образцах это отношение равно 0,68-0,72, что при соответствующих показателях преломления не позволяет отнести серпентины к разным представителям этой группы минералов.

Дебаеграммы четырех образцов серпентинов (табл. 46) показывают, что три из них весьма близки, в то время как обр. 8218/80, по данным И.И. Михеева (1957), отвечает серпентиноподобному минералу - A -керолиту.

Инфракрасные спектры трех серпентинов (рис. 40) совершенно идентичны и свидетельствуют о большом сходстве минеральных разновидностей. Наличие интенсивных полос поглощения $Si-O$ - колебаний при 946 и 1077 см^{-1} свидетельствует о принадлежности этих разновидностей к ортохризотилам; полоса 3690 см^{-1} соответствует валентным колебаниям структурных групп OH (Плеснина, 1967).

Термограммы серпентинов (рис. 41) показывают, что диссоциация серпентина проходит в две стадии с четко выраженным эндотермическим эффектом при $706-720^\circ\text{C}$ и менее выраженным, но все же заметным экзотермическим эффектом при $820-840^\circ\text{C}$. Температуры обоих эффектов характерны для хризотила. Эндотермический пик свидетельствует о выделении структурной воды, а экзопик отвечает образованию форстерита. По мнению П.П. Будникова и А.С. Берлинского (1949), при термическом разложении серпентина образуются форстерит и кристобалит. Согласно термодинамическим расчетам Н.И. Хитарова и др. (1967), равновесная температура диссоциации серпентина при $P_{H_2O} = 1 \text{ атм}$ находится около 200°C , в то время как по данным термического анализа это происходит при температуре $600-625^\circ\text{C}$.

Следовательно, в интервале $200-600^\circ\text{C}$, несмотря на отсутствие потери кристаллической воды, серпентин находится в метастабильном состоянии. Энергия активации в фазовом переходе серпентин - форстерит, рассчитанная Д.З. Рахмангуловой по кривой ДТА термограммы, составляет 22-24 ккал/моль.

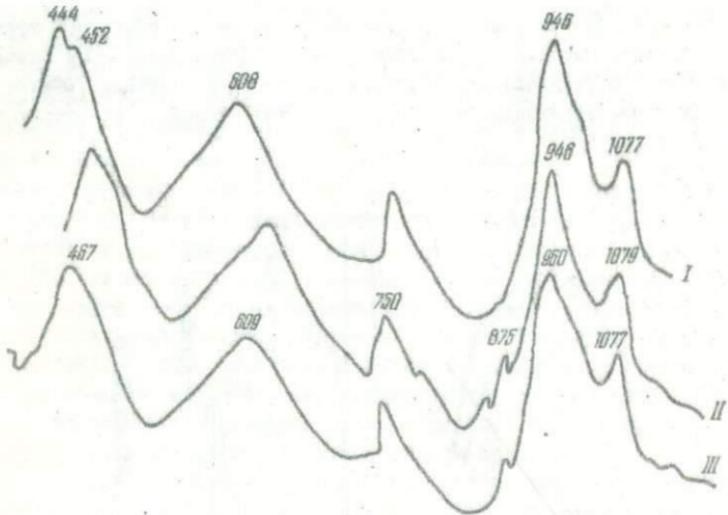
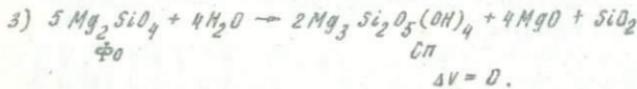
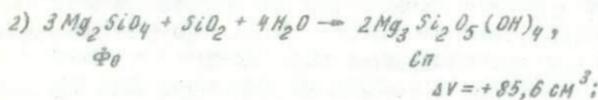
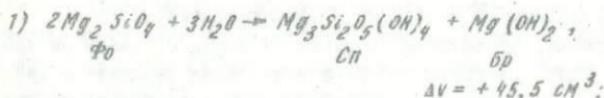


Рис. 40. ИК-спектры серпентинов; I - обр. 33/154,5; II - обр. 259/132,6; III - обр. 125/159,8.

Серпентинизация форстерита может проходить по трем реакциям:



Первая реакция представляет собой обычную гидратацию и характеризуется увеличением объема с образованием серпентина и брусита. Такой ход серпентинизации, очевидно, проходил в карбонатных породах Побужья и Северного Криворожья, где в этих породах установлен брусит.

Вторая реакция связана с привносом метасоматическими растворами кремнезема и сопровождается значительным объемным эффектом. Вероятно, по этому пути идет серпентинизация кальцифиров Приазовья.

И наконец, третья реакция отличается отсутствием объемного эффекта и сопровождается интенсивным выносом магния и кремнезема, чему благоприятствует наличие углекислоты. Поскольку в некоторых случаях увеличение объема при серпентинизации не наблюдается, то, очевидно, форстерит ско-

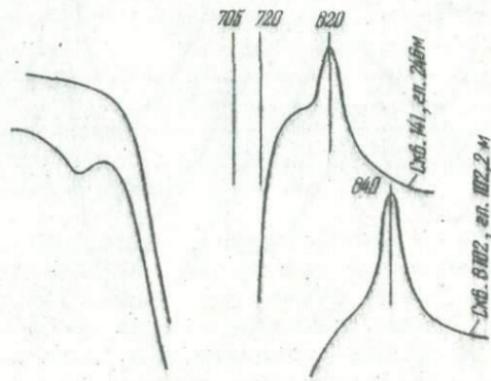


Рис.41. Термограммы серпентинов.

рее всего замещается в соответствии с этой реакцией.

Температура серпентинизации зависит от того, по какой из трех реакций проходит этот процесс. Если серпентинизация вызывается привносом кремнекислоты, в присутствии которой форстерит неустойчив, то температура замещения несколько выше 500°C. Если магний и кремнекислота выносятся, форстерит вытесняется серпентином при температуре ниже 500°C. При инертном поведении этих компонентов, когда образуются серпентин и брусит, реакция идет при температуре около 400°C.

Часто серпентинизация сопровождается выделением мелкозернистого магнетита, который возникает вследствие "сбрасывания" избытка железа при замещении серпентином форстерита, так как обычно форстерит более железистый, чем серпентин.

Силикаты с непрерывными трехмерными каркасами из тетраэдров $(Si, Al)_O_4$
Плагиоклазы

Плагиоклазы встречаются почти во всех разновидностях карбонатных пород - мраморах, кальцифирах (особенно диспойловых и скаполитовых), но

как породообразующие минералы большое значение они приобретают в известково-силикатных породах-амфибол- и гранат-пироксен-плагиоклазовых роговиках и сланцах, диопсидовых гнейсах, а также в гранат-пироксен-плагиоклазовых метасоматитах (скарнах).

Плагиоклаз может находиться в ассоциации со всеми минералами карбонатных пород, причем наиболее характерны парагенезисы с клинопироксено (салитом), скаполитом, флогопитом, амфиболом и гранатом. Несколько реже он встречается в форстеритсодержащих породах.

Обычно плагиоклаз образует небольшие (0,1-0,5 мм), реже более крупные (до 1 мм) округло-полигональные или таблитчатые зерна, иногда неправильные, резко ксеноморфные выделения. В большинстве случаев он аллотриоморfen по отношению к магнезиальным силикатам (пироксену, флогопиту) и идиоморfen по отношению к скаполиту, кальциту и, особенно, микроклину. В гранат-пироксен-плагиоклазовых метасоматитах плагиоклаз образует изометричные зерна величиной 0,2-4 мм с волнистым, пятнистым, перистым или мостовидным угасанием; аллотриоморfen по отношению к гранату, кальциту, клиноцожиту, содержит мелкие включения офена, апатита, циркона, пироксена и иногда пойкилитовые вростки кварца.

Часто, но не во всех зернах, развиты полисинтетические двойники по альбитовому, альбит-вестерельскому, реже манебах-вестерельскому, альбит-карлобадскому и периклиновому законам. Встречаются такие простые карлобадские и (в единичных случаях) манебахские и бавенокские двойники.

Полисинтетические двойники иногда не распространяются на все зерно и имеет клиновидную форму. Развиты также мозаичные или шахматные структуры, когда внешне однородное зерно плагиоклаза распадается на отдельные блоки, в каждом из которых развиты свои двойники, не выходящие за его границы, но имеющие общую ориентировку для всего зерна.

Состав плагиоклаза (табл. 47) в подавляющем большинстве случаев отвечает андезину № 30-45. Более кислые и более основные плагиоклазы встречаются значительно реже: первые — в зонах наложенной микроклинизации и в эндозонах магнезиальных скарнов; вторые — в некоторых разновидностях скаполитсодержащих пород, в гранат-везувиан-пироксеновых роговиках и в гранат-пироксен-плагиоклазовых скарнах.

Небольшие вариации в составе плагиоклаза наблюдаются не только в каждой из групп карбонатных пород, но и в пределах одного шлифа и даже зерна. В последнем случае обычно устанавливается зональность — прямая (с понижением основности во внешних зонах) и (неоколько реже) обратная.

При прямой зональности разница в составе внутренних и внешних зон иногда достигает 10-13 номеров (чаще 5-6); наибольшее "раскисление" плагиоклаза (до № 15-25) обычно связано с участками наложенной микроклинизации, где наряду с изменением состава плагиоклаза он часто непосредственно замещается микроклином. Весьма кислый плагиоклаз (№ 12-15) встречается также в эндоконтактной зоне магнезиальных скарнов, где на контакте с доломитовыми краярами в пегматитах развивается зона плагиоклазита.

Оптические свойс

Номер образца	Место взятия	Координаты двойниковой оси, град		
		N _g	N _m	N _p
6520/89	Бассейн Тетерева	76	14	86,5
73/I03	Приазовье, Мариупольское рудное поле	18	74	83,5
6475/4I	Бассейн Тетерева	74	16,5	86,5
6475/4I	" "	65	9,5	82
6816/47	" "	73,5	17	85
6816/47	" "	60	19	86,5
				Кальцифиры
71/94	Приазовье, Мариупольское рудное поле	73,5	20	76,5
73/39	Там же	20	70,5	88
73/39	" "	16,5	75,5	84
6488/48	Бассейн Тетерева	23	69,5	82,5
6488/48	" "	70,5	25,5	74
6488/48	" "	30	61	82,5
6488/48	" "	27	64	84
72/28	Приазовье, Мариупольское рудное поле	18,5	72	86
72/99 75/68 257/119	Там же	20	70,5	85
	" "	13	77,5	88
	" "	79	10,5	88,5
71/48	" "	69	21,5	86,5
9895/97,2	Район г. Белой Церкви	13,5	77,5	88
9895/97,2	Там же	II	60	87

Таблица 47
тва плагиоклазов

2V	Закон двойникования	Номер плагиоклаза	Состав породы	Примечание
-	1/1007 (010)	35	Ка-Акт-Пл-Ик-Эп	-
+85	1(010)	38	Ка-Ди-Фл-Пл	-
-	1/1007 (010)	37	До-Фл-Пл	Центр. часть
-	1(010)	25	Тот же	Краевая часть
+84	1/1007 (010)	36,5	До-Фл-Пл	Центр. часть
+78	1(001)	29	Тот же	Краевая часть
-	1/1007 (010)	40	Ка-До-Фл-Пл-Фо	-
+85	1(010)	40	Ка-Ди-Фо-Фл-Пл	Центр. часть
-	1/1007 (001)	33	Тот же	Краевая часть
-	1(010)	44	Ка-Ди-Акт-Пл- Ик-Кв	To же
+84	1/1007 (010)	45	Тот же	" "
-	1/1007 (001)	46	Ка-Ди-Акт-Пл- Ик-Кв	" "
-	1/1007 (001)	42	Тот же	Центр. часть
+85	1(010)	38	Ка-Фл-Ди-Пл	-
+87	1(010)	40	Ка-Ди-Фл-Пл	-
-84	1(010)	34	Ка-До-Ди-Пл-Фл	-
-85	1/1007 (010)	32	Ка-Ди-Фл-Пл	-
-	1/1007 (010)	38,5	Ка-Ди-Пл	Центр. часть
+86	1(010)	33	Ди-Ам-Пл-Ка	-
+86	1(010)	31	Тот же	-

Номер образца	Место взятия	Координаты двойниковой оси, град		
		№у	№пп	№р
252/130	Приазовье, Мариупольское рудное поле	6,5	84	88
71/48	Там же	84,5	5,5	87,5
71/90	" "	78	12	89
71/90	" "	12	78	89
72/100	" "	81,5	9	88
72/100	" "	6	84,5	88,5
272/I02	" "	16	74	87
272/I02	" "	78	11,5	88
37/66/I	" "	87	4,5	88
37/66/I	" "	10	80	88
39/66/5	Приазовье, бассейн Берды	22	68	87
39/66/5	Там же	71	19,5	88,5
257/I20	Приазовье, Мариупольское рудное поле	71	19,5	85,5
272/I06,4	Там же	73	19	81
71/29	" "	25,5	65	88
33/I15	" "	50	58	57
33/I15	" "	61	38,5	67
251/I00	" "	16	74	89
251/I00	" "	11,5	79,5	89
272/99	" "	85,5	5	88,5
257/I32	" "	14	76	88,5

Роговики и сланцы

Продолжение табл.47				
№у	Закон двойникования	Номер плагиоклаза	Состав породы	Примечание
-	По спайности	15	Ка-Ди-Фл-Пл-Мк-Кв	Зона микроклинизации
-	1(100) (010)	28	Ка-Ди-Пл	Краевая часть
-78	1(100) (010)	33	Тот же	-
-84	1(100) (001)	29	" "	-
-60	1(100) (010)	30,5	" "	-
-81	1(010) (010)	27	" "	-
+90	1(010)	36	Ка-Ди-Пл-Мк	-
-	1(100) (010)	32,5	Тот же	-
+81	1(100) (010)	27	Ка-Ск-Ди-Мк-Пл	-
+82	1(100) (001)	27	Тот же	-
+80	1(010)	38	Ка-Ск-Ди-Пл-Тр	-
-	1(001)	25	Тот же	-
-	1(100) (010)	38	Ка-Ск-Ди-Фл-Пл	-
+80	1(100) (010)	39	Тот же	-
-	1(100) (001)	40	Ка-Ди-Ск-Пл-Фл	-
+80	1(100) (010)	62	Ка-Ди-Ск-Пл	-
-	1(100) (010)	54	Тот же	-
-	1(010)	36	Ка-Ди-Вол-Пл-Мк	-
+81	1(010)	31	Тот же	-
н.д.	-	-	-	-
-83	1(100) (010)	28	Ди-Пл-Лар-Ка-Мк-Кв	-
-84	1(010)	34	Ди-Пл-Фл-Ка-Кв	-

Продолжение табл. 47

Номер образца	Место взятия	Координаты двойниковой оси, град.		
		N _g	N _m	N _p
71/67	Там же	17,5	74	87
72/102	" "	20	70	88
6521/40	Бассейн Тетерева	67	24,5	81
6513/40	" "	19,5	71	86
5313/40	" "	18	72	85
6513/40	" "	69	22	85
8230	" "	32	61	76,5
7/45	" "	76,5	14,5	65
6465/I04	" "	26	65,5	65,5
6465/I04	" "	22	68	65
6465/I04	" "	13	77,5	88
9741/I17	" "	59,5	82,5	31,5
Диопсидовые гнейсы				
259/71	Приазовье, Мариупольское рудное поле	5	85,5	88,5
270/95	Там же	82	10	64,5
259/I10	" "	84	6	84
251/57	" "	74	17	87
9895/I06	Район г. Белой Церкви	19	71	84,5
9895/I06	Там же	12,5	78	86
9895/I09	" "	77	39,5	49,5
I-X	Приазовье, Мариупольское рудное поле	-	-	-
2-II	Бассейн Тетерева	-	-	-
3-I	Зап. Волынь	-	-	-
3-I	" "	-	-	-
3-I	" "	-	-	-
322	Лобукъе, с. Завалье	57	54	43,5
324	Там же	46	64	54
323	" "	46,5	66,5	53,5

№	Закон двойникования	Номер плагиоклаза	Состав породы	Примечание
-	1(010)	37	Ди-Пл-Фл-Ми-Ка-Кв	-
+84	1(010)	39,5	Ди-Пл-Фл-Ка	-
-	1(007) (010)	41	Пл-Ми-Ол-Р.об.-Ка-Кв	-
+84	1(021)	43	Тот же	Центральная часть
-	1(021)	46	" "	Промежуточная зона
-	1(007) (010)	39	" "	Внешняя зона
-78	1(010)	55	Сл-Пл-Эп-Акт-Кв	Обогащенный Эп участок
-	1(007) (010)	36	Сл-Вз-Пл-Ка	-
+84	1(010)	46	Сл-Вз-Гр-Пл-Мк-Кв	Центральная часть
-	1(010)	42	Тот же	Промежуточная зона
-84	1(010)	33	" "	Краевая часть
-	1(007) 1(004)	78	Сл-Гр-Вз-Вол-Пл-Ка	-
СИ				
-76	1(010)	26	Ди-Пл-Мк-Кв-Р.об.	-
+76	1(007) (010)	28,5	Пл-Мк-Кв-Ди-Акт	-
-84	1(007) (010)	30	Пл-Мк-Кв-Ди-Акт-Би	-
-	1(007) (010)	36	Пл-Мк-Кв-Ди-Акт	-
-	1(010)	39	Ди-Ка-Ам-Пл	-
-	1(010)	33	Тот же	-
-	1(007) (010)	55	Ам-Ди-Ка-Пл-Вз	-
-	1(010)	70-78	Гр-Пл-Пл	Хиарук, 1970
-	1(010)	74-79	Пл-Мп-Гр	Шербак, 1959
-	1(010)	81	Пл-Кв-Мп-Гр-	
-	1(010)	86-90	Р.об.-Би	Краевая часть
-	1(010)	91-96	" "	Гнатив, 1960
-	1(010)	93,5	Пл-Гр-Пл-Р.об.-Би	Промежуточная зона
-	1(010)	96	Тот же	Центр. часть
-	1(010)	98	" "	Шербаков, 1962
-	1(010)	98	" "	Тот же

Изменение состава при обратной зональности обычно не превышает 4-5 номеров. При этом часто наблюдается сочетания в одном зерне обратной и прямой зональности. Примером может служить амфибол-пироксен-плагиоклазовый роговик, обр. 6513/40: центральная часть зерен (№ 43) окружена несколько более основной промежуточной зоной (№ 46), а внешние части сложены более кислым плагиоклазом (№ 39).

Более основные, чем андезин, плагиоклазы встречаются реже. Лабрадор № 54-62 был установлен в ассоциации с диопсидом и скалолитом на Демьянновском участке Мариупольского рудного поля. Подробнее соотношения этих минералов рассмотрены при описании скалолита.

В зоне эпидотизации содержание аортитовой молекулы в плагиоклазе иногда достигает 55%. Битовит встречается в гранат-везувиан-волластонит-пироксеновых роговиках, развитых в зоне контактного воздействия гранитоидов Коростенского plutона на карбонатные породы Кочеровского синклиниория, и в гранат-пироксен-плагиоклазовых скарнах Приазовья и северо-западной части щита. Еще более основный плагиоклаз (аортит № 93-98) установлен в метасоматических "аортозитах" (скарнах) с. Заваллья на Побужье.

Химические анализы плагиоклазов из скарнов приведены в табл. 48.

Расчет компонентного состава для этих анализов дает следующие результаты (в %): 1) Ab - 61,6, An - 36,0, Орт - 2,4; 2) Ab - 4,0, An - 95,7, Орт - 0,3. Следует отметить, что в обоих анализах установлена заметная примесь магния, который, по мнению И.Б. Шербакова (1962), изоморфно замещает кальций в решетке плагиоклаза. Возможность подобного замещения допускает и У.А. Дир (1962). Спектральный анализом в этих же образцах установлены сотые доли процента Ba, тысячные - Ti, Zr, Pb, Ca и Sr, десятические - Cu, Ве и Ag.

Наряду с широким замещением плагиоклаза микроклином, связанным с процессами щелочного калиевого метасоматоза сравнительно высокотемпературной стадии регressiveного метаморфизма, известны и более низкотемпературные процессы замещения плагиоклаза. Прежде всего следует отметить весьма распространенное развитие по плагиоклазу апидота, обычно вместе с мелкозернистым кальцитом. С более низкотемпературными гидротермальными процессами связано изредка наблюдающееся замещение плагиоклаза пренитом. Сравнительно слабо в карбонатных породах развита серицитизация, хотя иногда встречаются сплошные мелкочешуйчатые агрегаты серицита по плагиоклазу.

Микроклин

Из числа калиевых полевых шпатов в карбонатных породах встречается только микроклин-перитит, обычно связанный с наложением процессов гранитизации.

Микроклин аллотриоморfen по отношению к остальным породообразующим минералам и иногда образует резко ксеноморфные межгранулярные выделения.

Таблица 48
Химический состав плагиоклазов (вес.%)

Оксиды	I	2
SiO_2	61,74	42,37
TiO_2	Следы	Следы
Al_2O_3	23,92	36,44
Fe_2O_3	0,07	0,20
FeO	0,10	Не обн.
MnO	0,02	0,005
MgO	0,50	0,70
CaO	6,30	19,16
Na_2O	6,62	0,46
K_2O	0,35	0,07
R_2O_5	0,06	0,01
SO_3	-	0,10
H_2O^-	0,22	Не обн.
$H.O. (H_2O^+)$	0,47	0,25
Сумма	100,37	99,65
$d, g/cm^3$	-	2,765

Примечание: 1 - обр. 10045/210 - диопсид-амфиболовый скарн, район г. Белой Церкви, аналитик А.А. Стригина; 2 - пироксен-гранат-плагиоклазовая порода (скарн), Побужье, район с. Завалья (Щербаков, 1962).

Значительно реже (в некоторых скаполитовых кальцифирах) он бывает идиоморфен по отношению к скаполиту и кальциту.

Обычно в микроклине наблюдаются тонкие ните- и линзовидные (реже книковатые или ленточные) перититы и довольно четкая решетчатая структура.

Показатели преломления: $n_g = 1,528 \pm 0,001$, $n_p = 1,522 \pm 0,001$;
 $-2V = 73-74^\circ$.

Микроклин обычно значительно меньше затронут процессами изменения, чем плагиоклаз; но иногда по нему развивается буроватое пелитоморфное вещество.

Химический анализ микроклина из скаполит-диопсидового кальцифира бассейна Тетерева (обр. 6681/50) показал следующее содержание в нем породообразующих компонентов (вес. %): SiO_2 - 63,35; TiO_2 - 0,02;

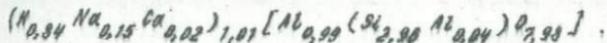
Al_2O_3 - 18,88; Fe_2O_3 - 0,05; FeO - 0,50; MnO - 0,03; MgO - 0,18;

CaO - 0,42; Na_2O - 1,71; K_2O - 14,39; H_2O^- - 0,06; H_2O^+ - 0,53;

СУММА - 100,12.

Помимо этого, спектральным анализом установлены (%): $\text{Na} = 0,10$, $\text{Ab} = 0,53$, $\text{An} = 0,001$, K и Ca следы.

Формула минерала, рассчитанная на 5 катионов, такова:



В переводе на миналы это составит 84% ортоклазовой молекулы и 16% пла-гиоклаза № 12.

Равновесие в системе альбит-анортит при высоких температурах было рассмотрено Т.Бартом (цитировано по Дири и др., 1966). Поскольку микроклин-пертит возник в результате распада твердого раствора K-Na -полевого шпата, состав его может быть использован для ориентировочного определения температуры его образования. По диаграмме Барта, нижний предел устойчивости калиевого полевого шпата с содержанием порядка 15% альбита составляет около 400°C .

Микроклин является явно наложенным минералом и развивается в результате щелочного калиевого метасоматоза магматической стадии и начальных этапов (ранняя щелочная стадия) послемагматического метасоматоза. Обычно он замещает плахиоклаз, причем в участках интенсивной микроклинизации наблюдается уменьшение основности плахиоклаза. К этим же участкам часто приурочено выделение гидротермального кварца и еще более поздне-го эпидота.

Иногда микроклин замещает все минералы и образует почти мономине-ральные скопления.

Скалолит

Скалолит – один из наиболее типичных метасоматических минералов. Образование его связано с натриевым высокотемпературным метасоматозом. Он широко распространен среди карбонатных пород Приазовья, менее – на Побужье, Среднем Приднестровье и в бассейне Тетерева. В карбонатных по-родах Криворожско-Кременчугской зоны скалолит не обнаружен, за исключе-нием Правобережных магнитных аномалий (Желтянский участок).

Более всего скалолит развит в кальцифирах и особенно в скарнах, где он нередко образует самостоятельные почти мономинеральные прослои. В скарнах скалолит обычно приурочен к контакту карбонатных пород с жила-ми аплит-пегматидного гранита, где совместно с диопсидом и плахиокла-зом слагает эндоконтактную зону. В зависимости от соотношения этих ми-нералов выделяются существенно скалолитовые, диопсид-скалолитовые и ди-опсидовые прослои. Последние два типа прослоев (с плахиоклазом или без него), по А.А.Маракушеву (1958), можно отнести к околоскарновым образо-ваниям. В известковых роговиках скалолит встречается в ассоциации с кальцитом, волластонитом и диопсидом. В крамерах редкие зерна скалолита рассеяны среди карбоната.

Скалолит образует почти изометричные таблитчатые и овально-округ-лые, реже неправильно ограниченные зерна размером 0,1–1 мм, но иногда

(в мономинеральных скоплениях) до 2-10 мкм. Бесцветный, спайность в большинстве случаев развита слабо. По краям зерен и вдоль трещин спайности наблюдаются выделения мутных буроватых недиагностируемых продуктов изменения. Обычно скаполит аллотриоморфен по отношению к кальциту и диопсиду, но взаимоотношения с последним не вполне ясны. В некоторых случаях скаполит образует включения в округлых зернах диопсида или характеризуется идиоморфными очертаниями. Иногда вокруг зерен скаполита наблюдается выделение зернистых каемок плагиоклаза; в других случаях установлено замещение скаполита микроклином. Скаполит встречается исключительно в кальцитсодержащих породах в ассоциации с пироксеном, плагиоклазом, волластонитом и никогда не наблюдается вместе с доломитом.

Судя по оптическим свойствам (табл. 49), состав скаполитов различный: от дилита до мейонита. В Приазовье и бассейне Тетерева обычно развиты скаполиты с содержанием мейонитового минерала 45-60%, а в Приднестровье и Побужье - 70-80%. Показатели преломления: $n_D = 1,588 - 1,590$, $n_B = 1,547 - 1,556$.

Химический состав скаполитов и коэффициенты кристаллохимических формул, рассчитанных на 16 катионов, даны в табл. 50 и 51.

Формульные единицы катионов, в частности группы натрия - кальция, до некоторой степени условны, что подтверждается повышенными количествами в химических анализах MgO (3,00% в обр. 40/137), K_2O (2,33% в обр. I-B), CaO (4,10 в обр. I-B и 3,43% в обр. 37/66/1). Очевидно, это связано с загрязнением монофракций посторонними примесями, скорее всего - карбонатами.

Удельный вес скаполитов, как обычно, возрастает по мере увеличения содержания в них мейонитового компонента.

Спектральным анализом в скаполитах установлено наличие $Cu - 0,5\%$, $Na - 0,01\%$ и $Li - 0,005\%$.

Спектры paramagnитного резонанса проанализированных скаполитов представляют собой одиночные линии с $\Delta H = 1,5$ Гц (рис. 42). Величины вторых моментов составляют: $\Delta \bar{H}_2^2 = 0,57$ Гц² (обр. 6681/50) и 0,56 Гц² (обр. 37/66/1). Полученные значения моментов свидетельствуют о слабом дипольном взаимодействии между протонами, а следовательно, о больших межпротонных расстояниях. Это позволяет предположить, что вода входит в скаполиты в виде обособленных слабо взаимодействующих OH-групп.

По рентгеноспектральному анализу обр. 6681/50 рассчитаны параметры элементарной ячейки, в которой $a = (12,08 \pm 0,03) \text{ \AA}$, $c = (7,57 \pm 0,03) \text{ \AA}$. Для чистых марилита и мейонита параметры элементарной ячейки, по Ди-ру и др. (1966), $a_{(Mg)} = 12,075$ и $a_{(Mg)} = 12,13 \text{ \AA}$; $a_{(Mg)} = 7,516$ и $a_{(Mg)} = 12,13 \text{ \AA}$. Исходя из этих данных, параметр a не может быть использован для определения состава скаполита, так как погрешность его определения ($\pm 0,03$) почти перекрывает разность значений для чистых минералов. По параметру c (с учетом погрешности) скаполит обр. 6681/50 содержит 47% мейонита, что полностью отвечает химическому анализу.

Иногда намечается определенная закономерность в изменении состава скаполитов, когда в последовательно сменяющихся прослоях установлены дипир № 31, дипир № 45 и мицонит № 73 (в обнажении по р. Кальчику у с. Перемоги). Очевидно, в данном случае прослои с более основным скаполитом тяготеют к карбонатным породам, а с более кислым — к альмосиликатным (аплит-пегматоидным гранитам).

Существенный интерес представляют взаимоотношения скаполита с плагиоклазом. По данным Д.С. Коржинского (1945), Т.Барта (1956) и А.А.Маракушева

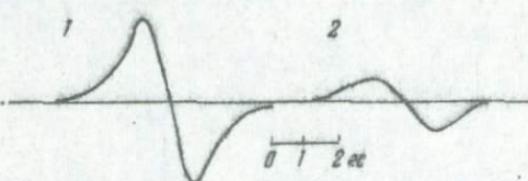


Рис. 42. Спектры ПМР скаполитов:
1 — обр. 6681/50; 2 — обр. 37/66/I.

кушева (1965), возможно равновесное существование этих минералов. Так, А.А.Маракушев считает, что при слабой скаполитизации в однообразной геохимической обстановке в высокотемпературных условиях возникает "локальное" или "мозаичное" равновесие между скаполитом и плагиоклазом. В существующих скаполитах и плагиоклазах существует экстремальная точка, отвечающая № 65 плагиоклаза и скаполита.

В.И.Кицул (1969), изучив составы скаполитов и плагиоклазов в породах различных фаций, пришел к выводу, что экстремальная точка смещается по мере перехода пород от одной фации к другой. По его мнению, экстремальный состав этих минералов, установленный А.А.Маракушевым, свойствен высокотемпературным условиям гранулитовой фации. Для эпидот-амфиболитовой фации экстремальное состояние наступает при содержании 35% мейонита и аортита в соответствующих минералах.

В.А.Хариков (1966), признавая существование равновесного взаимоотношения этих минералов, отмечает, что в условиях повышенного давления с кислым скаполитом ассоциирует основный плагиоклаз, а при пониженном давлении наблюдаются обратные отношения.

В противоположность всем этим взглядам, некоторые исследователи (Шью, 1960; Файф и др., 1962; Дыкин и др., 1967) отрицают существование закономерной связи между составами скаполитов и плагиоклазов.

В скаполитоодержащих породах Украинского щита наблюдается изменение состава скаполитов, а ассоциирующий с ними плагиоклаз практически не изменяется. Нанеся данные по приазовским породам на диаграммы состава скаполит-плагиоклаз (Коржинский, 1945; Маракушев, 1965), видим отсутствие корреляционной связи между этими минералами. Они являются

Таблица 49

Оптические свойства скалолитов

Номер образца*	Район	n_g	n_p	$n_g - n_p$	Содержание мейлонитового компонента, %		Литературный источник
					по Йиру и др., 1966	по химическому анализу	
251/86 6681/50	Приазовье Бассейн Тетерева	1,554 1,566	1,543 1,547	0,011 0,019	27 42	- 46	-
37/66/2	Приазовье	1,575	1,548	0,027	58	-	-
37/66/1	"	1,578	1,547	0,031	58	55	-
257/120	"	1,588	1,554	0,034	72	-	-
39/66/10	"	1,592	1,554	0,038	75	-	-
20/2	Приднестровье	1,582	1,548	0,033	70-75	78,5	-
40/137 I-Б	" Подобурье	1,586 1,590	1,548 1,556	0,036 0,034	70 88	61,4 65,2	Слензак, 1960 Беру, 1972 Бобровник, 1946

* 251/86 - флогопит-амфибол-диопсид-скалолитовый кальцифир; 6681/50 - скалолит-диопсидовый кальцифир; 37/66/2 - диопсид-скалолитовый кальцифир со сфероком; 37/66/1 - диопсид-микроклин-скалолитовый кальцифир со сфероком; 257/120 - плагиоклаз-флогопит-диопсид-скалолитовый кальцифир; 39/66/10 - плагиоклаз-диопсид-скалолитовый кальцифир; 20/2 - микроксен-плагиоклазовый гнейс; 40/137 - кальцифир; I-Б - кристаллический известняк (кальцифир) из ксеноолита.

Таблица 50

скаполитов (вес.%)

Номер образца	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
37/66/I	51,15	Следы	23,33	0,16	0,28	0,02	1,17	12,25
6681/50	52,32	-	24,37	0,64	0,07	0,02	0,38	10,66
20/2	45,17	0,07	29,35	0,63	0,22	0,02	0,83	19,17
40/137	43,83	-	26,45	1,08	1,11	-	3,00	18,73
I-Б	41,32	-	30,07	-	0,28	-	0,80	20,09

* В обр. 20/2 вместо Ca - F .** В том числе $P_2O_5 = 0,06\%$

37/66/I - скарн, Приазовье; 6681/51 - кальцифир, бассейн Тетерева; цианит, Приднестровье; I-Б - кристаллический известняк (кальцифир) из

*** Анализы обр. 37/66/I и 6681/51 выполнены А.А.Степченко; обр. 20/2 - обр. I-Б - анализ Д.П.Боровника (1948).

Na_2O	K_2O	H_2O^-	H_2O^+	CO_2	SO_3	Cl	Сумма	Сумма с поправками	d_{2/cm^3}
5,08	1,62	0,07	1,07	3,43	0,04	0,79	100,46	100,28	2,677
7,04	0,76	0,08	0,11	2,20	0,05	2,01	100,71	100,27	2,655
3,07	0,12	0,07	0,74	-	0,40	0,24	100,16 ^{не}	100,06	2,75
2,82	0,27	0,56	0,12	1,26	0,45	0,12	99,80	99,77	-
0,50	2,33	0,61	-	4,10	0,60	-	100,15	100,15	-

20/2 - пироксен-плагиоклавовый гнейс, Приднестровье; 40/137 - калькоенолита, Побужье, от. Гнивань.

анализ О.И.Слензака (1960); обр. 40/137 - анализ М.И.Жеру (1972),

Коэффициенты кристаллохимических формул

Номер образца	Si	Al	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mg	Ca
37/66/I	7,80	4,20	0,02	0,03	0,26	1,88
6681/50	7,76	4,24	0,07	-	0,07	1,69
20/2	6,688	5,105	0,071	0,026	0,178	8,042
40/137	6,556	4,659	0,126	0,135	0,665	2,995
I-Б	6,432	5,524	-	0,028	0,065	3,352

Таблица 51

и железистость скаполитов

No	K	OH	CO_3	SO_4	Cl	F	$f_{\text{сост}}$	$f_{\text{общ}}$
1,50	0,31	0,21	0,58	-	0,21	-	12,12	17,14
2,03	0,14	0,06	0,44	-	0,50	-	9,09	47,37
0,872	0,018	0,729	-	0,045	-	0,116	13,04	35,48
0,809	0,055	0,126	0,252	0,045	0,027	-	16,85	28,16
0,150	0,449	-	1,741	0,075	-	-	30,00	30,00

неравновесными, что отчетливо выражено в их реакционных взаимоотношениях. Очевидно, изменение основности скаполита при более или менее выдержанном составе плагиоклаза свидетельствует об изменчивости потенциала летучих компонентов параллельно с неустойчивостью температурного режима.

Следует отметить, что наряду с преобладающим развитием скаполита по плагиоклазу иногда наблюдается и обратное взаимоотношение, когда плагиоклаз вытесняет скаполит, как это описано А.П.Борисевичем и др. (1960) для эклогитоподобных пород. В них скаполит, по мнению авторов, является первично метаморфогенным минералом. Однако это вряд ли применимо к скарнам или околоскарновым породам, первичный состав которых явно не благоприятствовал образованию скаполита при прогреоизном метаморфизме. Скорее всего развитие плагиоклаза по скаполиту вызвало мигматизацию всей толщи пород, когда фронт гранитизирующих растворов значительне характеризовался низкой активностью калия, и привносился только натрий (образование плагиомигматитов). С увеличением интенсивности мигматизации активность калия возрастает, развивается ильироклин, замещающий скаполит и плагиоклаз.

В андезоне скаполит содержащих пород, обнажающихся по р.Кальчику у с.Перемоги, прослеживаются проалси, сложенные скаполитом и диопсидом, для которых характерны диабластовые прорастания. Такие прослои несомненно представляют собой продукт десилификации миг. аплит-легматоидного гранита. В связи с плохой обнаженностью нельзя проследить полный разрез зоны контакта ирамора и гранита. Известно лишь, что скаполит-диопсидовые породы располагаются между форстерит-диопсидовыми кальцифирами со шпинелью и флогопитом и диопсид-плагиоклазовыми околоскарновыми породами. Очевидно, образование скаполита в данном случае было следствием проявления постмагматического биметасоматоза на контакте двух резко различных по составу сред, в ходе которого из карбонатных пород вносились кальций и магний, а из гранитов - кремнезем и глинизем. Различная подвижность этих компонентов обусловила изменчивость состава скаполитов в отдельных прослоях контактной зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Карбонатные породы Украинского щита претерпели сложные метаморфические и метасоматические преобразования при различных термодинамических условиях. Слагавшие их минералы являются свидетелями или продуктами всех этих процессов и содержат определенную информацию о них.

Главными породообразующими минералами карбонатных и алюкарбонатных известьково-силикатных пород являются кальцит, доломит, форстерит, моноклинный пироксен, амфибол, флогопит, серпентин, скалолит, гранат, плагиоклав, реже — хондродит, везувиан и брусит. К второстепенным и широко развитым акцессорным минералам относятся шпинель, офернит, апатит, пирротин, пирит, магнетит, кварц, эпидот, пренит, хлорит, пектолит.

Редко встречаются халькопирит, галенит, барит, флюорит, гематит, ильменит, рутил, графит, тальк и др.

Основные породообразующие минералы карбонатных пород относятся к кислородным солям.

Карбонаты представлены кальцитом и доломитом. Каждый из них может образовывать почти мономинеральные породы, но чаще, за исключением бруцит-кальцитовых и некоторых доломитовых мраморов, в них содержится примесь второго карбоната. Совместно встречаются оба карбоната и в кальцифирах магнезиальной ветви (флогопит-диопсид-форстеритовых, серпентин-флогопитовых, хондритовых и др.), но в скалолите-пироксен-плагиоклазовых и волластонитовых кальцифирах, а также известково-силикатных роговиках и скариах развивается только кальцит. Меньшая по сравнению с кальцитом распространенность доломита связана с содержанием в исходных осадках примеси кремнезема, который при прогрессивном метаморфизме реагировал с доломитом, образуя магнезиальные или известково-магнезиальные силикаты и кальцит. Во всех случаях одновременного развития двух карбонатов устанавливается более позднее образование кальцита и замещение им доломита. В то же время в чисто карбонатных породах доломит устойчив от низкотемпературных условий вплоть до гранулитовой фации. Диссоциация его на кальцит и периклаз проходит при температуре выше 800°С. В связи с отсутствием периклаза в карбонатных породах щита эту цифру можно рассматривать как верхний температурный предел их метаморфизма.

Выделяются несколько генераций кальцита: 1) первично-осадочный, перекристаллизованный; 2) метаморфогенный, образующийся при прогрессивном метаморфизме в результате реакций доломита с содержащимися в осадках квартцем; 3) метасоматический, образовавшийся при аналогичных реакциях в связи с высокотемпературным метасоматическим привносом кремнезема; 4) гидротермальный эпидот-амфиболитовой фации, выделяющийся с эпидотом; 5,6) низкотемпературный гидротермальный — замещение диопсида и амфиболов криптоизернистым кальцитом совместно с тальком и серпентином и выделение кальцита в псевдоморфозах серпентина по оливину.

По содержанию магнезиального компонента в кальците можно ориентировочно установить температуру образования двухкарбонатных ассоциаций. Для мраморов и кальцифиров приводится по этому геотермометру получена температура 570–660°С, для кальцифиров побужий Петровского района — 570°С для мраморов бассейна Тетерева — около 500°. По-видимому, эти цифры немного занижены, но они характеризуют относительный уровень температурного режима.

Очень широко развиты в карбонатных и особенно в апокарбонатных известково-силикатных породах минералы класса силикатов: ортосиликаты, цепочечные и слоистые силикаты и каркасные алюмосиликаты.

Оливин, представленный в большинстве случаев форстеритом, является характерным минералом большинства высокометаморфизованных мраморов и кальцифиров. Реже в магнетит- и гранатсодержащих кальцифирах Побужья развиты более железистые разности. Все оливинсодержащие породы относятся к высокотемпературным образованиям. Особенна типична ассоциация Фо-Шп-Ка, относящаяся к гранулитовой фации. Форстерит очень чувствителен к изменению Pf -условий. При понижении температуры метаморфизма он замещается диопсидом и амфиболом, а в условиях резкого снижения температуры и поступления большого количества воды — серпентином.

Едва ли не реже в кальцифирах встречаются минералы группы гумита (хондрит и клинсогумит), связанные с метасоматическим привносом фтора и кремнезема.

Гранаты гроссуляр-андрадитового ряда наиболее характерны для контактных роговиков и скарнов, широко развитых в Приазовье и в западной части щита. Состав гранатов зависит от характера рудоносности вмещающих их скарнов. Большинство гранатов Приазовья попадает в поле гранатов из полиметаллических и железорудных месторождений, а гранаты Волини и Побужья — в поле шеелитоносных скарнов, в известково-силикатных сланцах Восточного Приазовья был встречен высокомарганцовистый гранат, содержащий 46% спессартинового компонента.

Еще один сравнительно редкий скарновый минерал — везувиан встречается на Волинии. Образование его связано с гидротермальной переработкой более высокотемпературной гранат-салитовой ассоциации.

Сфен — наиболее распространенный акцессорный минерал карбонатных пород. Он встречается во всех их разновидностях, кроме форстеритсодержащих мраморов и кальцифириров. Особенности его состава (преобладание редкоземельных элементов церевой группы) позволяют связывать образование сферы с высокотемпературным этапом регрессивного метаморфизма; наличие зональности свидетельствует о полигранитной его кристаллизации.

Образование волластонита в карбонатных породах Украинского щита обычно связано с метасоматическим привносом кремнезема. Он относится к высокотемпературной кальцит-волластонитовой ассоциации, устойчивой при сравнительно низком давлении. При понижении температуры и привносе натрия волластонит замещается пектолитом.

Клинопироксены чрезвычайно широко распространены в карбонатных породах. Они образуются в условиях гранулитовой и амфиболовой фаций прогрессивного метаморфизма и высокотемпературного диагенеза, а также в связи с наложением процессов скарнирования. В мраморах и кальцифирах развиты мало железистые представители ряда диопсид-геденбергит, в известково-силикатных роговиках, скарнах и околоскарновых породах преобладают салит-авгиты и реже встречаются фессакиты; в обогащенных марганцем известково-силикатных сланцах Приазовья встречен мангансалит. При изучении природы аналитически устанавливаемых в пироксенах потерь при проектировании установлено, что они могут быть связаны с тонкими вrostками гидросилисодержащих минералов (амфиболов и слид) либо карбонатов. Однако здесь возможна и систематическая ошибка в определении Mg/O (п.п.п.). Клинопироксены слабо реагируют на изменение Pf -условий, поэтому выяснение их фациальной принадлежности основано на анализе парагенезисов. К гранулитовой фации относится ассоциация Ил-До-Ка-Шп, к амфиболовой Ил-Гр-Ка-До. Пироксены скарнов и околоскарновых пород отличаются повышенной железистостью.

В карбонатных породах Украинского щита развиты кальциевые амфиболы, относящиеся к группам tremolит-актинолита, парагастита и обыкновенной роговой османки. Первые две разновидности наиболее характерны для мраморов и кальцифириров, где они развиваются по форстериту и диопсиду в регрессивную стадию метаморфизма. Только в мраморах Криворожско-Кременчугской зоны tremolит образуется при прогрессивном метаморфизме в условиях эпидот-амфиболовой фации. Обыкновенная роговая османка широко развита в известково-силикатных роговиках западной части щита и обычно связана с наложением процессов гранитизации.

Флогопит — единственный представитель слюд среди породообразующих

минералов карбонатных пород. Выделяют две генетические группы флогопитов: из недорыненных Mg_2 карбонатных пород и из пород без следов недорынности Mg_2 . Вторая группа отличается повышенной железистостью и большим содержанием ионитового компонента. Попытка выяснить причины недостатка воды в большинстве анализов флогопитов не увенчалась успехом. Специальными исследованиями флогопитов с нормальным и резко заниженным по результатам химического анализа содержанием воды установлено, что количество протонов (данные ЯМР) и энергетическое состояние OH -групп (данные ИК-спектрофотометрии) в этих образцах практически одинаковы. Образование флогопита в карбонатных породах проходило на регressiveйной стадии метаморизма в связи с метасоматическими процессами, сопровождавшимися привносом калия, фтора и, возможно, глиноэзма. Предположение о раннем метаморфогенном генезисе флогопита, основанное на идиоморфизме его по отношению к другим минералам, не подтверждается.

Особую группу составляют барийсодержащие флогопиты, встречающиеся в некоторых кальцифирах Приазовья. По-видимому, они связаны с первично обогащенными барием прослоями карбонатных пород.

Широко распространены в карбонатных породах серпентин, развивающийся по форстериту как продукт низкотемпературного гидротермального метасоматоза. При интенсивном развитии процесса он вытесняет и другие силикаты, а также карбонаты.

Каркасные силикаты в карбонатных и апокарбонатных породах представлены плагиоклазом, микроклином и скаполитом. Первый из них в качестве породообразующего минерала выступает в амфибол- и гранат-пироксен-плагиоклазовых роговиках и особенно широко развит в гранат-пироксен-плагиоклазовых скарнах. Состав плагиоклаза в большинстве случаев отвечает андезину Ab_{30-45} . Более кислые разности встречаются в зонах наложенной микроклинизации, более основные (битовник-лабрадор) - в скарнах.

Менее распространен микроклин; он связан с наложением процессов гранитизации и развивается в результате щелочного калиевого метасоматоза магматической стадии и начальных этапов послемагматического метасоматоза.

Скалолит является высокотемпературным метасоматическим минералом; он широко развит в кальцифирах и скарнах. Состав скаполита различен: от дипира до мицонита; однако преобладают разности с содержанием 45-60% мейонитового компонента.

Из числа рудных минералов в карбонатных породах наиболее распространены пирротин и пирит; реже встречается магнетит. Однако на Добужье известны обогащенные магнетитом (рудные) кальцифир и скарны.

Единичные находки акцессорных халькопирита, молибденита и галенита, а также барита и флюорита представляют в настоящее время только минералогический интерес. Тем не менее они могут свидетельствовать о перспективной рудоносности карбонатных толщ.

ЛИТЕРАТУРА

- Бакало В.В. Про титаніт з району Умані. - Геол. журн., т.26, вип.6, 1966.
- Барт Т. Теоретическая петрология. И., Ил., 1956.
- Белевцев в Р.Я. Проблемы метаморфической зональности докембрия. Киев, "Наукова думка", 1975.
- Бенкрофт Г., Меддока А., Барни Р. Применение эффекта Мессбауэра в минералогии силикатов. I. Силикаты железа с известной структурой. - В кн.: Физика минералов. М., "Мир", 1971.
- Бодриевич А.П., Омирово Г.И. Стабильность кристаллической структуры ксенолитов гроссуляр-лироксен-дилензитовой породы (гросспилита) из химберлитов Якутии. - Геология и геофизика, 1960, № 3.
- Бобровников Д.П. О диопсиде окрестностей Гнивань. - Мин. об. Львовск. геол. об-ва, 1947, № 1.
- Бобровников Д.П. Скалолит из кристаллического известняка (ксенолита) гранодиоритового карьера окрестностей ст. Гнивань Бинницкой области. - ДАН СССР, 1946, т.59, № 2.
- Бобровников Д.П. Волластонит из кристаллического известняка окрестностей ст. Гнивань. - Мин. об. Львовск. геол. об-ва, 1951, № 5.
- Бобровников Д.П. Кристаллический известняк окрестностей ст. Гнивань Бинницкой области. - Зап. Всесоюзн. мин. об-ва, сер. П., ч. 62, вып. 4, 1953.
- Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчету формул минералов. И. "Наука", 1964.
- Будников П.Л., Бережко И.А. Реакция в твердых фазах. И., Промстroiизиздат, 1949.
- Вальтер А.А. Ассоциация минералов в экзилите Мариупольского железорудного месторождения (Приазовье). - Мин. об. Львовск. геол. об-ва, 1970, № 24, вып. 3.
- Вальтер А.А. и др. О двух типах распределения атомов железа в структуре широксенов, схожих с хеденбергитом. (По данным Мессбауэровской спектроскопии). - ДАН СССР, 1970 т.192, № 3.
- Васильева С.В. Микрохимические особенности и химический состав апатита. - В кн.: Апатиты. И. "Наука", 1966.
- Великославинский Д.А. Изменение состава биотитов и гранатов из разных метаморфических зон Мамско-Бодайбинской толщи. - Груды Лабор. геологии докембria АН СССР, 1960, вып. II.
- Великославинский Д.А. Изменение соотношений в группе катионов шестерной координации в биотитах при региональном метаморфизме. - В кн.: Региональный метаморфизм докембрискых формаций СССР. М., "Наука", 1965.
- Винчелла А.Н. и Винчелла Г. Оптическая минералогия. И., Ил., 1953.
- Гинзбург И.В. Гастингсит зоны щелочно-гранитного метасоматоза и изоморфизм в моноклинных амфиболах. - Труды Мин. музея АН СССР, 1961, вып. II.
- Глебавский Е.Б. и др. Лироксены метаморфических пород Приазовья. - Геол. журн., 1973, т. 33, вып. I.
- Гнати Г.И. О гранате из гранат-лироксен-плагиоклазовых пород за-

- надной Волыни. - Мин. об., Львовск. геол. об-ва, 1960, № 14.
- Дириу.А., Хаури.Р.А., Зусмак.Д., Породообразующие минералы.М., "Мир", 1965, 1966.
- Добрей.Ю.Л. и др., Породообразующие пироксены. М., "Наука", 1971.
- Димкин.А.М., Могилев.М.П., Тетерев.Г.И., К вопросу о генезисе скаполита в магнетитовых месторождениях Тургая. - В кн.: Геология и генезис магнетита месторождений Сибири.М., "Наука", 1967.
- Жарико.В.А., Зависимость существующих составов скаполита и плагиоклаза от глубинности. - ДАН СССР, 1966, т.170, № 4.
- Беру.И.И., Докембрий Молдавии. Кишинев, "Штиинца", 1972.
- Бравиникова.Н.И., Об изоморфных замещениях в сфенах. - Геохимия, 1957, № 3.
- Івантишин.М.М., Засець.А.П., Куп.В.П., Акцессорні рідкісні мінерали та розташування в метаморфічних породах УМ. Київ, "Наукова думка", 1965.
- Іщенко.Д.І., Про карбонатні породи верхньої світи Кривого Рогу. - Геол. журн., 1956, т.18, вип.2.
- Каньги.Н.І. и др., О перспективах выявления метаморфогенных месторождений марганца и фосфатов в докембрийских карбонатных толщах Приазовья. - Геол. журн., 1969, т.29, вып.4.
- Карбонатные породы Українського щита. Автори: Полівко Н.І., Сиротан Р.І. и др. Київ, "Наукова думка", 1975.
- Карпюк.В.І. и др., Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, изд. Ин-та геохим. ОИ АН СССР, 1971.
- Кепежинска с. К.Б. Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. М., "Наука", 1965.
- Кицуль.В.И., Оптические свойства и химический состав пироксенов из метаморфических пород кенгурской серии Алданского щита. - В кн.: Геология и петрология докембрая Алданского щита. М., "Наука", 1966.
- Кицуль.В.И., Сопряженность составов существующих скаполита и плагиоклаза и закономерности их изменения в парагенезисах метаморфических и метасоматических горных пород. - В кн.: IV Всесоюз. петрограф. совещ. Баку, Изд-во АН АзССР, 1969.
- Кононова.М.А., Состав и свойства пироксенов из чаркоитовых пород Верхнего Побужья. - Конституция и свойства минералов, 1966, вып.1.
- Кононова.М.А., О пироксенах чаркоитовых пород Среднего Побужья. - Конституция и свойства минералов, 1967, вып.2.
- Коржинский.Д.С., Факторы минеральных равновесий и минералогические факторы глубинности. - Труды ИГН АН СССР, сер. петрограф., 1940, № 5, вып.12.
- Коржинский.Д.С., Закономерности ассоциаций минералов в породах архея Восточной Сибири. - Труды ИГН АН СССР, сер. петрограф., 1945, № 21, вып.1.
- Коржинский.Д.С., Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. - Труды ИГН АН СССР, сер. петрограф., 1947, вып.29.
- Коржинский.Д.С., Очерк метасоматических процессов. - В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.
- Костов.И., Минералогия. М., "Мир", 1971.
- Костюк.В.П., Парагенетический анализ кристаллических пород Подолии в районе Г.Винницы. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
- Костюк.Е.А., Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. М., "Наука", 1970.
- Кравченко.Г.Л., Новые данные о составе и возрасте железисто-известково-силикатных сланцев Приазовья. - Геол. журн., 1970, т.30, вып.6.
- Кравченко.Г.Л., О находке барияного флогопита в карбонатных породах Приазовья. - Геол. журн., 1975, т.25, вып.3.
- Кравченко.Г.Л., Щербаков.І.В., Вапняки та вапняково-силикатні сланці Приазов'я. - Геол. журн., 1967, т.27, вып.3.
- Карпова.Е.Д., Иванецов.А.Г., Скарны. - В кн.: Измененные

- околорудные породы и их поисковое значение. М., Госгеолтехиздат, 1954.
- Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., "Наука", 1968.
- Лицарев М.А. Генезис флогопитовых месторождений Алдана. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 67.
- Лучицкий В.І. Тетерево-Сузька метаморфічна серія. - В кн.: Український кристалічний масив. Київ, Вид-во АН УРСР, 1947.
- Маракушев А.А. Петрология Таежного железорудного месторождения в архее Алданского щита. Магадан, Магаданская книжн. изд-во, 1958.
- Маракушев в А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., "Наука", 1965.
- Маракушев в А.А. Петрология метаморфических горных пород. М., Изд-во Московск. ун-та, 1973.
- Маракушев А.А., Полянин Д.К. Об условиях образования белых флогопитов в доломитовых мраморах Алданского щита. - Геология и геофизика, 1960, № 8.
- Марченко Е.Я. Об акцессорном олене из Приазовья. - Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1965, № 19, вып. 3.
- Марченко Е.Я. К вопросу о происхождении акцессорного оленя в гранитоидах Приазовья. - Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1967, № 21.
- Марченко Е.Я. і Чашка О.І. Гранат із ксенолітів скарнових карбонатних порід у докембрійських гранітах Приазов'я. - ДАН УРСР, серія Б, геологія, геофізика, хімія та біогеологія, 1968, № 4.
- Махлаев В.Г. Об условиях образования карбонатных пород верхней свиты криворожской серии. - В кн.: Научн. труды Криворожск. горно-рудного ин-та, вып. XXI. Гос. научно-техн. изд-во лит. по горному делу. М., 1963.
- Мельник Ю.П. Минералы железорудных формаций. - В кн.: Геология Криворожских железорудных месторождений. Киев, Изд-во АН СССР, 1962.
- Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Никитина Л.П. - В кн.: Гранулитовая фация метаморфизма, Л., "Наука", 1972.
- Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Орсав.И., Елисеева Г.Д. Акцессорные олены из мигматитов Среднего Приднепровья. - Мин. сб. Львовск. гос.ун-та, 1965, № 19, вып. 3.
- Островский Я.А. и Петров в Б.П. Материалы по связи оптики и химического состава магнезиально-железистых слюд. - Труды ИГН АН СССР, вып. 36, петрограф. серия, 1940, № II.
- Піскорська О.К. Про деякі мінерали із скарнів Волині. - Геол. журн., 1968, т. 28, вип. I.
- Піскорська Е.К. Кристаллические известняки из района Ушомир-Пугачевка на Волыни. - Геол. журн., 1969, т. 29, вып. 5.
- Піскорська Е.К. Петрография и метаморфизм докембрийских пород Ушомирского "блока" на Волыни. Автореферат дис. на соискание учёной степени канд. геол.-мин. наук., Киев, 1972.
- Плавнина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., Изд-во Москов. гос. ун-та, 1967.
- Поправко К.А., Савич-Заблоцкий К.Н. Докембрийские кристаллические известняки из нового выхода в Западном Приазовье. - Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, № 12.
- Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. М., ИЛ, 1962.
- Ревердрат Т.В.В. Фации контактового метаморфизма. М., "Недра", 1970.
- Родионов С.Л., Абрамасьев И.М. Ксеноліти скарновідів в гніванських граноціоритах. - Геол. журн., 1957, т. 17, вип. 3.
- Свешников в Е.В., Шабанин Л.И. О зеленых клиноциркосенах из скарновых пород и некоторых других метасоматических образований. - Зап. Всесоюзн. мин. об-ва, 1961, ч.ХС, вып. 2.

- Семененко Н.П., Куков Г.В. Петровский графитоносный район
 УССР. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
- Семененко Н.П., Куков Г.В. Петровская графитоносная свита. -
 Геол. журн., т. 17, вып. 3.
- Сердиченко Ю.П. Хлориты, их химическая конституция и классификация. - Труды ИГиМ АН ССР, 1958, вып. 140, № 14.
- Сироштан Р.И., Шпигун А.А. Некоторые особенности переходов пектолита при нагревании. - Геол. журн., 1969, т. 29, вып. 4.
- Сироштан Р.И. Флогопиты Украинского щита. Препринт ИГиМ АН УССР, 1975.
- Слензак О.И. Чарнокиты Приднестровья и некоторые общие вопросы петрографии. - Труды ИГиМ АН УССР, сер. петр., мин. и геоким. вып. 7. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
- Смойчин П.П. Бруситовый мрамор Сатки. - Труды ИГиМ АН ССР, 1957, вып. 17.
- Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Львов, Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1949.
- Соболев В.С. Значение железистости фемических минералов и вспомогательные диаграммы для определения состава биотитов, роговых обманок и ромбических пироксенов. - Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1950, № 4.
- Соболев В.С., Коствко Е.А. Группа амфиболов. - В кн.: Фации метаморфизма. М., "Наука", 1970.
- Соболев Н.В. Парагенетические типы гранатов. М., "Наука", 1964.
- Стрыгин А.И. Сканы Украинского щита и их генезис. - В кн.: Физико-химические условия магматизма и метасоматоза. М., "Наука", 1964.
- Трещер В.Е. Оптическое определение породообразующих минералов. М., "Недра", 1968.
- Усенко И.С., Щербаков И.Б., Зацада А.П. Биотиты докембрия. Киев, "Наукова думка", 1972.
- Ушаков А.М. Парагенетический анализ кристаллических вапників с. Завади на Середньому Побужжі. - Доп. та повід. Львівськ. держ. ун-ту, 1959, вып. 8, ч. 2.
- Ушаков Е.Н. Минералогия и петрография метаморфических пород хлеватско-завальской свиты Побужья. Автореферат канд. дисс., Львов, 1960.
- Ушаков Е.Н. Биотиты метаморфических пород. М., "Наука", 1971.
- Файфу, Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ, 1962.
- Хитаров Н.И., Леонидов В.Я., Пугин В.А. Процесс серпентинизации и связанные с ним вопросы. - В кн.: Проблемы кристаллохимии минер., и эндоген. минералообраз. "Наука", 1967.
- Хмарук Т.Г. Іроуулляр-андрадитові гранати із метасоматитів західного Приазов'я. - В кн.: Підтання геохімії, мінералогії і петрографії. К., Вид-во АН УРСР, 1963.
- Хмарук Т.Г. Аксессорные минералы метаморфических пород бассейна р. Токмак (Приазовье). - Конституция и свойства минералов, 1966, вып. 1.
- Хмарук Т.Г. Марганцевисті силікати вапняково-силікатних сланців східного Приазов'я. - ДАН УРСР, сер. Б. Геохімія, геофізика, хімія та біологія, 1970, № II.
- Хмарук Т.Г., Щербаков И.Б. Зелені клінопіроксиени з метасоматитів Приазов'я та Побужжя. - В кн.: Матеріали з петрографії та мінералогії Українського кристалічного щита. Київ, Вид-во АН УРСР, 1963.
- Цветкова А.И. и Вальяшихина Е.П. Материалы по теоретическому исследованию минералог. Ш. Слюды. - Труды ИГиМ АН ССР, 1956, вып. 4.
- Шабинин Л.И. Еще раз о значении железистости фемических минералов. - Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, № 12.
- Шабинин Л.И. О контактово-метасоматических месторождениях бора в магнезиальных скарнах. - Геология рудных месторождений, 1961, № 3.
- Шустов В.А. Проблема флогопитоносности Украинского архея. - Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, № 12.

- Щербак М.П. Про генезис гранато-піроксено-плагіокласових порід
Житомирщини. - Геол. журн., 1959, т. XIX, вип. 4.
- Щербаков І.Б. Про генезис анортозитів Середнього Побужжя, -
Геол. журн., 1962, т. XXII, вип. 4.
- Щербаков І.Б. Взгляды Середнього Побужжя. - В кн.: Матеріали з
петрографії та мінералогії Українського кристалічного щита. - Тру-
ди ІІІ АН УРСР, серія петрографії, мінералогії і геохімії, 1965,
вип. 20.
- Щербаков І.Б. О глиноzemистості биотитов из метаморфических по-
род. - Геол. журн., 1965, т. 25, вип. I.
- Юрк І.І. Петрография Уманского и Антоновского plutонов. Київ, Ізд-во
АН УССР, 1953.
- Юрк І.І. Об осадочных карбонатах верхнего отдела криворізької серії. -
ДАН ССР, 1956, т. 107, вип. 3.
- Юрк І.І., Марчевик Е.Я. и др. Акцессорные минералы и элементы
гранитоидов докембрия Приазовья, Київ, "Наукова думка", 1973.
- Юрк І.І., Бойко Д.Д. Про новий тип силікатних мармурів на
Україні. - ДАН УРСР, 1967, № 4.
- Froendel C., Ito I. Barium-rich phlogopite from Langban,
Sweden. - Arkiv för mineralogi och geologi, 1968, B. 4, N. 5.
- Hess H.H. Chemical composition and optical properties of common
clinopyroxenes. Part I. - Amer. Miner., 1949, v. 34, Nos. 9 and 10,
Index to the powder diffraction file, 1965. ASTM Publication, PDLS-15.
- Shaw D.M. The geochemistry of vespolite. Journ. of Petrol., 1960,
v. 1, N 3.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	
САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ	
Графит	
СУЛЬФИДЫ	
Галенит	
Пирротин	
Халькопирит	
Молибденит	
Барит	
ГАЛОГЕНИДЫ	
Флюорит	
ОКСИДЫ	
Простые и сложные окислы	
Гематит	
Ильменит	
Шпинель	
Магнетит	
Рутил	
Кварц	
ГИДРООКСИДЫ	
Брусит	
Лимонит	
Вернанит	
КИСЛОРОДНЫЕ СОЛИ	
Карбонаты	
Кальцит	
Доломит	
Сульфаты	
Барит	
Фосфаты	
Монацит	
Апатит	
Силикаты	
Силикаты с изолированными тетраэдрами SiO_4	
Оливин	42
Хондродит	48
Гранат	50
Безуван	61
Сфен	62
Силикаты с кольцевыми радикалами	
Турмалин	68
Волластонит	68
Пектолит	72
Родонит	74
Силикаты с непрерывными цепочками тетраэдров SiO_4	
	74

Моноклинные пироксены	74
Амфиболы	98
Эпидот - клиноцизит	108
Пренит	109
Силикаты с непрерывными слоями	
тетраэдром SiO_4	109
Тальк	109
Слюды	110
Хлорит	125
Серпентин	126
Силикаты с непрерывными трехмерными каркасами из тетраэдров ($Si, Al)O_4$	134
Плагиоклазы	[34]
Микроклин	142
Скараполит	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	[51]
ЛИТЕРАТУРА	154

Ростислав Иванович Сироштан, Наталья Ивановна Половко,
Надежда Матвеевна Бондарева, Георгий Львович Кравченко,
Алла Яковлевна Порфекова, Галина Лукинична Сокирко,
Светлана Дмитриевна Спивак

МИНЕРАЛЫ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД УКРАИНСКОГО щита

Печатается по постановлению ученого совета
Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор Р.И.Бычкова. Художественный редактор И.П.Савицкая
Оформление художника Г.М.Балюна. Технические редакторы
Р.З.Хазирова, И.М.Байджиева. Корректор Л.И.Пузанкова

БФ 08496. Подписано в печать 7.Х 1976 г. Формат 60x84 1/16. Бумага
офс. № 2, усл.печ.л. 9,3. Учетно-изд. л. 10,13. Тираж 650 экз.
Изд. № 162. Заказ № 843 Цена 1 руб. 2 коп.

Издательство "Наукова думка". 252601, Киев-601, ГСП, ул. Репина, 3.
Киевская книжная типография научной книги республиканского производст-
венного объединения "Полиграфкнига" Госкомиздата УССР.
252004, Киев-4, ул. Репина, 4.

1 руб. 2 коп.

1841

«НАУКОВА ДУМКА»