

**Т Р У Д Ы**  
**ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК**

ВЫП. 86. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 39). 1950

**И. А. Преображенский.** Об акцессорных элементах в горных породах и о превращениях элементов. **А. А. Леонтьева.** Плавленные базальты, их свойства и применение. **И. А. Островский.** Опыты по получению искусственного гидроксил-амфибола. **М. М. Веселовская.** Химико-минералогическое исследование в области пироксенов диопсид-авгитового ряда



И. А. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ

ОБ АКЦЕССОРНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ  
И О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время накопились литературные данные об элементах, встречающихся в горных породах в малых количествах. Эти элементы различными авторами называются не одинаково: редкие элементы, микро-элементы, rare elements (Quirke, 1943), Spurenelemente (Ottemann, 1940), less common elements (Freeman, 1942), minor elements (Bray, 1942<sub>1-2</sub>), rarer metals (Sandell a. Goldich, 1943), trace elements (Wager a. Mitchel, 1943). Под этими названиями авторы подразумевают и те элементы, которые не могут быть в общем случае названы «редкими» или менее обычными, например медь, марганец, цинк. Эти элементы являются редкими, или малыми, или менее обычными только для данных пород, в противоположность «главным» элементам, составляющим основную или заметную часть породы. Поэтому существенным признаком для таких элементов является их менее малое количество в данной породе. Степень их рассеянности определяется тем, что для их качественного и количественного изучения необходимо прибегать к химическому анализу после обогащения породы данными элементами, к особым методам химического анализа или к анализам спектральному, или рентгенохимическому, или полярографическому.

Эти элементы нельзя назвать «рассеянными», так как под этим названием подразумеваются, по В. И. Вернадскому, элементы особой группы, отличающиеся отсутствием или редкостью их химических соединений в земной коре (Вернадский, 1934, стр. 27). В отношении их количества в породе эти элементы подобны акцессорным минералам, и к ним также можно применить название «акцессорные». Так они названы Сахамой (Sahama, 1936). Определение «акцессорных» элементов будет примерно такое же, какое существует для акцессорных минералов (Преображенский, 1941): «Акцессорными называются химические элементы, находящиеся в породе или минерале в таких малых количествах, что для их изучения требуется применение методов концентрации и других особых аналитических методов».

Согласно этому определению, «акцессорными» могут оказаться в отдельных случаях и такие элементы, как Mg в золоте или Al в алмазе (Chesley, 1942).

У изучающих акцессорные элементы горных пород и минералов возникают следующие вопросы:

1. Акцессорные элементы в данном типе пород.
2. Акцессорные элементы в породах определенных областей.
3. Закономерности изменения качеств и количеств акцессорных элементов в зависимости от типов пород и характера областей и от возраста пород.
4. Связь между качественными и количественными изменениями акцессорных элементов и местонахождениями их концентраций (месторождений).
5. Распределение акцессорных элементов среди минералов, входящих в состав исследуемых пород.
6. Роль акцессорных элементов в строении включающих их минералов.
7. Генетическая связь между главными и акцессорными элементами и между акцессорными элементами горных пород и минералов.
8. Генезис акцессорных элементов в горных породах и минералах.

В литературе по акцессорным элементам затрагиваются все указанные вопросы, но достаточных данных для получения ответов на эти вопросы пока не имеется.

### 1. ОБЩИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Авторы, занимавшиеся акцессорными элементами, исследовали их всесторонне. По главным направлениям исследований можно выделить следующие группы работ.

1. Обзор акцессорных элементов в общей совокупности пород (Sederholm, 1925; Tröger 1934/35; Goldschmidt, 1937; Freeman, 1942; работы Е. С. Буркера на Украине; см. Половко, 1945; Rankama, 1946).

2. Обзор акцессорных элементов в определенных группах пород: в гранитах (Harcourt, 1934; Sahama a. Rankama, 1939; Shimer, 1944; Shimer, 1943; Sahama, 1945); в гранулитах (Sahama, 1936); в пегматитах (Гаврусевич, 1933; Quirke a. Kremer, 1943; Stoll, 1945); в основных интрузиях в тешенитах (Patterson, 1945); в габбро (Wager a. Mitchell, 1943); в ультраосновных породах, габбро, диоритах, гранитах (Lundegardh, 1944); в монцонитах, латитах, лимбургитах (Bray, 1942); в основных эффузивах в базальтах, андезитах, дацитах, риолитах (Sandell a. Goldich, 1943); в осадочных породах; в пермских и верхнекаменноугольных (Поляниц, 1946); в пестроцветах (Малюга, 1947); в нижнеартистических (Миропольский, 1947).

3. Обзор акцессорных элементов в породах определенных областей: г. Каценбукель, Германия (Schröder, 1932); Урал; Кавказ; Кузнецкий Алатау; Забайкалье; Украина (Половко, 1945); Колыма; южная финская Лапландия (Sahama, 1945<sub>2</sub>); Нью-Гемпшир (Charman a. Schweitzer, 1947; Billings a. Rabbitt, 1947); Индонезия (Tongeren, 1938); Уганда (Holms, 1932).

4. Обзор отдельных элементов и групп элементов: редкие земли (Вернадский, 1929, 1936; Sahama a. Vähätalo, 1941); золото в различных породах (Lincoln, 1911), в сульфидах железа (Масленицкий, 1944); платина; рений; индий; углерод в перидотитах (Трофимов, 1940); ниобий, тантал в гранитах (Rankama, 1941); ванадий, хром, кобальт, никель (Lundegardh, 1944; Wager a. Mitchell, 1945); кобальт, никель, медь (Малюга, 1947<sub>2</sub>); торий, радий (Keevil, 1943) и многие другие.

5. Обзор акцессорных элементов в отдельных минералах: в монаците; в золоте (Warren a. Thompson, 1944); в касситерите (Болдырева, 1939); в пирите (Auger, 1941); в сфалерите (Stoiber, 1940; Evrard, 1945; Warren a. Thompson, 1945); в алмазе (Chesley, 1942); в флюорите (Bray, 1942); в галените и кальците (Frondeil и др. 1942); сподумене (Gabriel и др.,

1942); в ангидрите (Миропольский и Боровик, 1943); в торите; в поллудите (Ahrens, 1945); в боксите; в апатите и многие другие.

6. Связь акцессорных элементов с рудными образованиями: серебряные руды (Harcourt, 1934); цинк, кадмий (Graton a. Harcourt, 1935); никель (Rankama, 1490; в золе растений); вольфрам; полиметаллы и олово (Ottemann, 1940); железо и цинк (Newhouse, 1941).

7. Предположения о происхождении акцессорных элементов: свинца вследствие радиоактивного распада (Harcourt, 1934); гелия от действия космических лучей (Huntley, 1948); индия из олова (Eastman, 1937); ксенона от деления урана (Хлопин и др., 1947; Хлопин, 1944); перечисление 34 элементов и изотопов, получающихся от деления урана (Uranium Fission, 1947); литературу об измерении геологического времени по превращениям элементов см. «Report of the Committee of the Measurement of Geolog. Time», 1947.

Во многих работах указываются примененные методы исследования акцессорных элементов.

## 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АКЦЕССОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Многие авторы указывают методы анализа на акцессорные элементы. В большинстве случаев акцессорные элементы определялись спектроскопически: есть работы, в которых они определялись химически, причем число элементов было невелико. Сэндел и Голдич химическим методом «следов» определяли следующие элементы: Be, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb. Для каждого из этих элементов указываются химические процедуры (Sandel a. Goldich, 1943).

Спектральный анализ открывает большие возможности для определения акцессорных элементов: около 70 элементов могут быть определены им, причем большая часть из них — количественно (Claffy, 1947). Разнообразные методы спектрального анализа, применяемые различными исследователями, не всегда приводят к одинаковым результатам. Сравнения этих методов не встретилось в литературе; между тем оно могло бы иметь большое значение для сопоставления результатов спектральных анализов, приводимых различными авторами.

Отteman исследовал акцессорные элементы в породах и минералах Гарца, обращая особое внимание на олово. Порошок породы помещался в кварцевую трубку; трубка нагревалась в трубчатой печи, обмотка которой была разделена на 5 секций с различным числом витков. Температура поднималась до 1300°. Кварцевая трубка соединялась со стеклянной трубкой с впаянными в нее электродами, по которым пропускался ток высокого напряжения, и затем с вакуумнасосом. После включения тока печь нагревалась через 3 часа; токи высокого напряжения вызывали свечение между электродами; оно исследовалось диффракционным спектрографом с решеткой, в котором 1 Å соответствовал 0.0477 мм. В кварцевой трубке получались возгоны. Трубка разрезалась на части: каждая часть взвешивалась. Возгоны определялись спектроскопически (Ottemann, 1940).

Харкоурт (Harcourt, 1934) определял акцессорные элементы в гранитах и пегматитах из восточного Онтарио. Образцы измельчались в стальной ступке до 100 меш и исследовались спектроскопически при угольных и медных электродах. Харкоурт предполагал, что рудоносные интрузии содержат больше рудных элементов в виде акцессорных, чем нерудоносные, и для определения брал только некоторые элементы: В, Р, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Zr, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, Pb, Bi, Th. Для этих элементов изготовлялись стандартные смеси. Основой для них

служило большое количество однородного гранита, измельченного до 100 меш и сквартованного до 5 г. В стандартах помещалось до 1% и 0.1% исследуемых элементов; затем из этих стандартов готовились, путем разбавления их гранитом, смеси с содержанием элементов от 0.1 до 0.0001%. Визуально определялась интенсивность линий, обозначаемая десятью градациями. Стандартом для интенсивности служила линия марганца, 2794.82 Å. Для указанных элементов составлены таблицы интенсивности линий в зависимости от содержания элемента в стандарте как при угольных, так и при медных электродах, и интенсивность линий для гранита, взятого как основа для стандартов.

Фримен (Freeman, 1942) производил по заказам спектральные анализы разнообразных пород, доставленных разными лицами в лабораторию в Сиэтле. Образцы измельчались до 200 меш; определения производились на диффракционном спектрографе, в котором на 2" (50.8 мм) решетки приходилось 48 000 линий, что давало 7 Å на 1 мм в первом порядке и разрешающую силу 0.1 Å при 2400 Å. 10 мг порошка образца, смешанные с равным количеством угля, быстро улетучивались полностью, 30 мг подвергались действию дуги 15 сек. Спектр 2360—4600 Å измеряли на компараторе (Applied research comparator). При измельчении смеси загрязнения получалось мало, от пыли и воздуха его почти не получалось. В углях была медь, но меди было больше в образцах, чем в электродах.

Сахама пользовался рентгенохимическим методом для открытия и количественного определения редких земель в породах и минералах (Sahama, 1939), причем образец предварительно обогащался химически редкими землями в 1000—10 000 раз. В другой работе (Sahama, 1945<sub>2</sub>) Сахама пользовался и спектральным, и рентгенохимическим методами. Из 800 образцов было отобрано для анализа 426, представлявших 23 группы пород. Все 426 образцов были анализированы спектроскопически; из образцов 18 групп были приготовлены после измельчения отдельных образцов и тщательного перемешивания 18 общих проб, подвергнутых спектральному и рентгенохимическому анализам; для 5 групп пород даны средние арифметические отдельных анализов (Сахама, табл. 27). Таким образом, в таблицу вошли средние различного характера. Было бы правильное произвести анализы средних проб для всех групп пород.

Д. П. Малюга, изучая распределение в породах элементов семейства железа, пользовался полярографическим методом, отделяя Co, Ni, Cu рубеоановой кислотой и выделяя Co для отдельного определения α-нитрозо-β-нафтолом. Других примеров применения полярографического метода для определения аксессуарных элементов в горных породах в литературе не встречено (Малюга, 1947<sub>1</sub>).

И. К. Баженов, исследуя аксессуарные элементы пород, в большинстве случаев анализировал средние пробы пород; для анализов на никель, ванадий, хром, ниобий и тантал предварительно производилось химическое обогащение; готовилась стандартная смесь с содержанием элементов 0.001, 0.01, 0.1 и 1.0%. В основу для стандарта входило: SiO<sub>2</sub> 67%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.5%, CaO 3%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5%, TiO<sub>2</sub> 0.5%, что было близко к среднему составу анализируемых пород. Спектральный анализ производился на кварцевом спектрографе Крюсса в области 250°—4300 Å для Li, Th, Ba, Sr на стеклянном спектрографе Фюсса; электроды были угольными.

Сахама брал для анализа штучные образцы пород (Sahama, 1945<sub>2</sub>). Другие авторы обычно не указывают методы взятия образцов для анализа на аксессуарные элементы. Определение содержания аксессуарных элементов в породе можно сравнить с определением содержания металла при рассеянном типе оруденения. Поэтому при взятии проб на аксессуарные элементы

следует применять примерно те же приемы, какими пользуются при опробовании рассеянных руд, с некоторыми изменениями их. При сборе проб на аксессуарные элементы в Забайкалье мною применялся следующий метод.

При достаточно большом обнажении, представляющем выход одной породы, в различных точках обнажения выбивались куски породы общим весом до 20 кг. При опробовании пород из осыпей от каждой породы из различных мест осыпи отбивались куски общим весом до 20 кг. В случае лишь небольшого выхода породы брались возможно большие куски ее. От каждой пробы бралось 2—4 кусочка для шлифов. Пробы дробились в ступке или на блеке и валках до размеров максимальных зерен 1—2 мм. После каждой пробы ступка или блек и валки тщательно очищались и через них пропускалась сначала лишь небольшая порция следующей пробы, которая выбрасывалась после измельчения, и потом уже приступали к измельчению пробы для анализа. Измельченные пробы квартовались до 100—200 г. Оставшаяся часть пробы промывалась на лотке до серого шлиха. Таким образом, из каждой пробы получались: проба для анализа, шлик и кусочки для шлифа.

Нередко определение в породе некоторых элементов путем спектрального или рентгенохимического анализа встречается с трудностями вследствие летучести элементов или из-за слишком малого содержания их в породе. В этих случаях изучение полученных из породы шлифов, представляющих концентраты главным образом для элементов, входящих в состав тяжелых минералов, и микроскопическое изучение шлифов, нередко вскрывающих в породе аксессуарные минералы в виде включений, открывает в породе элементы, не указанные спектральным или рентгенохимическим анализами. Такое изучение было применено мною для пород Забайкалья и повело к открытию ряда элементов, не указанных спектральным анализом, что видно из табл. 1. В ней указаны элементы, не открытые спектральным анализом, но находящиеся в минералах, найденных при изучении шлик и шлифов, полученных при взятии проб на аксессуарные элементы по методу, указанному выше.

Таблица 1  
Элементы, открытые в породах при изучении шлик и шлифов

Открыты		Только в шликах	Только в шлифах	И в шликах, и в шлифах	Всего проб
минералы	элементы				
Апатит . . . . .	P	—	16	1	18
Монацит . . . . .	P	2	—	—	
» . . . . .	TR	2	—	—	
Пирит . . . . .	S	12	1	1	14
Пирротин . . . . .					
Галенит . . . . .					
Флюорит . . . . .					
Топаз . . . . .	F	2	2	2	6
Турмалин . . . . .	F	4	—	—	4
Циркон . . . . .	B	1	3	1	5
Молибденит . . . . .	Zr	3	1	1	5
Вольфрамит . . . . .	Mo	2	—	—	2
	W	2	—	—	2

Из 41 анализированной спектроскопически пробы получили дополнения 32, т. е. 74%.

Благодаря различным методам анализа на аксессуарные элементы, даже в тех случаях, когда исследователи не ограничивают себя опреде-

жением каких-либо элементов, состав аксессуарных элементов в породах оказывается различным. При этом лишь в немногих работах указывается на отсутствие элементов; в большинстве же случаев остается неясным, действительно ли отсутствует данный элемент в породе, не упоминаемый в таблицах анализов, или же автор не мог определить его. Но если и указывается, что таких-то элементов в породе не найдено, все же остается часть элементов, о которых автор ничего не говорит. А. П. Лебедев указывает в основных эффузивах следующие элементы:<sup>1</sup> Be, C, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Sr, Zr, Ba, Pb (16 элементов). Указано на отсутствие элементов: Li, Zn, Ge, As, Se, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sb, Te, Ta, W, Tl, Bi (16 элементов). Среди аксессуарных обычно не встречаются главные элементы пород: H, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe (9 элементов); часть элементов определяется только в специальных работах (определение возраста пород, радиоактивности): He, Ne, Ar, Kr, Xe, Po, Rn, Ra, Ac, Pa, Np, Pu, Am, Cm (14 элементов); обычно не определяются спектральным анализом: F, Cl, Br, J, Au, Hg (6 элементов). Не установлен характер № 61, 85, 87 (3 элемента). Итого в число элементов, обычно не входящих в таблицы анализов на аксессуарные элементы, входит 32 элемента. Кроме того, в случае неприменения рентгенохимического анализа не определяется 13 элементов редких земель; получается, таким образом, 45 элементов. А. П. Лебедев упоминает 32 элемента; следовательно, нет данных о 18 элементах периодической таблицы: B, N, Sc, Rb, Y, Ma, Ru, Rh, Pd, Cs, La, Hf, Re, Os, Ir, Pt, Th, U.

Несмотря на применение обогащения породы аксессуарными элементами и рентгенохимического анализа, кроме спектроскопического, Сахама определил 28 элементов (Сахама, 1945<sub>2</sub>) в разнообразных породах (в том числе и редкие земли) и не указал, какие элементы отсутствуют. Сахама ни для одной породы не указывает меди и олова и для всех отмечает рублидий и скандий. Лебедев указывает медь и не указывает рублидий и скандий. Получается впечатление, что в одной лаборатории определяют одни элементы, а в другой — другие. При таком положении нельзя сравнивать между собой аксессуарные элементы в породах, определенные в различных лабораториях. Также затруднительно судить о распространенности

Таблица 2

Число авторов, указывающих наличие данного элемента  
(всех авторов 27)

1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Sr	21	7	Be	12	6	Zn	6	5	Cl	3	100
Ba	20	6	Cu	11	3	Cd	6	0.08	As	3	0.1
Zr	19	5	Mo	11	0.2	Tl	6	0.0008	Rh	3	0.0001
V	18	0.0007	Sc	10	2	B	5	0.015	Ta	3	0.002
Cr	18	9	TR	10	1	Ag	5	6	Ir	3	0.0001
Ni	18	6	Y	9	1	La	5	1	Bi	3	0.0008
Pb	18	0.1	Rb	8	2	Pt	5	0.0004	Sb	2	0.007
Co	17	0.9	Nb	8	0.006	Ru	4	0.001	Cs	2	0.07
Ga	15	0.2	Sn	8	0.08	W	4	0.05	Hf	2	0.04
Li	12	12	Ge	7	0.03	F	3	70	U	2	0.07

1 — название элемента; 2 — число авторов; 3 — кларк, умноженный на 1000 (округленные величины). Элементы расположены в порядке убывания их встречаемости.

<sup>1</sup> Авторы обычно перечисляют в таблицах анализов элементы в неопределенном порядке, что затрудняет сравнение данных разных авторов. В дальнейшем элементы перечисляются в порядке их номеров.

в породах различных акцессорных элементов. Для иллюстрации были взяты аналитические данные относительно акцессорных элементов в породах всех типов у 27 авторов и подсчитано, у скольких авторов указано наличие в породе данного элемента (табл. 2).

Чем более распространен элемент, тем большему числу авторов он должен бы встретиться. По приведенной таблице получается, что кобальт больше распространен, чем цинк, а ванадий больше, чем бор, что совершенно не соответствует кларкам этих элементов.

Несомненно, что применение более разнообразных методов анализа ведет к открытию большего числа элементов в породе или минерале. По видимому, ни одна порода и ни один минерал не были анализированы всеми имеющимися методами. Поэтому пока нет достаточных оснований для решения вопроса: почему в породе или минерале не открываются те или другие элементы, — потому ли, что примененные методы анализа недостаточно чувствительны, или потому, что этих элементов в данном объекте не имеется? Также нет достаточных данных для утверждения вездесущности всех элементов.

### **3. ПРИУРОЧЕННОСТЬ АКЦЕССОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ К ОПРЕДЕЛЕННЫМ ИЗВЕРЖЕННЫМ ПОРОДАМ И СВЯЗЬ ИХ МЕЖДУ СОБОЙ И С ГЛАВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

• Гольдшмидт в своей статье о распределении химических элементов в минералах и породах (Goldschmidt, 1937) говорит о вездесущности элементов в горных породах, которую он объясняет загрязнением минералов. Но все же ионные радиусы и валентности элементов регулируют их распределение в первичных магматических породах и минералах этих пород. Наблюдаются четыре стадии геохимического развития вещества:

1) распределение соответственно сродству — ионная, металлическая и полуметаллическая фазы и иногда газовая фаза в раннюю стадию развития земли;

2) стадия кристаллизации — просеивание и сортировка элементов в зависимости от их ионных радиусов в решетках кристаллов;

3) стадия образования осадочных пород, при котором имеет значение отношение валентности к ионному радиусу;

4) стадия деятельности организмов, управляемой особыми химическими свойствами элементов.

Идея о том, что сосуществование элементов определяет величина их ионных радиусов, часто используется исследователями акцессорных элементов.

Холмс и Харвуд исследовали породы хребта Руенцори между озерами Альберта и Эдварда в Бельгийском Конго: биотитовые пироксениты, мелилитовые базальты, оливиновые лейцититы, лейцититы, щелочные анкаратриты.

Эффузивные породы отличаются от гранитов и гранитных пегматитов обилием P, Cl, Ti, Sr, Ba и почти полным отсутствием Li, Be, B. От обычных базальтовых пород они отличаются относительным богатством F, P, Sr, Ba, иногда Zr; V меньше, Cr больше, чем в обычных базальтах. Для кимберлитов и других слюдястых перидотитов характерно относительно большое содержание F, P, Ti, Sr, Ba, значительное, но непостоянное S, Cl, Zr. Авторы обратили большое внимание на геохимию Sr и Ba. Их содержания изменяются в зависимости от произведения содержаний  $CaO \times K_2O$ . Ba много в породах, богатых K, особенно, если они богаты Al; богатые Sr соответственно богаты Ca, особенно, если много K. Но в каждом семействе



пород есть отклонения, зависящие от различия родоначальной магмы, ассимилированного материала, селективного выделения BaO и SrO при кристаллизации. Sr может концентрироваться в апатите прямо пропорционально  $P_2O_5$ . В кимберлите BaO и SrO больше, чем в ксенолитах кимберлита; можно думать поэтому, что содержание Ba и Sr не зависит от ассимиляции (Holms a. Harwood, 1932).

Грэтон и Харкоурт (Graton a. Harcourt, 1935) на основании исследований аксессуарных элементов пытались определить, какого происхождения руды долины Миссисипи: магматического или из метеорных вод. Авторы в своей табл. 1 приводят содержание Mn, Fe, Cu, Ga, Ge, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pb, Bi в магматической группе месторождений, в месторождениях долины Миссисипи и в смешанных. По утверждениям авторов, содержание в рудах долины Миссисипи Fe, Cu, Pb и Cd, Ga, Ge можно сравнить с содержанием этих элементов в магматических месторождениях, но из приведенных данных этот вывод не получается. Сами авторы признают, что данных для решения вопроса о происхождении сфалерита недостаточно.

Тонгерен исследовал спектроскопически образцы пород из Индонезии, находившиеся в музее Минералогического института гос. университета в Утрехте. Метод спектрального анализа, примененный Тонгереном, описан им в первой части его работы. Было произведено 299 анализов пород разнообразного характера: изверженных, осадочных и метаморфических; даны количественные определения Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ga, Sr, Y, Zr, Ba, La, Ce, Nd, Pb. Полученные аналитические данные почти совсем не подверглись обработке и не увязаны ни с полезными ископаемыми, ни с возрастом и характером пород (Tongeren, 1938). Аналитические данные Тонгерена были отчасти использованы Ранкамой (Rankama, 1946). Подробный разбор этих данных мог бы дать интересные результаты.

Уоджер и Митчелл, исследовавшие породы скегаардской интрузии в Гренландии (Wager a. Mitchell, 1943), говорят, что породообразующие минералы захватывали во время кристаллизации ионы близких радиусов и ионы с такими зарядами, которые сохранили бы общий нейтральный заряд решетки. В первых дифференциатах выпадали те ионы, радиусы и заряды которых были близки к таковым у элементов, входящих в состав выпадающих породообразующих минералов. Породы скегаардской интрузии: основные — габбро-пикрит, нормальное оливинное и другие габбро, геденбергитовый гранофир и нормальный кислый гранофир.

Авторы рассматривают распределение элементов в породах в зависимости от принадлежности их к группам, выделенным по ионным радиусам: 0.5—0.75; 0.75—1.0; 1.0—1.5 Å. В кристаллическую решетку легче входят ионы с меньшим ионным радиусом, чем с большим. Поэтому элементы с меньшими ионными радиусами выделяются в более ранние стадии кристаллизационной дифференциации, а с большими — в более поздние. Ионный радиус  $Fe^{2+}$  больше, чем у Mg, и поэтому FeO труднее входит в оливин и пироксены, чем MgO, и получается постепенное увеличение концентрации FeO в более поздних низкотемпературных оливинах и пироксенах. Mn, радиус которого больше, чем у Fe, выделяется в больших количествах по сравнению с Mg и Fe в более поздние стадии дифференциации. Са с большим ионным радиусом (1.09) выделяется в более поздние стадии кристаллизации. Li больше в Fe-Mg-минералах, чем в полерых шпатах, вследствие подобия величин ионных радиусов Li, Fe и Mg, поэтому его мало в гранофире, так как там мало Fe-Mg-минералов.  $ZrO_2$  мало до стадии геденбергитового гранофира, где его в 5 раз больше, чем в более ранних породах; то же самое можно сказать о  $P_2O_5$  и  $TiO_2$ . СаО приблизительно пропорционален  $Al_2O_3$ ; его количество варьирует во время дифференциации незначительно.  $Cr_2O_3$  связан с более основными

породами.  $V_2O_5$  встречается главным образом в среднем габбро, большей частью с железными рудами. Sn мало везде, даже в кислых гранофирах меньше  $\frac{1}{6}$  содержания в гранитах. Отсюда вывод: гранит не представляет дифференциата габбровой магмы, так как Sn не концентрируется в этой магме, несмотря на малый ионный радиус.  $La_2O_3$ ,  $Yt_2O_3$ ,  $ThO_2$  заметно концентрируются в поздних дифференциатах (большие ионные радиусы: 1.06; 1.10; 1.22), также Sr, Ba, Rb.

Ограниченное число видов пород в скегаардской интрузии мешает делать более широкие обобщения относительно порядка выделения и степени концентрации аксессуарных элементов в породах. Так, Li в больших количествах встречается в более кислых породах, где меньше Mg и Fe, и лепидолит характерен для пегматитов, не являющихся продуктами ранней дифференциации. Трёгер (Tröger, 1934/35) указывает литий только в породах гранодиоритовой группы и большие количества в более кислых из них.

Работа Трёгера интересна в том отношении, что в ней разбирается распределение аксессуарных элементов во всех типах пород; материалы взяты у Кларка, Вашингтона и из работ самого Трёгера.

Трёгер делит изверженные породы на 5 групп:

- 1) гранодиоритовая — от перацидита до кварцевого диорита;
- 2) сиенито-мондонитовая — от аплито-сиенита до мондонита;
- 3) диорито-габбровая — от нефелинового сиенита до турильта;
- 4) диорито-габбровая — от анортозита до тиллаита;
- 5) ультраосновная — от пироксенита до магнетитовой породы.

Трёгер указывает содержание аксессуарных элементов в породах этих 5 групп. Кроме того, Трёгер приводит данные о содержании аксессуарных элементов более чем в 40 минералах. На основании подсчетов Кларка и Вашингтона и своих собственных Трёгер дает новую таблицу кларков для изверженных пород и делает выводы относительно содержания аксессуарных элементов в минералах и породах. Вот некоторые из этих выводов.

Гафний встречается во всех циркониевых минералах. В среднем 2% от содержания циркона равно 1% HfO. Близкое к этому получается среднее отношение Hf : Zr, по анализам И. Б. Боровского 1 : 44.6, вычисленное из 30 анализов циркониевых минералов. Но колебания отношений числа атомов гафния и циркония очень велики: от 1 : 18 до 1 : 428. Торий торита, идиоморфного с цирконом, встречается в такой же обстановке, как и Zr : больше в нефелиновых сиенитах (и в кислых породах). Германия больше в остаточных магмах и магматических растворах. Ионный радиус близок к радиусу Si (0.44 и 0.39), поэтому германий загрязняет силикаты. Его халькофильность проявляется значительно ниже магматических температур. Он находится в сфалерите и в виде самостоятельного сульфоманганита. Редкие земли замещают кальций и обогащают остаточные расплавы из-за разницы в ионных радиусах с радиусами ионов элементов главной кристаллизации, хотя валентность одна и та же. Замещение кальция редкими землями ведет к нахождению их почти во всех породообразующих минералах. Gallий встречается во всех соединениях алюминия (ионные радиусы: Al 0.57, Ga 0.62).  $V_2O_5$  является остатком кристаллизации при относительно высокой температуре, часто в контактах, как флюс, меньше в мигматитах. Вольфрам — типичный элемент для кислых изверженных пород. Он сопровождает олово в оловоносных гранитах, находится в пегматитовых и пегматолитовых образованиях. Уран ведет себя почти как вольфрам в магматических сериях. Несмотря на большое различие в ионных радиусах Mn и Al (Al 0.57, Mn 0.75), MnO замещает  $Al_2O_3$ . Ионные радиусы Ni и Mg очень близки (Ni 0.77, Mg 0.78), но не все магниевые силикаты содержат никель. В них его 0.15—1% от процента магния; в среднем никеля

0.4% в норите. Медь ясно халькофильна; ионный радиус такой же, как у Zn и Fe: 0.83. Медь может встречаться в силикатах в мафитах в любых количествах. Zn в нормальных мафитах очень мало, хотя в некоторых жильных месторождениях есть чисто цинковый оливин и цинковый пироксен. Ве встречается только в кислых остатках магмы и их пегматитах; в нефелиновых сиенитах замещает, возможно, Si (ионный радиус Si 0.39, Ве — 0.34). Углерод в магматитах лишь в редких случаях первичен (в форме CO<sub>2</sub>). Можно думать, что у Трёгера не было достаточных данных для суждения об углероде. В. С. Трофимов (1940) говорит о региональном распространении углерода в перидотитах Архангельской обл.; в более крупных массивах углерода больше, CO<sub>2</sub> меньше; в центральной части крупных массивов свободного углерода больше; не наблюдается приуроченности углерода к тектоническим линиям. В пегматитах Украины (Гаврусевич, 1933) и на Маме (Н. В. Петровская, личное сообщение) встречен углерод в виде графита.

Сэнделл и Гольдич (Sandell a. Golditch, 1943) сделали 354 определения химическим путем металлических элементов: Ве, Со, Ni, Cu, Zn, Мо, Cd, Рв в породах из Мичигана, Миннесоты, Миссури, Техаса, Калифорнии и Новой Англии. Были исследованы изверженные породы от риолитов до габбро и породы лавовых потоков групп Гринстон и Кирсадж, ранее подробно охарактеризованные Бродериком (Broderick, 1935). Авторы указывают на изменения в содержании аксессуарных элементов в зависимости от содержания главных элементов: содержание Со, Cu, Zn, Мо, Рв зависит от содержания SiO<sub>2</sub>; Zn — от Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO; Со и Ni — от MgO; MnO, Cu — от Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание Со, Ni, Cu и Zn (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) уменьшается при увеличении содержания SiO<sub>2</sub>, а содержание Мо и Рв увеличивается, причем для Рв зависимость содержания от SiO<sub>2</sub> получается прямолинейной. Но кучное расположение точек на диаграмме указывает на более сложный характер этой зависимости. Ве концентрируется в гранитах и особенно в нефелиновых сиенитах: в гранитах Ве 0.007%, а в нефелиновых сиенитах — 0.011%. Cd больше в основных, чем в кислых породах.

Бродерик анализировал образцы из кернов скважин, проведенных в лавовых потоках Гринстон и Кирсадж, и дал диаграммы распределения главных элементов, а также Cu и Mn, на которых изображены отступления от среднего содержания определенных окислов. Сэнделл и Гольдич дали такого же рода диаграммы для аксессуарных элементов в породах из этих же скважин. По этим диаграммам видно, что изменение содержания аксессуарных элементов идет параллельно изменению для главных элементов.

В потоке Гринстон скважина пересекла породы: трапп, долерит, офит; в потоке Кирсадж пересечены: амигдалоид, трапп, офит. Крайние пределы процентов окислов в этих породах приведены мною в табл. 3.

Таблица 3

Пределы процентов окислов в породах лавовых потоков Гринстон (1) и Кирсадж (2)

Потоки	О к и с л ы				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1	46.40—50.35	10.91—18.42	3.72—10.09	1.93—3.64	0.24—1.35
2	47.36—50.07	14.06—17.22	3.46—7.12	2.41—4.37	0.18—0.84

Изменения содержания Ni и Со идут параллельно, Zn и Cu тоже параллельно, но обратное изменению содержания Ni и Со.

Параллельно изменению содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  идут изменения содержания  $\text{Co}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{MnO}$ , вероятно,  $\text{Zn}$ ; за  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  идут  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$ . Распределение элементов в потоках представляет результат ограниченной дифференциации, контролируемой фракционной кристаллизацией (осаждение ферромагнезиальных минералов в ранней стадии). В гранитах центрального Техаса процент  $\text{Zn}$  и  $\text{Cu}$  зависит от процента  $\text{Fe}$ , а процент  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  — от процента  $\text{MgO}$ ;  $\text{Mo}$  и  $\text{Pb}$  концентрируются в высококремнистых и щелочных дифференциатах — аплитах.

Сэнделл и Гольдич дают многочисленные диаграммы количественных соотношений: между  $\text{SiO}_2$  и главными и акцессорными элементами; между  $\text{K}$  и  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ; между  $\text{MgO}$  и  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ ; между  $\text{MnO}$  и  $\text{Zn}$ . На большинстве диаграмм даны не только кривые, но и отдельные точки, по которым эти кривые проведены. По расположению этих точек можно видеть, насколько в отдельных случаях изменяется общее соотношение между элементами, выраженное плавными кривыми.

Д. П. Малюга (1942), на основании собственных анализов, сделанных полярографическим методом, а также анализов Сэнделла и Гольдича и др., выясняет соотношения между содержаниями в изверженных породах  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ , обращая особое внимание на содержание  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ . Отношения между этими элементами даны в его табл. 1 как для отдельных пород, так и средние для пород основных, средних и кислых:

Основные породы . . . . .	$\text{Co} : \text{Ni} : \text{Cu} = 1 : 5.5 : 4.5$
Средние » . . . . .	$\text{Co} : \text{Ni} : \text{Cu} = 1 : 3.2 : 6.8^1$
Кислые » . . . . .	$\text{Co} : \text{Ni} : \text{Cu} = 1 : 1.3 : 7$

Содержание  $\text{Co}$  принято за единицу.

Взяв средние величины содержания в породах  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  по литературным данным и присоединив свои данные, Малюга дает табл. 2, в которой приводятся средние содержания  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  в ультраосновных, основных, средних и кислых породах (показаны относительные содержания этих элементов, причем содержание  $\text{Co}$  принято за единицу):

$\text{Ti}$	$\text{V}$	$\text{Cr}$	$\text{Mn}$	$\text{Fe}$	$\text{Co}$	$\text{Ni}$	$\text{Cu}$
8	: 0.4	: 11	: 5	: 275	: 1	: 9.4	: 1.3
312	: 12	: 15	: 58	: 3460	: 1	: 6.5	: 6
400	: 23	: 45	: 110	: 4760	: 1	: 2.5	: 5
795	: 12.5	: 6.7	: 250	: 4625	: 1	: 2	: 7.5

Особенности отношений указанных элементов для ультраосновных пород указывают, по словам Малюги, на некоторую особенность образования их, зависящую от того, что ультраосновные породы (и кислые) являются конечными путями магматической дифференциации. На основании того, что в оливине отношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$  равно 1 : 15, а в ортоклазе — обратное ему, Малюга заключает, что ультраосновные породы менее окислены, в них накапливаются элементы, неспособные окисляться, с ионными радиусами ведущего в этих породах магния (0.78):  $\text{Ni}$  и отчасти  $\text{Co}$  и  $\text{Cu}$ . Данные отношений  $\text{Ni} : \text{Cu}$  для основных пород, приводимых Малюгой в табл. 1, настолько различны (андезит 1 : 14 : 7 и базальт 1 : 4 : 12), что вряд ли можно выводить из них среднее. Отношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$  в оливине и ортоклазе не выражает само по себе отношения этих окислов в породах. В 137 анализах гранитов Забайкалья  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$  больше единицы только в 48 случаях, т. е. в 35%. Подсчет отношений содержания элементов, когда за единицу принято содержание  $\text{Co}$ , сильно уменьшающееся к кислым по-

<sup>1</sup> В статье Малюги ошибочно показано: 1 : 2.3 : 5.

родам, приводит к тому, что относительная величина для железа сильно возрастает к кислым породам, тогда как содержание железа в кислых породах становится значительно меньшим. Сахама исследовал акцессорные элементы в породах южной части финской Лапландии, изверженных и метаморфических (Sahama, 1945<sub>2</sub>). Сахама дает геохимический очерк для элементов: Li, Be, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Zr, Cs, Ba, Th, TR. В изверженных породах основных типов в большом количестве находятся Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Y и B, а в кислых — Li, Be, Rb, Zr, Ba, La, Ce, Nd. Содержание Ba уменьшается в известково-щелочных изверженных породах с возрастающей основностью породы; содержание Sr изменяется сравнительно мало. Поэтому отношение Sr : Ba для кислых пород находится в пределах 16—39, а для основных превышает 100; в сленитах это отношение равно в среднем 1 : 1. В осадочных кварцитах накапливаются элементы, которые в породах, подвергавшихся выветриванию, образуют более устойчивые минералы, а именно: Li, Be, Ti, Rb. Те элементы, которые при выветривании переходят в растворы, накопились в глинистых осадках, давших лептитовые и родственные им сланцы. Силлиманитовые гнейсы, стратиграфически близкие к осадочным лапландским кварцитам, содержат в себе акцессорные элементы, соответствующие осадочным кварцитам. Яшмовые же кварциты, не представляющие метаморфизованных осадочных пород, отличаются отсутствием исследованных акцессорных элементов. Можно бы предполагать, что с общим метаморфизмом породы должен измениться состав ее акцессорных элементов. Но для южной Лапландии в большинстве случаев такого изменения не наблюдается, что особенно ясно видно на примере бора. Можно сказать, что акцессорные элементы могут считаться первичной частью пород и соответствуют в метаморфических породах акцессорным элементам исходных пород.

Чепмен и Швейцер (Chapman and Schweitzer, 1947) исследовали акцессорные элементы пород массива Маскома в западной части центрального Нью-Гемпшира, США. Породы принадлежат к серии оливериевой магмы позднего девона и представляют все переходы от кварцевых диоритов до гранитов. Спектральный анализ показал замечательное сходство между различными типами пород и заметное однообразие в распределении в массиве акцессорных элементов, что согласуется с прежней теорией о происхождении этих пород из одной оливериевой магмы. В центральной части массива находятся граниты, в периферической — кварцевые монзониты, гранодиориты, кварцевые диориты. Для всех анализированных пород сделаны подсчеты процентов минералов, причем получено: кварца 20—45%; плаггиоклаза 17—66%, от № 13 до № 30; микроклина 0—50%, иногда мирмекиита до 10%; оливково-зеленого биотита до 10%; акцессорные минералы: апатит, титанит, циркон, магнетит, ильменит, пирит, рутил, роговая обманка, гранат, алланит; вторичные: эпидот, мусковит, серицит, хлорит.

Спектральный анализ производился на литтровском кварцевом спектрографе Бауш и Ломб. Для анализа брались характерные образцы. Для всех пород, кроме гранодиорита № 14, получались средние линии Be, Mg, V, Cr, Zr, Mo, Ru, Rh, Ba, Ir, Pt, почти для всех — Ti, Mn, Ge, Cd, Pb; изменчиво содержание Ni и в большей степени — Sr. В общем Sr больше там, где больше калиевого полевого шпата, но есть исключения. Авторы замечают, что вариант Ir совпадает с вариациями Pt, как и Ru и Rh. Но эти вариации не выражены в анализах. Нет указаний на отсутствие других элементов, например Ga, Li, или на то, что они не определялись. По данным Шимера, анализировавшего граниты из Нью-Гемпшира, в них La содержится иногда больше, чем Ba, и присутствует Sc (Shimer, 1943).

Распределение в породах главных и аксессуарных элементов авторы ставят в зависимость от величин ионных радиусов (Al, Si) и химического сродства (K и Na, Ba и Sr): Авторами приведена таблица (№ 2), указывающая, как замещаются элементы. В нее мною внесены минералы, в которых происходит замещение (табл. 4). Авторы совершенно не затрагивают вопроса о происхождении аксессуарных элементов, предполагая, повидимому, их наличие в магме.

Породы оливериевой магмы из Нью-Гемпшира около Вашингтона были исследованы К. и Р. Чепменами и Биллингсом в 1944 г. (Charman и др., 1944). Эти породы были исследованы химически и спектроскопически Биллингсом и Реббитом (Billings and Rabbitt, 1947). Породы г. Маскома представляют типичный пример пород оливериевой магмы с замечательным образом в распределении аксессуарных элементов. Казалось бы, что и в другом месте Нью-Гемпшира — в Вашингтонском планшете породы оливериевой магмы будут сходны по своим аксессуарным элементам с породами Маскомы. Но сравнение данных спектрального анализа, приведенных в указанных статьях, не подтверждает этого, что видно из табл. 5.

Таблица 4

Замещение элементов в породах г. Маскома

Замещаемые элементы	Замещающие элементы	Минералы, в которых происходит замещение
K	Ba	Микроклин
Ca	Ba, Sr	Олигоклаз
Mg	Be, Mn, Ni	—
Fe <sup>++</sup>	Mg, Ni	Гл. обр. биотит
Fe <sup>+++</sup>	Ti, Zr, V, Cr, Mo, Pt, Ge, Ru, Rh, Ir	—
Si	Al	?
?	Cd	?

Таблица 5

Сравнение данных спектральных анализов пород оливериевой магмы по Чепмену и Швейцеру (1) и Биллингсу и Реббитту (2)

	Pt	Be	Mo	Ru	Rd	Ir	Cd	Ge	V	Cr	Ba	Li	Cu	Sc	Zn	
1	Средние линии не указаны															
2					0.001—0							0.1— 0.2	0.07— 0.08	0.001— 0.006	0.002— 0.003	0.001— 0.002

1—большой кварцевый спектрограф Литтрова, Бауш и Ломб; 2—дифракционный спектрограф, 15 000 линий/дм, радиус 2 м.

Повидимому, различие в данных спектрального анализа получилось не только из-за различия в инструменте, но и вследствие различного определения интенсивности линий. Особенно это видно на примере лития, не указанного у Чепмена и Швейцера, и металлов группы платины, дающих у первых авторов средней интенсивности линии, а у вторых — содержащиеся в количестве меньше 0.001. Сравнение анализов первых и вторых авторов представляет пример затруднений, о которых говорилось раньше (стр. 3).

Биллингс и Реббитт приводят анализы главных элементов в исследо-

ванных ими породах<sup>7</sup> и дают вариационную диаграмму для главных и аксессуарных элементов. По ней видно, что кроме  $\text{Na}_2\text{O}$  содержание главных элементов понижается с повышением содержания  $\text{SiO}_2$ , что понятно: повышение процента  $\text{SiO}_2$  должно повести к понижению процента других составных частей, так как сумма их всех остается постоянной. Содержание аксессуарных элементов в большинстве случаев не превышает 0.05%, и сумма их не больше неточности химического анализа (отступления суммы процентов от 100). Но вариационные кривые для аксессуарных элементов показывают, что и для них, за исключением меди и цинка (для которых нет достаточных данных), самые низкие содержания получились для пород с более высоким процентом  $\text{SiO}_2$ . Вероятно, причиной этого является ничтожное содержание аксессуарных элементов в нерудном кварце, процент которого в общем повышается с повышением процента  $\text{SiO}_2$ .

Приблизительная параллельность вариационных кривых получилась для  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{FeO} + 0.9 \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ .

Столл исследовал содержание бериллия и других аксессуарных элементов в гранитных пегматитах и вмещающих их породах из Новой Англии. Из 31 исследованного образца бериллия не оказалось в девяти; определено его наличие только в трех; минимальное содержание — 0.00038%, максимальное — 0.00210%. В боковых породах найдены:

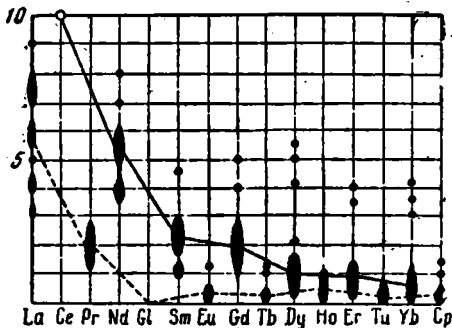
1) во всех образцах:  $\text{Sc}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}^*$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}^*$ ,  $\text{Ni}^*$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  (\*не найдены только в одном образце);

2) в одних образцах есть, в других — нет:  $\text{Li}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{TR}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pb}$ .

В некоторых образцах есть апатит и турмалин, но  $\text{P}$  и  $\text{B}$  не указаны в числе найденных элементов. Это указывает на значение минералогических анализов пород для пополнения данных о содержащихся в них аксессуарных элементах (см. стр. 5).

На основании встречаемости элементов Столл считает элементы 1-й группы автигенными в боковых породах (по большей части); элементы 2-й группы — принесенными пегматитовыми растворами (Stoll, 1945).

Содержание в породах редких земель по отдельности для каждого элемента редко производится исследователями аксессуарных элементов. Здесь следует отметить работу Сахамы и Вэхэталю (Sahama a. Vähätalo, 1941), содержащую исследование элементов редких земель в финляндских изверженных породах и минералах. Применяя метод химического обогащения, химический и рентгенохимический анализы, авторы определили



Фиг. 1. Содержание TR в изверженных породах (по Сахаме и Вэхэталю).

Сплошная кривая — для элементов четных номеров; пунктирная — для элементов нечетных номеров.

элементы редких земель, кроме № 61, в кислых дайках и пегматоидах, в диабазовых Сэппи и Валамо, в гранофирах и валамите, в более молодых и более древних архейских гранитах, в гранитном пегматите, а также в ортите, монаците, титаните и апатите из этих пород. Можно привести вкратце выводы авторов относительно распределения редких земель в исследованных породах.

1) TR больше в более поздней кристаллизации магмы — в пегматитах, в последней стадии кристаллизации базальтовой магмы.

2) Гранофиры по содержанию лентанидов отличаются от пегматоидов, что говорит об ином происхождении гранофиров, чем пегматитов.

3) Разнообразные граниты, более богатые TR в финском архее, находятся в более молодых массивах.

4) В большинстве пород Се резко преобладает над другими редкими землями.

5) В пегматитовых разновидностях гранитов в северной Карелии больше иттровых редких земель, чем в других типах гранитов.

6) Значительная часть иттровых редких земель находится не в ортите и монаците, а в флюорите, апатите и титаните. Но во многих гранитах, главным образом пегматитовых и мусковитовых, находится ксенотим, содержащий редкие земли.

На приводимых авторами графиках процентного содержания редких земель в породах и минералах, отнесенного к содержанию Се, принятому за 100, для элементов редких земель с четными атомными номерами содержание получается всегда выше, чем для соседних с ними нечетных номеров. Если точки для элементов со всех диаграмм нанести на одну, то при соединении групп точек для четных и для нечетных элементов получатся две кривые, постепенно понижающиеся с увеличением атомного номера (фиг. 1).

#### 4. СВЯЗЬ АКЦЕССОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С РУДНЫМИ ОБРАЗОВАНИЯМИ

Оттеман, исследуя акцессорные элементы в интрузивных породах и породообразующих минералах Гарца (Otte mann, 1940), пришел к заключению, что количественные соотношения акцессорных элементов, в особенности олова, свинца и цинка, находящиеся в продуктах главной кристаллизации магмы, отражают состав рудных жил, генетически связанных с такой же магмой. В гранитах Гарца содержится в г/т: свинца 2.0—12, цинка 5.0—34, таллия 1.0—2.1, олова в тяжелой фракции 0.0—15, а во всей породе 25—90.

Олово в граните содержится в биотите, турмалине, плагиоклазе, альбите, ортоклазе, кварце, вольфрамите, флюорите, берилле, цирконе; в полевых шпатах распространен фтор. Трудно сказать, какие ионные радиусы разных элементов имели значение для вхождения олова в решетки указанных минералов. Вместе с оловом находится индий; всего меньше индия в альбите из Вурмберга. Вместе с таллием находится свинец. Всего больше акцессорных элементов оказалось в биотите.

И. К. Баженов пришел к выводу, что редкие и рассеянные элементы могут служить критериями для идентификации рудоносных интрузий. Рудоносность может быть связана с повышенным процентом ванадия, хрома, никеля и кобальта; в этих же породах отмечено повышенное содержание стронция и бария.

Ньюхауз в кратком очерке приводит данные исследований — на акцессорные элементы — магнетитовых силикатных месторождений следующих типов: 1) связанных с известняками, находящимися вблизи выходов диабазов или других изверженных пород, богатых Mg и Fe; 2) с известняками близ пегматитов; 3) с гнейсами вблизи гранит-пегматитов; 4) сфалеритовых силикатных месторождений с свинцом в виде галенита, в известняках или доломитах вблизи пегматитов. Произведено фотометрическое определение линий для магнетита и количественное определение Co, Ni, Ti, Mn, Zn, Ag, Cu в полевых шпатах из этих месторождений. Найдено, что род и содержание акцессорных элементов в минералах обычно характерны для данного типа месторождений. В пирите для 1-го типа оказалось Co 1% и больше, Ni 1% и меньше, много Mn и Ti, а Zn меньше, чем в пирите из других типов. В магнетите из 1-го типа оказалось Mg, Co, Ni, V, Sr больше, чем в пирите из других типов; не открыты Zn



и Sc. Они найдены в магнетите из месторождений 4-го типа. В 3-м типе Ньюхауз указывает на различие аксессуарных элементов северной и южной частей месторождений, в известняках вблизи от месторождений и вдали от них. Результаты анализов не приводятся, и поэтому трудно отнестись критически к сообщаемым кратким данным.

Необходимо отметить, что очень мало опубликовано работ, в которых авторы пытались решить вопрос о связи рудных месторождений с аксессуарными элементами. Еще меньше известно работ, в которых на основании такой связи устанавливались бы поисковые признаки для нахождения месторождений каких-либо элементов.

## 5. ПОИСКИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВАНИИ НАЛИЧИЯ АКЦЕССОРНЫХ

Кирке и Кремер, изучая пегматиты, пришли к заключению, что определенные химические и минералогические ассоциации могут служить поисковым признаком для нахождения месторождений редких элементов, например, редких земель, ниобия и тантала. Кроме ортита и монацита, содержащих редкие земли, признаком наличия редких земель может служить высокотемпературный эпидот. В апатите Ca может быть замещен TR: ионный радиус Ca = 1.06, Ce = 1.02. Поэтому P может служить поисковым признаком для TR. Для ниобия и тантала поисковым признаком служит Ti (титанит). В месторождениях титана больше ванадия, но между ванадием и титаном нет правильного соотношения. По ионному радиусу Li ближе к Na (0.78 и 0.98), а Pb и Cs — к K (1.49, 1.65 и 1.33). Калиевый полевой шпат в пегматитах содержит значительные количества Rb, Sc, Tl без отношения к Li (Quirke a. Kremer, 1943).

## 6. ВОЗРАСТ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПОРОД, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ПО АКЦЕССОРНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ

В. А. Полянин указывает (1946), что в пермских ( $P_2^{kaz_1}$ ;  $P_2^{kaz_2}$ ;  $P_1^A$ ) и верхнекаменноугольных ( $C_2$ ) отложениях Горьковской обл. спектроскопически были обнаружены: Cu, Na, Ba, Sr, Ca, Al, Mg, Mn, Fe, Ti, Si, Se. В пермских породах постоянно присутствует титан, в каменноугольных его нет. Медь открыта только в нижнем горизонте казанских отложений, в ничтожных следах.

Малюга считает (1947<sub>1</sub>), что горизонты пермских пестроцветов Татарской и Башкирской АССР и Чкаловской обл. можно коррелировать по соотношению Co : Ni : Cu и других аксессуарных элементов группы железа. Указанное соотношение не изменяется по простиранию однородных пород; например, для лингуловых глин ( $P_2^{kaz_1}$ ) в среднем оно равно 1 : 10 : 7 и почти строго сохраняется в стратиграфическом профиле в Бугульме и удаленном профиле Аксубаева и Бугуруслана. Отклонения от среднего в большинстве случаев доходят до  $\pm 30 - 40\%$ . В уфимской свите отношение Co : Ni : Cu в нижнем горизонте равно 1 : 3, 3 : 1.6, а в верхнем 1 : 12 : 4. В статье Малюги нет подсчетов отклонений от среднего отношений Co : Ni : Cu, и поэтому нельзя судить о вероятности определения возраста в отдельных случаях и о допустимости отклонений.

Для Забайкалья сделаны анализы на аксессуарные элементы 19 проб из гранитов каледонских ( $\gamma_2$ ), варисских ( $\gamma_3$ ), нижнемезозойских ( $\gamma_4$ ) и верхнемезозойских ( $\gamma_5$ ). Табл. 6 показывает, что содержание аксессуарных элементов в этих гранитах различно.

**Возраст гранитов Забайкалья и содержание в них  
акцессорных элементов**

(спектральные анализы С. А. Боровика)

Элементы	Возраст гранитов и число анализов							
	Y <sub>2</sub> : 1		Y <sub>2</sub> : 6		Y <sub>2</sub> : 3		Y <sub>2</sub> : 9	
	макс.	%	макс.	%	макс.	%	макс.	%
Be	0	10	9	7	9	10	10	10
V	0	10	3	8	9	10	6	8
Cr	1	10	3	5	10	10	10	8
Ni	0	10	8	8	9	10	10	10
Zn	3	10	2	5	0	10	0	10
Sr	0	10	4	2	4	7	10	10
Mo	0	10	0	10	0	10	10	8
Ag	0	10	8	2	0	10	0	10
TR	0	10	0	10	0	10	5	4
W	0	10	0	10	0	10	6	4
Bi	8	10	0	10	0	10	10	4

**Примечание.** В графе «%» число пород, содержащих данный элемент, выражено в десятках процентов к числу анализированных пород. Максимальное содержание указано по условной шкале (0—10). Оказывается, что Zn и Ag содержатся в более древних гранитах, в самых древних и самых молодых; остальные элементы содержатся в большем количестве в более молодых, причем Mo W находятся только в верхнеммерийских. Замечательно, что Cr и Ni, месторождения которых связаны основными породами, накапливаются в более кислых молодых гранитах. При оценке приведенных данных надо принимать во внимание два обстоятельства: 1) число анализов недостаточно; 2) определение возраста гранитов не всегда достаточно обосновано.

Сахама и Ранкама, исследуя акцессорные элементы в посткалевийских гранитах восточной Финляндии, пришли к следующим выводам (Sahama a. Rankama, 1939).

1) TR больше в более молодых гранитах. Было определено содержание: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu. Но иногда в более древних гранитах TR больше. В пегматитах их очень мало.

2) Zn и P обычны в самых молодых архейских гранитах Финляндии.

3) Sr и Ba встречаются почти всегда, причем их много, если TR много, но есть исключения.

4) Cr и V встречаются вместе; содержание их очень изменчиво.

5) Pb встречается только в полевых шпатах из гранитов Луинконлати.

6) Ga постоянно встречается в гранитах; количество его различно.

7) На основании акцессорных элементов можно делить граниты на различные группы.

Ранкама (Rankama, 1946) выделяет «руководящие элементы» (pilot elements), содержание которых возрастает с уменьшением возраста: Li, Be, Rb, Cs, Ba, TR, Ta, Pb. Это «гранитофильные» элементы: «гранитофобным» является пока один иттрий. Его содержание уменьшается с уменьшением возраста породы. В таблицах анализов сравниваются акцессорные элементы гранитов из разнообразных мест — от Гренландии до Явы и от Новой Гвинеи до Массачузетса. Просматривая эти таблицы, можно видеть, что проценты акцессорных элементов различны для пород одного возраста, что не совсем сходится с выводами автора. Например, о литии сказано, что его содержание увеличивается в более молодых

породах. Но подсчет приведенных процентов не дает ясной картины, как это можно видеть из табл. 7.

Таблица 7

Содержание лития в изверженных породах разных возрастов

Возраст	Мин.	Макс.	Среднее	Число анализов
Ранний докембрий	0.002	0.006	0.004	4
Докембрий . . . . .	0.0001	0.02	0.0066	12
Поздний докембрий	0.0047	0.0062	0.00526	5
Послесилурийский	0.0055	} 0.1	0.0055	1
Варриский . . . . .	0.015		0.051	3
Мезозойский . . . . .	0.01		0.01	1
Третичный . . . . .	0.0015		0.0015	1

Наибольшее среднее получается для варриских гранитов, наименьшее — для третичных. Так же неясен характер изменения содержания иттрия. Самые высокие содержания — 0.03, 0.02 и 0.01% — падают на граниты докембрийские и мезозойские; для докембрийских гранитов минимум 0.003, для мезозойских — 0.0002, третичных — 0.004 (1 анализ).

Л. М. Миропольский (1947) пришел к выводу о генетических особенностях элементарного состава нижнеартинских отложений Татарии. В твердой фазе были установлены: H, Be, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, Ag, Pb; в жидкой — H, B, C, N, O, F, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, As, Br, Sr, J; в газовой — H, He, C, N, O, Ne, Ar.

В твердой фазе основная масса элементов принадлежит к элементам моря; источником их является солевая масса морской воды. Это «указывает на ничтожное влияние процессов эрозии платформенных образований на элементарный состав нижнеартинских отложений Татарии».

Сахама (Sahama, 1945<sub>2</sub>) указывает, что обломочные и гидролизатные осадочные породы южной Лапландии значительно богаче хромом, чем кислые изверженные породы. Отсюда Сахама заключает, что материал, из которого образовались эти осадочные породы, происходит от разрушения не кислых, а основных и ультраосновных пород.

## 7. АКЦЕССОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОТДЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛАХ

Исследуя акцессорные элементы в горных породах, некоторые авторы решали вопрос о том, с какими минералами связаны найденные акцессорные элементы. Отteman указал на содержание олова в различных породообразующих минералах (Ottemann, 1940). Харкоурт анализировал на акцессорные элементы некоторые минералы из гранитов и пегматитов (Harcourt, 1934). Можно отметить, что хром и ванадий оказались в тяжелой магнитной фракции и биотите из пегматитов; олово и свинец — в сростках кварца с магнетитом и полевого шпата с магнетитом. По отдельности эти минералы не дали ни олова ни свинца, и Харкоурт высказывает предположение, что они находятся в контакте между минералами в этих сростках. Брей (Brey, 1942<sub>1</sub>) анализировал минералы из мондонитов Фронт Рэндж, Колорадо, и нашел в плагиоклазе, биотите и роговой обманке следующие акцессорные элементы (табл. 8).

Очень много произведено анализов на акцессорные элементы в отдельных минералах вне связи с вмещающими их породами. Сводка полученных

Акцессорные элементы в минералах из монзонитов

Минералы	Э л е м е н т ы															
	11	19	21	22	23	24	25	27	28	30	38	40	47	56	57	60
	Na	K	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Sr	Zr	Ag	Ba	La	Nd
Плагиоклаз				+	+	+	+						+	+		
Бiotит . .			+	+	+	+	+	+	+	+					+	+
Роговая обманка . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+		+

данных не входит в задачу настоящей статьи. Упомянем здесь лишь некоторые из работ.

Фронделл занимался изучением акцессорных элементов в галенитах из разных мест и распределения элементов в кристаллах галенита (Fron-dell и др., 1942). Оказалось, что в галените находятся: Mg, Al, Si, Ca, Sr, Fe, Cu, Sr, Ag, Ba. Эти элементы не распределены равномерно в кристаллах галенита, а концентрированы в различной степени в прилегающих друг к другу частях кристалла. Фронделл различает: места граней (face-loci), образующие пирамиды с основанием на плоскости грани и с вершиной в центре кристалла; места ребер (edge-loci) по плоскостям, идущим от ребер к центру кристалла, и места углов (corner-loci) по линиям, идущим от углов к центру кристалла. В галените серебро замещает свинец по граням 111 (face-loci), это согласуется с прежним мнением, что октаэдрический галенит богаче серебром, чем кубический. В бруките ниобий концентрируется по местам граней. У гипса сильная избирательная флюоресценция по местам граней 111.

Л. М. Миропольский и С. А. Боровик нашли в ангидрите из пермских отложений Татарии Mg, Al, Si, Ti, Mn, Fe, Cu, Sr, Zr. Из них Mg, Al, Si, Fe и Sr могут быть механическими примесями.

Брай нашел в флюорите из Джемстауна больше всего Al, Si, Fe, Cu, Sr, Y, Mo, Ba; всего в 4 образцах найдено 20 акцессорных элементов (Brau, 1942). Флюорит из докембрийского гранита оказался более засоренным акцессорными элементами, чем флюорит из третичных гранодиоритов.

По О. Е. Звягинцеву, В. В. Лебединскому и А. Н. Филиппову, в 5 образцах золота было найдено 13 элементов (не считая самого золота) а5т . 9), из которых у большей части ионные радиусы от 1.30 до 1.40 Å. По Уоррену и Томпсону, в золоте из Британской Колумбии находится 17 элементов (кроме золота, табл. 9) (Warren a. Thompson, 1944).

Таблица 9

Элементы, найденные в золоте Уорреном и Томпсоном (1) и Звягинцевым, Лебединским и Филипповым (2)

	Mg	S	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sé	Pd	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	Pt	Hg	Pb	Bi
1				+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	+	+	+			+	+	+			+		+		+	+	+	+			+

Чесли анализировал спектроскопически 33 алмаза из 14 месторождений Африки и Южной Америки (Chesley, 1942). В этих алмазах были найдены: Mg, Al, Si, Na, Ca, Ti, Cr, Fe, Cu, Sr, Ag, Ba, Pb.

Перед анализом каждый алмаз разделялся пополам; одна половина измельчалась, промывалась в органических растворителях, очищалась магнитом, кислотой, промывалась водой, спиртом, эфиром. Спектрограф был дифракционный, с решеткой, имевшей 3000 штрихов на 1 дм. Al, Si, Ca, оказались постоянной группой элементов; изменение содержания Al и Si идет параллельно. Ti и Fe имеют тенденцию находиться в окрашенных алмазах. В кристаллах кубического габитуса находятся Ti и Ag; в октаэдрических они вместе не встречаются. Нет соответствия между аксессуарными элементами и флюоресценцией.

Алмазы облучались в продолжение 48 час. медленными нейтронами на циклотроне Массачузетского инженерного института. Никакого изменения во внешнем виде алмазов после бомбардировки не было замечено. Чесли не указывает, были ли произведены какие-нибудь исследования облученных алмазов.

## 8. ПАРЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Многие авторы указывают на наблюдаемую в изверженных породах и в минералах зависимость наличия или отсутствия и содержания одного элемента от другого, причем в такие пары элементов могут входить и аксессуарные и главные элементы. В некоторых случаях такие ассоциации элементов могут служить поисковыми признаками для открытия одного элемента по другому. Можно указать на следующие пары элементов (табл. 10).

Таблица 10

### Пары элементов

Ссылки на авторов: 1—Bray, 1942; 2—Ottemann, 1940; 3—Quirke a. Kremer, 1943; 4—Sandell a. Goldich, 1943; 5—Tröger, 1934; 6—Хлопин, 1944

3) ${}^3\text{Li} - {}^{11}\text{Na}$	3) ${}^{19}\text{K} - {}^{37}\text{Rb}$	1) ${}^{24}\text{Cr} - {}^{26}\text{Fe}$	5) ${}^{46}\text{Zr} - {}^{72}\text{Hf}$
3) ${}^3\text{Li} - {}^{27}\text{Rb}$	3) ${}^{19}\text{K} - {}^{55}\text{Cs}$	1) ${}^{25}\text{Mn} - {}^{30}\text{Zn}$	2,3) ${}^{49}\text{In} - {}^{50}\text{Sn}$
3) ${}^3\text{Li} - {}^{55}\text{Cs}$	1) ${}^{19}\text{K} - {}^{56}\text{Ba}$	1) ${}^{26}\text{Fe} - {}^{30}\text{Zn}$	3) ${}^{49}\text{In} - {}^{82}\text{Pb}$
4) ${}^4\text{Be} - {}^{42}\text{Mo}$	4) ${}^{19}\text{K} - {}^{82}\text{Pb}$	1) ${}^{26}\text{Fe} - {}^{40}\text{Zr}$	5) ${}^{50}\text{Sn} - {}^{74}\text{W}$
1) ${}^{12}\text{Mg} - {}^{21}\text{Sc}$	1) ${}^{20}\text{Ca} - {}^{38}\text{Sr}$	1) ${}^{27}\text{Co} - {}^{28}\text{Ni}$	3) ${}^{52}\text{Te} - {}^{79}\text{Au}$
4) ${}^{12}\text{Mg} - {}^{27}\text{Co}$	1) ${}^{21}\text{Sc} - {}^{26}\text{Fe}$	4) ${}^{28}\text{Ni} - {}^{29}\text{Cu}$	3) ${}^{52}\text{Te} - {}^{83}\text{Bi}$
3) ${}^{12}\text{Mg} - {}^{28}\text{Ni}$	3) ${}^{22}\text{Ti} - {}^{23}\text{V}$	4) ${}^{30}\text{Zn} - {}^{29}\text{Cu}$	Многие авторы ${}^{73}\text{Ta} - {}^{41}\text{Nb}$
5) ${}^{15}\text{Al} - {}^{31}\text{Ga}$	1) ${}^{23}\text{V} - {}^{24}\text{Cr}$	4) ${}^{30}\text{Zn} - {}^{48}\text{Cd}$	2) ${}^{73}\text{Ta} - {}^{82}\text{Pb}$
6) ${}^{18}\text{Ar} - {}^{19}\text{K}$	1) ${}^{23}\text{V} - {}^{26}\text{Fe}$	1) ${}^{31}\text{Sr} - {}^{56}\text{Ba}$	—

Для некоторых пар указываются определенные числовые соотношения по Сэнделлу и Гольдичу (Sandell a. Goldich, 1943), например, отношение  $\text{Co} : \text{Mg}$  более или менее постоянно и равно 0.00066. Авторы утверждают, что эта величина может служить для предсказания содержания  $\text{Co}$  в обычных изверженных породах с достаточной степенью точности.  $\text{MnO}$  может служить индексом на содержание в изверженных породах  $\text{Zn}$ . Среднее отношение  $\text{Zn} : \text{Co}$  равно 500 : 1. Авторы устанавливают закономерности в количественных соотношениях  $\text{Mo}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$  с  $\text{SiO}_2$ . По Уоджеру и Митчеллу (Wager a. Mitchell, 1943),  $\text{CoO}$  примерно вдвое меньше, чем  $\text{NiO}$ . По Трёгеру,  $\text{Hf}$  находится во всех циркониевых минералах, причем

$ZrO : HfO = 50$  (Tröger, 1934/35). (По Боровскому, это отношение весьма различно для различных минералов). Малюга пытался установить закономерности в соотношениях содержаний элементов группы железа в изверженных породах разных типов (см. стр. 14). И. Б. Боровский и В. И. Герасимовский исследовали при помощи рентгеноспектрального анализа редкие земли в апатитах, лопаритах, монацитах и других минералах и пришли к заключению, что в них средние отношения редких земель таковы:  $La : Ce : Pr : Nd = 0.66 : 1 : 0.20 : 0.41$ . Авторы говорят, что «совместное нахождение (редкоземельных элементов) в природных условиях (минералах, рудах, почвах) связано с особенностями электронной структуры атомов этих элементов». Характерное постоянство количественных соотношений содержания редких земель в породах и минералах, близкое к указанным Гольдшмидтом, иллюстрируется многими анализами Сахамой и Вэхэталю (стр. 15).

## 9. АКЦЕССОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Перечисленные пары элементов указывают на совместную встречаемость одних элементов с другими. В большинстве случаев авторы, следуя Гольдшмидту, причиной такой совместной встречаемости считают близость величин ионных радиусов и химическое сходство совместно находящихся элементов. Авторы не ставят вопроса о совместном нахождении в субстрате, из которого образуется порода или минерал, входящих в их состав элементов, повидимому, считая заранее определенным, что в этих субстратах находятся все элементы периодической системы. Как можно видеть из обзора литературы по акцессорным минералам, ионные радиусы акцессорных элементов нередко сильно отличаются от ионных радиусов главных элементов минералов, в решетку которых они входят. Например, анализы минералов — золота, алмаза и других — показывают присутствие в этих минералах акцессорных элементов, ионные радиусы которых сильно отличаются от таковых для главных элементов, входящих в решетку кристалла данного минерала: радиус иона золота 1.37, а входящей в состав золота меди 0.96, платины 0.78; ионный радиус углерода 0.15, а других элементов, открытых в алмазе, от 0.39 (Al) до 1.43 (Ba). Так же трудно установить химическое сходство между этими элементами (см. стр. 19).

С другой стороны, нет убедительных доказательств вездесущности химических элементов, как это было указано ранее (стр. 7). Среди перечисленных в табл. 10 пар элементов имеются резко отличающиеся между собою по ионным радиусам: Li (0.78) и Rb (1.49), Be (0.34) и Mo (0.68).

Если в ряде случаев совместное существование элементов в минералах и горных породах может быть объяснено их химическим сходством и близкими величинами ионных радиусов, то совместное нахождение этих элементов в субстрате, из которого образуются минералы и породы, остается необъясненным.

При определении абсолютного возраста пород пользуются парами элементов, отношение между количествами которых в минерале или породе изменяется с течением времени, что является следствием радиоактивного распада, например, урана и тория, дающих свинец и гелий. По В. С. Хлопину (1944), при захвате ядром калия электрона с K-уровня изотоп  $K^{40}$  постепенно переходит в изотоп  $A^{40}$ , так что отношение  $A : K$  может служить для определения геологического возраста минералов и пород. Ксенон является продуктом деления урана или тория, и по отношению  $U : Xe$  и  $Th : Xe$  можно определять возраст уранинита (Хлопин и др., 1947). В приведенных примерах элементы, образующие пары, связаны между собою генетически, представляя продукты превращения элементов.

Е. Д. Истмен (Eastman, 1937) указывает на широко распространенную ассоциацию индия и олова в рудах олова. Индий находится в малых количествах вместе с другими элементами, среди которых находится и олово. Интересны минералы с большим содержанием олова. Индий открыт в различных касситеритах и сульфидах с оловом и в большинстве образцов металлического олова, хотя бы очень очищенных. Химические свойства индия и олова недостаточно похожи, чтобы обусловить постоянную ассоциацию этих элементов. Олово четырехвалентное, индий трехвалентный. Ионные радиусы при этих валентностях 0.73 и 0.92 (разница 26% по отношению к радиусу для олова). Поэтому мало вероятен изоморфизм их соединений. Истмен приходит к предположению о генетическом соотношении между индием и оловом:  ${}_{50}\text{Sn}^{115}$  переходит в  ${}_{49}\text{In}^{115}$  или обратно.

По М. И. Ициксону и А. К. Русанову, индий содержится почти во всех касситеритах. Как правило, индий обнаруживается в измененных породах, содержащих касситерит. Надо заметить, что Аренс (Arens, 1948), на основании большого полупериода распада  $\text{Sn}^{115}$  [по Л. И. Русинovu и Я. М. Игельницкому (1945) =  $1 \cdot 10^{13}$  лет] и лишь сомнительных следов индия в пегматитах из Манитобы, возраста  $21 \cdot 10^8$  лет, заключает, что присутствие индия в оловосодержащих минералах зависит не от превращения  $\text{Sn}^{115}$ . Но Аренс не принял во внимание того, что касситерит находится в грейзенизированной части пегматитов Манитобы и что под действием грейзенизирующих агентов индий мог уходить во вмещающие пегматиты породы; в таких породах он был открыт Ициксоном и Русановым.

По Истмену, постоянная ассоциация двух элементов в породе или минерале может служить косвенным доказательством превращения элементов; индий и олово представляют такую пару.

До 15 июля 1940 г. было получено искусственным путем — бомбардировкой ядер атомов нейтронами, протонами, альфа-частицами и дейтеронами — более 350 радиоактивных изотопов 89 элементов (Seaborg, 1940). Среди них находятся изотопы всех главных элементов изверженных пород, получающихся один из другого, например, Na и Mg, Mg и Al, Al и Si.

Превращения элементов происходят и естественным путем. Р. Милликен предполагает, что «наиболее проникающие компоненты космических лучей соответствуют образованию более тяжелых и редких элементов, при котором освобождается энергия, достигающая в случае урана значения  $1.8 \cdot 10^9$  eV. \* Исключительные условия температуры и давления, существующие в межзвездном пространстве, скорее должны были бы благоприятствовать наиболее трудным «процессам конденсации», чем те условия, которые наблюдаются при высокой температуре, существующей на земле и на звездах» (Милликен, 1939, стр. 292).

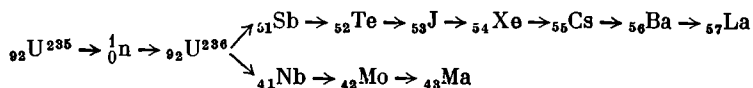
На Земле, под действием космических лучей, отдельные составляющие которых имеют энергии больше 10 млрд. электронвольт, происходят превращения элементов. По Хантли (Huntley, 1948), в стеклянных пластинках, выставленных под действие космических лучей на высоте 3300 м, наблюдалось образование гелия. Хантли заключает, что космическая радиация может произвести некоторую часть гелия, заключающегося в горных породах, и что вследствие этого гелий так распространен. Количество получающегося гелия весьма мало, но все же оно должно быть принято во внимание при определении возраста пород по гелиевому методу.

При естественном радиоактивном распаде ядерные реакции позволяют получать лишь ближайшие по атомному номеру элементы, не далее, как на 2 места от исходного (Хлопин, 1944).

\* eV — электронвольт =  $1.59 \cdot 10^{-12}$  эргов =  $0.3802 \cdot 10^{-22}$  килокалорий.

Но есть и другой тип превращения элементов: деление ядер тяжелых элементов под влиянием протонов, нейтронов и электронов с большой энергией.

Ядро урана имеет избыток нейтронов над протонами и близко к пределу устойчивости. Оно может распадаться на два (или на три, Tsien Sen Tsiang и др., 1946) приблизительно равных ядра, под действием нейтронов, причем полученные в результате деления ядра более легких элементов имеют избыток нейтронов и избыток массы по сравнению с более устойчивыми ядрами; поэтому они неустойчивы и распадаются, теряя нейтроны. Распад продолжается дальше, и получают ядра элементов, расположенные все дальше и дальше от первоначально образованных ядер, пока не получится устойчивая комбинация протонов и нейтронов, например:



(Хлопин, 1944).

По полному уравнению деления урана 235 получается 34 элемента, считая их изотопы, от германия 72 до гадолиния 158 (Uranium Fission, 1947).

Искусственное деление ядра урана было открыто в 1934 г. Ферми (Fermi, 1934). В 1939 г. русские физики Г. Н. Флеров и К. А. Петряк открыли спонтанное деление урановых ядер (1940). Впоследствии спонтанное деление было открыто для тория.

Спонтанное деление урана и тория влияет, возможно, на распространение элементов на Земле (Русинов, 1941), тем более что при одном акте такого деления выделяется огромная энергия, около 150—200 мегаэлектронвольт, по И. Н. Головину. С этой энергией, вместе с энергией компонентов космических лучей, связано начало реакции в урановых энергетических установках. (Смит, 1946, стр. 142).

## 10. ТЕОРИЯ ЭВОЛЮЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Превращение элементов определяло элементарный состав того субстрата, из которого получились изверженные породы; количественные соотношения элементов в породах определялись содержанием элементов в исходном субстрате и физико-химическими процессами при образовании породы («магматическая» и «кристаллизационная» дифференциации, ассимиляция), причем большое значение имели величины ионных радиусов и валентности элементов. Можно думать, что и после образования породы в ней происходили превращения элементов, причем получались и сохранялись различные изотопы в зависимости от возраста породы и от неодинакового облучения элементов энергетическими частицами. Косвенными доказательствами современного превращения элементов в породах могут служить повсеместно наблюдающаяся радиоактивность пород (излучение энергетических частиц) и постоянная бомбардировка Земли космическими лучами.

Акцессорные элементы изверженных пород представляют продукты превращения «первичных» элементов и остатки от распада более тяжелых.

Идея о зависимости распределения химических элементов в земной коре от превращений их высказывалась различными авторами.



В. И. Вернадский (1934, стр. 26) указывал, что химический состав земной коры связан с определенным строением ее атомов и что он не может быть объяснен геологическими причинами. Вместе с тем В. И. Вернадский считал, что «не исключена возможность, ... что брэнность есть свойство всех элементов» (стр. 33).

А. Е. Ферсман в своей «Геохимии» (1934, т. 3, стр. 68) говорит, что закономерные сочетания элементов в земной коре зависят, между прочим, и от общего происхождения их при радиоактивном распаде (ср. Ферсман, 1923). Л. Б. Познатовский (1943) считает, что процесс образования известных ныне химических элементов шел во вселенной многие миллиарды лет и продолжает идти и теперь.

Можно указать, что превращение химических элементов, самопроизвольное или под действием различных факторов, наблюдаемое в литосфере, дает весьма незначительное количество вновь образуемых элементов. Например, по В. Г. Хлопину (Хлопин и др., 1947), при самопроизвольном делении урана под действием медленных нейтронов в продолжение  $1.68 \cdot 10^9$  лет получается  $0.77 \text{ мм}^3$  ксенона на 1 кг уранинита. Но в ранней стадии образования Земли были условия, более благоприятные для превращения элементов. По Гамову (Gamov, 1946), относительные количества различных химических элементов определены физическими условиями, существовавшими во вселенной (в нашей галактике) в ранней стадии ее расширения (expansion), когда температура и плотность были достаточно высоки, чтобы давать значительную скорость реакций как для легких, так и для тяжелых элементов. Процессы в далеком прошлом на Земле мы должны рассматривать не только с точки зрения химических и физических явлений, но, кроме того, принимать во внимание радиоактивный распад нестойких элементов в стойкие изотопы, что особенно большое значение имеет для превращения К в Са (Reinhard, 1943; Хлопин и др., 1947). В положительном смысле решен вопрос о том, что при изучении распространения химических элементов в земной коре надо учитывать ядерные реакции, которые могут протекать в земной коре самопроизвольно или под влиянием различных факторов. Распределение же элементов в земной коре определяет состав горных пород, из которых эта кора состоит.

Поэтому в основу химической классификации изверженных пород может быть положена идея о происхождении элементов субстрата, из которого они образовались, путем превращения элементов — идея эволюции элементов. Тогда связь акцессорных элементов между собой и с главными получит естественное объяснение.

## **11. ТЕОРИЯ ЭВОЛЮЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИУРОЧЕННОСТЬ РУД К ОПРЕДЕЛЕННЫМ ТИПАМ ПОРОД**

Применение идеи эволюции элементов в петрохимии может объяснить постоянство ассоциаций руд с определенными типами изверженных пород. До сих пор выяснялось лишь совместное нахождение руд данного металла с породами определенного типа и захват рудных элементов при кристаллизации породы в зависимости от близости величин ионных радиусов и валентностей рудных и главных элементов породы, но не совместное существование в субстрате, из которого образовалась порода, рудных и главных элементов. Применение идеи эволюции химических элементов может привести к выяснению генетической связи между элементами руд и элементами изверженных пород, с которыми ассоциируются руды. Тогда будет ясно, почему по количеству магния можно вычислить количество кобальта; почему платину надо искать в ультраосновных породах и дей-

ствительно ли золото связано с породами, богатыми натрием (альбитом), а олово — с породами, богатыми калием (Gallacher, 1940). Наличие в изверженной породе элемента, связанного в его эволюции с определенным рудным элементом, является поисковым критерием в отношении месторождений этого рудного элемента.

## ВЫВОДЫ

1. Данные по аксессуарным элементам весьма разнообразны, что зависит: а) от способа взятия проб для анализа; б) от примененных методов анализа (химические, спектроскопические, рентгенохимические, полярографические, минералогические анализы); в) от различных обозначений количеств открываемых элементов.

2. Так как разные исследователи не всегда могут пользоваться одинаковыми методами анализа, то необходимо выработать способы единой оценки результатов работ, без чего трудно сравнивать данные различных авторов о содержаниях аксессуарных элементов в породах и минералах.

3. Для более полного выяснения содержания аксессуарных элементов в породах следует производить анализы не только пород, но и шлихов из них и отдельных минералов и изучать шлифы из этих пород.

4. Необходимо производить точные подсчеты встречаемости и содержания аксессуарных элементов в породах, применяя статистические методы.

К настоящему времени можно считать установленным, что изучение аксессуарных элементов помогает выяснить: а) генетические соотношения между изверженными породами; б) генезис осадочных пород; в) возраст пород; г) взаимную связь между аксессуарными элементами и между ними и главными.

6. Сосуществование элементов, главных и аксессуарных, в субстрате, из которого образуются породы и минералы, объясняется превращением элементов. Превращение элементов на Земле происходило главным образом в раннюю стадию образования Земли, но продолжается и теперь, с образованием аксессуарных элементов.

7. При изучении химизма изверженных пород и их классификации следует принимать во внимание генетическую связь между главными элементами, главными и аксессуарными и аксессуарными в породах и минералах.

8. Приуроченность месторождений различных элементов к определенным типам пород можно объяснить генетическими соотношениями между этими элементами; эти соотношения могут указать на поисковые категории для месторождений различных руд.

## ЛИТЕРАТУРА

- Б о л д ы р е в а А. М. К вопросу о зависимости морфологических, физических свойств касситерита от его генезиса. Зап. Мин. общ., 1939, № 3, 186—421.
- В е р н а д с к и й В. И. Об элементах редких земель в массивных горных породах. Докл. Акад. Наук СССР, 1929, 35—37.
- В е р н а д с к и й В. И. Очерки геохимии. 4-е (2-е русское) изд., 1934.
- Г а в р у с е в и ч В. А. О геохимико-генетических типах Правобережной Украины. Тр. Ломоносов. инст. Акад. Наук СССР, 1933, 2, 23—68.
- М а л ю г а Д. П. (1). К вопросу о корреляции пермских пестроцветов по содержанию в них кобальта, никеля, меди и других элементов группы железа. Докл. Акад. Наук СССР, 1947, 58, № 6, 1709—1712.
- М а л ю г а Д. П. (2). О соотношениях между элементами семейства железа в изверженных горных породах. Докл. Акад. Наук СССР, 1947, 58, № 9, 1981—1984.

- М а с л е н и ц к и й И. О некоторых случаях образования дисперсных выделений золота в сульфидах железа. Докл. Акад. Наук СССР, 1944, 45, № 9, 405—408.
- М и л и к е н Р. Электроны (+ и —), протоны, фотоны, нейтроны и космические лучи. Перевод под ред. Э. Шпольского. М., 1939.
- М и р о п о л ь с к и й Л. М. О генетических особенностях минерального состава нижнеарктических отложений в Татарии. Докл. Акад. Наук СССР, 1947, 58, № 4, 615—616.
- М и р о п о л ь с к и й Л. М. и Б о р о в и к С. А. Результаты спектроскопического анализа ангидрита из пермских отложений Татарии. Докл. Акад. Наук СССР, 1943, 41, № 9, 397—398.
- П е т р ж а к К. А. и Ф л е р о в Г. Н. Спонтанное деление урана. Докл. Акад. Наук СССР, 1940, 28, № 6, 500—501.
- П о л о в к о И. К. К истории изучения редких и рассеянных элементов на Украине. Информ. бюллет., 1945, № 4—5 (11-12). Додаток журн. Вісті Акад. Наук УРСР.
- П о л я н и н В. А. Геохимические особенности пермских и верхнекаменноугольных отложений Горьковской обл. по результатам спектрального анализа. Докл. Акад. Наук СССР, 1946, 54, № 9, 807—810.
- П о н и з о в с к и й В. А. Некоторые закономерности в построении ядер. Журн. exper. и теорет. физики, 1943, 13, вып. 5, 121—130.
- П р е о б р а ж е н с к и й И. А. Акцессорные минералы в изверженных породах. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1941, вып. 56. петр. сер. (№ 17).
- Р у с и н о в Л. И. Самопроизвольное деление урана. Успехи химии, 1941, 10, вып. 6, 662—670.
- Р у с и н о в Л. И. и И г е л ь н и к и й Я. М. Об устойчивости соседних изобаров. Докл. Акад. Наук СССР, 1945, 49, № 5, 352—353.
- С м и т Г. Д. Атомная энергия для военных целей. М., 1946.
- Т р о ф и м о в В. С. Углеродсодержащие перидотиты с. Колчагинского Архангельской области. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1940, вып. 6, 20—35.
- Ф е р с м а н А. Е. Об одной законности распределения химических элементов в земной коре. Докл. Акад. Наук СССР, сер. А. 1923, № 1—6, 23—26.
- Ф е р с м а н А. Е. Геохимия, т. 1, 1934.
- Х л о п и н В. Г. Превращение элементов и периодический закон. Успехи химии, 1944, 13, вып. 3, 181—202.
- Х л о п и н В. Г., Г е р л и н г Э. К. и Б а р а н о в с к а я Н. В. О нахождении в природе некоторых устойчивых продуктов самопроизвольного деления урана. Изв. Акад. Наук СССР, Отд. хим. наук. 1947, № 6, 599—604.
- A h r e n s L. H. Quantitative spectrochemical examination of the minor constituents in Pollucite. Amer. Min., 1945, 30, 616—622.
- A h r e n s L. H. Evidence of geological age against decay of Tin-115 to Sodium-115 by electron capture. Nature, 1948, 162, № 4115, 413—414.
- A u g e r P. E. Zoning and district variations of the minor elements in pyrite of Canadian gold deposits. Econ. Geol., 1941, 36, 401—423.
- B i l l i n g s M. P. a. R a b b i t t J. C. Chemical analyses and calculated modes of the Oliverian magma series, Mt. Washington Quadrangle, New Hampshire. Bull. Geol. Soc. Amer., 1947, 58, № 7, 573—596.
- B r a y J. M. (1). Distribution of minor chemical elements in tertiary dyke rocks of the Front Range, Colorado. Amer. Min., 1942, 27, № 6, 425—440.
- B r a y J. M. (2). Minor chemical elements in fluorites from Jamestown, Col. Amer. Min., 1942, 27, № 11, 769—775.
- B r o d e r i c k T. M. Differentiation in lavas of the Michigan Keweenaw. Bull. Geol. Soc. Amer., 1935, 46, 503—558.
- C h a p m a n C. A., B i l l i n g s M. P. a. C h a p m a n R. W. Petrology and structure of the Oliverian magma series in the Mt. Washington Quadrangle, New Hampshire. Bull. Geol. Soc. Amer., 1944, 55, 497—516.
- C h a p m a n C. A. a. S c h w e i t z e r G. K. Trace elements in the rocks of the Oliverian magma series of New Hampshire. Amer. Journ. Sci., 1947, 245, № 10, 597—613.
- C h e s l e y F. G. Investigation of the minor elements in diamond. Amer. Min., 1942, 27, № 1, 20—36.
- C l a f f y E. W. Spectrochemical analysis of rocks and Minerals. Amer. Journ., Sci., 1947, 245, № 1, 35—48.
- E a s t m a n E. D. Indication in the genetic relations between indium and tin. Phys. Rev., 1937, 52, 1226—1227.
- E v r a r d P. Minor elements in spalerites from Belgium. Econ. Geol., 1945, 40, № 8, 568—574.
- F e r m i E. Possible production of atomic number higher than 92. Nature, 1934, 133, 893—899.
- F r e e m a n G. O. Spectrographic data concerning the presence of the less common elements in rocks. Amer. Min., 1942, 27, № 11, 776—779.

- F r o n d e l l C., N e w h o u s e W. H. a. J a r r e l l R. E. Spatial distribution of the minor elements in single-crystals. *Amer. Min.*, 1942, **27**, № 11, 726—745.
- G a b r i e l A., S l a w i n M. a. C a r l H. F. Minor constituents in spodumen. *Econ. Geol.*, 1942, **37**, № 2, 116—125.
- G a l l a c h e r D. Albite and gold. *Econ. Geol.*, 1940, **35**, № 6, 698—736.
- G a m o v G. Expanding universe and the origin of elements. *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 2 ser., № 7-8, 572—573.
- G o l d s c h m i d t V. M. The principle of the distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Journ. Chem. Soc. London*, 1937, 655—673.
- G r a t o n L. C. a. H a r c o u r t G. A. Spectrographic evidence on origin of ores of Missisipi valley type. *Econ. Geol.*, 1935, **30**, № 7, 800—824.
- H a r c o u r t G. A. The minor chemical constituents of some igneous rocks. *Journ. Geol.*, 1934, **42**, № 6, 585—601.
- H o l m s A. a. H a r w o o d H. F. Petrology of the volcanic field east and southeast of Ruenzori, Uganda. *Quart. Journ. Geol. Soc. London*, 1932, **88**, part 3, № 351, 370—442.
- H u n t l e y H. E. Production of helium by cosmic rays. *Nature*, 1948, **161**, № 4088, 356.
- K e e v i l N. B. The distribution of helium and radioactivity in rocks. *Amer. Journ. Sci.*, 1943, **241**, 277—306.
- L i n c o l n F. C. Certain natural associations of gold. *Econ. Geol.*, 1911, **6**, 247—302.
- L u n d e g a r d h P. H. On the distribution of V, Cr, Co and Ni in intrusive rocks. *Geol. For. Stoch. Forsch.*, 1944, **67**, H. 2, № 441, 285.
- N e w h o u s e W. H. Spectrographic studies of minor elements in minerals. *Carnegie Inst. of Washington Yearbook*, 1944, № 40, 1940—1941, 142—144.
- O t t e m a n n J. Untersuchungen zur Vertheilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen desteinsoildenden Mineralien des Harzes. *Zs. angew. Min.*, 1940, **3**, H. 2, 142—169.
- P a t t e r s o n E. M. The distribution of the trace elements in a Scottish permo-carboniferous teshenite and its Iugaritic differentiates. *Geol. Mag.*, 1945, **82**, № 5, 230—234.
- Q u i r k e T. T. a. K r e m e r H. E. Rare elements prospecting in pegmatites. *Econ. Geol.*, 1943, **38**, № 3, 173—187.
- R a n k a m a K. On the use of the trace elements in some problems of practical geology. *C. R. Soc. Géol. Finl.*, 1940, № 14, 91—106.
- R a n k a m a K. The Nb and Ta content of three Finnish archean granites (a Prelim. Rep.). *C. R. Soc. Géol. Finl.*, 1941, № 14, 34—39.
- R a n k a m a K. On the chemical differentiation of the earth crust. *Bull. Com. Géol. Finl.*, 1946, № 137, 1—39.
- R e i n h a r d M. Über die Entstehung des Granits. *Rect. orats rede geh. am 20/XI 1943. Basler Universitäts reden*. 16 H. Basel, 1943.
- S a h a m a Th. G. Akzessorische Elemente in den Granuliten von Finnisch Lappland. *C. R. Soc. Géol. Finl.*, 1936, № 9. *Bull. Com. Géol. Finl.*, 1936, № 115, 267.
- S a h a m a Th. G. (1.) On the chemistry of the east Fenno-Scandian rapakivi granites. *C. R. Soc. Géol. Finl.*, 1945, **18**, 15—67.
- S a h a m a Th. G. (2.) Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch Lappland. *Bull. Com. Géol. Finl.*, 1945, **135**.
- S a h a m a Th. G. a. R a n k a m a K. Preliminary notes on the geochemical properties of the Maarianvaara granite. *Bull. Com. Géol. Finl.*, 1939 (1938), № 125, 5—8.
- S a h a m a Th. G. a. V ä h ä t a l o V. X-Ray spectrographic study of the rare earths in some Finnish eruptive rocks and minerals. *C. R. Soc. Géol. Finl.*, № 14; *Bull. Com. Géol. Finl.*, 1941 (1939), № 126, 50.
- S a n d e l l E. B. a. G o l d i c h S. S. The rarer metallic constituents of some American igneous rocks. I. *Journ. Geol.*, 1943, **51**, № 2, 99—115; II. *Journ. Geol.*, 1943, **51**, № 3, 167—189.
- S c h r ö d e r F. Spectrographische Untersuchungen an Gesteinen und Mineralien des Katzenbukel im Odenwald. (Ein Beitrag zur Geochemie). *N. Jb. Min.*, 1932, **BB**, 63, Abt. A, 215—263.
- S e a b o r g G. T. Artificial radioactivity. *Chem. Rev.*, 1940, **27**, № 1.
- S e d e r h o l m J. J. The average composition of the earth crust in Finland. *Bull. Com. Geol. Finl.*, 1925, № 70.
- S h i m e r J. A. Spectrographic analysis of New England granites and pegmatites. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1943, **54**, № 8, 1049—1066.
- S t o i b e r R. E. Minor elements in sphalerite. *Econ. Geol.*, 1940, **35**, № 4, 501—519.
- S t o l l W. C. The presence of Be and associated chemical elements in the wallrocks of some New England pegmatites. *Econ. Geol.*, 1945, № 2, 136—141.
- T h o r t o n R. L. Recent experiments with the 184-inch cyclotron. *Science*, 1947, **106**, № 2761, 508—509.

- Tongeren W. I. The spectrographic determination of the elements according to arc methods in the range 3600—5000 Å. II. On the occurrence of rarer elements in the Netherlands East Indies. *Contrib. to the Knowledge of the Chem. Comp. of the Earth's Crust in the East Indian Archipelago*, 1938, 1, 11.
- Tröger E. Der Gehalt an Selteneren Elements bei Eruptivgesteinen. *Chem. d. Erde*, 1934/35, 9, H. 3, 286—310.
- Tsien Sen Tsiang, Chastell R., Ho Zah-Wei a. Vigneron L. Sur la tripartition de l'uranium provoquée par la capture d'un neutron. *C. R. Acad. France*, 1946, 223, № 24, 984—985.
- Uranium Fission Yields 34 Elements. *Eng. News*, 1947, 25, № 21, 1509.
- Wager L. R. a. Mitchell R. L. Preliminary observations on the distribution of the trace elements in the rocks of the Skaegaard intrusion, Greenland. *Min. Mag.*, 1943, 25, № 180, 283—296.
- Wager L. R. a. Mitchell R. L. Distribution of V, Cr, Co and Ni in eruptive rocks. *Nature*, 1945, 156, № 3955, 207—208.
- Warren H. V. a. Thompson R. M. Minor elements in gold. *Econ. Geol.*, 1944, 39, № 7, 457—471.
- Warren H. V. a. Thompson R. M. Sphalerites from Western Canada. *Econ. Geol.*, 1945, 40, № 5, 309—336.
-

А. А. ЛЕОНТЬЕВА

## ПЛАВЛЕННЫЕ БАЗАЛТЫ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

## ВВЕДЕНИЕ

Базальты представляют собой широко распространенные изверженные породы и слагают вместе с родственными им диабазами, мелафирами и пироксеновыми порфиритами значительную часть земной коры.

Широкое распространение базальтов и базальтовых лав во все геологические эпохи привело Дэли (Daly, 1938) к гипотезе о существовании на глубине 60 км базальтового слоя, находящегося в высоковязком состоянии. Этот слой, по предположениям Дэли, и служит источником базальтовых лавовых потоков при извержениях вулканов.

При выходе на земную поверхность и во время длительного остывания, сопровождающегося процессами выделения растворенных газов и кристаллизации, химический состав базальтовой магмы должен претерпеть изменения, которые можно описать как возрастание степени ее окисления и которые прежде всего должны выразиться в изменении относительных количеств окислов железа.

И. Ф. Абрамов (1935) попытался охарактеризовать степень окисления породы величиной отношения весового процентного содержания окиси железа в валовом химическом анализе породы к весовому процентному содержанию в ней закиси железа.

Вычисляя отношение  $Fe_2O_3 : FeO$ , И. Ф. Абрамов получил некоторые общие выводы, характеризующие химизм изверженных пород. В частности, для базальтовой группы можно сделать заключение, что базальты, излившиеся на поверхность Земли, окислены сильнее, чем диабазы и базальты океанического дна, и что все эти породы окислены больше, чем их интрузивный аналог — габбро. Для иллюстрации этого вывода приводится таблица из работы И. Ф. Абрамова (табл. 1).

Следует заметить, что для лавы из лавовых озер Килауэа отношение  $Fe_2O_3 : FeO$  по двум анализам Дэли и Шепарда значительно ниже приведенных в этой таблице чисел и равно 0.21 и 0.13.

Такие же низкие величины отношения  $Fe_2O_3 : FeO$  получаются для семи природных базальтовых стекол по анализам Хоппе (Норре, 1940). Для этих стекол, образующихся при быстром и сильном охлаждении базальтовой лавы холодной водой или снегом, величина этого отношения колеблется от 0.15 до 0.40, а среднее содержание  $FeO$  составляет около 10%.

Фемистер (Phemister, 1935) сравнивал величину отношения  $Fe_2O_3 : FeO$  для норитов, габбро и базальтов, причем выбирал наиболее свежие

Степень окисления диабазов, базальтов и габбро

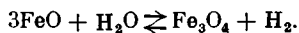
Компоненты	1	2	3	4	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.16	3.88	4.55	4.44	5.37
FeO	5.95	6.28	6.78	5.73	6.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : FeO	0.53	0.62	0.67	0.77	0.85

1 — габбро, среднее из 41 анализа (Дэли); 2 — базальты дна Тихого океана (Вашингтон); 3 — диабазы, среднее из 25 анализов (Дэли); 4 — базальты дна Атлантического океана (Вашингтон); 5 — базальты, среднее из 151 анализа (Дэли).

базальтовые породы. Результаты своих вычислений Фемистер дал в виде кривых, изображающих относительное число анализов и величин отношения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO. Кривые имеют отчетливо выраженный максимум, причем для норитов он особенно высок и соответствует наиболее низкому значению Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO — приблизительно 0.20. Для габбро он приходится на 0.3 и для базальтов — 0.35, причем максимум на последней кривой значительно ниже, чем на кривой для норитов.

Приведенные здесь данные показывают, что величина отношения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO может быть принята как статистическая характеристика степени окисления пород и что эта величина, повидимому, не зависит от чисто случайных обстоятельств.

Причиной возрастания величины отношения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO в более старых породах вряд ли можно считать непосредственное действие кислорода воздуха. Как было уже сказано, более вероятно искать причину этого эффекта в выделении растворенных в магме паров и газов и их химическом взаимодействии с магмой. Так, Фемистер применяет для объяснения возрастания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO в остывающей на воздухе магме реакцию Чемберлена между закисью железа и водяным паром, протекающую по уравнению:



Эта реакция зависит от температуры и давления, под которым находится магма. При каждой температуре существуют равновесные условия для количества H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>, определяемые величиной отношения парциальных давлений водорода и водяного пара. Если величина отношения P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> : P<sub>H<sub>2</sub></sub> превышает равновесную, реакция Чемберлена идет с образованием Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за счет FeO и тем быстрее, чем быстрее выделяется H<sub>2</sub>. В остывающей магме, таким образом, по мере увеличения скорости выделения водорода, количество окисного железа должно увеличиваться и вместе с ним возрастать отношение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO.

Этот процесс более или менее полно осуществляется в любой застывающей магме, содержащей закисное железо и водяной пар, и приводит к определенной статистической величине отношения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO для пород, застывающих в одинаковых условиях, и к разным величинам, например, для диабазов и для базальтов, охлаждающихся в различных условиях.

Изложенное выше имело целью указать на необходимость при исследовании свойств базальтовых расплавов определять не только валовой химический состав, но и величину отношения содержания окислов железа.

Из физических свойств расплавов базальтов полнее изучены их вязкость и плотность.

Наиболее важным физико-химическим процессом, имеющим, кроме теоретического, и большое практическое значение, является процесс кристаллизации излившейся базальтовой магмы в природе, а в лабораторных и заводских условиях — кристаллизации базальтового литья.

Рассмотрению этих вопросов посвящены последующие главы настоящей работы, составленные на основании имеющихся литературных данных и результатов, полученных автором. Особое внимание обращено при этом на влияние содержания окислов железа в расплаве на текучесть его и на процесс его кристаллизации.

## 1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ БАЗАЛЬТОВ

Физические свойства базальтов исследованы мало. Отдельные несистематические данные можно, однако, найти для основных физико-механических свойств (плотности, модулей упругости, теплоемкости и электропроводности) в общих справочниках по физическим константам вещества и главным образом в справочнике, изданном в 1942 г. американским Геологическим обществом как отдельный номер бюллетеней (Birch, Shairer а. Spicer, 1942). В области высоких температур исследования основных свойств расплавов горных пород, в частности, базальтовых, велись более систематично. Так, М. П. Воларович и А. А. Леонтьева (1936) измерили удельный объем — обратную величину плотности — двух базальтов и трех олонецких диабазов в расплавленном состоянии, от 1400° до температур начала затвердевания расплава. Измерения производились по методу погружения платинового контакта, разработанному М. П. Воларовичем (1935) для измерения удельного объема (плотности) расплавов при высоких температурах.

В табл. 2 приведен химический состав двух базальтов и диабаза 101 из Щелихи.

Таблица 2

Химический состав базальтов

Компоненты	Породы			Компоненты	Породы		
	Диабаз 101	Базальт закавказский	Базальт 404		Диабаз 101	Базальт закавказский	Базальт 404
SiO <sub>2</sub>	51.63	49.03	50.92	K <sub>2</sub> O	1.34	0.38	1.88
TiO <sub>2</sub>	1.98	0.57	1.60	Na <sub>2</sub> O	2.75	0.84	3.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.96	19.25	17.81	П. п. п.	0.19	0.75	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.01	1.56	3.96	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.20	—	0.13
FeO	11.97	7.68	5.12	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	—	0.43
MnO	0.22	0.16	0.11	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0.29	—
CaO	8.54	9.61	8.43	SO <sub>3</sub>	—	0.89	—
MgO	4.56	8.84	6.10				
				Σ	100.35	100.05	100.04

Результаты измерений приведены в табл. 3, где через *d* обозначена плотность г/см<sup>3</sup>.

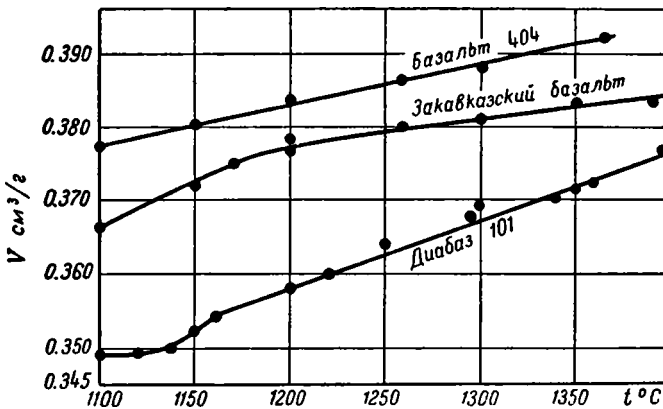
Точность измерений плотности при высоких температурах значительно ниже, чем при обычных, и доходит до ±2%. Наименьшую плотность имеет базальт 404, удельный объем которого, следовательно, должен быть значительно выше, чем у других образцов.



## Плотность базальтов в расплавленном состоянии

Диабаз 101	$t, ^\circ\text{C}$	1360	1340	1300	1250	1220	1200	1160	1140	1120	—	—
	$d\gamma, \text{cm}^3$	2.610	2.690	2.750	2.735	2.775	2.795	2.820	2.860	2.865	—	—
Диабаз 102	$t, ^\circ\text{C}$	1375	1300	1240	1195	1140	—	—	—	—	—	—
	$d\gamma, \text{cm}^3$	2.660	2.690	2.725	2.750	2.800	—	—	—	—	—	—
Диабаз 104	$t, ^\circ\text{C}$	1360	1340	1300	1270	1250	1200	1180	1160	1140	1120	1090
	$d\gamma, \text{cm}^3$	2.610	2.620	2.645	2.665	2.675	2.705	2.715	2.730	2.745	2.810	2.820
Базальт за- кавказский	$t, ^\circ\text{C}$	1390	1350	1300	1250	1200	1180	1150	1100	—	—	—
	$d\gamma, \text{cm}^3$	2.600	2.610	2.620	2.600	2.647	2.665	2.690	2.730	—	—	—
Базальт 404 (Алагеэ)	$t, ^\circ\text{C}$	1365	1300	1260	1250	1200	1150	1100	—	—	—	—
	$d\gamma, \text{cm}^3$	2.550	2.580	2.590	2.598	2.610	2.630	2.650	—	—	—	—

На фиг. 1 представлена зависимость удельного объема,  $v \frac{\text{cm}^3}{\text{г}}$ , от температуры для диабаза 101, закавказского базальта и базальта 404.



Фиг. 1. Температурная зависимость удельного объема для базальтовых расплавов

Для базальта 404 температурная зависимость удельного объема изображается прямой линией; для закавказского базальта и диабаза 101 наблюдается криволинейное спадание кривой объемов в сторону низких температур, особенно резко выраженное для диабаза 101. Оно, очевидно, связано с началом кристаллизации расплава. Это подтверждается ходом температурных кривых вязкости этих расплавов, полученных М. П. Воляровичем и Д. М. Толстым (1935). Кривая вязкости для диабаза 101 резко загибается вверх около  $1160^\circ$ , что и было объяснено выделением твердых фаз в расплаве. Непосредственные измерения линейной скорости кристаллизации твердых фаз для этого диабаза, произведенные А. А. Леонтьевой (1943), показали, что при этой температуре линейная скорость кристаллизации магнетита — наибольшая.

Вязкость базальта 404 в том же интервале температур приблизительно в 4 раза больше вязкости диабаза 101, вследствие чего кристаллизация развивается в нем не так интенсивно и ход кривой объемов в области измерений изменяется линейно с понижением температуры.

В табл. 4 приведены значения коэффициента объемного расширения для этих трех пород в области линейной зависимости удельного объема от температуры.

Коэффициент объемного расширения базальтов

Породы	$\Delta t = t_2 - t_1$	$\alpha = \frac{v_2 - v_1}{v(t_2 - t_1)}$
Диабаз 101 из Щелихи . .	1350—1150	$2.94 \times 10^{-4}$
	1150—1120	$7.15 \times 10^{-4}$
Базальт закавказский . .	1400—1200	$9.3 \times 10^{-5}$
Базальт 404 . . . . .	1400—1100	$1.51 \times 10^{-4}$

Для диабаза 101 приведены два значения коэффициента объемного расширения  $\alpha$ , причем второе относится к области скачка на кривой объемов.

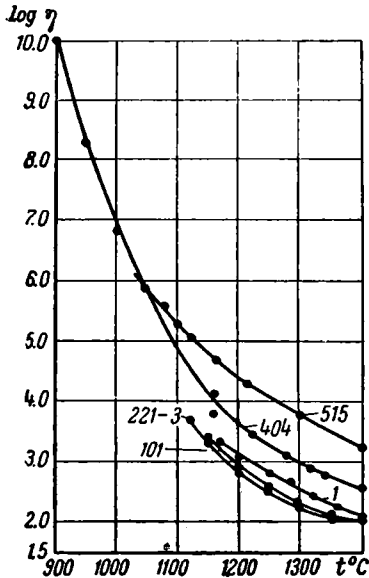
Значение  $\alpha$  в области высоких температур почти в два раза больше коэффициента расширения для диабаза из Палиесвада, полученного Деєм, Сосманом и Хостеттером (Day, Sosman a. Hostetter, 1914) в области температур от 1200 до 1050°. Абсолютные значения объема для этого диабаза значительно выше, чем для диабаза из Щелихи. При 1200° разница между ними доходит до 5.3%. Такие расхождения вряд ли можно объяснить разницей методов определения удельного объема, тем более, что данные Баруса (Barus, 1893) для одного американского диабаза, полученные ранее тем же методом контакта, тоже значительно (до 7%) превышают данные для диабаза из Щелихи. Для одного американского диабаза из Вайенхавена измерения удельного объема были произведены Дэйном (Dane, 1941). Как показывает сопоставление результатов в работе Дэйна для разных диабазов, они тоже значительно выше, чем данные Воларовича и Леонтьевой для олонецкого диабаза. Сравнение химических составов диабазов, для которых имеются данные по удельному объему, показали, что олонецкий диабаз сильно отличается по составу от американских, но для нас неясно, можно ли, как полагает Дэйн, объяснить этим только обстоятельством расхождения в величине коэффициента расширения для разных диабазов.

Прямолинейность кривых объема, полученных Дэйном, объясняется особенностями метода измерений. Дэйн пользовался гидростатическим методом измерения удельного объема, определяя гидростатический вектор, действующий на погруженный в испытуемый расплав платиновый поплавочек. Такой способ измерений можно применять только к достаточно жидким расплавам и, следовательно, только в области температур, значительно более высоких, чем температуры начала кристаллизации. Вследствие этого температурный интервал удельного объема для диабаза ограничен в опытах Дэйна областью температур от 1400 до 1200°.

Приведенные здесь экспериментальные результаты определения плотности или удельного объема базальтовых пород при высоких температурах показывают, что эта величина, чрезвычайно важная для характеристики состояния силиката в вязко-жидком состоянии, весьма мало изучена. В особенности это относится к сложным силикатным расплавам, каковыми являются расплавы горных пород. В области исследования плотности синтетических силикатных стекол интересны попытки дать общие формулы для расчета плотности, основанные на представлениях о структуре силикатов как о плотноупакованной кремнекислородной вязи (Stevens, 1947). При выводе их предполагается, что объем стекла определяется, по существу, объемом кремнекислородной вязи и что побочные катионы только в небольшой степени изменяют его. Эти формулы, однако, дают более

или менее удовлетворительные результаты только для очень простых силикатных систем.

Вязкость базальтов в расплавленном состоянии определяли М. П. Воларович и Д. М. Толстой (1935), М. П. Воларович, Д. М. Толстой и Л. И. Корчемкин (1936) и Коичи Кани с сотрудниками (1935). На фиг. 2 приведены кривые температурной зависимости вязкости для трех базальтов, диабаз 101 и андезито-базальта 515 по измерениям М. П. Воларовича и сотрудников.<sup>1</sup> Базальт 221-3 и базальт 1 происходят с Камчатки, базальт 404 — упоминавшийся выше алагезский. По оси ординат отложены значения логарифма вязкости, по оси абсцисс — температура. Кривые температурной зависимости для диабаз 101 и базальта 221-3 почти совпадают, кривая для базальта 1 расположена немного выше.



Фиг. 2. Температурная зависимость вязкости базальтовых расплавов

Вязкость базальта 404 значительно выше, чем у трех предыдущих базальтов, а наиболее вязким оказывается андезито-базальт: около 2000 пуазов при 1400°. Известно, что между вязкими свойствами силикатных расплавов и их химизмом наблюдается параллелизм. Для количественной характеристики химических свойств расплавов силикатов, позволяющей расположить их в ряд по их вязкости при определенной температуре, часто пользуются величиной отношения числа атомов кислорода к числу атомов кремния (O : Si). С увеличением этого отношения вязкость силикатного расплава убывает. Так, для наиболее вязкого силиката — расплава чистой кремнекислоты — это отношение равно 2.0, для ортосиликата щелочного катиона, вязкость которого в случае, например, нат-

рового ортосиликата составляет доли пуаза при 1400°, оно равно 4.0.<sup>2</sup>

Для горных пород в вязко-жидком состоянии М. П. Воларович и Л. И. Корчемкин (1937) пытались найти параллелизм между вязкостью расплава и коэффициентом кислотности ( $\alpha$ ) по Левинсон-Лессингу. Нанесенные на график по величине коэффициента кислотности значения вязкости при 1400° для различных пород укладываются в некоторую полосу около плавной кривой, представляющей искомую зависимость между коэффициентом кислотности и вязкостью при 1400°. В отдельных случаях, однако, точки, построенные таким образом, дают большой разброс. Так, например, получается для группы базальтов, исследованных в лаборатории М. П. Воларовича.

В табл. 5 приведены значения коэффициента кислотности  $\alpha$  и значения вязкости (в пуазах) при 1400° для базальтов 1, 221-3 и 404. Кроме того, в последней строке приведены те же данные для синтетического силиката № 5, состоящего из 20% Ab, 20% An и 60% Di, вязкость которого была

<sup>1</sup> Описания пород см. в цитированных работах М. П. Воларовича и сотрудников.

<sup>2</sup> Для силикатов, содержащих и  $Al_2O_3$ , целесообразно характеризовать их вязкие свойства не просто отношением O : Si, а отношением O : (Si + Al), так как большая часть  $Al^{3+}$  входит в них как образователь кремнекислородной вязи. В частности для базальтов описываемой группы получается более правильное расположение их по возрастающей вязкости при 1400° и уменьшающейся величине отношения O : (Si + Al).

измерена Шикuzuки Коцу и Коичи Кани (Shikuzuki Kōzu а. Koichi Kani, 1944) и оказалась практически совпадающей с вязкостью базальта 221-3.<sup>1</sup>

Таблица 5

Коэффициент кислотности ( $\alpha$ ) и вязкость базальтов ( $\eta$ )

Показатели	Породы					
	Базальт 1	Базальт 221-3	Базальт 404	Диабаз	Андезито-базальт 515	Синтетич. силикат № 5
$\alpha$	1.70	1.64	1.61	1.85	1.88	1.59
$\eta_{1400^\circ}$	126.0	94.6	350.1	94.0	1980.0	97.0

Этот расплав не содержит окислов железа, но содержание в нем MgO и CaO вдвое больше, чем в базальтах, при почти одинаковом суммарном содержании SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В базальтовых расплавах при меньшем содержании MgO и CaO текучесть повышается присутствием окислов железа, особенно закиси, которая предполагается полностью диссоциированной при высоких температурах.

Как показывает табл. 5, для этой небольшой группы базальтовых пород изменение коэффициента кислотности не соответствует вязкости расплава при 1400°. Для вязкого базальта 404 коэффициент кислотности равен 1.61, тогда как для более текучего диабаза 101  $\alpha$  равна 1.85 и совпадает с  $\alpha$  для очень вязкой породы — андезито-базальта — 515. Чтобы найти параллелизм между величиной вязкости при высоких температурах и какой-нибудь функцией состава породы, была сделана попытка пересчитать химический состав породы на нормативный и вычислить отношение суммы силикатных минералов к сумме феррических.

Результаты таких расчетов приведены в табл. 6.

Таблица 6

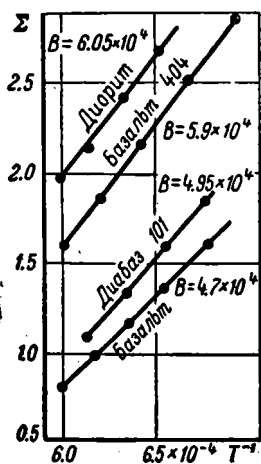
Сопоставление вязкости при 1400° с величиной отношения силикатных минералов к феррическим в базальтах

Породы	$\frac{\text{Sil}}{\text{Fer}}$	$\eta_{1400^\circ}$ в пуазах
Базальт 221-3 . . . . .	1.17	94.6
Базальт 404 . . . . .	1.85	350.0
Базальт 1 . . . . .	1.30	126.0
Диабаз 101 . . . . .	1.18	94.0
Андезито-базальт 515	2.15	1980.0

Эта таблица показывает, что между величиной вязкости при высоких температурах и выбранной здесь функцией состава наблюдается отчетливо выраженный параллелизм. Он установлен пока для небольшой группы пород вследствие отсутствия в литературе необходимых данных. Однако общие представления о строении силикатных расплавов могут служить некоторым обоснованием этого факта и позволяют предполагать, что он

<sup>1</sup> Температурная кривая вязкости для этого расплава не нанесена на фиг. 2, чтобы не усложнять чертеж.

может подтвердиться для большинства горных пород. Результаты измерения вязкости и электропроводности силикатных расплавов заставляют предполагать существование в расплаве при высоких температурах связей между атомами или ионами кремния и ионами кислорода, которые объединяют их во временно существующие группы. Состав этих групп, которые могут возникать и разрушаться, вообще говоря, переменный и может быть выражен формулой  $Si_mO_n$ . Присутствие таких кремнекислородных комплексов обуславливает высокую вязкость силикатных расплавов. Если расплав получен из породы, которая содержит много салических



Фиг. 3. Проверка формулы вязкости для горных пород

компонентов, то в нем сохранится больше таких групп и с более сложным составом, чем в расплаве, который получен из породы с преобладанием фемических компонентов. Можно ожидать, таким образом, что этот параллелизм, наблюдавшийся для малого числа базальтовых расплавов, будет иметь место также для расплавов горных пород, содержащих плагиоклазовые и пироксеновые составляющие.

Температурная зависимость вязкости расплавов силикатов вообще и в особенности горных пород, представляющих многокомпонентные системы, очень сложна. Формулы вязкости, удовлетворительно передающие изменение ее с температурой для обычных жидкостей, не применимы к таким сложным по составу высоковязким жидкостям. Экспоненциальное уравнение  $\eta = A \cdot e^{B/RT}$ , где  $\eta$  — вязкость,  $A$  и  $B$  — постоянные,  $T$  — абсолютная температура, удовлетворяется для расплавов горных пород в очень узкой области при высоких температурах и затем в более широком температурном интервале, в области переохлаждения. Для температурной зависимости вязкости силикатных расплавов в области вязко-жидкого состояния А. А. Леонтьева (1946) предложила формулу:

$$\eta = \frac{k \cdot e^{B/RT}}{v^{7/3}}, \quad (1)$$

где  $v$  — удельный объем расплава.

Величина  $B$  — энергия активации вязкого течения — связана с частотой разрыва и возникновения связей между кремнием и кислородом в тех временно существующих в силикатных расплавах группах  $Si_mO_n$ , о которых было упомянуто выше.

Уравнение (1) было проверено на расплавах горных пород и силикатных стекол. Проверка его производилась графически. Постоянные  $k$  и  $B$  вычислялись по графику, и с этими данными вычислялись значения вязкости, которые и сравнивались с экспериментальными. График строился так, что по оси абсцисс откладывались значения обратной величины абсолютной температуры ( $T^{-1}$ ), а по оси ординат — сумма  $\Sigma = \log \eta + 7/3 \log v$ . При таком способе изображения для расплавов, удовлетворяющих уравнению (1), должны получаться прямые линии. Около соответствующей прямой указаны значения энергии активации  $B$  в малых калориях на моль, определенные по наклону прямой.

На фиг. 3 приведены такие графики для четырех горных пород. Из них наиболее вязкими являются диорит и базальт 404, что соответствует величине их энергии активации. Для всех расплавов уравнение (1) удовлетворяется во всей области вязко-жидкого состояния до температуры ин-

тенсивного развития кристаллизации, при которой на кривых вязкости начинается резкий подъем. Вычисления вязкости по уравнению (1) дают расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями не свыше 5—7%. Принимая во внимание, что определения вязкости и плотности при высоких температурах имеют точность не более 2—5%, этот результат можно считать удовлетворительным. В табл. 7 приведены вычисленные и экспериментальные значения вязкости для двух базальтов и процентное отклонение их.

Таблица 7

Вычисления вязкости для базальтов

Базальт 1				Базальт 404			
t °C	η эксп.	η выч.	Δη %	t °C	η эксп.	η выч.	Δη %
1400	55	54	— 1.8	1400	353	347	— 1.7
1350	82.5	83.6	+ 1.3	1340	650	687	+ 5.7
1300	132	138	+ 4.5	1320	820	813	— 0.8
1250	214	219	+ 2.3	1280	1340	1409	+ 5.1
1200	398	395	— 0.75	1220	2960	3020	+ 2.0

Для базальта 404, как показывает фиг. 2, измерения вязкости были продолжены в интервале размягчения породы до 900° (Воларович, Леонтьева и Корчемкин, 1940). Образцы базальтового стекла для этих измерений готовились в виде круглых стерженьков с расширениями на концах. Небольшая вертикальная печь охватывала узкую часть стерженька; его широкие концы нагревались значительно ниже температуры рабочего пространства печи и практически не удлинялись. Верхний конец закреплялся на штативе, к нижнему подвешивались грузы для наблюдения его течения под нагрузкой. Температура измерялась  $Pt - Pt + 10\% Rh$  термопарой, помещенной вблизи центральной части образца.

Как показывает фиг. 2, результаты измерений вязкости в интервале размягчения ложатся на одну плавную кривую с результатами измерений в области вязко-жидкого состояния. Такой ход кривой вязкости наблюдается и для силикатных стекол и показывает, что для вязких расплавов, не способных быстро кристаллизоваться, экстраполяция значений вязкости в интервале размягчения, по кривой для вязко-жидкого состояния, вполне допустима.

Величина вязкости базальта 404 сильно возрастает с понижением температуры. Так, при 1400° вязкость его равна 350 пуазам, при 1000° она достигает  $10^7$  пуазов. Возрастание вязкости идет с разной скоростью на высоких и на низких температурах. Скорость его можно характеризовать температурным градиентом вязкости, выраженным как отношение разности двух значений вязкости  $\eta_2 - \eta_1 = \Delta\eta$  к разности соответствующих температур  $t_2 - t_1 = \Delta t$ .

Температурный градиент вязкости равен, следовательно,  $\frac{\Delta\eta}{\Delta t}$  и выражается в пуазах на градус. Он может быть вычислен по формуле температурной зависимости вязкости как ее производная по температуре. Для экспоненциальной формулы вязкости он, очевидно, равен произведению значения вязкости при данной температуре на отношение энергии активации к квадрату абсолютной температуры. Таким образом, он должен расти с возрастанием вязкости и с понижением температуры.

В табл. 8 приведены значения градиента вязкости при 1300 и 1100° для трех базальтов и плагиоклазово-диоксидового стекла № 5, определенных по экспериментальным кривым вязкости.

Температурный интервал  $\Delta_t$  при этих вычислениях равнялся 10°.

Таблица 8

Градиент вязкости силикатных расплавов

Породы	$\Delta\eta/\Delta t$ при 1300°	$\Delta\eta/\Delta t$ при 1100°
Базальт 221-3 . . . . .	2.7	1250
Базальт 404 . . . . .	12.0	3520
Базальт 1 . . . . .	3.3	1100
		(экстраполяция)
Плагиоклазово-диоксидовое стекло № 5 . . . . .	2.1	—

Данные, приведенные в этой таблице, показывают, что градиент вязкости особенно резко возрастает с понижением температуры для менее вязких базальтов 1 и 221-3, имеющих большую кристаллизационную способность. Температурные кривые этих расплавов круче поднимаются вверх на низких температурах. По сравнению с базальтом 404 они могут быть названы «короткими» стеклами.

Очень интересный вопрос о влиянии давления на вязкость базальтовых расплавов совершенно не исследован хотя бы качественными методами сравнения вязкости.

М. П. Волярович и А. А. Леонтьева (1947) получили ориентировочные данные о влиянии давления на вязкость базальтового стекла, кристаллизуя базальтовое стекло 221-3 при 1000° и давлении до 500 атм. Эти данные заставляют думать, что вязкость базальтовых расплавов возрастает с увеличением давления.

Наблюдения над текучестью лавовых потоков показывают, что растворенные газы сильно снижают вязкость расплавов силикатов.

Прямые опыты Л. И. Корчемкина (1945) по измерению вязкости базальта 221-3 при пропускании через расплав паров воды показали, что при температуре около 1140° в результате пропускания паров воды при нормальном давлении вязкость расплава понижается на 35%. Эти опыты, однако, дают только первые ориентировочные данные, и самый механизм взаимодействия пара с расплавом ими недостаточно еще разъяснен.

В связи с гипотезой Дэли о существовании базальтового слоя внутри земной коры особый интерес приобретают измерения упругих констант базальтовых стекол при высоких температурах, так как базальтовый слой должен передавать упругие сейсмические колебания, и притом как продольные, так и поперечные. Физическое состояние этого слоя описывается как высоковязкое, так как он находится под давлением около 17 000 атм. Вследствие увеличения вязкости под давлением базальтовый слой, имеющий температуру выше температуры ликвидуса (1300°), ведет себя как упругое тело по отношению к переменным напряжениям достаточно короткого периода. Экспериментальные данные, которые могли бы дать упругие характеристики вещества в высоковязком состоянии, почти отсутствуют. Соотношение между вязкостью и упругостью в этих условиях, если оно, вообще говоря, существует, тоже неизвестно.

Одну из попыток определения упругих свойств расплавов базальтов при атмосферном давлении представляет работа М. П. Воляровича и

А. А. Леонтьевой (1936), определявших модуль сдвига для расплавов базальтов 404 и 1 по методу колебаний, примененному ими ранее для определения модуля сдвига органических стекол (Воларович и Леонтьева, 1936).

Результаты измерений модуля сдвига для базальтов приведены в табл. 9, где в верхней строке указана температура опыта, в нижней — значения модуля сдвига в дин/см<sup>2</sup>.

Таблица 9

Результаты измерения модуля сдвига для базальтов

		Базальт 404					Базальт 1		
t °C		1060	1030	1000	900	870	1080	1000	900
G $\frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$	Начало колеб.	2.06 × 10 <sup>8</sup>	2.77 × 10 <sup>8</sup>	3.32 × 10 <sup>8</sup>	4.26 × 10 <sup>8</sup>	Начало колеб.	4.98 × 10 <sup>8</sup>	6.86 × 10 <sup>8</sup>	

С понижением температуры модуль сдвига довольно медленно возрастает в том небольшом температурном интервале, в котором производились измерения. Как показывает табл. 9, модуль сдвига обоих базальтов представляет собой величину порядка  $10^8 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$ .

С целью сравнения скорости распространения сейсмических волн в базальтовом слое Дэли с теми скоростями распространения, которые можно получить, приводя в поперечные или продольные колебания стержни не базальтового стекла, Бэрч и Бенкрофт (Birch a. Bancroft, 1942) измеряли по методу, разработанному Айдом, модули упругости  $E$  и модуль сдвига  $G$  для стекол, плавленых из  $\text{В}_2\text{О}_3$  и дибаза. Для дибазового стекла максимальная температура опыта была 600°. Выводы, к которым они пришли на основании своих опытов, сводятся к тому, что упругость высоковязких жидкостей при температурах выше ликвидуса должна быть, если она не равна нулю, величиной в  $10^3$  или  $10^4$  раза меньшей, чем упругость при низких температурах.<sup>1</sup> Вязкость же дибазового расплава при 1330° С и 17 000 бар должна быть величиной порядка  $10^6$ — $10^7$  пуазов. На основании данных Бриджмена для зависимости коэффициента сжимаемости от давления можно считать, что упругие свойства вещества мало изменяются с давлением. Определенные с учетом всех этих соображений скорости распространения упругих волн оказываются значительно меньшими, чем те, которые определяются для сейсмических волн на этой глубине.

Опыты Бэрча и Бенкрофта дают, таким образом, отрицательный ответ на вопрос о существовании базальтового слоя. Для спасения этой концепции Дэли (в частном разговоре с Бэрчем и Бенкрофтом) высказал предположение, что базальтовый слой, толщина которого предположительно оценивалась десятками километров, за время своего существования мог стать слишком тонким, чтобы иметь заметное влияние на распределение сейсмических скоростей. Если этот слой имеет, например, толщину меньше

<sup>1</sup> Так как модули упругости горных пород при вязких температурах представляют собой величины порядка  $10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$ , то приведенные в табл. 9 данные М. П. Воларовича и А. А. Леонтьевой хорошо согласуются по порядку величины с предполагаемыми Бэрчем и Бенкрофтом значениями модулей упругости при температурах выше ликвидуса.



10 км, то скорости распространения в нем упругих волн не могут быть измерены.

Заканчивая на этом краткий обзор физических свойств базальтов, надо еще раз заметить, что экспериментальные данные для них, как и вообще для горных пород, очень скудны. Исследование физических свойств горных пород необходимо расширить, особенно в отношении изучения их упругих свойств, в возможно более широком интервале температур. Необходимо также развить методы измерения их вязкости и плотности при высоких давлениях и выяснить механизм действия растворенной газообразной фазы на вязкость.

## 2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БАЗАЛЬТОВОГО ЛИТЬЯ

Не касаясь здесь истории развития опытов по синтезу силикатных расплавов, отвечающих по составу породообразующим минералам и горным породам (Fouqué et Michel-Lévy, 1882), остановимся на некоторых результатах опытов И. Морозевича (1897), представляющих интерес в связи с дальнейшими исследованиями по кристаллизации базальтового литья.

Синтезируя и затем отжигая для получения кристаллического тела силикаты типа базальтов, И. Морозевич пришел к выводу, что порядок выделения минералов из магмы является функцией ее химического состава, но что структура сплава существенно зависит от температуры и продолжительности отжига. Для порядка выделения минералов в начальной стадии кристаллизации самым важным фактором, обуславливающим более раннее выделение минерала, является его относительное количество в растворе и затем его растворимость.

К таким минералам ранней стадии кристаллизации И. Морозевич относит, например, магнезиальный оливин. Порядок выделения плагиоклазов и пироксенов, растворимость которых принимается приблизительно одинаковой, определяется отношением их количеств в расплаве, в зависимости от чего может выделяться первым плагиоклаз или пироксен.

Техническое применение диабазового и базальтового литья вызвало новый интерес к вопросу о кристаллизации базальтов. Однако многие опубликованные работы в этой области, например работы Ереванского опытного диабазового завода (Гамбарян, Арутюнян и Ротиньянц, 1933), не дали ничего для исследования процесса кристаллизации плавленных базальтов ни с технологической стороны, ни со стороны собственно изучения процесса.

Изучение последовательности кристаллизации, структуры сплавов и их минералогического состава было проведено А. И. Цветковым (1937) для одного стекла, плавленного из олопецкого диабаз (Шелихи). Для главных фаз, плагиоклаза и пироксена, им были даны точные оптические характеристики, которые показали, что состав этих фаз в закристаллизованном стекле отличается от состава их в исходной породе. Состав плагиоклаза сдвинут в сторону более высоких номеров. На состав же пироксенов сильное влияние оказали условия плавки стекла и кристаллизации его в окислительной атмосфере, которые определили и структурные особенности (магнетитовая сетка, такситовая структура) полученных сплавов. Эта работа отчетливо показала также взаимоотношение структурных свойств сплавов с режимом отжига, при котором они были получены.

Опыты Леонтьевой (1943, 1947) по кристаллизации плавленных базальтов имели целью, с одной стороны, измерение линейной скорости кристаллизации главных фаз и ее связи с вязкостью расплава, с другой — выяснение связи между химическим составом породы и последовательностью кристаллизации.

Они были проведены на камчатском базальте (221-3), не содержащем оливина, на четырех оливиновых камчатских базальтах (№ 1, 17, 34, 221-2), одном грузинском оливиновом базальте (алгетский базальт) и на диабазе 101 из Щелихи, испытанном ранее в лаборатории М. П. Вола-ровича. Базальты 221-2, 221-3, диабаз 101 и алгетский базальт представляли собой полнокристаллические породы с офитовой (долеритовой) структурой. Базальты 1, 17 и 34 содержали стекло и более или менее крупные вкрапления оливина и пироксена, в основном же они были сложены из микролитов плагиоклаза, мелких зерен пироксена и небольшого количества магнетита. В базальте 34 все зерна оливина окружены черной каемкой магнетита, образовавшегося в результате распада оливина. Структура этих базальтов интересная.

Приводимые ниже оптические характеристики не полны, так как в некоторых случаях весь образец был использован для опытов по кристаллизации.

Плагиоклаз в большинстве случаев характеризовался максимальным углом погасания в разрезе, перпендикулярном РМ, определяющим номер по диаграмме Винчелла.

В табл. 10 приведены эти данные для всех образцов, за исключением базальта № 17.

Таблица 10

Состав плагиоклазов

Номера базальтов	1	34	221-2	221-3	Алгет-ский	Диабаз 101
Максимальный угол погасания $\perp$ РМ . . . . .	39	38	38	38	28	23
Номера плагиоклазов . .	70	68	68	68	48	42

Плагиоклазы в алгетском базальте и диабазе 101 относятся к андези-нам, в остальных — к лабрадорам.

Для базальтов 17, 34 и алгетского можно было определить иммерсион-ным методом показатели преломления основных фаз и двойное лучепрелом-ление. Алгетский базальт по минералогическому составу оказался наиболее сложным, так как он содержал пироксен двух видов — моноклинный и ромбический.

В табл. 11 приведены оптические характеристики фаз для этих трех базальтов.

По диаграмме Винчелла показатели светопреломления плагиоклазов дают те же приблизительно номера, что и максимальные углы погасания в разрезе  $\perp$  РМ.

Для базальта 17 содержание  $Fe_2SiO_4$  в молекулярных процентах со-ставляет 12.0, для алгетского и базальта 34 оно значительно выше — около 19%. Надо заметить, что содержание магнетита в шлифах этих пород очень незначительно.

Химический анализ исследованных образцов приведен в табл. 12. В двух последних строчках этой таблицы приведено отношение содержания в весовых процентах окиси железа ( $Fe_2O_3$ ) и закиси ( $FeO$ ) как в исходных породах, так и в плавленных из них стеклах, для которых оно было опре-делено. Для алгетского базальта было получено два стекла: одно в окисли-тельной, другое в сильно восстановительной атмосфере. Они обозначены в таблицах и в дальнейшем тексте, соответственно, через 1а и 2а.

Таблица 11

## Оптические характеристики базальтов

	Номера базальтов		
	Алгетский	17	34
<b>Плагиоклаз</b>			
Ng'	1.564 ± 0.002	—	1.573 ± 0.002
Np'	1.555 ± 0.002	—	1.563 ± 0.002
Ng' — Np'	0.009	—	0.009
<b>Оливин</b>			
Ng'	1.712 ± 0.002	1.698 ± 0.002	1.712 ± 0.002
Np'	1.670 ± 0.002	1.660 ± 0.001	1.674 ± 0.002
Ng' — Np'	0.042	0.039	0.038
<b>Пироксен</b>			
Ng'	1.724 ± 0.002	1.700 ± 0.003	1.716 ± 0.002
Np'	1.713 ± 0.002	1.688 ± 0.003	1.704 ± 0.002
Ng' — Np'	0.011	0.012	0.012

Таблица 12

Химический состав базальтов и величина отношения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO

Весовой %	1	17	34	221-2	221-3	Диабаз 101	Алгетский базальт
SiO <sub>2</sub> . . . . .	52.30	51.50	53.72	50.70	51.59	51.63	51.40
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0.96	0.71	0.82	1.28	1.07	1.98	1.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15.66	14.72	14.94	16.51	16.03	12.96	17.76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2.17	2.65	2.45	2.49	1.67	4.01	2.44
FeO . . . . .	6.72	6.41	6.58	7.02	7.32	11.97	7.29
MnO . . . . .	0.15	0.22	0.06	0.14	0.15	0.22	0.08
MgO . . . . .	9.00	11.27	8.64	8.97	8.85	4.56	5.44
CaO . . . . .	9.16	10.00	9.28	9.85	9.78	8.54	8.24
Na <sub>2</sub> O . . . . .	2.60	2.00	2.62	2.44	2.68	2.75	4.18
K <sub>2</sub> O . . . . .	0.97	0.47	0.84	0.74	0.85	1.34	1.24
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> . . . . .	—	0.00	0.08	—	0.10	0.20	0.30
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .	—	0.40	0.40	0.36	—	—	0.04
П. п. п. . . . .	0.52	—	—	—	0.51	0.19	—
Σ	100.21	100.35	100.43	100.50	100.60	100.35	100.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : FeO							
в породе . . . . .	0.32	0.41	0.37	0.35	0.23	0.33	0.33
в стекле . . . . .	—	0.67	0.37	0.21	—	—	4.4—1а 0.09 <sub>2</sub> —2а

Величина отношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$  для всех образцов значительно ниже величины его для среднего базальта по Дэли. Большая часть представляет современные (базальт 1, базальты 221-2) или достаточно молодые излияния камчатских вулканов.

Процесс окисления в этих базальтовых лавах, очевидно, не мог идти далеко вследствие быстрого охлаждения и перехода в кристаллическое состояние, так же как и в диабазе 101, который содержит наибольшее количество закиси железа — около 12.0%.

Стекла из базальтов плавилась в большинстве случаев (исключение представляет базальт 221-3) в восстановительной атмосфере криптольной печи в фарфоровом тигле, помещенном в угольный тигель. Как показывает последняя строка табл. 12, отношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$  в условиях плавки можно сохранить неизменным и даже понизить его. Для алгетского базальта, как было уже сказано, это отношение резко изменяется в ту или другую сторону.

Переплавленный и выдержанный при высокой температуре ( $1450^\circ$ ) расплав выливался на чистую никелевую пластинку и застывал в стекло, которое затем отжигалось в платиновой печи в обычных атмосферных условиях.

Последовательность кристаллизации определялась путем наблюдения появления различных твердых фаз при разных условиях отжига, начиная с высоких температур. В шлифе, изготовленном из отожженного при определенной температуре образца, измерялись при помощи окулярного микрометра микроскопа длины кристалликов. По времени отжига и средней длине кристалла определялась линейная скорость кристаллизации, измерявшаяся, как обычно, в микронах в минуту.

Основными твердыми фазами кристаллизующегося базальтового стекла являются плагиоклаз, пироксен, оливин и магнетит. В начальной стадии кристаллизации плагиоклаз и пироксен кристаллизуются в виде тонких удлиненных призм, поэтому линейная скорость кристаллизации, измеренная по их длине, дает, собственно говоря, среднюю скорость роста грани по оси С.

Оливин выделяется или в виде вытянутых призм, или в виде шестиугольных табличек. При понижении температуры таблички часто образуют цепочки, состоящие из довольно большого числа звеньев. Звенья срстаются таким образом, что острый угол предыдущей таблички, получающий в избытке питательный материал, служит исходным пунктом для начала роста следующего звена.

Магнетит выделялся в виде идиоморфных кристаллов, скелетных форм и, при низких температурах, в виде скоплений мелкой пыли. Линейная скорость кристаллизации его определилась только для идиоморфных кристаллов.

При кристаллизации базальтовых стекол, плавленных в восстановительной атмосфере, магнетит выделялся, как правило, только во внешнем слое расплава, соприкасавшемся с воздухом или с дном тигля. На основании этих опытов можно сказать, что кристаллизация окислов железа в виде магнетита (+ ильменит), и притом как первой фазы, не характерна для базальтового расплава. Магнетит выделяется в большем или меньшем количестве, раньше или позже в зависимости от того, в какой мере насыщен расплав кислородом воздуха. Если стекло сплавлено в окислительной атмосфере, то магнетит выделяется первым при высоких температурах, в большом количестве и образует при понижении температуры характерную для этих сплавов магнетитовую сетку. Если же базальт плавится в восстановительной атмосфере, то кислорода слишком мало для интенсивного развития магнетита. Он выделяется поэтому в малом количестве в тех участках сплава, куда не проникает кислород воздуха, и при более

низких температурах, когда степень пересыщения расплава относительно окислов железа больше. Все эти выводы подтверждаются данными, приведенными в табл. 13.

Как показывает эта таблица, максимальная линейная скорость кристаллизации (л. с. к.) магнетита может быть принята постоянной для всех плавленных в восстановительных условиях базальтовых стекол и равной приблизительно 0.1 микр/мин.

Если окислы железа, в частности закисное железо, не могут выделяться в виде магнетита, то при отжиге базальтового стекла развивается оливин. Образование оливина, поощряемое увеличением содержания FeO в расплаве, может наблюдаться и в тех случаях, когда он отсутствует в исходной породе. Такой оливин наблюдался, например, при кристаллизации стекла из диабазы 101, не содержащего оливина. Исключительно интенсивное для искусственных плавок развитие оливина, напоминающее по характеру скоплений кристаллизацию магнетита в окисленных расплавах, наблюдалось для алгетского стекла 2а с сильно повышенным содержанием FeO. Представление о них дает микрофотография шлифа из стекла 2а, отожженного при 1170° (фиг. 4).

Таблица 13

Температуры начала выделения и максимальная л. с. к. твердых фаз в базальтовом литье

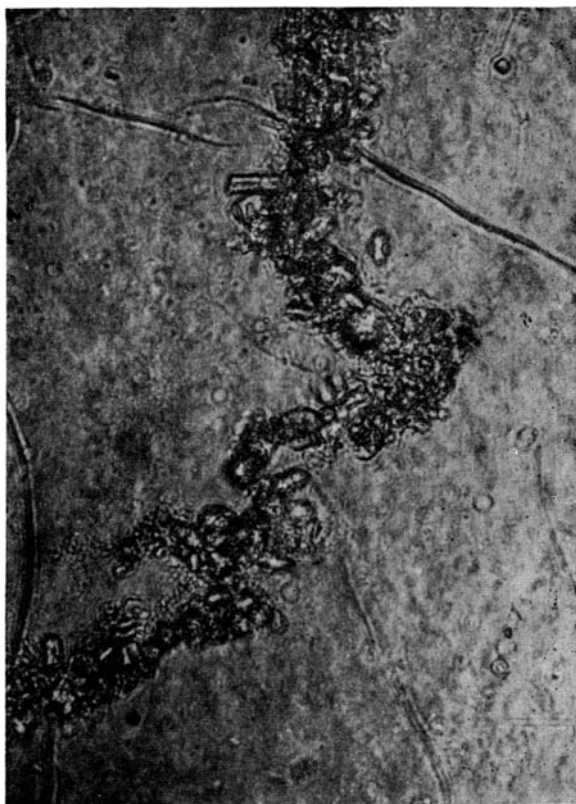
Номера базальтов	Плаггиоклаз				Пироксен			
	1	2	3	4	1	2	3	4
1	1170	1140	1.32	1180—1080	1250	1125	2.6	1250—1045
17	1190	1100	1.8	1180—1050	1220	1130	6.4	1220—1055
34	1250	1170	5.3	1250—1050	1250	1165	7.1	1250—1060
221-2	1260	1120	16.7	1270—1050	1170	1120	5.6	1170—1050
221-3	1260	1150	5.4	1260—1100	1150	не определялась		
Алгетский { 1а	1210	1130	6.7	1210—1050	1140	1100	3.2	1140—1050
	1180	1100	6.5	1180—1045	1130	1085	2.9	1130—1045
Диабаз 101	1160	1100	5.9	1160—1000	1220	1100	6.8	1220—1000

Номера базальтов	Оливин				Магнетит			
	1	2	3	4	1	2	3	4
1	1200	1170	0.33	1200—1145	1260	1125	0.057	1260—1050
17	1220	1130	1.93	1220—1090	1250	1160	0.095	1250—1050
34	1240	1150	3.3	1240—1100	1170	1150	0.13	1170—1100
221-2	1210	1120	9.6	1210—1070	1200	1120	0.13	1200—1120
221-3	—	—	—	—	1300	1070	0.03	1300—1000
Алгетский { 1а	1170	1145	1.1	1180—1110	1250	1145	0.095	1250—1050
	1200	1095	2.5	1190—1045	1170	1100	0.13	1170—1045
Диабаз 101	—	—	—	—	1150	1090	0.094	1150—1040

1—температура начала выделения, в °С; 2—температура максимальной л. с. к., в °С; 3—максимальная л. с. к., в микр./мин.; 4—температурный интервал измерения л. с. к.

Изменяя величину отношения  $Fe_2O_3 : FeO$  в базальтовых стеклах при помощи подбора надлежащей атмосферы во время плавки, можно, следовательно, изменять путь кристаллизации окислов железа, заставляя их выделяться преимущественно в виде магнетита или в виде оливина. Возможность управлять этими процессами, как было уже сказано, имеет зна-



Фиг. 4. Кристаллизация оливина в алгётском базальте. Без анализатора. Увелич. 590

чение для производства изделий из каменного литья, позволяя, например, изменять их кислотоупорные свойства.

Вопрос о последовательности выделения плагиоклаза и пироксена представляет большой интерес. Как было уже сказано, Морозевич на основании своих опытов пришел к выводу, что порядок выделения этих двух основных минеральных составляющих базальтовых пород определяется их относительным количеством в расплаве.

Фохт (Vogt, 1922), обобщая наблюдения над естественными породами, содержащими оба эти компонента, тоже приходит к выводу, что существует некоторое предельное отношение их, разграничивающее породы, в которых первой фазой кристаллизации является пироксен, и породы, в которых более ранним выделением является плагиоклаз.

Боуэн, развивая схему дифференционной кристаллизации пород, предложил изображать минералогический состав базальтов фигуративной точкой внутри тетраэдра составов с вершинами альбит (Ab), анортит (An), диопсид (Di) и гиперстен (Hy).

Против такого способа изображения составов базальтовых пород были высказаны серьезные возражения Коркстромом (Korkström, 1933), основанные главным образом на том совершенно правильном соображении, что вряд ли даже систему Ab, An, Di и Hy можно рассматривать как четверную. Введение железа настолько осложняет взаимоотношения в системах подобного рода и настолько затрудняет их исследование, что возникают сомнения в применимости выводов, полученных на основании рассмотрения тетраэдрической схемы, к реальным базальтам. Однако, изобразив таким способом составы естественных тихоокеанских базальтов, Барт (Barth, 1936) нашел, что фигуративные точки базальтов, для которых петрографические данные заставляли предполагать одновременное выделение плагиоклаза и пироксена, группируются около некоторой поверхности, разделяющей тетраэдр Боуэна на две области. В одну из них попадают фигуративные точки базальтов, при кристаллизации которых первой твердой фазой является пироксен, в другую — фигуративные точки базальтов с ранее выделяющимся плагиоклазом.

Проекция поверхности раздела на плоскость Ab — An — Di проходит вблизи пограничной линии между полями плагиоклаза и диопсида в этой тройной системе.

Кривизна поверхности раздела очень мала, и ее можно в первом приближении считать плоскостью. Барт дает уравнение этой плоскости в виде:

$$Ab + 2Di + 2.3Hy = 123. \quad (1)$$

Вычисляя нормативный состав базальта по его химическому анализу и пересчитывая его на четыре главных компонента — Ab, An, Di, Hy, получаем данные для подстановки в уравнение (1). Если после подстановки сумма членов левой части уравнения окажется больше 123, фигуративная точка базальта находится в той области составов, где первыми выделяются пироксен и оливин. Если же левая часть уравнения получится меньше 123, то при кристаллизации базальта первым выделится плагиоклаз.

Этот критерий был проверен Бартом на нескольких (10—15) естественных базальтах, причем одновременное выделение плагиоклаза и пироксена соответствовало значениям левой части уравнения от 117 до 126.

Для плавящихся базальтов этот критерий был применен А. А. Леонтьевой (1947) к двум оливиновым и позже к остальным базальтам из описываемой здесь группы их.

Вычисляя по обычным правилам нормативный состав базальтов (За варицкий, 1941) и пересчитывая его на 100% содержания альбита, анортита, диопсида и гиперстена, легко вычислить левую часть уравнения (1)-

Результаты вычислений для описанных здесь базальтов приведены в табл. 14, где во второй строке даны числовые значения суммы членов левой части уравнения (1), обозначенной через  $M$  ( $M = Ab + 2Di + 2.3 Nu$ ).

Таблица 14

Числовые значения левой части уравнения (1) для базальтов

Номера базальтов	1	17	34	221-2	221-3	Алгетский		Диабаз 101
						1а	2а	
$M$	121	126	122	114	111	83	107	128

Сравнение этой таблицы с табл. 13 показывает, что между числом  $M$  и порядком выделения плагиоклаза и пироксена наблюдается параллелизм. Базальты алгетский, 221-2 и 221-3, которые содержат крупные, хорошо развитые зерна плагиоклаза, характеризуются ранним выделением плагиоклаза. В остальных случаях или наблюдается одновременное выделение плагиоклаза и пироксена, или пироксен выделяется несколько раньше. Так, например, кристаллизуются диабаз 101 и базальты 1 и 17. Базальт 34 отличается ранним совместным выделением плагиоклаза и пироксена.

Недостаток экспериментальных данных не позволяет значительно увеличить число аналогичных примеров.

Можно указать, например, на базальт из Гембудо, вязкость и кристаллизация которого были исследованы Коичи Кани. Числовая характеристика для этого базальта по уравнению (1) равна 68. Кристаллизуя его, Коичи Кани наблюдал раннее, при  $1250^\circ$ , выделение плагиоклаза. Применяя тот же пересчет к естественным базальтам, например базальту Феннера (Fenner, 1910) и долериту Коркстрема, получаем для феннеровского базальта 118, для долерита Коркстрема — 105. Следовательно, как и предполагал Феннер, можно сказать, что кристаллизация плагиоклаза и пироксена в его базальте начиналась одновременно, тогда как долерит Коркстрема образовался вследствие преимущественной и ранней кристаллизации плагиоклаза. Все эти примеры применения уравнения (1) к определению последовательности кристаллизации показывают, что, несмотря на приближенность и даже принципиальную неправильность изображения составов базальтов точками тетраэдра Боуэна, оно довольно удовлетворительно отображает взаимоотношения между плагиоклазом и пироксеном в базальтах и последовательность их выделения во время процесса кристаллизации.

Величина линейной скорости кристаллизации твердых фаз зависит от температуры отжига, от содержания в расплаве соответствующего компонента и от вязкости расплава.

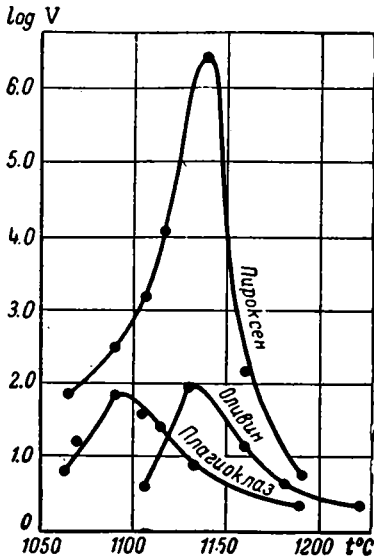
С увеличением содержания (концентрации) данной фазы в расплаве линейная скорость кристаллизации, вообще говоря, возрастает, но не пропорционально ему. Это было показано в опытах по кристаллизации диопсида из расплавов диопсид-альбит (Леонтьева, 1948).

Уменьшение содержания диопсида выразилось в понижении линейной скорости кристаллизации и в сдвиге всей температурной кривой в сторону более низких температур. Переход в твердую фазу на более низкой температуре с понижением концентрации диопсида связан с увеличением вязкости расплава и тенденцией его к застыванию в виде стекла.

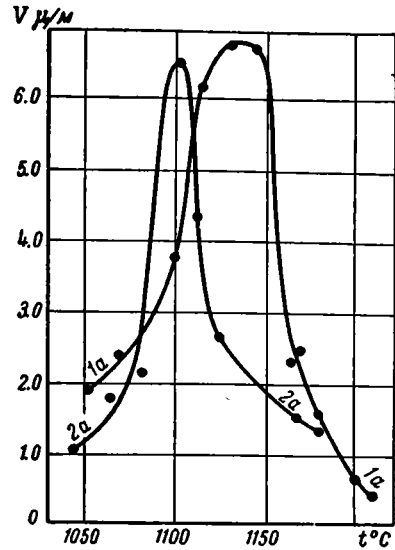
Зависимость линейной скорости кристаллизации от температуры изображается кривыми с более или менее острым максимумом. Для кри-



сталлических фаз, выделяющихся в базальтовых стеклах, кривые температурной зависимости л. с. к. вообще говоря, имеют острый максимум. На фиг. 5 в качестве примера приведены кривые л. с. к. для плагиоклаза, оливина и пироксена в базальте 17. По оси ординат отложен  $\lg$  л. с. к. в микронах в минуту, по оси абсцисс — температура.



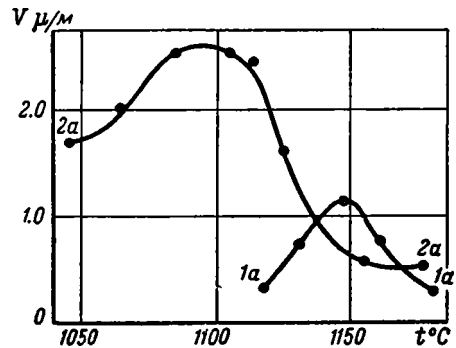
Фиг. 5. Температурная зависимость линейной скорости кристаллизации твердых фаз в базальте 17



Фиг. 6. Температурная зависимость линейной скорости кристаллизации плагиоклаза в алгетских стеклах 1а и 2а

Для алгетского базальта построены были две серии температурных кривых, полученных в результате кристаллизации стекол 1а и 2а. Они приведены на фиг. 6 и 7. Фиг. 6 дает кривые л. с. к. плагиоклаза в обоих стеклах и показывает сдвиг начала кристаллизации в сторону низких температур в случае стекла 2а, плавленого в восстановительной атмосфере. На фиг. 7 для оливина кривая для стекла 2а сдвинута, наоборот, в сторону повышения температуры и идет значительно выше кривой для стекла 1а.

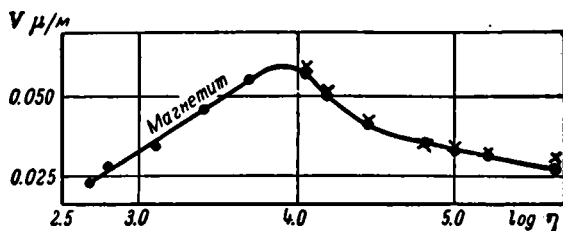
Особенностью кристаллизации плагиоклаза в стеклах из алгетского базальта является, кроме того, сужение кривой для стекла 2а в области максимума линейной скорости кристаллизации. Следовательно, при охлаждении расплава 2а эта область температур может быть пройдена быстрее, вследствие чего возможен более быстрый переход к мелкозернистому сложению закристаллизованного сплава, чем в том случае, когда стекло сплавлено в окислительной атмосфере (стекло 1а) и содержит растворенный кислород.



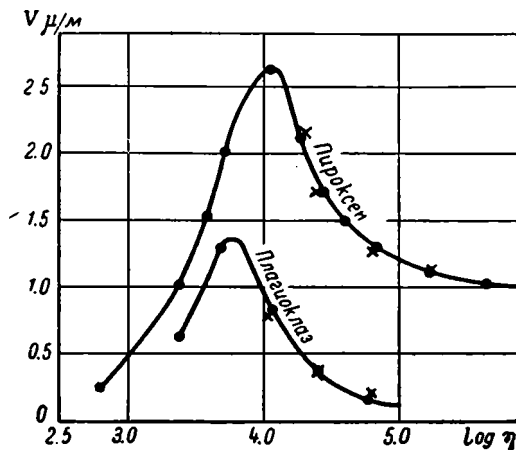
Фиг. 7. Температурная зависимость линейной скорости кристаллизации оливина в алгетских стеклах 1а и 2а.

В связи с этим надо заметить, что кристаллизация плагиоклаза в алгетском базальте и диабазе 101, содержавших плагиоклазы низких номеров, отличалась той особенностью, что они выделялись в большем числе и достигали больших размеров с краев образца, более насыщенных кислородом воздуха.

Зависимость линейной скорости кристаллизации от вязкости была показана А. А. Леонтьевой на силикатных стеклах из системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , дисиликатах лития, натрия и калия (1945) и нескольких горных породах и базальтах (1943).



Фиг. 8. Зависимость линейной скорости кристаллизации магнетита от вязкости (базальт 1)



Фиг. 9. Зависимость линейной скорости кристаллизации пироксена и плагиоклаза от вязкости (базальт 1)

На фиг. 8 приведена кривая зависимости линейной скорости кристаллизации магнетита от логарифма вязкости в базальте 1, а на фиг. 9 — кривые для плагиоклаза и пироксена в том же базальте. Крестиками обозначены точки, вычисленные по формуле зависимости линейной скорости кристаллизации от вязкости, полученной для кристаллизации силикатных стекол.

Эта формула имеет вид:

$$v = \frac{k}{\eta} + k_0 \log \eta. \quad (2)$$

Здесь через  $v$  обозначена линейная скорость кристаллизации определенной фазы, через  $\eta$  — вязкость, через  $k$  и  $k_0$  — постоянные. Как показывают кривые на фиг. 8 и 9, вычисленные значения линейной скорости кристаллизации хорошо совпадают с экспериментальными данными в области температур ниже температуры ее максимума.

Уравнение (2) не изображает полностью всю кривую л. с. к. — вязкость. Задача нахождения такой формулы, которая давала бы хорошо совпадающие с экспериментальными значения л. с. к. в зависимости от температуры или вязкости или от обоих факторов вместе, до сих пор не решена. Все предложенные теоретические и эмпирические формулы дают большие (до 50% и больше) расхождения между опытными и вычисленными значениями величин, особенно в области температур выше температуры максимальной скорости кристаллизации. В этой области состояние расплава еще неустойчиво, и факторы, его определяющие, не поддаются учету.

Уравнение (2) показывает, что в отмеченной выше области температур л. с. к. в общем случае растет быстрее, чем обратная величина вязкости. В частных случаях вторая постоянная равняется нулю, и л. с. к. становится обратно пропорциональной вязкости.

Из одночленного уравнения  $v = \frac{k}{\eta}$  можно определить размерность постоянной  $k$ . Оказывается, что эта постоянная выражается через основные величины так же, как поверхностное натяжение, и может быть вычислена в тех же единицах ( $\frac{\text{дин}}{\text{см}}$ ). На основании общих соображений ее можно принять мерой поверхностного натяжения на границе раздела кристаллической фазы и стекла.

В табл. 15 приведены значения  $k \frac{\text{дин}}{\text{см}}$  для магнетита, плагиоклаза и пироксена по данным, графически представленным на фиг. 8 и 9. Эта таблица показывает, что величина  $k$  очень мала и во много раз меньше  $1 \frac{\text{дин}}{\text{см}}$  — вероятной, по предположениям Френкеля (Горский, 1948), величины междуфазного поверхностного натяжения.

Таблица 15

Значение постоянной  $k$  в абсолютных единицах

Номера образцов	$k$ дин/см		
	для магнетита	для плагиоклаза	для пироксенов
Диабаз 101	0.0008	0.02	—
Базальт 1	0.0007	0.015	0.05

Так как до сих пор нет экспериментальных методов для определения величины поверхностного натяжения на границе твердая фаза — расплав, то можно считать, что приведенные в таблице данные довольно правильно оценивают порядок этой величины.

При определении величины линейной скорости кристаллизации твердых фаз выдержка образцов во время отжига была непродолжительной, так как желательнее было получить отдельные кристаллы, росту которых не мешали бы соседи. В наших опытах наибольшее время отжига в случаях вязкого базальта 1 доходило до 3 час. Базальт 221-2 кристаллизовался настолько легко, что при температурах ниже максимума выдержка образцов в печи доходила только до 20—30 мин.

В таких условиях опыта наблюдается, очевидно, только первоначальная стадия образования кристаллов. Получающиеся при этом кристаллики очень тонки и при растирании образца в порошок плохо отделяются от

стекла, что затрудняет их определение оптическими методами, в частности иммерсионным. Для получения более крупных кристаллов, а также для того, чтобы проследить образование структуры, свойственной данному базальту, были поставлены опыты<sup>1</sup> с более длительной выдержкой в печи и большей навеской (около 5 г). За отсутствием материала такие опыты не могли быть проведены для базальтов 1, 221-3, 221-2 и диабаза. Длительному отжигу, таким образом, подвергались базальты алгетский, 17 и 34.

Отжиг производился в обычной атмосфере, начиная с высоких температур. Выдержка при температуре максимальной линейной скорости кристаллизации фаз не производилась; температура отжига бралась выше ее, так как желательно было получить по возможности крупные и хорошо образованные кристаллы. Ниже 1070—1050° отжиг не производился; в условиях опыта единственным результатом его могло быть только появление мелкого магнетита.

В базальте 17, как показали опыты, первой твердой фазой был пироксен.

Выдержка при 1200—1190° в течение 4—5 час. привела к образованию отдельных, разбросанных в стекле, крупных зерен оливина и пироксена. Оливин имеет в большинстве случаев форму вытянутых призм. Другими формами кристаллизации оливина были мелкие шестиугольные таблички, срastaющиеся в пепочки, и скелетные шестиугольные разрезы, заполненные внутри стеклом. Два таких сростшихся скелетных кристалла представлены на микрофотографии (фиг. 10). Пироксен развивается в виде неправильных образований, состоящих из отдельных удлинённых кристалликов, пересеченных трещинками спайности. Эти образования, повидимому, представляют первый этап развития зерен пироксенов.

При этих температурах магнетит не появляется. В результате выдержки при 1120—1100° в течение 30 час. получалось сильное развитие мелкокристаллической массы, состоящей из переплетения мелких кристалликов пироксена и плагиоклаза. В крупных образованиях пироксена хорошо видны параллельные трещинки спайности. Плагиоклаз присутствует, кроме микролитов, и в виде более крупных лейст. Оливин образует мелкие зерна, но сохраняется также в виде крупных зерен.

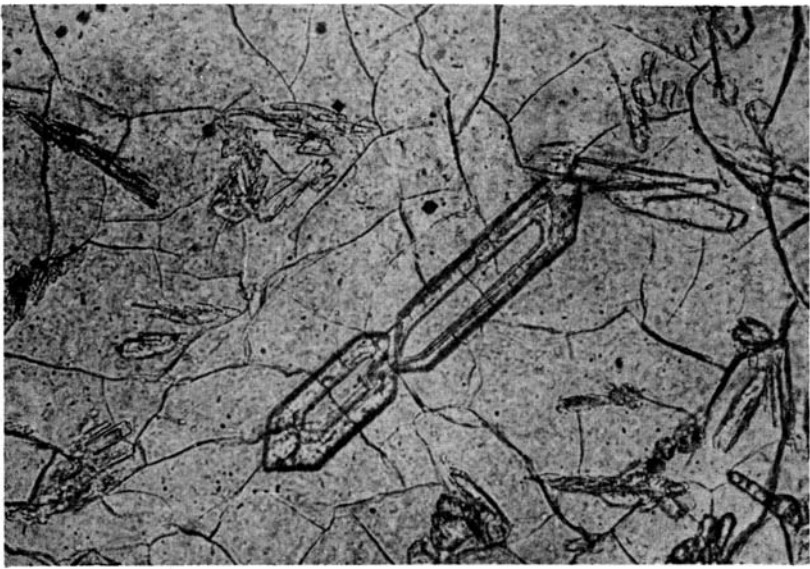
После 30-часового отжига при 1070° неправильные зерна пироксена приобретают яркую интерференционную окраску. Магнетит скопляется в виде черных пятен разного размера и формы. После общей выдержки в 65 час. между все еще мелкими кристалликами сохраняются прослойки стекла и попадают небольшие незакристаллизованные участки в шлифе.

Интересно отметить, что в скелетных формах оливина, содержащихся внутри стекло при высоких температурах, можно часто видеть лейсты плагиоклаза, закристаллизовавшиеся во время выдержки при 1100°.

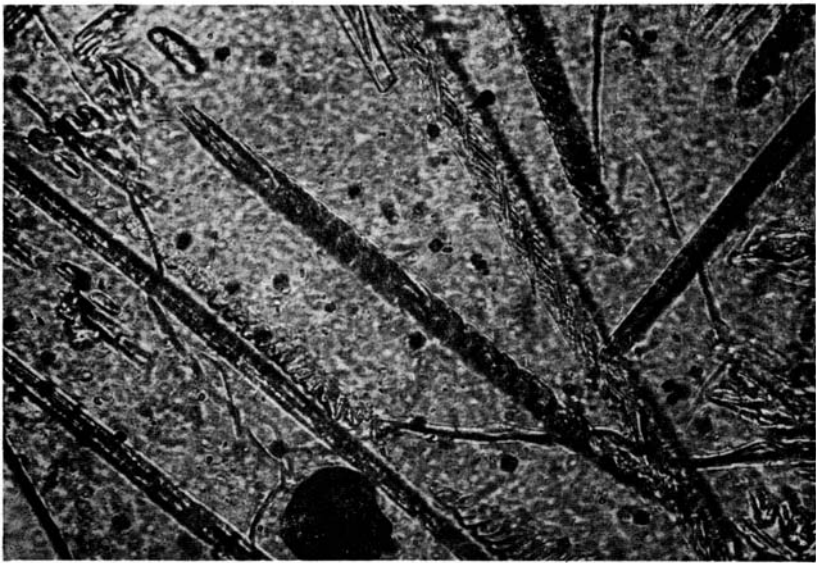
Другая серия опытов с тем же базальтом 17 была проведена так, что кристаллизация начиналась при температуре стекла 1170°, более близкой к температуре максимальной линейной скорости кристаллизации пироксена в этом базальте (1130°).

В этом случае выдержка стекла при 1170—1160° в течение 5 час. привела к образованию длинных, стрельчатых, параллельных друг другу или взаимно пересекающихся кристаллов оливина и пироксена, а также довольно больших неправильных зерен пироксена, составленных из отдельных кристалликов. Кроме них, обычно пересекая их, в шлифе видны вытянутые лейсты плагиоклаза. Магнетит появляется при этих температурах в виде мелких неправильных пятен, разбросанных по всему шлифу. Удлиненные кристаллы оливина часто представляют собой скелетные шестиугольные таблички, как это представлено, например, на микрофотографии фиг. 11.

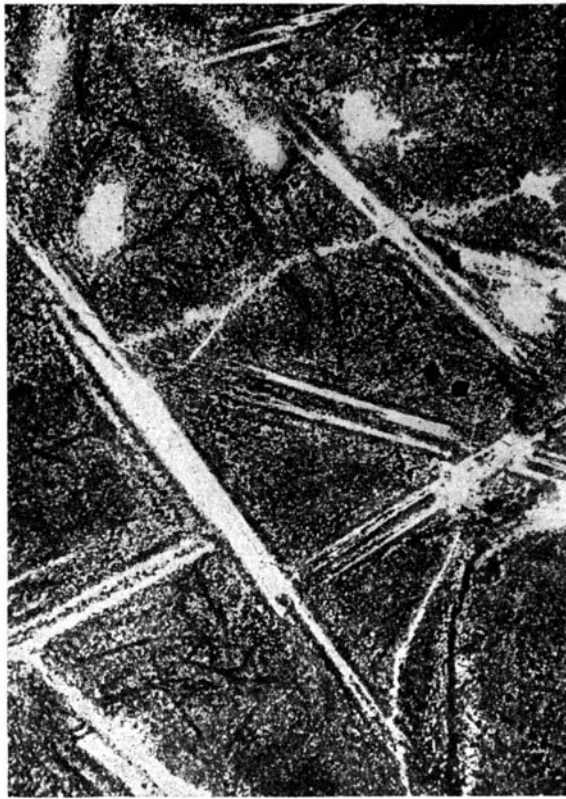
<sup>1</sup> Результаты этих опытов не были опубликованы.



Фиг. 10. Срастание кристаллов оливина. Без анализатора. Увелич. 280



Фиг. 11. Цепочки оливина в базальте 17. Без анализатора. Увелич. 280



Фиг. 12. Офитовая структура алгетского стекла 2а.  
Без анализатора. Увелич. 150

При этой температуре и непродолжительной выдержке в отожженном образце еще преобладает стеклообразная фаза. Отжиг при низких температурах — 30 час. при  $1120^{\circ}$  и 30 час. при  $1070^{\circ}$  — дал в основном те же результаты, что и в первой серии опытов. Можно отметить только, что во второй серии опытов заметно преобладают вытянутые формы кристаллов пироксена и оливина. Еще более богаты пироксеном, и притом в виде вытянутых и часто метельчатых форм, образцы, отожженные при  $1150^{\circ}$  и затем при  $1100^{\circ}$ . В этих случаях короткие выдержки в 20—25 час. дают закристаллизованный образец, содержащий небольшое количество стекла, тонкозернистую массу из зерен плагиоклаза и пироксена, отдельные зернышки оливина и более крупные неправильные зерна пироксена.

Кристаллизация алгетского базальта протекает иначе. Как показывают кривые линейной скорости кристаллизации и табл. 13, первой фазой для него является плагиоклаз, скорость кристаллизации которого наибольшая. Он представляет собой ведущую фазу кристаллизации, определяющую структуру сплава.

Длительную кристаллизацию стекла 1а нельзя было проводить в обычных атмосферных условиях, так как интенсивное выделение магнетита не позволило бы проследить рост других фаз. Поэтому длительному отжигу подвергалось только плавленное в восстановительной атмосфере стекло 2а. Максимальная скорость кристаллизации плагиоклаза при этом соответствует  $1110^{\circ}$ .

Отжиг алгетского стекла начинался при  $1150^{\circ}$ . При этой температуре выделяется оливин, но он растет со значительно меньшей скоростью.

Кристаллы плагиоклаза в виде длинных лейст образуют, пересекаясь, треугольники и многоугольники, создавая, таким образом подобие офитовой структуры. Оливин ассоциирован с плагиоклазом. Его зерна вырастают между лейстами, вдоль их и в углах, получающихся при их пересечении.

Очень часто на конце плагиоклаза насажен кристалл оливина. При несколько большей выдержке (15 час.) при той же температуре ( $1150^{\circ}$ ) картина возникновения офитовой структуры становится еще более отчетливой. Она воспроизведена на микрофотографии (фиг. 12). В исходном базальте кристаллы оливина и плагиоклаза связаны так же тесно, как и в шлифах, приготовленных из плавленных образцов.

Как показывает табл. 13, пироксен в базальтовом стекле 2а развивается очень поздно, в области температур от  $1130$  до  $1050^{\circ}$ . В наших опытах он входил, как один из элементов, в мелкокристаллическую основную массу образца.

Интересно отметить, что когда температура начального отжига понижалась до  $1130^{\circ}$ , то выравставших в образце лейст плагиоклаза было значительно больше, но размеры их становились значительно меньше. Общая же степень кристалличности образца сильно возрастала, так что, например, общий отжиг в течение 25 час. при  $1130$  и  $1090^{\circ}$  приводил к почти полной кристаллизации образца.

Базальт 34 по данным, полученным из определений линейной скорости кристаллизации, характеризуется одновременным выделением плагиоклаза и пироксена при  $1250^{\circ}$ . Длительная кристаллизация его была проведена только в течение 20—30 час., так как вместе с крупными сравнительно кристаллами плагиоклаза и пироксена в нем очень интенсивно развивалась тонкокристаллическая масса, состоявшая из кристалликов плагиоклаза и пироксена. Более длительные выдержки привели бы только к еще большему развитию этой тонкокристаллической массы, не изменяя общей картины кристаллизации.

Другой особенностью кристаллизации этого базальта являются довольно крупные зерна оливина, очертания которых представляют более или

менее правильные шестиугольники. В базальте 17 и алгетском оливин обычно выделялся в виде призм или в виде неправильных зерен.

Плагиоклаз в сплавах из базальта 34 расположен хаотично и только местами образует некоторое подобие многоугольной сетки, повторяя в известной мере структуру исходной породы.

Минеральные образования в закристаллизованных базальтовых стеклах отличаются от минералов исходных пород.

В табл. 16 приведены номера плагиоклазов, определенные по максимальному углу погасания в разрезах  $\perp$ РМ для пород и плавленных из них стекол.

Таблица 16

Состав плагиоклазов в исходных породах и стеклах

Показатели	1	34	221-2	221-3	Алгетский	Диабаз 101
Угол погасания в породе в градусах . . . . .	40	38	38	38	28	23
Номера плагиоклазов в породе . . . . .	72	68	68	68	50	41
Угол погасания в сплавах в градусах . . . . .	41	40	42	42	32	30
Номера плагиоклазов в сплавах . . . . .	74	72	76	76	58	54

Эта таблица показывает, что номера плагиоклазов в плавленных образцах смещены в сторону повышения их. Четыре камчатских базальта (1, 34, 221-2 и 221-3) содержат лабрадор в породе, вместо которого в сплаве появляется битовнит. Плагиоклазы алгетского базальта и диабаза 101 относятся к андезинам, в плавленных же образцах выделяются лабрадоры. Такое повышение номера плагиоклаза в результате переплавления породы качественно согласуется с известной диаграммой плавкости системы альбит — анортит.

Для стекла 2а из алгетского базальта номер плагиоклаза удалось определить и по величине показателей светопреломления для кристаллов, полученных в результате длительного отжига. Константы минерала:  $Ng' = 1.567 \pm 0.002$ ,  $Np' = 1.559 \pm 0.004$ , что по диаграмме Вишчала дает содержание в нем молекулы анортита 56—57%.

Для базальтов 17 и 34 определить светопреломление плагиоклаза не удалось из-за несовершенной, несмотря на длительные выдержки, кристаллизации минерала.

Оливин в плавленных базальтах также отличается от оливина в исходной породе. Определения  $Ng'$  и  $Np'$  для него произведены для алгетского стекла 2а и для стекла из базальта 17.

Результаты измерений приведены в табл. 17, в которой для сравнения даны также показатели преломления оливинов в исходных базальтах. В последней строке указано содержание  $Fe_2SiO_4$  в молекулярных процентах.

Эта таблица показывает, что абсолютные значения  $Ng'$  и  $Np'$  в плавленных образцах понижаются, и вместе с этим несколько понижается двойное лучепреломление. Соответственно с этим, оливин в плавленном базальте содержит меньшее количество  $Fe_2SiO_4$ . Этот результат не представляется неожиданным: более сильное развитие магнетита и бурых пироксенов



Показатели преломления  $Ng'$  и  $Np'$  для оливинов в базальтах и стеклах

Показатели преломления	Номера базальтов			
	17, порода	17, стекло	Алгетский, порода	Алгетский, стекло 2а
$Ng'$	$1.698 \pm 0.002$	$1.676 \pm 0.002$	$1.712 \pm 0.002$	$1.704 \pm 0.002$
$Np'$	$1.660 \pm 0.001$	$1.639 \pm 0.002$	$1.670 \pm 0.002$	$1.664 \pm 0.004$
$Ng' - Np'$	0.038	0.037	0.042	0.040
Молек. $Fe_2SiO_4$	12	4	19	15

в плавленых образцах показывает, что закисное железо в них идет не только на постройку кристаллов оливина. Данные этой таблицы не могут, однако, претендовать на большую точность, так как определение показателей преломления в плавленых образцах затруднено тем, что кристаллические образования в них в большинстве случаев трудно отделяются от окружающей их пленки стекла. Вследствие этого только небольшое число зерен, свободных от стекла, могло быть использовано для определений  $Ng'$  и  $Np'$  иммерсионным методом.

По той же причине главным образом не могли быть определены и оптические характеристики пироксенов, даже для базальта 17, в котором они многочисленны.

Описанные здесь опыты по измерению линейной скорости кристаллизации и длительному отжигу базальтового литья показывают значение ведущей фазы кристаллизации для решения вопроса о последовательности кристаллизации и о структуре сплава.

Ведущей фазой называют (Бочвар, 1935) ту, которая выделяется первой и имеет наибольшую линейную скорость кристаллизации.

Оливин, следовательно, в наших опытах никогда не являлся ведущей фазой, так как хотя он и выделялся в большинстве случаев при высоких температурах, скорость кристаллизации его всегда была значительно меньше скорости кристаллизации пироксена или плагиоклаза.

В базальтовых сплавах ведущей фазой является плагиоклаз или пироксен; порядок их выделения и скорость роста имеют решающее значение для структуры закристаллизованного образца.

Если пироксен выделяется первым и имеет наибольшую скорость роста, то конечная структура может быть порфировидной, с крупными зернами пироксена и оливина и с основной массой, представленной прорастаниями мелких зерен плагиоклаза и пироксена. В зависимости от условий охлаждения она может содержать большее или меньшее количество стекла. Пироксен, развиваясь, образует зерна, занимающие большую площадь, но не связанные друг с другом в сетчатую основу, какая получается из пересекающихся лейст плагиоклаза в офитовой структуре.

Эта последняя может получиться тогда, когда ведущей кристаллизацию фазой служит плагиоклаз. Выделяясь первым и имея наибольшую скорость роста, плагиоклаз образует сетку из пересекающихся лейст. В треугольных и многоугольных промежутках между этими лейстами выкристаллизовываются остальные компоненты, которые часто оказываются более поздними выделениями, хотя они и охвачены плагиоклазом. Очень хорошим примером такой структуры может служить алгетский базальт; искусственная кристаллизация его, как было описано выше, позволяет проследить образование офитовой структуры.

Однако для того, чтобы получилась хорошо закристаллизованная масса с отчетливо выраженной структурой, необходимо, чтобы были соблюдены надлежащие условия охлаждения. В наших опытах для получения хорошей сетки плагиоклазов приходилось увеличивать выдержку при сравнительно высоких температурах (1150°). В природных условиях этому соответствует задержка в отдаче тепла при соответствующих температурах. Если расплав в этой области температур охлаждается медленно, то кристаллики ведущей фазы имеют полную возможность разрастаться в большие зерна и тем самым дать отчетливую структуру. Задержка в отдаче тепла на высоких температурах может быть вызвана в изливающейся массе выделением тепла при экзотермических реакциях, например, с растворенными газами, и, в меньшей степени возможно, выделением теплоты кристаллизации быстро растущей фазы. Расплавленная магма, заполняющая жерло вулкана, до излияния на поверхность, находится в условиях медленного охлаждения. В ней при достаточно долгом времени пребывания в этих условиях и при достаточно высокой температуре вырастают крупные кристаллы ведущей фазы, которые впоследствии, при застывании ее на поверхности, определяют структуру изливающейся породы. Такие кристаллы действительно наблюдались в изливающемся лавовом потоке одного из камчатских вулканов.

Режим охлаждения расплава имеет, таким образом, весьма существенное значение для получения отчетливо выраженной структуры и более или менее полной кристаллизации базальтового литья. Он же обуславливает крупно- или мелкозернистость окончательного продукта. Однако тип структуры определяется ведущей кристаллизационной фазой, и одним изменением режима отжига не удастся получить офитовую структуру в том случае, когда ведущей кристаллизационной базальтового литья фазой является пироксен.

### **3. ТЕХНИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ БАЗАЛЬТОВОГО ЛИТЬЯ**

Базальты и диабазы, как известно, представляют собой качественное сырье для каменнолитейной промышленности. Химический состав базальтов изменяется в довольно широких пределах, и это позволяет подобрать серии базальтовых пород с такими физико-химическими характеристиками (вязкостью, плотностью и кристаллизационной способностью), что они будут вполне пригодны для разнообразных целей петрургии.

В технологии базальтового литья применяется главным образом для получения кислотоупорных изделий, но имеются возможности использования таких свойств, как твердость, истираемость, кислотоупорность и электрическая прочность на пробой.

Возможности использования базальтового литья в технике и перспективы развития этой отрасли технологии, как они представлялись в период до 1940 г., охарактеризованы А. С. Гинзбергом (1940) в докладе на третьем Совещании по экспериментальной петрографии и минералогии. Тем же вопросам и выяснению некоторых особенностей технологического процесса литья был посвящен на этом Совещании и доклад инженера Я. О. Борушина (1940).

В связи с результатами, изложенными в настоящей работе, надо отметить, что более широкое, предварительное исследование таких свойств сырья, как вязкость, плотность и кристаллизационная способность, могло бы выявить очень ценные данные для теории и практики каменнолитейного дела.

В частности, определение ведущей кристаллизационной фазы позволяет сделать заключение о пригодности базальтового сырья для определенного применения его, например как кислотоупора. Если при кристаллизации базальтового литья ведущей фазой, т. е. фазой, выделяющейся первой

и растущей с наибольшей скоростью, является плагиоклаз и особенно плагиоклаз высоких номеров, то вряд ли литье будет пригодно для изготовления кислотоупорных изделий, так как зерна плагиоклаза будут разлагаться соляной кислотой. Точно так же для кислотоупорных отливок вредно присутствие большого количества оливина в отожженном изделии. Как показали описанные выше опыты, рост кристаллов оливина и количество их можно регулировать в базальтовом расплаве, изменяя состав атмосферы, в которой производится плавка. В стеклах, плавленных в сильно восстановительной атмосфере, развивается при последующем отжиге большое количество пироксена или оливина, если даже исходный базальт не содержал оливина, что может быть полезно для повышения его диэлектрической прочности. При плавке же в окислительной атмосфере количество магнетита в базальтовом литье может оказаться в готовом изделии настолько большим, что оно будет вести себя в электрическом поле как проводник. Подбором надлежащей атмосферы печи во время плавки и отжига можно, таким образом, изменять электропроводность литья в широких пределах.

Далее, для различных по применению типов литья требуется определенная степень зернистости готового изделия. Например, кислотоупорные изделия готовятся с мелкозернистой структурой. Зная по измерениям величины линейной скорости кристаллизации твердых фаз температурные интервалы быстрого роста их, можно вести отжиг так, чтобы быстро перейти к температурам, при которых скорость роста достаточно мала, но зато число центров кристаллизации велико, и таким образом регулировать зернистость изделия.

Эти соображения позволяют надеяться, что способ исследования кристаллизации силикатных расплавов при помощи построения температурных кривых линейной скорости кристаллизации твердых фаз, пока применяющийся только в лабораториях научно-исследовательских учреждений, может быть полезен также и для практики каменнолитейного дела, с производством, например, предварительных испытаний характера кристаллизации образцов в заводских лабораториях.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- А б р а м о в И. Ф. О степени окисления горных пород. Мин. сырье, 1935, № 10.
- Б о р у х и н Я. О. К практике каменнолитейного дела. Труды 3 Совещ. по экспер. петр. и мин. М.—Л., изд. Акад. Наук СССР, 1940.
- Б о ч в а р А. А. Исследование механизма кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. ОНТИ, 1935.
- В о л а р о в и ч М. П. Исследование термического расширения двойной системы  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{B}_2\text{O}_3$  в расплавленном состоянии. Акта физико-химика, 1935, 2, 695.
- В о л а р о в и ч М. П. и К о р ч е м к и н Л. И. Связь между вязкостью расплавленных горных пород и коэффициентом кислотности по Ф. Ю. Левинсон-Леснигу. Докл. Акад. Наук СССР, 1937, 17 (8), 418.
- В о л а р о в и ч М. П. и Л е о н т ъ е в а А. А. Определение удельного объема расплавленного диабазы при высоких температурах. Докл. Акад. Наук СССР, 1935, 2, № 8-9, 535—539.
- В о л а р о в и ч М. П. и Л е о н т ъ е в а А. А. Исследование упругих свойств расплавов. Докл. Акад. Наук СССР, 1936, 3, № 15, 225.
- В о л а р о в и ч М. П. и Л е о н т ъ е в а А. А. О влиянии давления на липейную скорость кристаллизации горных пород. Докл. Акад. Наук СССР, 1947, 55, 245.
- В о л а р о в и ч М. П., Л е о н т ъ е в а А. А. и К о р ч е м к и н Л. И. Исследование вязкости эффузивных горных пород и расплавленных из них стекол. Зап. Мин. общ., 1940, 69, 114.
- В о л а р о в и ч М. П. и Т о л с т о й Д. М. Исследование вязкости расплавленных диабазов для целей интрузии. Мин. сырье, 1935, № 10.
- В о л а р о в и ч М. П., Т о л с т о й Д. М. и К о р ч е м к и н Л. И. Исследование вязкости расплавленных лав с Алагеза. Докл. Акад. Наук СССР, 1936, 10, № 1, 321.
- Г а м б а р я н П. П., А р у т ю н я н Ф. Э. и Р о т и н њ я н ц А. А. Исследование условий кристаллизации плавяных базальтов. Мин. сырье, 1933, № 10.

- Гинзберг А. С. О плавном диабазе. Мин. сырье, 1928, № 10, 727.
- Гинзберг А. С. О современном состоянии петруггической проблемы. Труды 3 Совещ. по экспер. петр. и мин. М.—Л., изд. Акад. Наук, СССР, 1940, 241.
- Гинзберг А. С. Базальты и диабазы. Сб «Неметаллические ископаемые СССР», т. 2, М.—Л., изд. Акад. Наук СССР, 1943, 7—53.
- Гинзберг А. С. и Карандашев Н. М. О применении калагеранского базальта для литья. Тр. Петр. ин-та. Акад. Наук., 1931, вып. 1, 5—20.
- Гинзберг А. С. и Цветков А. И. Андезит-базальты Армении как материал для фасонного литья. Каменные строит. мат., сб. 3. Мат. КЕПС, 1928, № 67, 104.
- Горский Ф. К. О вероятности образования кристаллических зародышей. Журн. эксп. и теорет. физики, 1948, 18, 45.
- Дерягин Б. В., Волярович М. П. и Леонтьева А. А. Исследование модуля сдвига стекловидных систем в интервале размягчения. Журн. физ. химии, 1936, 8, 479.
- Заварицкий А. Н. Пересчет химических анализов горных пород и определение химических типов их. М., изд. Акад. Наук СССР, 1941.
- Кочичи Кани. Измерение вязкости стекол из базальта при высоких температурах. Русск. перевод под ред. М. П. Воляровича. Сб. «Физико-химическая минералогия и петрография», вып. 1. Вязкость силикатных расплавов. ОНТИ, 1935.
- Корвинченко Г. М. Кристаллическая полоса на Украине как источник петруггического сырья. Тезисы к докладу на XVII Междунар. геол. конгрессе в Москве, 1937, 2, 174.
- Корчешкин Л. И. О влиянии паров воды на вязкость расплавов горных пород и системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Зап. Мин. общ. 1945, 74, 299.
- Леонтьева А. А. Определение плотности горных пород и шлаков. Мин. сырье, 1936, № 9, 48.
- Леонтьева А. А. Кристаллизация расплавов некоторых горных пород в связи с их вязкостью. Зап. Мин. общ., 1943, 71, 62.
- Леонтьева А. А. Вязкость и линейная скорость кристаллизации стекол. Сб. «Вязкость жидкости и коллоидных растворов», т. 2. М., изд. Акад. Наук СССР, 1945, 70.
- Леонтьева А. А. К вопросу о температурной зависимости вязкости силикатных расплавов. Журн. Физ. химии., 1946, 20 (10), 1143.
- Леонтьева А. А. Кристаллизация двух оливиновых базальтов. Зап. Мин. общ., 1947, 76, 202.
- Леонтьева А. А. Исследование линейной скорости кристаллизации в системе албит — анортит — дропсид. Журн. физ. химии, 1948, 22 (10), 1205.
- Морозевич И. Опыт над образованием минералов в магме. Варшава, 1897.
- Цветков А. И. Некоторые данные по кристаллизации плавного диабаза. Труды 2 Совещ. по экспер. мин. и петр. М., изд. Акад. Наук, 1937, 209.
- Barus K. High temperatures working igneous fusion. Bull. U. S. Geol. Survey, 1893, 133, 85.
- Barth F. M. The crystallization process of basalts. Amer. Journ. Sci., 1936, 31, 32.
- Birch J. a. Bancroft D. Elasticity of glass at high temperatures and the vitreous basaltic substratum. Amer. Journ. Sci., 1942, 240 (7), 457.
- Birch S., Shairer S. a. Spicer L. P. Handbook of physical constants. N. Y., 1942.
- Daly R. A. Igneous rocks and the depth of the earth. N. Y., 1938.
- Dane E. B. Densities of molten rocks and minerals. Amer. Journ. Sci., 1941, 239, 809.
- Day A., Sosman R. a. Hostetter I. The determination of mineral and rock densities at high temperatures. Amer. Journ. Sci., 1914, 37, 1.
- Fenner G. N. Crystallization of a basaltic magma. Amer. Journ. Sci., 1910, 29, 217.
- Fouqué F. et Michel-Lévy. Synthèse des minéraux et des roches. Paris, 1882.
- Hoppe H. J. Untersuchungen an Basaltgläsern. Chem. d. Erde, 1940, 13 (2), 206.
- Korkström T. On the optic texture and crystallization in basaltic magmas. Bull. Geol. Inst. of Univ. Upsala, 1933, 24, 197.
- Phemister T. C. The role of water in basaltic magmas. Zs. Krist., 1934, 45, 20.
- Stevens J. M. The physical properties of glasses; VI. The relationship between the volume and number of glass forming ions in silicate glasses. Journ. Soc. Glass, Techn., 1947, 30 (139), 306.
- Shikuzuki Kôzua. Koichi Kani. Viscosity measurements of the ternary system Ab — An — Di at high temperatures. Ceram. Abstr. Bull. Amer. ceram. Soc., 1944, 23 (10), 377.
- Vogt J. H. Physical chemistry of the cristallization and magmatic differentiation of igneous rocks. Journ. Geol., 1921, 29, 75; 1922, 30, 115.

**И. А. ОСТРОВСКИЙ**

**ОПЫТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ИСКУССТВЕННОГО ГИДРОКСИЛ-АМФИБОЛА**

**ВВЕДЕНИЕ**

Стремясь к решению общей задачи об уточнении зависимости оптических свойств и химизма в сложной группе природных амфиболов, мы считали необходимым прежде всего получить искусственным путем и затем исследовать оптически некоторые крайние «чистые» члены семейства амфиболов. В соответствии с этим в 1948 г. мы пытались искусственно воспроизвести амфибол тремолитового состава.

В некоторых опытах удалось получить минерал, тождественный с тремолитом по оптическим свойствам. Хотя полученные продукты чрезвычайно мелкокристалличны и потому представляют неблагоприятный материал для решения основной задачи, тем не менее опубликование и предварительных данных представляет известный интерес. Синтез осуществлен в условиях высокого давления и высокой (надкритической) температуры.

Работа проводилась в Оптическом кабинете Института геологических наук под руководством Д. С. Белянкина. Большая помощь оказана Т. С. Мариановской и А. И. Цветковым. Ряд советов получен от Ф. В. Сыромятникова.

**1. НЕКОТОРЫЕ ПРЕЖНИЕ ОПЫТЫ СИНТЕЗА АМФИБОЛОВ**

Систематический и полный обзор прежних опытов по искусственному получению амфиболов сделан Д. П. Григорьевым (1939). Поэтому мы в настоящей статье коснемся только некоторых, важнейших работ. К числу таких относится прежде всего замечательное исследование К. Д. Хруцова (1892). Григорьев слишком кратко описывает опыты Хруцова: «...нагревание до 550° в течение трех месяцев (с перерывами) в стеклянной груше смеси растворов различных гидроокисей» (1939).

Считаем необходимым сообщить некоторые подробности. В качестве исходных продуктов Хруцов применял к о л л о и д н ы е р а с т в о р ы (гидрозоли) кремнекислоты, глинозема и окиси железа, очищенные путем диализа. К этим растворам прибавлялись свежесажженные гидраты закиси железа, окиси магнезии и известковая вода. Наконец, добавлялось несколько капель К—Na-щелочи. Эти вещества вводились в толстостенную (0,5 см) грушу и там коагулировали. Количества реактивов

не были, к сожалению, определены. Хрущов стремился посредством эксперимента уяснить детали минералообразования в природе и, в частности, закономерности, обуславливающие образование определенных соединений в разнообразных условиях.

Наполненные груши запаивались и помещались в песчаную или воздушную баню, нагревавшуюся газовыми горелками. Из нескольких груш только три выдержали нагревание в течение трех месяцев. После нагревания содержимое представляло грязное коричнево-зеленоватое месиво (с крупинками) с л о ж н о г о состава. Тут были встречены: амфибол, диоксид, анальцит (?), кварц, адуляр.

Хрущовым произведен анализ, а также кристаллооптические измерения полученного амфибола. Эти данные приводятся Григорьевым (1939), и мы их не будем повторять. По всем этим данным Хрущовым были действительно получены кристаллики гидроксильной роговой обманки.

В самой обстановке опытов Хрущова остается много неясных мест. Неизвестен количественный состав шихты. Неизвестна степень наполнения стеклянных груш. Поэтому трудно судить о фактически имевшем место давлении. Если исходить из содержания воды в амфиболах, равном 2.2%, что соответствует удельному объему водяного пара 14.9 см<sup>3</sup>/г, и если распространить это значение на весь объем стеклянной груши, то при 550° это обусловит давление около 250 кг/см<sup>2</sup>. Очевидно, что стекло, тем более при такой температуре, не могло выдерживать подобного давления. Приходится думать, что у Хрущова либо были значительно меньшие коэффициенты заполнения груш, либо температуры далеко не достигали 550°. Видимому, имело место и то и другое.

Существенными особенностями опытов Хрущова являются:

- 1) использование в качестве исходных продуктов к о л л о и д н ы х растворов и свежесажженных г и д р а т о в;
- 2) сложность состава исходной смеси с участием щелочей;
- 3) длительность эксперимента.

В связи с рядом неясностей строгое воспроизведение опытов Хрущова, к сожалению, неосуществимо. Тем не менее мы пытались ему подражать в том отношении, что при составлении шихты применяли коллоидные соединения и свежеприготовленные гидраты.

Новые синтезы Григорьева (1935, 1939, 1940; Григорьев и Гурецкая, 1939) явились подтверждением современных представлений о структуре амфиболов вообще и о правомерности изоморфизма гидроксил — фтор в частности. Однако от использования метода Григорьева, именно синтеза амфиболов при низком давлении и при участии фтористых соединений, мы отказались.

Во-первых, введение фтора в состав амфиболов очень сильно изменяет и искажает их оптические свойства. Зависимость оптических свойств от химического состава, изученная на фтористых амфиболах, не может быть непосредственно распространена на природные гидроксильные амфиболы.

Во-вторых, эти опыты не позволяют нам составить представление о действительных пределах температур и давлений при образовании естественных амфиболов.

Синтезы Людке (Lüdke, 1933), судя по неполным литературным данным, осуществлены в условиях низких давлений и опять с участием фтористых соединений. Содержание фтора в двух опубликованных анализах амфиболов составляет 1.36 и 1.90%. Любопытно, что наблюдается высокое содержание Na<sub>2</sub>O, равное 8.71 и 12.07%. По соображениям, изложенным выше, мы не пытались воспроизводить эти опыты.

Определенный интерес представляют опыты Аллена, Райта и Клемента (Allen, Wright a. Clement, 1906). В этих экспериментах смесь растворов

$MgCl_2 \cdot 6NH_4Cl$  или  $MgCl_2$  с  $NaHCO_3$  вместе с аморфной кремнекислотой или силикатом натрия подвергалась нагреванию в автоклаве при 375—475° в течение 3—6 суток. Полученные продукты не охарактеризованы достаточно полно, и опыты эти нуждаются в дополнительном подтверждении.

В последнее время на сессии Международного геологического конгресса Боуэн сделал сообщение о проведенных им совместно с Туттлем исследованиях системы  $MgO - SiO_2 - H_2O$  при температурах до 900° и давлениях до 2270 кг/см<sup>2</sup> (Bowen a. Tuttle, 1948). С подробностями доклада нас любезно ознакомил Д. С. Коржинский. Боуэном в системе  $MgO - SiO_2 - H_2O$  моноклинный магнезиальный амфибол не получен. Образовались только: периклаз, форстерит, энстатит, кварц, кристобалит, сепиолит, тальк, серпентин, брусит, и, по видимому, метастабильный антофиллит.

## 2. МЕТОДИКА И АППАРАТУРА

Имея в виду возможно большее приближение к природным условиям, мы проводили опыты синтеза амфибола в автоклаве при высоком давлении водяного пара и при надкритических температурах. В составе шихты существенную роль играли свежесажженные гидраты и коллоиды.

Автоклав высокого давления был спроектирован нами по типу бомбы Морья (Эйтель, 1936) и изготовлен в мастерских производственного отдела Института геологических наук. Материалом служила нержавеющая сталь. Чертеж автоклава представлен на фиг. 1. Пробка была тщательно притерта к гнезду. В качестве прокладки использовалась листовая красная медь толщиной 0.2 мм. Резьба автоклава и запорного болта тщательно смазывалась водным коллоидным графитом «аквадаг». Затяжка запорного болта производилась вручную при помощи большого ключа. Конструкция оказалась удачной, и автоклав сохранял все количество введенной в него воды. Стенки автоклава проявили большую устойчивость по отношению к корродирующему действию водяного пара; вещество стенок автоклава, судя по анализу воды после нагревания, совершенно не переходило в раствор. Внутренний объем автоклава равнялся 39.7 см<sup>3</sup>.

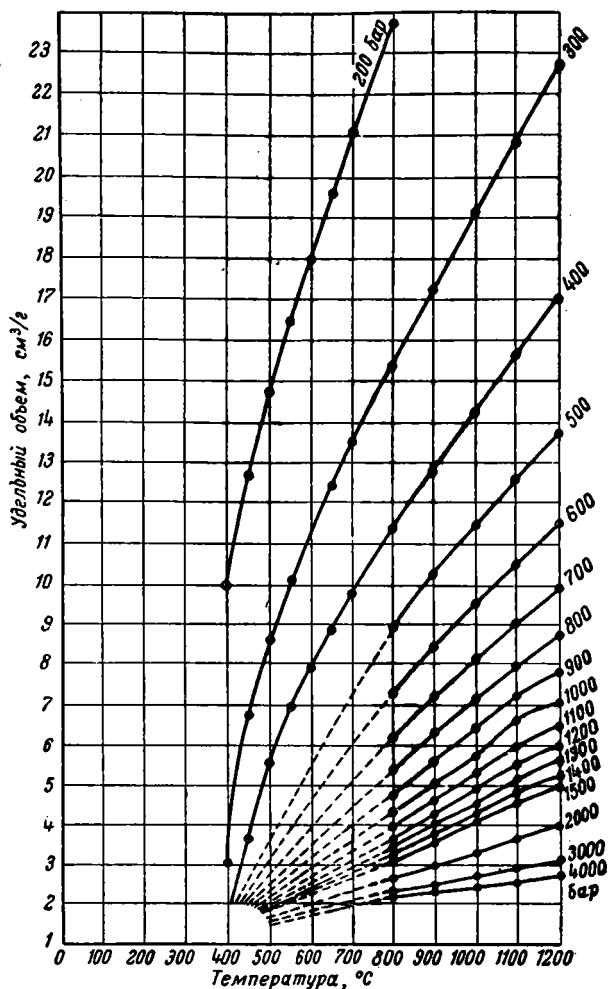
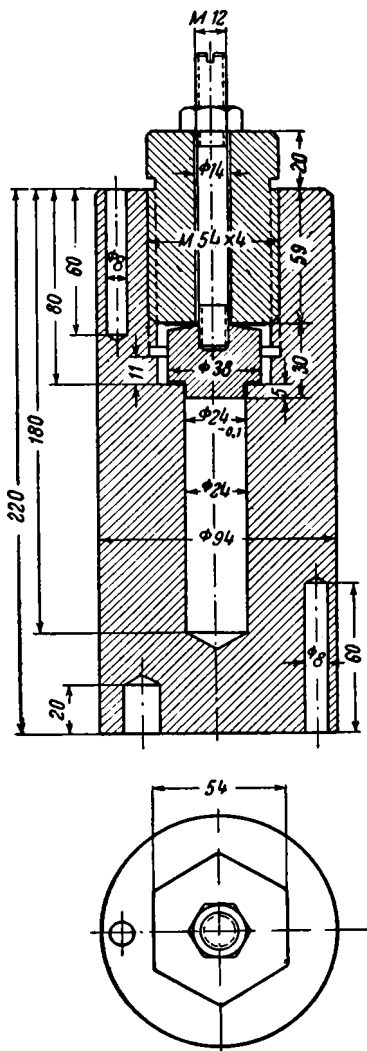
За изменениями температуры мы следили, вводя термопару в вертикальный канал, высверленный в стенке автоклава. Термопара (никель — нихром) была градуирована и периодически проверялась по эталонам: вода 100°, свинец 327°.4, сурьма 630°.5 и  $Na_2SO_4$  884°.7.

Величина давления определялась по расчету удельного объема водяного пара, см<sup>3</sup>/г, т. е. по степени заполнения объема автоклава водяным паром (за вычетом объема тигля и объема сухого вещества пробы). Использовались экспериментальные данные Горансона (1942), по которым и была нами построена диаграмма фиг. 2. Эта диаграмма позволяет определить давление в барах (1 бар = 1.019716 кг/см<sup>2</sup>) по известному удельному объему пара для температур от 400 до 1200° С.

Для нагревания автоклава служила вертикальная муфельная нихромовая электропечь мощностью около 2 квт.

Отвешенное количество шихты помещалось в фарфоровый (иногда в кварцевый) тигель. Тигель с навеской ставился в автоклав, после чего добавлялось из бюретки необходимое по расчету количество воды (с точностью  $\pm 0.1$  см<sup>3</sup>). Иногда в автоклав, кроме того, помещался второй тигель, с шихтой иного состава. Это делалось для выяснения влияния состава шихты на характер получаемых продуктов, и з а в и с и м о т условий температуры и давления.

Закрытый автоклав помещался в печь и нагревался до нужной температуры. Обычно на это требовалось около 2—2½ час. При заданной температуре печь выдерживалась в течение определенного промежутка времени. После этого ток выключался, и печь естественно охлаждалась со скоростью сначала около 100—200° в час, а затем все медленнее и медленнее, так что окончательное охлаждение автоклава наступало только через 10—15 час.



Фиг. 1. Автоклав высокого давления. 1 : 2,7

Фиг. 2. Диаграмма для определения давления водяного пара (в надкритической области) в зависимости от его удельного объема и температуры. Построена по данным Горансона (1942)

Пробы после извлечения промывались водой на фильтре, сушились на водяной бане и подвергались исследованию под микроскопом в иммерсии. В связи с мелкокристаллическостью и неоднородностью полученных продуктов, показатели преломления часто могли быть определены лишь приближенно, с точностью  $\pm 0.01$ — $0.02$ .



### 3. СИНТЕЗ ГИДРОКСИЛ-АМФИБОЛА

Из многочисленных попыток воспроизведения амфиболов следует считать удачной только одну серию опытов, в которых применялась шихта одного и того же состава и характера.

Ш и х т а. В качестве исходной шихты (№ 6) была взята смесь водного геля кремнекислоты, водной гидроокиси магния и сухой окиси кальция. Водный гель кремнекислоты был получен путем постепенного прибавления соляной кислоты к раствору силиката натрия. Количество прибавленной соляной кислоты было несколько менее того, которое необходимо по расчету, и таким образом в растворе оставался небольшой избыток силиката натрия. Гель кремнекислоты подвергался 8-кратному промыванию водой на фильтре (с отсасыванием). Гидрат окиси магния был осажден из раствора хлористого магния прибавлением избытка аммиака при нагревании. Осажденный таким образом гидрат окиси магния (половина всего количества магния в растворе) многократно промывался водой на фильтре. При пробе с азотнокислым серебром наблюдалась лишь слабая опалесценция. Окись кальция была приготовлена путем длительного прокаливания при 1200° карбоната кальция, изготовленного Реактивным кабинетом Института геологических наук.

После определения процентного содержания воды в кремнекислоте и в гидрате окиси магния были отвешены<sup>1</sup> следующие количества:

Кремнекислота (92.7% воды) . . . . .	21.24 г
Гидроокись магния (88.7% воды) . . . . .	5.71 »
Окись кальция . . . . .	0.36 »

Общее количество воды в шихте составляло 90.7%. Шихта была тщательно перемешана в ступке и затем помещена в бюкс с притертой и смазанной вазелином крышкой. Первоначально сметанообразная масса на следующий день значительно загустела.

Существенной особенностью состава данной шихты по сравнению с другими опытами является введение кремнекислоты в гелеобразной форме, причем образование геля происходило в условиях небольшого избытка силиката натрия. Для определения того, какое именно количество силиката натрия могло быть захвачено минералом, было произведено аналитическое определение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в небольшой (0.2 г) навеске синтезированного амфибола. Проба специально не очищалась, т. е. были взяты непосредственно продукты опыта: амфибол с примесью аморфного вещества и т. п. Установлено содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ , равное 0.7%, так что амфибол является Na-содержащим тремолитом.

П р о д у к т ы. В опытах температуры изменялись в пределах от 500 (и даже 350) до 595°, а давление от 1000 до 1600 бар. Применялись только фарфоровые тигли.

Ни в одном случае не наступало расплавление вещества. Не имело места и спекание шихты. Кристаллизация проходила в т в е р д о м состоянии (при участии, понятно, флюидной фазы). После опыта пробы оставались совершенно рыхлыми и легко сминались. Нужно, однако, отметить, что те пробы, в которых произошла кристаллизация амфибола, сильно отличались по своему состоянию от порошка: при раздавливании комочки сминались, деформировались, но не рассыпались. Это характерное явление было обусловлено тем, что пробы эти представляли по существу дела «войлок» спутанных игольчатых кристалликов (роговообманковый асбест). Такие пробы при микроскопическом исследовании оказались состоящими

<sup>1</sup> В соответствии с формулой тремолита  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , согласно которой весовые проценты  $\text{CaO}$  13.81,  $\text{MgO}$  24.82,  $\text{SiO}_2$  59.15 и  $\text{H}_2\text{O}$  2.22.

из микролитиков (иголочек) амфиболовидного минерала, обволакиваемого неопределенным количеством аморфной фазы. Отмечались тут же мельчайшие «шарики» кристобалита и кристаллики карбоната.<sup>1</sup> Небольшой угол погасания игольчатых микролитиков ( $c:Ng = 20$  до  $22^\circ$ ) и невысокое светопреломление ( $Ng' = 1.61—1.62$  и  $Np' = 1.60$ ) определенно говорили о принадлежности их к амфиболу. Размеры кристалликов были исключительно малы: несколько микронов в длину при толщине меньше одного микрона. В дальнейших опытах удалось получить более крупнокристаллический материал. Наилучшие результаты были достигнуты в пробе 6 д, которая выдерживалась в автоклаве в течение 2 час. под давлением 1600 бар и при температуре  $540^\circ$ .

При микроскопическом исследовании в иммерсионных препаратах проба 6 д оказывается состоящей из преобладающих микролитов амфибола (около 80%), обволакиваемых изотропным аморфным веществом (около 20%). Наблюдаются в незначительном количестве иголочки пироксена, кристаллики кальцита и зернышки кристобалита. Общий вид препарата (в канадском бальзаме) под микроскопом см. на фиг. 3 и 4.

**О п и с а н и е г и д р о к с и л - а м ф и б о л а.** Амфибол образует характерные длинные и чрезвычайно тонкие иголочки. В большинстве случаев длина иголочек равна 0.03—0.10 мм при толщине от 0.001 до 0.003 мм (и менее). Нередко наблюдаются изогнутые иголочки, иголочки с расщепленными концами и мельчайшие, слегка веерообразные или кистеобразные срастания нескольких иголочек. Судя по оптической ориентировке, они вытянуты вдоль [001]. «Концевые» грани неразличимы. Не удается, из-за мелкости иголочек, наблюдать их поперечные разрезы. Характер микролитов амфибола см. на фиг. 4, 5 и 6.

Изредка наблюдаются любопытные соотношения амфибола и присутствующего в незначительном количестве пироксена. Именно, при наблюдении в иммерсионной жидкости, равной амфиболу по светопреломлению, в некоторых иголочках амфибола удается различить тоненькое «ядрышко», слагающееся, повидимому, пироксеном (?) в параллельном срастании. Это ядрышко выделяется благодаря несколько более высокому светопреломлению и большему углу погасания. Изредка также наблюдаются иголочки, в основном сложенные амфиболом, но к какому-либо концу переходящие в пироксен (?). Образования эти редки и обнаруживаются с трудом. Все же факт их существования бесспорен.

Иголки амфибола совершенно бесцветны. Определение светопреломления иммерсионным способом показало для большей части амфиболовых микролитов следующие значения:

$$Ng' = 1.622 \pm 0.002;$$

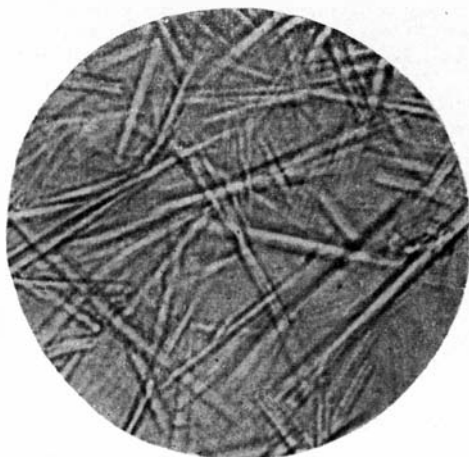
$$Np' = 1.600 \pm 0.005.$$

Угол максимального погасания  $Ng$ : [001] равен  $\pm 20^\circ$ . Нужно сказать, однако, что полученные микролиты амфибола не однородны в отношении светопреломления, а следовательно, и состава. Некоторое количество иголочек имеет показатели преломления и большие и меньшие, чем вышеприведенные цифры. Это, повидимому, связано с недостаточной однородностью исходной шихты, которая не подвергалась расплавлению и только перемешивалась механически. Очевидно, что таким образом трудно достичь полной однородности шихты и тождества ее состава в каждом элементарном микрообъеме, соответствующем одному микролиту амфибола.

<sup>1</sup> Необходимая углекислота, очевидно, была поглощена окисью кальция из воздуха при изготовлении шихты.



3



4



5



6

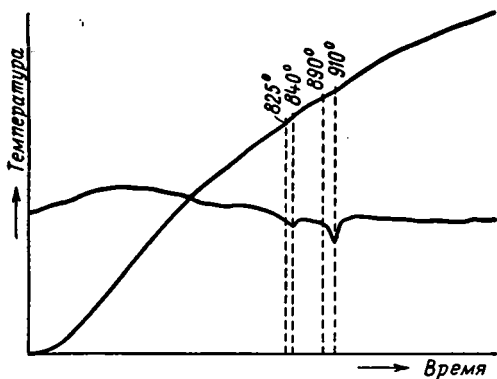
Фиг. 3. Общий вид препарата искусственного амфибола в пробе бд.  
Николи +. Увелич. 90

Фиг. 4. Формы и характер микролитов искусственного амфибола в пробе бд.  
Без анализатора. Увелич. 1000

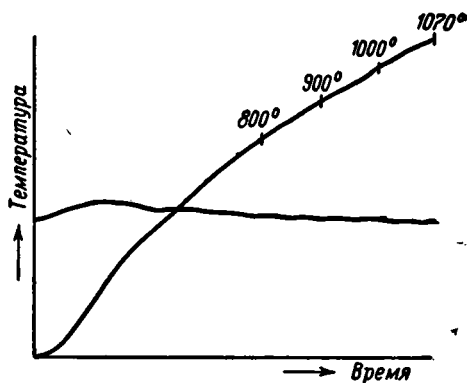
Фиг. 5. Лучеобразные и «расщепленные» формы микролитов амфибола в пробе бд.  
Без анализатора. Увелич. 1000

Фиг. 6. То же место, что на фиг. 5. Николи +. Увелич. 1000

Наличие конституционной воды в полученном амфиболе было доказано путем дифференциального термического анализа,<sup>1</sup> выполненного с высокой тщательностью в Пирохимической лаборатории Института геологических наук под личным наблюдением А. И. Цветкова. Уже предварительные опыты показали на дифференциальной кривой характерные минимумы эндотермических реакций в области температур около 900°. В дальнейшем из проб 6к, 6л и 6м, путем последовательной обработки на водяной бане соляной кислотой (1 : 3; 2 часа) и затем раствором едкого натра (10%; 2 часа), было выделено некоторое количество игольчатых микролитов амфибола с примесью около 30—40% иголочек пироксена. Кальцит и аморфное вещество были удалены, повидимому, полностью. Навеска составляла около 0.7 г. Результаты термического анализа представлены на фиг. 7. Отчетливо виден резкий изгиб кривой,



Фиг. 7. Кривая нагревания искусственного амфибола из пробы 6



Фиг. 8. Кривая повторного нагревания той же пробы, что на фиг. 7

соответствующий эндотермической реакции, проходящей в интервале от 890 до 910°. Это значение лишь немного ниже того, которое было получено Д. С. Белянкиным и Е. В. Донской (1939) для природного актинолита (920—1040°). Возможно, что это связано с исключительной дисперсностью нашего амфибола.

На дифференциальной кривой фиг. 7, кроме того, наблюдается еще один эндотермический изгиб, соответствующий температуре 825—840°. Природа его не выяснена. Играет ли тут роль присутствие небольших количеств карбоната, каким-то образом сохранившегося несмотря на обработку кислотой, или это обстоятельство связано с недостаточной чистотой шихты (см. стр. 61) и с примесью небольших количеств хлора,<sup>2</sup> или, наконец, с примесью третьей, не распознанной нами оптической и отнесенной к пироксену минеральной гидроксилсодержащей фазы, — сказать пока нельзя.

Уже прокаленная до 1000° навеска была снова подвергнута повторному термическому анализу в тех же условиях и при той же чувствительности аппаратуры. Полученные данные изображены на фиг. 8. Видно, что на дифференциальной кривой минимумы и изгибы практически отсутствуют. Тем самым доказывается необратимость процесса. Прокаленный материал

<sup>1</sup> Казалось бы желательным произвести прямое аналитическое определение содержания воды. Однако такое определение не может считаться надежным в случае небольшого количества столь тонкодисперсного и не вполне однородного материала, каким является наш амфибол. Адсорбционная вода в этом случае внесет большую неопределенность в результат. Поэтому метод термического анализа представляется в нашем случае гораздо более надежным.

<sup>2</sup> Который мог быть связан с частью Na в процессе приготовления геля SiO<sub>2</sub>.

исследован оптически. Под микроскопом в иммерсии препарат представляет агрегат мельчайших иголок, обросших с периферии комочками изотропного низкопреломляющего вещества. Светопреломление иголок могло быть измерено лишь очень неточно:

$$Ng' \cong 1.68;$$

$$Np' \cong 1.66.$$

Угол максимального погасания  $Ng : [001]$  достигает  $40^\circ$ . По этим данным иголки относятся к пироксену. Аморфное вещество почти не допускает определения светопреломления. Повидимому, его светопреломление колеблется между 1.55 и 1.59.

Таким образом, иголки амфибола после прокаливания претерпели приблизительно при  $900^\circ$  превращение в пироксен и неопределенные аморфные продукты, потеряв при этом конституционную воду.

Рентгенометрическое исследование полученного амфибола было, по нашей просьбе, произведено в Рентгено-структурной лаборатории Института кристаллографии. Была снята дебаеграмма мелкодисперсного материала. Линии на снимке были размыты, и интенсивность могла быть определена весьма приближенно. Полученные значения  $d$  приведены в табл. 1. Значения эти даны с точностью  $+0.1$  и  $-0.05$ .

Таблица 1

Данные рентгенометрического исследования

Номера линий	Интенсивность	$d$	Номера линий	Интенсивность	$d$
1	Средняя . . . . .	4.64	6	Слабая . . . . .	1.72 *
2	Сильная . . . . .	3.12	7	Средняя . . . . .	1.59
3	» . . . . .	2.61	8	» . . . . .	1.53
4	» . . . . .	2.49	9	Слабая . . . . .	1.40
5	Слабая . . . . .	2.22			

\* Сильно размытая.

По этим данным, в соответствии с рентгеновским определителем Горного института, подходят пирофиллит, антофиллит и моноклинный амфибол. Первые два исключаются как по составу шихты, так и по оптике. Остается амфибол.

Описание прочих продуктов. Совместно с амфиболом (проба 6 д) образуется некоторое количество других продуктов. Приводим их краткую характеристику.

Изотропное аморфное вещество составляет в пробе 6 д около 20%. Оно густо усеяно иголочками амфибола. При раздавливании оно делится на мягкие комочки угловатых или причудливо неправильных очертаний. Аморфное вещество заметно неоднородно по светопреломлению. Средний показатель преломления равен  $1.53 \pm 0.02$ . Во всяком случае, его светопреломление всегда более, чем 1.50, и менее, чем 1.55.

Пироксен встречается спорадически. От амфибола отличается по большему углу угасания (до  $40^\circ$ ) и большему светопреломлению ( $Np' > 1.64$ ).

Кальцит встречается редко, но обычно в виде совершенных кристалликов. Преобладают ромбоэдрические формы (фиг. 9), но нередко встречаются и столбчатые прямоугасающие кристаллики, развитые вдоль

[0001] (см. фиг. 10). Углекислота, необходимая для его образования, очевидно, была поглощена водной окисью кальция из воздуха при изготовлении шихты. Светопреломление по  $N_m = 1.657 \pm 0.005$ , что нормально для кальцита.

К р и с т о б а л и т встречается в ничтожном количестве в виде мельчайших, кажущихся изотропными, зернышек. Светопреломление равно  $1.480 \pm 0.005$ . (Такой именно показатель приводится в справочнике Винчелла для прокаленного геля кремнекислоты.)

У с л о в и я. Условия опытов с шихтой № 6 в схематическом виде представлены в табл. 2.

Тут же приводится краткая характеристика полученных продуктов.

Таблица 2

Условия опытов с шихтой № 6 и полученные продукты

Номера проб	Максимальная температура, °С	Удельный объем, см <sup>3</sup> /г водяного пара	Вычисленное давление при максимальной температуре, бары	Время выдержки при максимальной температуре, часы	Состав полученных продуктов (преобладающие компоненты выделены разрядкой)
4	560	2.3	1150	0.1	А м ф и б о л, аморфный базис, кальцит, кристобалит
6а	355	—	170	2.0	А м о р ф н ы й б а з и с, неопределенные зародышевые образования
6б	595	2.9	1000	2.0	П и р о к с е н, аморфный базис, амфибол, кристобалит
6в	560	2.2	1300	2.2	П и р о к с е н, амфибол, аморфный базис
6г	500	1.9	1400	2.0	А м ф и б о л, аморфный базис, пироксен (?)
6д	540	2.0	1600	2.0	А м ф и б о л, аморфный базис; редко—пироксен, кальцит и кристобалит
6е	540	2.5	1000	4.0	А м ф и б о л, аморфный базис, пироксен, кальцит, кристобалит
6ж	578	2.7	1025	2.7	А м ф и б о л, пироксен, аморфный базис
6з	540	2.5	1000	3.0	П и р о к с е н, аморфный базис, амфибол (редко)
6и	517	2.5	1000	2.0	А м о р ф н ы й б а з и с, неопределенные зародышевые образования
6к	540	2.1	1300	2.0	А м ф и б о л, аморфный базис, пироксен и др.
6л	540	2.0	1600	2.1	А м ф и б о л, аморфный базис, кальцит, пироксен?
6м	540	2.0	1600	3.0	А м ф и б о л, пироксен, аморфный базис, кальцит

Из сопоставления этих данных можно усмотреть, что амфибол образуется преимущественно в тех пробах, которые нагревались не выше 540—560°. В области более высоких температур преимущественно образуются пироксены. Существенным фактором является длительность опыта.

Кратковременная выдержка при температуре 560° приводит к образованию главным образом амфибола. Однако нагревание в течение 3—4 час. даже при более низкой температуре обуславливает значительное развитие, наряду с амфиболами, и иголок пироксена. Оптимальной для образования амфибола из шихты 6 оказалась выдержка в течение 1½—2 час. при температуре 540°. Такое же по времени нагревание при температуре 595° повлекло за собой преимущественное развитие п и р о к с е н а. Тут образовались иголки с углом погасания  $N_g: [001] = 40^\circ \pm$  и светопреломлением  $N_g' = 1.67 \pm$ ,  $N_p' = 1.64 \pm$ .<sup>1</sup> В этой пробе наблюдалось также большое количество аморфной фазы с  $N = 1.53 \pm$ , незначительное количество иголок амфибола и редкие зернышки кристобалита (проба 6б).

Намечается, таким образом, температурная граница, выше которой образуется пироксен, а ниже — амфибол. Положение этой границы зависит от продолжительности опыта. При кратковременной выдержке она лежит приблизительно при 560°, но с увеличением длительности опыта опускается ниже 540°. Выделившиеся первоначально амфиболы при длительной выдержке неустойчивы и, повидимому, превращаются в пироксен. Нижняя граница «устойчивости» амфиболов не определена, так как уже при 517° получают совершенно нераспознаваемые зародышевые образования.

Величина давления в наших опытах колебалась мало: от 1000 до 1600 бар, и в этих пределах, повидимому, не отражалась на результате.

#### 4. ОПЫТЫ С ЧИСТОЙ ШИХТОЙ

Ш и х т а. Составленная шихта была во многом сходна с шихтой, послужившей для синтеза амфибола. Были, однако, и существенные отличия. Прежде всего гель кремнекислоты был осажден из раствора силиката натрия при небольшом избытке HCl. Затем гель кремнекислоты особенно тщательно промывался до полного удаления хлористого натрия. Гидрат окиси магния был осажден из горячего раствора хлористого магния путем прибавления раствора едкого натра и после осаждения также тщательно промывался. В результате шихта была практически освобождена от натрия.

Были отвешены следующие количества:

Окись кальция . . . . .	0.276 г
Гидрат окиси магния (с 93.2% воды) . . . . .	7.34 »
Гель кремнекислоты (с 95.8% воды) . . . . .	28.4 »

Таким образом, шихта была весьма богата водой (94.6 %).

О п ы т ы. С шихтой указанного состава были проделаны различные опыты. Интерес представляют два из них: в одном случае (8а) проба выдерживалась при температуре 540° и давлении 1000 бар в течение 3 час.; в другом (7а) — при температуре 540° и давлении 1000 бар в течение 24 час.

П р о д у к т ы. По внешнему виду пробы не отличались от большинства препаратов. При микроскопическом исследовании проба 8а (3 часа) оказалась состоящей из большого количества комочков и зерен изотропного аморфного вещества со средним светопреломлением  $1.56 \pm$ . Среди этого аморфного базиса были заключены многочисленные микролиты двух сортов. Длинные и тонкие микролитики с

<sup>1</sup> Эти величины, однако, меньше тех, которые характерны для пироксена, получающегося из аналогичной шихты при длительной выдержке. Возможно, тут сказывается суммарный оптический эффект тонких прорастаний амфибола и пироксена. Может быть, однако, что образуются определенные водные соединения, бедные гидроксидом и занимающие промежуточное место между амфиболом и пироксеном.

косым углом погасания (до 35—40°) характеризовались светопреломлением:  $Ng' = 1.686 \pm$  и  $Np' = 1.661 \pm$ . Отмечается известная неоднородность, так как встречаются и иголки с меньшими величинами светопреломления (однако не менее 1.64). Эти микролитики, повидимому, относятся к д и о п с и д у (с примесью клиноэнстатита). Зерна с пониженным светопреломлением, возможно, представляют неразлично тонкие прорастания с амфиболом.

Другая разновидность микролитов представлена относительно короткими вытянутыми кристалликами с заметно «разлохмаченными» краями и окончаниями. Угасание их прямое и удлинение положительное. Часто они слегка деформированы и имеют вид волокон. Светопреломление их  $Ng' = 1.583 \pm 0.003$  и  $Np' = 1.574 \pm 0.003$ . Эти константы не соответствуют какому-либо определенному минералу. Скорее всего мы тут имеем дело с каким-либо г и д р о с и л и к а т о м м а г н и я. Кроме указанных минералов, в препарате встречаются мельчайшие зернышки к р и с т о б а л и т а. Амфибол отсутствует, повидимому, совершенно.

В пробе 7а (24 часа) амфибол также не был встречен. Здесь в составе препарата преобладали иголки моноклинного п и р о к с е н а с  $Ng' = 1.69 \pm$ ,  $Np' = 1.66 \pm$  и  $Ng : [001]$  до 40°. Также отмечается неоднородность иголок и колебания светопреломления (в интервале от 1.64 до 1.70).

Аморфное изотропное вещество более однородно и имеет светопреломление  $1.559 \pm 0.005$ .

К р и с т о б а л и т слагает очень частые шаровидные образования, иногда обнаруживающие неправильно радиальное и концентрическое строение (фиг. 11). Его светопреломление  $1.481 \pm 0.003$ .

Таким образом, ни в том ни в другом случае в пробах не удалось обнаружить амфибол, несмотря на большое сходство как в составе шихты, так и в условиях температуры и давления (а в пробе 8а и времени выдержки). Наоборот, появилась новая фаза—неопределенный магнезиальный гидросиликат, не наблюдавшийся ранее при синтезе амфибола. Возможно, что решающими факторами в этом оказались тщательная очистка и самый способ получения исходных препаратов.

## 5. СИНТЕЗ ПИРОКСЕНА

Приводим описание той серии неудачных опытов, когда вместо ожидаемого гидроксил-амфибола мы постоянно получали п и р о к с е н. Эти опыты представляют интерес в том отношении, что условия температуры и давления в них были очень близкими, а иногда тождественными с условиями при синтезе амфибола. Единственное отличие заключалось в ином характере исходной шихты.

Ш и х т а. В качестве исходной шихты (№ 2) была взята смесь высушенной аморфной кремнекислоты, сухой прокаленной окиси кальция и влажного, свежееосажденного гидрата окиси магния. Гидрат окиси магния был приготовлен путем осаждения из раствора хлористого магния избытком едкого натра при кипячении. Осажденный гидрат окиси магния промывался 6-кратной декантацией, после чего был дважды промыт на фильтре. Проба с азотнокислым серебром показала лишь очень слабую опалесценцию (следы хлора). Окись кальция была приготовлена путем длительного прокаливания при 1200° карбоната кальция. Кремнекислота была взята в виде аморфной высушенной кремнекислоты, заключавшей примесей в сумме не более 0.02%. Количество воды в гидрате окиси магния и в кремнекислоте было нами определено.



Были отвешены следующие количества<sup>1</sup> этих реактивов:

Кремнекислота (24% воды) . . . . .	8.85 г
Гидрат окиси магния (90.6% воды) . . . . .	30.08 »
Окись кальция . . . . .	1.57 »

Составленная шихта была тщательно перемешана в ступке, затем сохранялась в бюксе с пришлифованной крышкой (шлиф был смазан вазелином). Готовая шихта представляла сметанообразную массу. На следующий день она слегка затвердела (схватилась). Общее количество воды в шихте было снова определено и оказалось равным 72.1%.

**Опыты.** С шихтой этого состава был проведен ряд опытов. Отвешенное количество шихты загружалось в фарфоровый, иногда в кварцевый тигель и помещалось в автоклав. После добавления определенного количества воды автоклав закрывался, помещался в печь и нагревался до определенной температуры. После известной выдержки печь выключалась. Температуры в этой серии опытов колебались от 500 до 905°. Давления изменялись в пределах от 500 до 1750 бар.

**Продукты.** Установлено, что ни в одном случае не наступало расплавления вещества. Комочек шихты после опыта в точности сохранял свою первоначальную форму. Имевшая место кристаллизация протекала в твердом состоянии (с участием флюидной фазы).

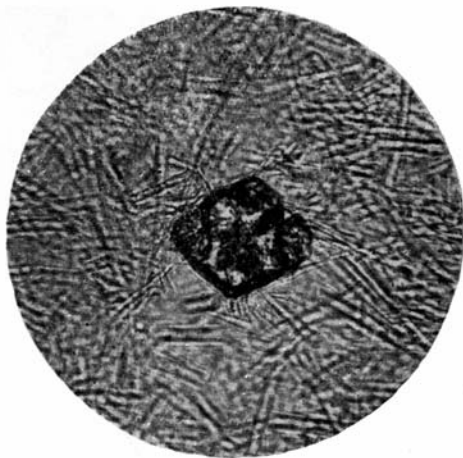
При микроскопическом исследовании в иммерсионных препаратах продукты опыта обычно представляли собой бесцветное аморфное (изотропное) гелеобразное вещество, усеянное множеством мельчайших микролитиков. При раздавливании аморфный базис делится на мягкие комки угловатых очертаний. Среднее светопреломление аморфного вещества оказалось равным  $1.61 \pm$  (проба 2а). Однако светопреломление непостоянно и изменяется в отдельных кусочках от 1.57 до 1.62.

Микролитики, переполняющие этот аморфный базис, характеризуются игольчатым габитусом (фиг. 12). Размеры их варьируют от 3 до 60 микронов в длину при толщине 1—3 микрона и менее. Погасание косое, удлинение положительное. Максимальный угол погасания равен 37° (проба 2и). Последовательно обрабатывая пробу соляной кислотой 1 : 3 и 10% раствором едкого натра, удалось выделить некоторое количество микролитов, свободных от аморфного базиса. Их светопреломление оказалось:  $N_g' = 1.690$  и  $N_p' = 1.659$ . После прокаливания пробы приблизительно при 1000° эти величины практически не изменялись. По этим данным микролиты, повидимому, являются диопсидом с 10—15 мол.% клиноэстатитовой молекулы.

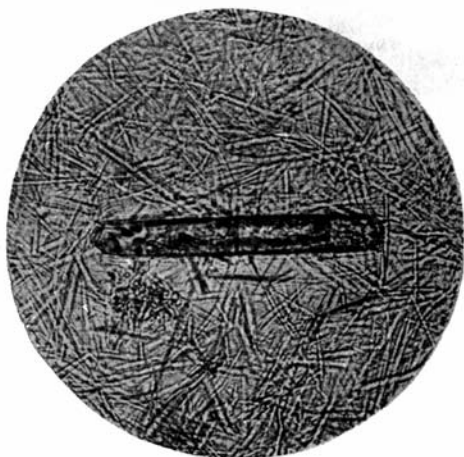
Кроме этих главных компонентов, в некоторых пробах были встречены кристаллики и комочки карбоната и мельчайшие сферолиты кристобалита. Кристобалит развивается главным образом в пробах, выдержанных длительное время.

Наблюдается, что наиболее крупные микролиты диопсида образуются при средних температурах (600—700° С), когда они достигают в среднем длины 15—25 микронов. В пробах, нагревавшихся до 900°, размеры микролитов уменьшаются вплоть до величины (в среднем) 3 микрона. В то же время аморфный базис в этих «высокотемпературных» пробах представляется гораздо более однородным в отношении светопреломления. В пробе 2л, выдержанной в течение 6 час. при низкой температуре (350°), вообще не наблюдалось образования игольчатых микролитов. В этой пробе на фоне господствующего аморфного базиса различались лишь тонкие, прямо гаснущие, слабо двупреломляющие волокна с положительным и отрицательным удлинением.

<sup>1</sup> В соответствии с формулой тремолита  $Ca_2Mg_3Si_6O_{22}(OH)_2$ .



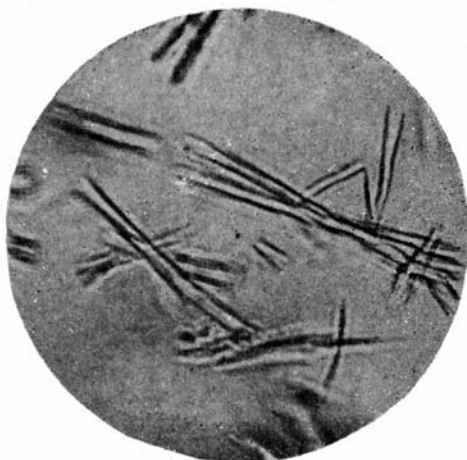
9



10



11



12

Фиг. 9. Ромбоэдрический кристалл кальцита среди амфибола в пробе 6д.  
Без анализатора. Увелич. 365

Фиг. 10. Столбчатый кристалл кальцита среди амфибола в пробе 6д.  
Без анализатора. Увелич. 365

Фиг. 11. Выделения кристобалита концентрической структуры среди микроклин  
пироксена в пробе 7а. Без анализатора. Увелич. 1000

Фиг. 12. «Расщепленные» формы микроклин пироксена в пробе 2и.  
Без анализатора. Увелич. 1000

Условия. Не останавливаясь подробнее на этих опытах, не приведших ни в одном случае к получению амфибола, ограничиваемся простым указанием условий температуры и давления для главных опытов этой серии (см. табл. 3).

Таблица 3

Условия опытов с шихтой № 2

Номера проб	Максимальная температура, °С	Удельный объем, см <sup>3</sup> /г водяного пара	Вычисленное давление при максимальной температуре, бары	Время выдержки при максимальной температуре, часы	Приближительное содержание пироксена, об. %	Средние размеры микролитов пироксена в длину, м
2а	700	4.0	900	1.2	40	14
2б	710	2.5	1750	0.2	50	24
2в	800	9.0	500	0.2	30	5
2г	905	9.0	570	0.2	20	3
2д	500	2.5	800	0.2	—	—
2е	650	2.5	1500	0.3	40	22
2ж	620	2.9	1050	0.1	40	16
2з	550	3.2	750	0.3	30	20
2и	560	2.5	1050	6.0	40	40

Одновременные опыты с различной шихтой. Здесь следует упомянуть об опытах одновременной обработки в автоклаве двух различных проб. В один тигель помещалась шихта 6 («амфиболовая»), а в другой шихта 2 («пироксеновая»).

Эти опыты проводились при следующих условиях:

Температура, °С	Давление, бары	Продолжительность выдержки, часы
560	1300	2.2
500	1400	2.0
540	1600	2.0

В то время как из шихты 6 неизменно получались амфиболы с той или иной примесью пироксена, из шихты 2 кристаллизовались только пироксены, наряду с большим количеством аморфных продуктов. В особенности характерен последний опыт, именно тот (6д), когда из шихты 6 удалось получить наилучшие кристаллики амфибола. В параллельной пробе (2о) при микроскопическом исследовании были обнаружены многочисленные и довольно крупные микролиты пироксена (с  $Np'$  больше чем 1.64 и с большим углом погасания) среди большого количества аморфной изотропной фазы. Присутствовали весьма частые округлые выделения кристобалита и кристаллики кальция.

Из этого опыта видно, какую важную роль играет состав шихты для синтеза амфибола.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Факт искусственного получения нами тремолитового гидроксил-амфибола подтверждается оптикой, кривыми нагревания и рентгенометрически. Синтез осуществлен в пневматолитовых условиях при температурах от 500 до 560° и давлениях от 1000 до 1600 кг/см<sup>2</sup>. Реакция протекала в твердом состоянии при участии флюидной фазы. Образование раплага не происходило.

Существенным условием для получения искусственного амфибола являются состав и характер исходной шихты. Последняя была приготовлена из свежесажженных гидратов соответствующих окислов и из геля кремнекислоты. При этом оказалась пригодной для получения амфибола именно та шихта, которая содержала примесь натрия и для приготовления которой послужил гель кремнекислоты, осажденный при некотором избытке силиката натрия.

В общем наши опыты подтверждают правильность как направления, так и самих результатов ранних синтезов К. Д. Хрущова.

Намечается температурная граница между полями устойчивости амфибола и пироксена. Эта граница при кратковременном нагревании лежит приблизительно при  $560^\circ$ , но при длительных опытах опускается ниже  $540^\circ$ . Выше этой границы, а также при более длительных выдержках сформировавшийся амфибол превращается в пироксен, что сопровождается, понятно, изменением оптических свойств. При этом наблюдаются и «промежуточные» по оптическим свойствам продукты.

Получаемые амфиболы исключительно мелкокристалличны и обнаруживают неоднородность в отношении их оптических свойств. Повидимому, это связано с тем, что реакция протекает в твердом состоянии, без расплавления, которое могло бы вполне гомогенизировать шихту. Это сильно ограничивает точность и самую возможность оптических измерений в таком материале.

Исследование только частично затрагивает систему  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Сообщаемые факты, тем не менее, могут представлять интерес для работающих в области минералогии и петрографии.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

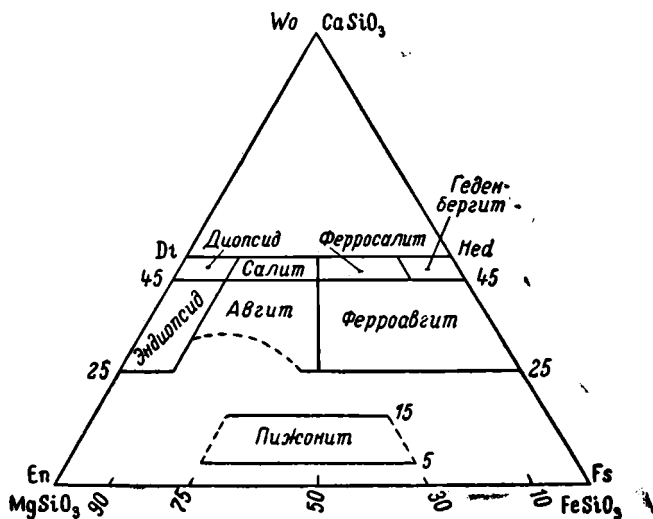
- Белянкин Д. С. и Допская Е. В. Термооптическое исследование минерала актинолита. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1939, 95—104.
- Григорьев Д. П. О кристаллизации роговой обманки из силикатных расплавов. Тр. Геол. ассоц. Акад. Наук, 1935, вып. 3, 51—58.
- Григорьев Д. П. Искусственное получение амфиболов. Зап. Мин. общ., 1939, 68, № 2-3.
- Григорьев Д. П. и Гуренкая В. В. Искусственное получение амфибола из расплава пироксена. Зап. Мин. общ., 1939, 68, № 4.
- Григорьев Д. П. Синтез кальциевого амфибола. Зап. Мин. общ., 1940, 69, № 1.
- Хрущов К. Д. По поводу искусственной роговой обманки. Бюлл. Акад. Наук, нов. сер., 1892, 34, 187—192.
- Эйтель В. Физическая химия силикатов. ОНТИ, 1936.
- Allen E., Wright F. a. Clement J. Minerals of the composition  $\text{MgSiO}_3$ . A case of tetramorphism. Amer. Journ. Sci., 1906, 22, 385—438.
- Bowen N. a. Tuttle O. Serpentine and talc equilibria. Int. Geol. Congr., Titles and Abstracts. 1948.
- Bowen N. a. Tuttle O. The system  $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Bull. Geol. Soc. Amer., 1949, 60, № 3, 439—460.
- Goranson R. Temperature-pressure-volume and phase relation of water. Handbook of Physical constants. 1942. Pap. Geophys. Labor. Carnegy Inst. Wash., № 1057, 203—212.
- Lüdkе W. Methodisches zur Synthese von Silikaten mit leichtflüchtigen Substanzen unter stationären Bedingungen (Autoreferate). Fortschr. Min., Krist. u. Petr., 1933, 18, T. 1, 29—31.

М. М. ВЕСЕЛОВСКАЯ

**ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
В ОБЛАСТИ ПИРОКСЕНОВ ДИОПСИД-АВГИТОВОГО РЯДА**

**ВВЕДЕНИЕ**

Несмотря на то, что пироксены вместе с полевыми шпатами принадлежат к наиболее распространенным породообразующим минералам, их химическая природа и систематика мало изучены. Объясняется это большой сложностью их состава и разнообразием условий происхождения, что создает необычайные трудности при изучении. До сих пор нет даже четких

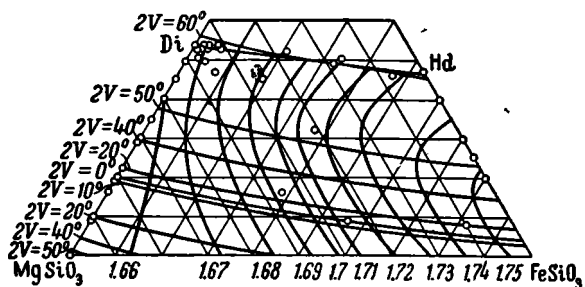


Фиг. 1. Классификация пироксенов (по Хессу)

представлений о том, что следует подразумевать под таким распространенным названием, как авгит, и где граница между этим последним и другим, наиболее распространенным пироксеном — диопсидом. Остается неясным, в каких условиях они появляются, не говоря уже о том, что нет достаточно хорошей диаграммы для определения их химического состава по оптическим свойствам. Отсутствует также определенность во взглядах на то, как эти минералы относятся к другим, более редким пироксенам.

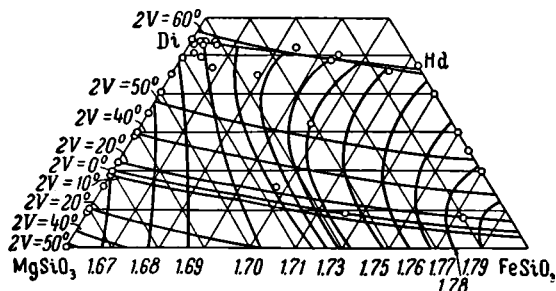
За последние 10—15 лет в иностранной литературе появилось немало сообщений по этому вопросу. Однако русские исследования в них совершенно не рассматривались.

Наиболее актуальными являются следующие вопросы: 1) классификация пироксенов, 2) их изоморфизм, 3) роль полуторных окислов в составе пироксенов, 4) зависимость оптических свойств от состава и 5) эволюция состава пироксенов в процессе кристаллизации.



Фиг. 2. Изменение величины угла оптических осей и  $N_p$  в зависимости от состава (по Томио, 1934)

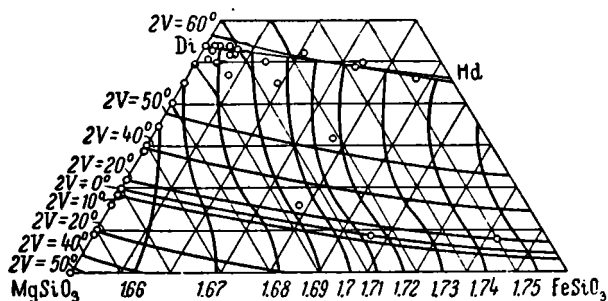
Современные классификации пироксенов основаны на их химическом составе, а именно на содержании Wo (воластонита), En (энстатита) и Fs (ферросилита), которые условно рассматривались как главные составные части пироксенов. Наиболее распространенную классификацию дал Хесс (Hess, 1941, фиг. 1), а Бенсон (Benson, 1944) и Польдерват (Poldervaart, 1947) развили ее. Хесс, за ним Бенсон и Польдерват под термином авгит



Фиг. 3. Изменение величины угла оптических осей и  $N_p$  в зависимости от состава (по Томио, 1934)

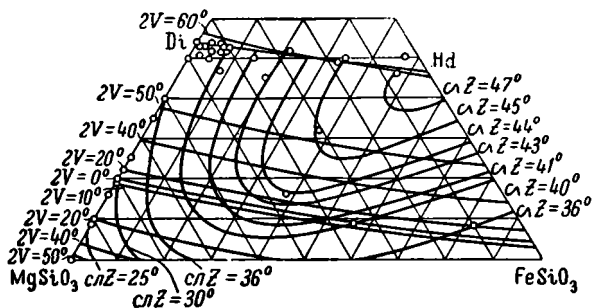
понимают пироксен, содержащий определенное количество магниального, известкового и железистого компонентов. Отсутствие учета полуторных окислов является большим недостатком, так как роль полуторных окислов, особенно железа, как показал А. И. Цветков (1943), весьма значительна и резко сказывается на оптических свойствах минералов. С классификацией неразрывно связан вопрос о непрерывных переходах минералов пироксеновой группы. Наибольший интерес представляют отношения авгита и пижонита. Они, по предположению Бенсона, показывают ограниченную смесимость в глубинных условиях, а при высоких температурах — полную смесимость. К сожалению, Бенсону были неизвестны результаты исследования Д. С. Белянкина и Б. В. Иванова (1941) по пироксеновому ряду диопсид — клиноэнстатит.

Не менее важен вопрос об участии полуторных окислов в структуре пироксена. Наиболее полное решение он находит в кристаллохимических исследованиях, вследствие чего при пересчетах химических анализов пироксенов, выделенных в процессе настоящей работы, принята формула Махачки (которая цитируется по Шибольду). В кристаллохимических исследованиях устанавливается двойная роль алюминия в структуре кристаллической решетки. Вопрос о трехвалентном железе менее ясен,



Фиг. 4. Изменение величины угла оптических осей и Ng в зависимости от состава (по Томито, 1934)

хотя влияние железа на оптические свойства весьма существенно (Цветков, 1943), в то время как для алюминия это влияние ничтожно (Цветков, 1945). Вследствие этого предложенные диаграммы для определения состава пироксенов по оптическим свойствам, не учитывающие трехвалентного



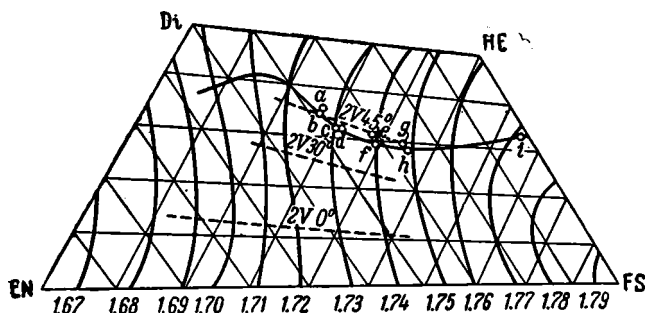
Фиг. 5. Изменение величины угла оптических осей и угла погасания на плоскости 010 (с Ng) в зависимости от состава (по Томито, 1934)

железа, часто дают мало удовлетворительные результаты. Таковы диаграммы Томито (Tomito, 1934) (фиг. 2, 3, 4 и 5) и Пальдервата (Poldermaat, 1947). В последней состав пироксена находится по пересечению линии Ng и пути кристаллизации (фиг. 6). Их нельзя сравнить с разработанными в совершенстве диаграммами для определения полевых шпатов. Кроме того, в имеющихся диаграммах состав — свойство не учитывается генезис пироксенов, что, как увидим ниже, является весьма существенным их недостатком.

Для понимания природы пироксенов важно знать, какова их эволюция при кристаллизации из магмы. Общепринято мнение о том, что пироксены обогащаются железом (Barth, 1936; Hess, 1941; Соболев, 1936; Библин, 1946) в течение кристаллизации, но это наблюдается не всегда (Белянкин и Петров, 1945<sub>2</sub>).

Предварительные сопоставления пироксенов, примерно одинаковых по составу, выделенных из разных эффузивных, интрузивных и метаморфических пород, показали некоторые различия оптических свойств. Тогда же было сделано предположение, что свойства эти, подобно различию в калиевых полевых шпатах (санидине, микроклине и ортоклазе), различны и в пироксенах разного генезиса. Поэтому дальнейший подбор анализов был проведен по генетическим группам. Более подробное сравнение, результаты которого приведены далее, показало справедливость сделанного предположения, почему все дальнейшее изложение разбито на отдельные главы, посвященные трем упомянутым выше генетическим типам.

Материалом для настоящей работы послужили химические анализы и оптические константы пироксенов, описанные за последние 10—20 лет в советской литературе. Этот богатый материал нигде еще не был сопоставлен (сводка анализов и оптических констант дается в настоящей работе).



Фиг. 6. Связь между оптическими свойствами и химическим составом в пироксенах. Нанесены изолинии по Вагеру и Диру (1939) и линия кристаллизации пироксенов по Хессу (1941)

Кроме того, использованы также химические анализы и оптические константы, опубликованные в последние годы в иностранной литературе; см. сводку в работе Ниггли (Niggly, 1943) и др. Собранный литературный материал анализирован по разным схемам. Оптические константы часто определены неполно. Кроме того, нельзя быть вполне уверенным в чистоте выделенных пироксенов.

Потребовалось поэтому несколько опорных точек, на которых можно было бы полностью базироваться и точность исследования которых была бы хорошо известна. Для этой цели были выполнены соответствующие анализы и определения оптических свойств на специально выбранном и подготовленном материале. Образцы пород выбирались с тем, чтобы из них можно было с уверенностью выделить чистые моноклинные пироксены. Выделенные минералы подвергались тщательной очистке, причем чистота материала всегда проверялась под микроскопом в иммерсионных жидкостях. Методика выделения образцов подробно описана в работе.

Угол оптических осей определялся на федоровском столике с применением коноскопического метода по способу, кратко изложенному в работе И. А. Островского и В. П. Петрова (1940) (точность определения  $2V$  этим методом достигает  $0.2^\circ$ , т. е.  $0^\circ 12'$ ). Показатели преломления измерялись иммерсионным методом на тщательно выбранных разрезах с точностью  $\pm 0.002$ . Анализированные автором образцы распределены по трем генетическим группам: пироксены эффузивных, интрузивных и метаморфических пород.



## 1. ПИРОКСЕНЫ ЭФФУЗИВНЫХ ПОРОД

### а) Описание изученных пироксенов и пироксеносодержащих пород

Изучены пироксены двух генераций (вкрапленники и микролиты) некоторых основных эффузивных пород. Образцы для изучения были выбраны такие, что пироксены-микролиты в них имели поперечник от 0.03 до 0.05 мм, а вкрапленники — от 0.6 до 3 мм. В этих образцах пироксены-микролиты составляли около трети всей породы. Образцы, предназначенные для выделения пироксенов на химический анализ, не должны были содержать роговую обманку, так как отделение последней от пироксена практически невозможно, и по возможности не содержать оливина и ромбических пироксенов. Выделяемые минералы должны быть свежими и чистыми. Вообще надо сказать, что подбор подходящих образцов, удовлетворяющих требованиям настоящего исследования, представляет большие трудности. Кроме образцов, из которых пироксены выделены для анализа, здесь описываются и те образцы, которые послужили для изучения взаимоотношений между вкрапленниками и микролитами на основании только оптических свойств.

Ниже приводятся описания базальтов, пироксены которых были нами изучены.

**Образец № 390.** Базальт из внутренней части верхнемелового покрова (свита Мтавари). Структура породы порфировая. Встречаются вкрапленники оливина, нацело замещенные хлоритом. Моноклинный пироксен во вкрапленниках светлосерый, часто зональный, с лиловыми краями, но не плеохроичный. Форма зерен — вытянутые восьмигранники и призмы. Моноклинный пироксен в основной массе слегка бурый, часто длиннопризматический. Основная масса состоит из пироксена, плагиоклаза, магнетита и высокопреломляющего стекла с иголочками рудного минерала. Встречаются жеоды, заполненные цеолитами (фиг. 7).

**Образец № 197.** Калибазальт из потока шаровых лав среди верхнеэоценовой порфиритовой толщи (авгитовой толщи). Структура породы порфировая. Моноклинный пироксен во вкрапленниках бесцветный, иногда зональный. Форма зерен — вытянутые призмы. Кристаллы иногда игольчатые, иногда почти квадратные. Основная масса, кроме пироксена, состоит из калиевого полевого шпата и магнетита. Магнетит и гематит иногда образуют иголочки и дендриты в основной массе (фиг. 8).

Моноклинный пироксен вкрапленников из образца № 197 был выделен на химический анализ. Выделение производилось следующим образом. Опытным путем было найдено, что в размельченном образце магнит оттягивает только основную массу, вкрапленники же не реагируют на магнит. В шлифе при увеличении  $\times 90$  оказалось, что магнетит и скелетные зерна магнетита и гематита тесно связаны с основной массой, что и являлось причиной ее магнитности. Оставшиеся после обработки магнитом вкрапленники просеивались сквозь сито (диам. 0.5 мм) и подвергались последовательной очистке на электромагните при постепенно увеличивающейся силе магнитного поля. То, что осталось после оттягивания электромагнитом, вновь измельчалось и просеивалось через сито диаметром 0.1 мм и снова подвергалось действию сильного электромагнита. После каждой операции образец проверялся в иммерсионной жидкости 1.680 (близкая к среднему показателю преломления выделяемого минерала). Химический состав выделенного пироксена во вкрапленниках и состав калибазальта, из которого пироксен выделен, приведены в табл. 1.

В табл. 2 даны размеры зерен моноклинных пироксенов во вкрапленниках и в микролитах в образцах № 390 и 197.

## Химический анализ пироксена № 197 и породы, из которой он выделен

Обр. № 197 Моноклинный пироксен во вкрапленниках		Калибазальт, вес. %	Пироксен, атомные отношения	
компоненты	вес. %			
SiO <sub>2</sub>	48.20	46.35	Si	1.790
TiO <sub>2</sub>	0.48	0.54	Al	0.210
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.56	10.26	Al	0.011
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.58	12.28	Ti	0.036
FeO	4.02	4.58	Fe <sup>+++</sup>	0.103
MnO	0.18	0.21	Fe <sup>++</sup>	0.125
MgO	15.02	7.80	Mn	0.006
CaO	22.38	12.92	Mg	0.830
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.86	Ca	0.891
K <sub>2</sub> O	0.24	2.71	Na	0.004
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.06	0.48	K	0.009
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.22	1.48	O	6.000
П. п. п.	0.35	0.20		
Сумма . . .	100.35	100.67	—	—

Аналитик П. С. Лазаревич

Формула: (Ca, Na, K) (Mg, Fe<sup>+++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Mn, Ti, Al) (Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Таблица 2

## Величина зерен моноклинного пироксена в изученных базальтах в мм

Номера образцов	Вкрапленники	Микролиты
390	0.25—0.9	0.015—0.15
197	0.7—2.5	0.03—0.3

Оптические константы пироксенов вкрапленников и пироксенов основной массы из изученных образцов сведены в табл. 3.

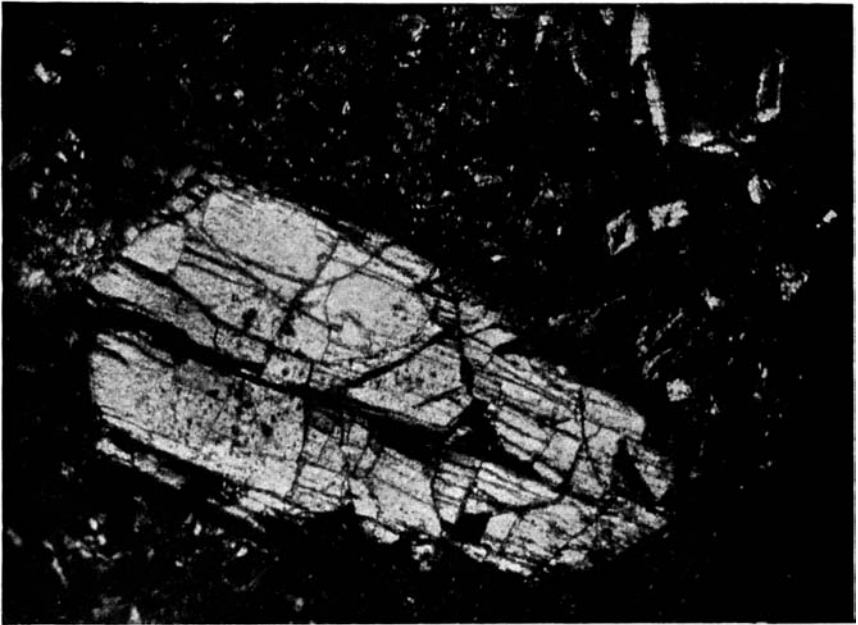
Таблица 3

## Оптические константы моноклинных пироксенов во вкрапленниках и микролитах

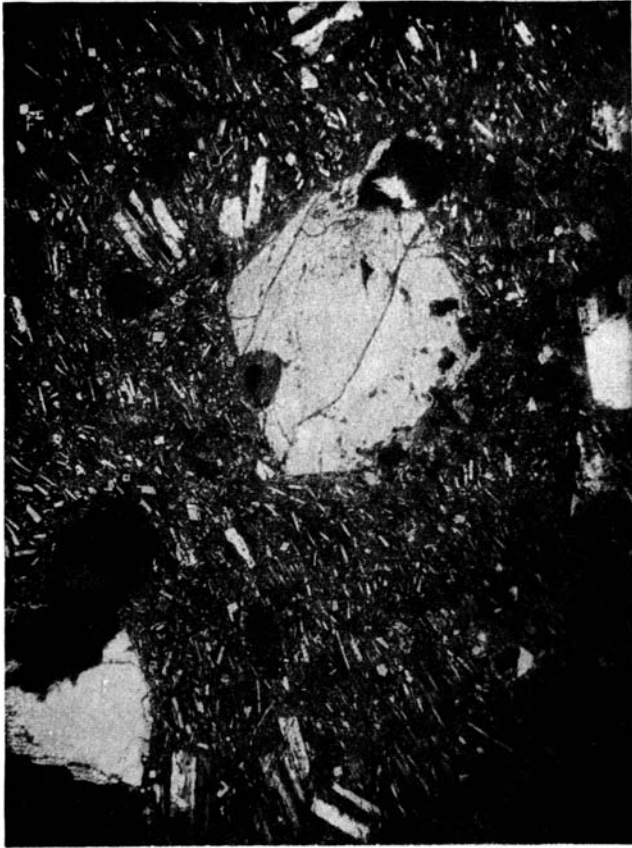
Номера образцов	Оптические константы	Пироксены	
		вкрапленники	микролиты
390	cNg 2V	47	52
		50—52, центр 50, периферия	—
197	cNg 2V Ng Np	39, 39, 42	45, 46
		59, 8	57, 58, 58
		1.692 ± 0.001	1.697 ± 0.005
		1.671 ± 0.002	1.675 ± 0.002



Фиг. 7. Моноклиный пироксен в двух генерациях в базальте. Обр. 390.  
Николи +. Увелич. 46



Фиг. 8. Моноклиный пироксен в двух генерациях в калибазальте. Обр. 197.  
Николи +. Увелич. 46



Фиг. 9. Моноклинный пироксен в двух генерациях.  
Обр. 376. Николи +. Увелич. 20

Как видно из таблицы этой группы изученных базальтов, оптические константы пироксенов вкрапленников и микролитов различаются весьма слабо.

В другой группе пород наблюдались иные соотношения.

**Образец № 376.** Современный базальт. Структура породы интерсертальная. Встречаются вкрапленники ромбического пироксена. Плаггиоклаз в трех генерациях, химический состав его изменяется от битовнита в наиболее крупных зернах до лабрадора — в наиболее мелких. Моноклиный пироксен во вкрапленниках бесцветный, форма зерен часто восьмигранная. Размер от 1.0 до 1.7 мм. Моноклиный пироксен в основной массе часто имеет неправильную форму. Размер зерен 0.1—0.3 мм. В основной массе, кроме плаггиоклаза и моноклиного пироксена, встречаются также ромбический пироксен, магнетит и стекло (фиг. 9).

**Образец № 293.** Современный базальт. Структура породы гиалопилитовая. Встречаются вкрапленники ромбического пироксена. Плаггиоклаз во вкрапленниках — битовнит, иногда с включениями стекла. Моноклиный пироксен во вкрапленниках светлосерый. Размер зерен 1.0—1.75 мм. Моноклиный пироксен в основной массе неправильной формы. Размер зерен 0.05—0.1 мм. В основной массе встречаются моноклиный пироксен, ромбический пироксен, плаггиоклаз (лабрадор), крупные зерна магнетита и стекло с мельчайшими зернами магнетита второй генерации.

**Образец № 208.** Современный базальт. Структура породы интерсертальная. Встречаются оливин и ромбический пироксен во вкрапленниках. Моноклиный пироксен во вкрапленниках светлосерый, неправильной формы, с включениями магнетита. Размер зерен — обычно 1.2—1.6 и редко до 3 мм. Моноклиный пироксен в основной массе темнее. Форма зерен неправильная. Размер зерен 0.06—0.20 мм. Основная масса, кроме плаггиоклаза (лабрадора) и моноклиного пироксена, состоит из магнетита, ромбического пироксена и стекла.

**Образец № 1018.** Современный базальт. Структура породы витрофировая. Встречаются вкрапленники оливина, ромбического пироксена и плаггиоклаза. Моноклиный пироксен во вкрапленниках светлосерый, восьмигранный. Размеры зерен 0.6—1.2 мм. Моноклиный пироксен в основной массе призматический, иногда неправильной формы. Размер зерен 0.03—0.15 мм. Основная масса состоит главным образом из стекла, магнетита, плаггиоклаза (лабрадора) и пироксена.

**Образец № 765.** Базальт из старого потока лавы. Структура породы долеритовая. Встречаются частые зерна оливина во вкрапленниках. Плаггиоклаз во вкрапленниках — битовнит. Моноклиный пироксен во вкрапленниках светлосерый, в виде восьмигранников, с зернами магнетита внутри. Размер зерен 1.5—2.5 мм. Он же в основной массе — серый, форма зерен неправильная, восьмигранная. Размер зерен—0.04—0.08 мм. В основной массе, состоящей главным образом из пироксена, кроме плаггиоклаза (лабрадор-битовнита), встречается еще магнетит. Некоторые вкрапленники оливина в этой породе полностью хлоритизированы (фиг. 10).

**Образец № 33.** Агрегат зерен плаггиоклаза и пироксена из эксплозионных выбросов. Возраст современный.

Порода представляет агрегат из крупных, размером до 5 мм, зерен плаггиоклаза моноклиного пироксена и изредка ромбического пироксена. Плаггиоклаз — битовнит. Зерна плаггиоклаза идиоморфны по отношению к зернам пироксена. Моноклиный пироксен светлозеленый, желтоватый, неправильной формы. Внутри зерен пироксена иногда включены мелкие зерна плаггиоклаза. «Основная масса» в этом образце существует только в зачатке, в виде узкой каймы, окружающей некоторые из зерен агрегата. Эта кайма состоит из мельчайших зерен магнетита, стекла и пиро-

ксена (фиг. 11). Моноклинный пироксен из образца этих взрывоопасных выбросов был выделен на химический анализ. Выделение производилось следующим образом: при легком постукивании молотком образец распался на мелкие агрегаты зерен пироксена и плагиоклаза; под бинокулярной лупой были отобраны иглой наиболее чистые зерна пироксена, затем чистые зерна раздроблены и просеяны через сито диаметром 0.5 мм.

Пироксен образца № 33 был проверен в жидкости 1.695; в нем встречены отдельные зерна магнетита, который был оттянут электромагнитом, и затем пироксен снова проверялся в той же жидкости на чистоту, оказавшейся вполне удовлетворительной. Химический состав и оптические константы приведены ниже (табл. 4).

Таблица 4

Химический состав и оптические константы пироксена образца № 33

Константы	Весовые %	Атомные отношения		
SiO <sub>2</sub>	50.18	Si	1.850	} 2.000
TiO <sub>2</sub>	0.46	Al	0.150	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.37	Al	0.040	} 1.086
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.46	Ti	0.013	
FeO	4.59	Fe <sup>···</sup>	0.097	
MgO	14.54	Fe <sup>··</sup>	0.141	
CaO	22.51	Mg	0.795	} 2.005
Na <sub>2</sub> O	0.42	Ca	0.888	
K <sub>2</sub> O	0.12	Na	0.027	} 919
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Нет	K	0.004	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	»	O	6.000	
Сумма . . . . .	100.65			

Аналитик О. П. Острогорская

cNg . . . . . 44°  
 2V . . . . . 55.4—56.3  
 Nm . . . . . 1.698

Формула: (Ca, Na, K) (Mg, Fe<sup>···</sup>, Fe<sup>··</sup>, Ti, Al) (Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

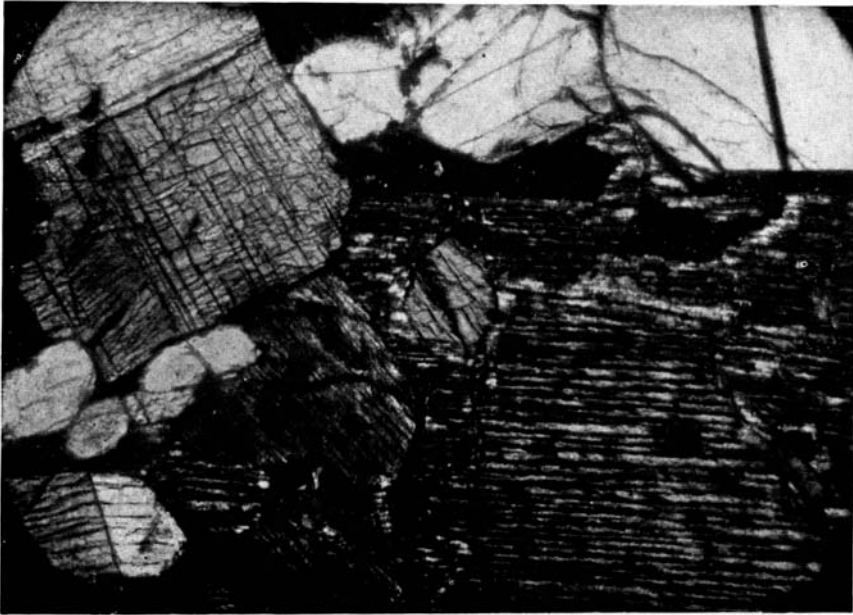
### б) Эволюция пироксенов в базальтах

Для изучения эволюции пироксенов в процессе кристаллизации молодых базальтов определены оптические константы моноклинных пироксенов как во вкрапленниках, так и в основной массе. Эти определения прежде всего позволили установить существование непрерывного перехода между пироксенами вкрапленников и пироксенами основной массы. Оптические свойства изученных здесь вкрапленников и микролитов моноклинного пироксена сведены в табл. 5.

Химические анализы пироксенов вкрапленников приведены выше. По составу они близки к диопсидам. Оптические константы их также близки к константам диопсидов. Что касается пироксенов из основной массы изученных пород, то выделить их на химический анализ оказалось невозможным вследствие их мелкости, или из-за присутствия ромбического пироксена, или тесного срастания с другими минералами. Поэтому пришлось ограничиться, как и при изучении пироксенов основной массы



Фиг. 10. Моноклинный пироксен в двух генерациях в базальте. Обр. 765.  
Николи +. Увелич. 46



Фиг. 11. Моноклинный пироксен и плагиоклаз. Агрегат из эксплозионных  
выбросов. Обр. 33. Николи +. Увелич. 46

другой группы базальтов, только изучением их оптических констант (см. табл. 5).

Таблица 5

**Оптические константы моноклинных пироксенов вкрапленников и моноклинных пироксенов основной массы молодых базальтов**

Номера образцов	Оптические константы	Моноклинные пироксены	
		вкрапленники	микролиты
208	cNg	41	51, 48, 48, 47, 47,
	2V	56, 52, 52, 52, 51, 53.5, 52, 53	47.5, 44, 52.5
	Ng	1.711±0.002	1.715±0.002
	Np	1.682±0.002	1.691±0.002
1018°	2V	56, 56, 56.5, 54	1.715±0.002
	Ng	1.711±0.002	1.689±0.004
	Np	1.686±0.002	
765	cNg	36, 41, 44	48
	2V	56.5, 57, 56, 57.5, 53.5, 52, 56, 52, 58	48, 49, 45, 46.5, 50, 48
	Ng	1.703±0.002	1.709±0.002, 1.711±0.002
	Np	1.682—1.686±0.002	1.686±0.002, 1.690±1.002, 1.695±0.002
293	cNg	39, 41	48
	2V	52, 58, 58	1.723±0.002
	Ng	1.719±0.002	
376	cNg	37	44, 46
	2V	56, 53, 53.5, 53.5, 53.5, 55.5, 56, 55	48
	Ng	1.715±0.002	1.723±0.002
	Np	1.682±0.002	1.695±0.002

Во всех изученных случаях пироксены основной массы — авгиты с углом оптических осей от 44 до 52°. Пижонит нигде не был встречен. Как видно по табл. 5, угол оптических осей моноклинных пироксенов — вкрапленников молодых базальтов имеет преобладающее значение 2V, равное 56°, но колеблется от 52 до 58°. Угол оптических осей микролитов имеет преобладающее значение 47—48°, но колеблется от 44 до 52°. Ng во вкрапленниках изменяется от 1.703 до 1.719, в пироксенах основной массы — от 1.709 до 1.723. Np — от 1.682 до 1.686 во вкрапленниках, в пироксенах основной массы — от 1.686 до 1.695; cNg во вкрапленниках 37—41°, в пироксенах основной массы 44—48°.

Как видим, все оптические свойства изменяются совершенно непрерывно от пироксенов вкрапленников к пироксенам микролитов, причем значения углов оптических осей уменьшаются от вкрапленников к микролитам, а показатели преломления и углы угасания увеличиваются. Уменьшение значений углов оптических осей микролитов говорит прежде всего



**Химический состав (в %), оптические константы и удельный вес пироксенов  
выделившихся в лавах, туфах,**

Номера анализов	Порода	Химический состав (в %)									
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
197	Калибазальт . . . . .	48.20	0.48	5.56	3.58	4.02	0.18	15.02	22.38	0.06	0.24
42	Порфирит . . . . .	47.8	0.47	1.83	6.03	4.08	0.09	15.12	20.35	1.16	0.30
36	Порфириты и туфы . . . . .	47.36	1.05	2.01	4.70	7.94	0.21	14.76	20.07	1.02	0.66
12	Диабаз . . . . .	48.21	0.75	3.17	3.52	6.87	0.15	15.48	19.24	1.32	0.39
8	Туф . . . . .	47.42	0.68	4.34	6.04	4.57	—	14.50	21.44	—	0.17
46	» . . . . .	47.01	0.86	3.22	7.83	5.03	—	13.10	22.14	—	0.24
101	Порфириты и туфы . . . . .	49.56	—	5.70	1.73	5.47	0.60	12.65	20.61	3.01	0.46
30	Супсинский песок . . . . .	46.29	—	4.52	6.38	4.54	0.35	14.03	23.22	—	—
39	Андезито-дацит . . . . .	51.89	0.35	1.94	9.81	—	0.49	15.14	20.71	—	—
33	Эксплозионные глыбы . . . . .	50.18	0.45	4.37	3.48	4.59	—	14.54	22.51	0.42	0.12
80	Лава . . . . .	50.60	0.7	3.2	3.1	6.7	0.3	14.9	20.2	—	—
14	» . . . . .	50.40	1.13	1.63	2.06	9.74	0.09	13.37	20.65	0.66	0.23
43	Андезитовый туф . . . . .	49.86	0.41	5.48	2.42	4.23	0.15	15.02	22.34	0.00	0.00
40	Оливиновый базальтовый туф	50.10	0.70	4.57	2.34	7.14	0.32	14.20	20.18	0.32	сл.
34	Разрушенный базальт . . . . .	51.37	0.58	5.24	2.02	2.96	—	16.94	21.58	—	—
75	Диоксидовый порфирит . . . . .	50.57	0.57	1.47	1.53	4.42	0.06	17.20	21.68	0.04	0.53
76	Туф . . . . .	49.6	2.10	4.45	2.53	4.73	0.05	14.75	20.05	0.58	0.06
83	Кварцевый латит . . . . .	51.05	0.36	1.80	2.03	6.56	1.22	13.82	22.06	0.38	0.08
62	Андезито-латит . . . . .	51.45	0.36	1.5	3.15	6.45	0.53	14.11	21.69	0.32	0.0
38	Андезит . . . . .	50.74	0.95	2.98	2.37	0.04	0.17	14.24	17.88	—	0.67
77	Порфирит . . . . .	51.05	0.50	5.23	0.90	7.35	0.25	14.18	19.10	0.39	0.07
102	Оливиновый базальт . . . . .	48.70	2.42	4.69	2.30	5.0	0.12	14.38	21.89	0.64	0.06
47	Оливиновый долерит . . . . .	49.90	2.06	5.35	1.07	4.88	0.04	15.51	20.20	0.78	0.28
49	Туф и пепел . . . . .	50.09	2.11	3.71	1.47	4.96	0.21	14.01	22.48	0.73	0.01
224	Туф . . . . .	45.56	1.87	8.15	2.46	5.45	0.42	11.88	22.84	1.02	0.62
50	Пепел . . . . .	50.94	0.96	3.37	2.05	7.41	0.10	14.59	20.34	0.61	0.18
7	» . . . . .	48.16	0.59	8.45	2.86	3.55	0.10	14.23	21.69	0.91	0.10
44	Лавы . . . . .	47.70	1.89	6.82	3.36	4.43	0.16	13.34	21.35	0.65	0.03
74	Латит . . . . .	50.97	0.20	0.95	7.08	6.96	—	11.55	20.96	1.86	0.05
Химические анализы, оп удельные веса бедных новной											
100	Базальт . . . . .	47.11	3.75	3.00	3.84	2.20	—	16.65	13.54	0.22	0.03
103	Оливиновый базальт . . . . .	40.81	—	14.24	7.89	5.95	—	14.35	16.01	0.61	—

Примечания: 1. Анализы с 14 по 100 цитируются по Ниггли (1943). 2. В обр. 0,2; в обр. 36—0,9; в обр. 42 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—0,25; в обр. 36—не встречен; в обр. 44—0,23%.

вералленниев базальтов, порфиритов, андезитов, латитов, а также пироксенов, эксплозивных выбросах и цеплах

Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	П. п. п	Сумма	Уд. в.	cNg	2γ	Ng	Nm	Np	Авторы
—	0.06	0.22	0.35	100.35	—	38, 39, 42	59.8	1.692	—	1.671	Веселовская Дзоенидзе (1947)
Нет	1.28	1.10	—	100.06	—	40	53.6	—	—	—	
Следы	0.42	0.08	—	101.18	—	43.5	56.2	—	—	—	То же
0.75	—	2.01	—	101.86	—	43	51	—	1.706	—	Д. С. Белянкин (1914)
—	—	0.91	—	100.07	3.5347	43—44	56—58	1.716	—	1.692	Кашкай (1944)
—	—	0.74	—	100.17	3.4625	43—44	56—58	1.711	—	1.692	То же
—	—	—	—	99.79	—	—	—	—	—	—	Глинка, цити- ровано по Бе- лянкину и Петрову (1945) (1)
—	0.05	—	0.36	99.56	—	—	—	—	—	—	Чирвинский Островский, личное сооб- щение
—	0.32	—	—	100.65	—	—	—	—	—	—	Веселовская Островский, личное сооб- щение
—	Нет	Нет	—	100.65	—	44	56	—	1.698	—	Веселовская Островский, личное сооб- щение
—	0.02	—	0.1	100.0	3.35	—	54	—	—	—	Коцу Куно
—	—	—	0.51	100.47	—	43	51—66	1.718	1.697	1.691	Коцу Куно
—	0.11	—	0.20	100.22	—	43—44	58,60	1.706	1.687	1.680	Коцу Куно
—	0.10	0.24	—	100.21	—	41—43	50,41 57,55	1.723 1.721	1.704 1.708	1.698 1.700	»
—	—	—	—	100.69	3.338	—	58,25	1.7105	1.6917	1.6859	Осхи Коцу
0.40	0.03	0.99	—	99.49	—	—	—	1.701	1.679	1.673	Коцу
Следы	0.20	—	0.40	99.50	3.20	43	60	1.715	1.695	1.689	Вильямс
0.46	0.04	0.17	—	100.03	3.37	41	60	1.712	1.691	1.684	Лярсен
0.48	—	0.16	—	100.20	3.37	40	64	1.713	1.693	1.686	»
—	0.03	—	0.17	100.24	3.405	41	55	1.719	1.701	1.695	»
—	0.50	—	0.50	100.02	—	40	58	—	—	—	Гаррис
—	0.0	—	0.04	100.24	3.35	46	56	1.725	1.705	1.700	Дюне
—	0.08	0.00	—	100.16	3.228	45	54	1.729	—	1.704	Эзенвейн
0.00	—	0.22	—	100.00	3.373	—	—	1.732	1.711	1.704	Вашингтон
—	—	—	—	100.27	3.31	45.2—47	2 57,23	—	—	—	Луовиек
—	—	0.08	—	100.71	3.243	43°30'	58°20'	1.719	1.699	1.693	Коцу и Ва- шингтон
—	—	0.15	—	100.79	—	43—47	60	1.72	1.70	1.69	Вашингтон
—	—	0.15	—	100.11	3.356	47—49	58—62	1.724	1.706	1.700	Вашингтон и Мервин
—	—	—	0.19	100.77	—	40	60	1.727	1.708	1.700	Фосхаг
Тические константы и кальцием авгитов ос- массы				—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	100.34	3.30	39	46	1.728	1.701	1.695	Барт
—	—	—	—	99.86	—	—	—	—	—	—	Дельтер

42 BaO—следы; в обр. 36— не найден; в обр. 50 SrO—0.08; в обр. 49—не найден;—в обр. 42 SO<sub>2</sub>—

об уменьшении содержания окиси кальция в них. Увеличение показателей преломления и углов угасания микролитов, по сравнению с вкрапленниками, говорит об обогащении микролитов железом. Таким образом, по оптическим константам пироксенов вкрапленников и пироксенов основной массы молодых базальтов можно судить об их эволюции, об изменении от богатых кальцием к богатым железом. В базальтах первой группы (табл. 3), как было указано выше, оптические константы пироксенов вкрапленников и микролитов различаются весьма мало: у микролитов немного меньше угол оптических осей и слегка увеличены показатели преломления. Но хотя эволюция пироксенов проявлена слабо, направлена она в одну и ту же сторону в обоих случаях.

### в) Литературные сопоставления и выводы по пироксенам эффузивных пород

Были собраны 27 химических анализов и оптические константы пироксенов вкрапленников всего мира, опубликованные за последние 10—15 лет в русской и иностранной литературе. При сопоставлении оказалось, что вкрапленники базальтов, порфиритов, андезитов, латитов, а также пироксены, выделившиеся в лавах, взрывных выбросах, пеплах и туфах, имеют близкий состав и близкие оптические свойства. В табл. 6 приведены анализы и оптические константы этих пироксенов.

Количество пироксенов из горных пород Советского Союза в этой таблице весьма велико — 10 образцов, что составляет более 40% всех анализов.

Таблица 7

#### Молекулярный состав пироксенов эффузивных пород

Номера образцов	Молекулярные проценты			Номера образцов	Молекулярные проценты		
	Wo	En	Fs		Wo	En	Fs
197	45.6	42.7	11.7	76	43.6	44.6	11.8
42	43.0	41.7	15.3	63	46.0	40.3	13.7
36	40.1	41.1	18.8	62	44.8	40.5	14.7
8	43.3	40.9	15.8	38	37.8	41.9	20.3
46	44.6	36.6	18.9	77	42.2	43.6	14.2
101	47.2	40.2	12.6	102	46.2	42.1	11.7
30	45.7	38.5	15.8	47	43.6	46.6	9.8
39	41.9	42.6	15.5	49	47.9	41.7	10.4
33	46.2	41.5	12.3	50	42.5	42.4	15.1
80	41.9	42.9	15.2	7	46.9	42.8	10.3
14	42.8	38.5	18.7	44	46.7	40.6	12.7
43	46.4	43.3	10.3	74	44.2	34.0	21.8
40	42.8	41.8	15.4	100	27.7	47.3	25.0
34	44.2	48.1	7.7	103	34.7	43.4	21.9
75	43.3	47.8	8.9				

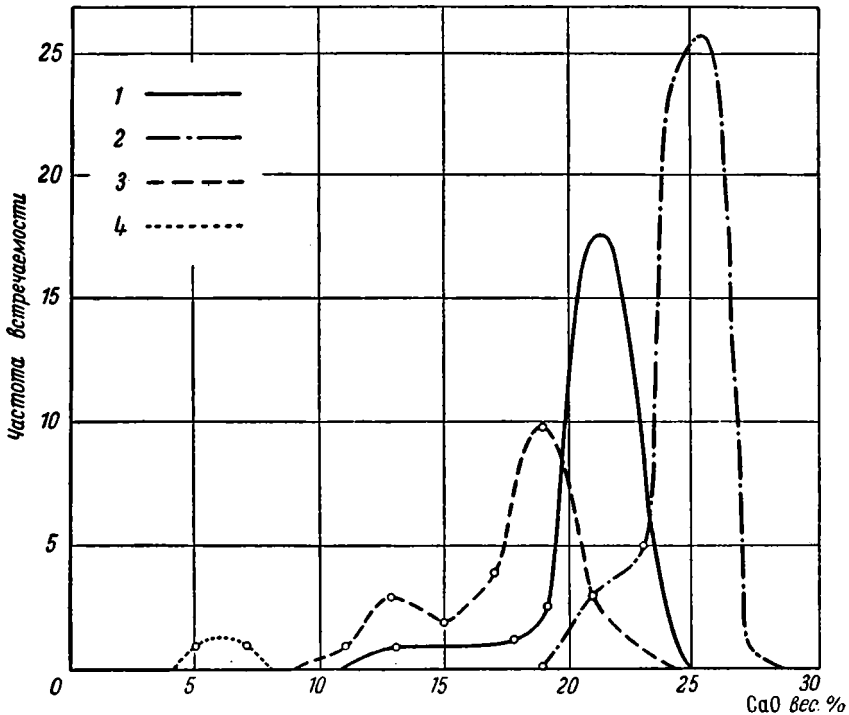
В табл. 8 указаны пределы колебаний содержания окислов и оптических констант у пироксенов эффузивных пород, выделившихся во вкрапленниках.

Окиси титана в этих пироксенах обычно не более 1%. Сумма щелочей тоже обычно не превышает 1%. Окись марганца встречается в десятых долях процента. В графическом изображении еще нагляднее, чем в таблице, видно, что пироксены вкрапленников эффузивных пород и пироксены

Таблица 8

	Пределы колебаний	
	от	до
CaO	20.0	22.5
MgO	14.0	15.5
FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	13.0
cNg	40°	44°
2V	56°	60°
	(изредка понижается до 52°)	(иногда поднимается до 62°)
Ng	1.710	1.725
Nm	1.690	1.705
Np	1.685	1.700

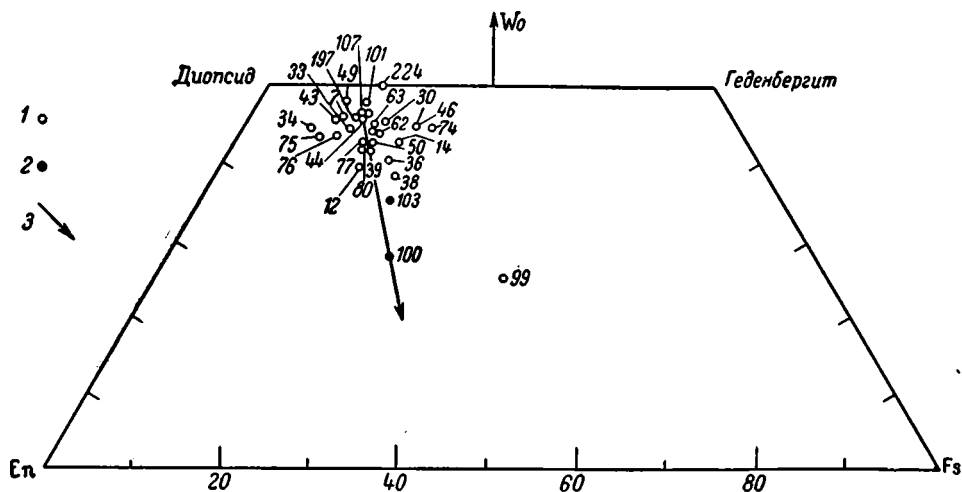
туфов и пещлов образуют вполне определенный по химическому составу и с точки зрения генезиса минеральный вид (фиг. 12). Диаграмма составлена по данным табл. 6. По оси абсцисс на ней отложено содержание окиси



Фиг. 12. Частота встречаемости пироксенов с различным содержанием CaO  
 1 — пироксены эффузивных пород; 2 — то же, метаморфических; 3 — то же, внутриконтинентальных; 4 — пироксениты

кальция в весовых процентах, по оси ординат — частота встречаемости. Как видно, между 20 и 22% окиси кальция пироксены эффузивных пород дают четко выраженный максимум. В конце табл. 6 приведены химические анализы пироксенов основной массы; их очень немного.

Составы пироксенов вкрапленников, приведенные в таблицах 6 и 7, были нанесены на треугольную диаграмму фиг. 13 с участием следующих моментов. В противоположность Хессу, Польдервату и другим авторам, мы считаем неправильным игнорировать влияние окисного железа, тем более что количество его может достигать 4—5%. А. И. Цветков (1943), как указано было выше, доказал большое влияние его на оптические свойства, однако, так как четырехкомпонентные системы чрезвычайно трудны в обращении,  $Fe_2O_3$  было пересчитано на  $FeO$  и объединено с  $FeO$



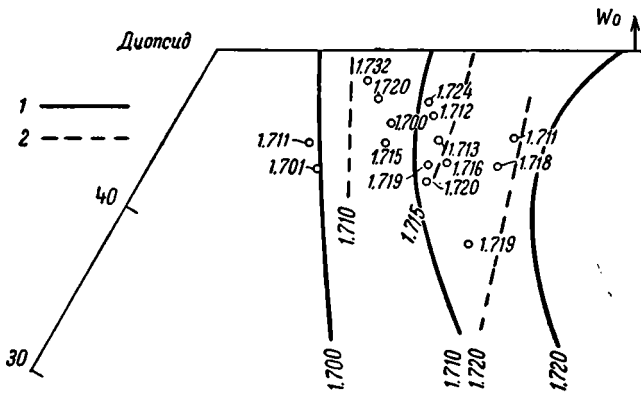
Фиг. 13. Пироксены эффузивных пород

1 — вкрапленники; 2 — микрولиты; 3 — эволюция пироксенов в эффузивных породах

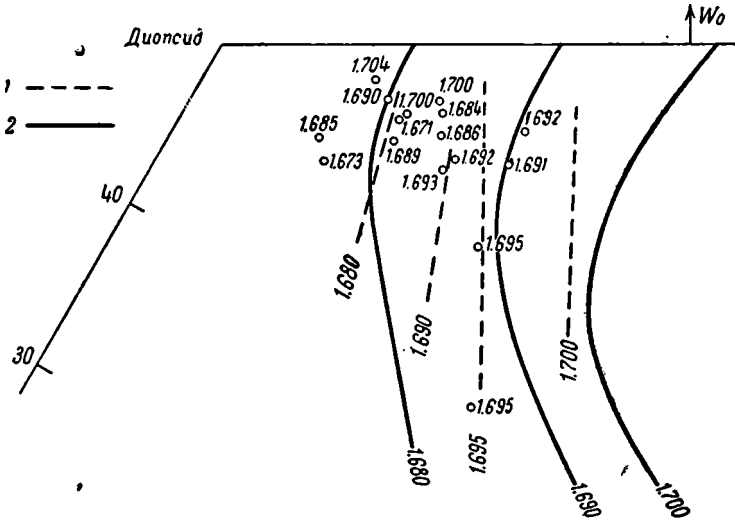
минерала в клиноферросилит. Получающаяся при этом ошибка значительно меньше, чем простое отбрасывание окисного железа. Хотя присутствие  $Al_2O_3$  также характерно для авгитов, но этот окисел почти не влияет на изменение оптических констант (Цветков, 1945). Присутствие его поэтому игнорируется в диаграмме. Содержание  $TiO_2$  в пироксенах обычных основных пород почти всегда не более 1%, так же как щелочей и  $Mn$ , вместе взятых. Роль этих четырех окислов также игнорируется при построении диаграммы. Диаграмма показывает, что пироксены-вкрапленники эффузивных пород почти целиком помещаются в небольшом поле.

На фиг. 13, ввиду ее мелкого масштаба, видно только положение анализированных пироксенов, однако сопоставить между собой оптические свойства на ней невозможно. Для этого на фиг. 13а, 13б и 13в дана отдельно только та часть общего треугольника, куда попадают отдельные анализы. Для упрощения картины на каждом из рисунков даны только те точки, для которых имеется разбираемая на этом рисунке константа.

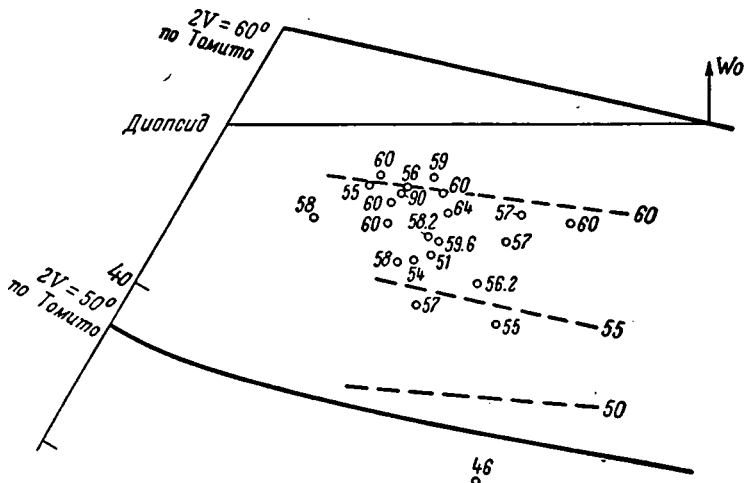
На всех трех рисунках разбросанность оригинальных точек довольно велика: так, на фиг. 13а, где разбирается зависимость  $N_g$  от химизма, пироксен с наибольшим светопреломлением — 1.732 — в образце № 49 из туфа и пепла оказывается по химизму одним из наиболее бедных железом и попадает в область пироксенов с наименьшими светопреломлениями. Имеются и другие, подобные же, и обратные случаи. Поэтому линии равного светопреломления приходилось наносить условно, как среднее взвешенное из светопреломлений пироксенов каждого данного участка. Особенно трудно такое сопоставление сделать для  $N_p$  в связи с тем, что разбросанность точек весьма велика. Причина этой разбросанности лежит, с одной стороны, в относительно малой точности работы. Колебания в



Фиг. 13а. Деталь треугольника, изображенного на Фиг. 13  
 1 — линия Ng по Томито; 2 — наиболее вероятные линии Ng для пироксенов эффузивных пород



Фиг. 13б. Деталь треугольника, изображенного на фиг. 13  
 1 — наиболее вероятное положение Np для пироксенов эффузивных пород;  
 2 — линии Np по Томито



Фиг. 13в. Деталь треугольника, изображенного на фиг. 13

Вся часть треугольника, занятая анализами, попадает в область между линиями  $2V = 50^\circ$  и  $2V = 60^\circ$  (по Томито). Прерывистыми линиями показаны наиболее вероятные средние значения  $2V$  для пироксенов эффузивных пород

0.005 единиц светопреломления при общем крайне небольшом колебании состава создают уже известное несогласие в общей картине. С другой стороны, на различие величин светопреломления влияют немного окислы марганца и титана, хотя и присутствующие в небольших количествах.

На этих же фигурах, кроме полученных нами наиболее вероятных, исходя из фактического материала, линий светопреломления и 2V, нанесены и средние линии, выведенные Томито. Для Ng и Nr в общем получилось довольно хорошее совпадение. Углы же оптических осей (фиг. 13в) разнятся довольно резко. Ниже этот вопрос будет разобран более подробно.

## 2. ПИРОКСЕНЫ ИНТРУЗИВНЫХ ПОРОД

### а) Описание изученного пироксена и пироксенсодержащей породы

При выборе образцов для выделения пироксенов на химический анализ из интрузивных пород предъявлялись те же требования, что и к образцам из эффузивных пород.

**Образец № 32.** Пироксен из габбро-диабазы нижнеюрского возраста. Структура офитовая. Порода состоит из моноклинного пироксена, плагиоклаза и частых зерен магнетита. Моноклинный пироксен светло-серый, слегка зеленоватый, неправильной формы. В нем встречаются зерна магнетита и продукты ожелезнения. Размер зерен 2—3 мм. Вторичные процессы сильно изменили плагиоклаз — в нем развились серицит, хлорит, карбонаты, изредка эпидот и цоизит.

Моноклинный пироксен образца № 32 был выделен из габбро-диабазы на химический анализ. Выделение производилось следующим образом. Применено было дробление до прохождения через сито диаметром 0.5 мм, затем разделение при помощи магнетита и последовательная очистка на электромагните при постепенно увеличивающейся силе магнитного поля; снова дробление до прохождения через сито диаметром 0.1 мм, снова очистка на электромагните, так же как и раньше. Таким образом, удалены магнетит и сростки пироксена и плагиоклаза с магнетитом. Чтобы избавиться от плагиоклаза, применено разделение по удельному весу при помощи бромформа и затем промывание спиртом. Так как пироксен более электромагнитен, чем плагиоклаз, то пироксен с оставшимися после бромформа зернами плагиоклаза подвергнут очистке на электромагните. Разделение при помощи бромформа повторялось два раза, затем образец снова раздроблялся до 0.06 мм и подвергался окончательной очистке на электромагните. Химический анализ и оптические константы пироксена приведены в табл. 9.

### б) Литературные сопоставления и выводы по пироксенам интрузивных пород

Кроме указанного выше анализа, из литературы удалось почерпнуть еще 23 химических анализа и оптические константы пироксенов габбро-оритов, диоритов и диабазов из русских и иностранных месторождений. При нанесении их на треугольную диаграмму (фиг. 14) с Wo, En и Fs в вершинах треугольника видно, что все анализы пироксенов интрузивных пород, в противоположность анализам пироксенов-вкрапленников эффузивных пород, располагаются в виде вытянутого поля вдоль линии, приблизительно параллельной ряду диопсид — геденбергит, но в более магниевой-железистой части треугольной диаграммы. В приведенной здесь

## Химический анализ и оптические константы моноклинного пироксена № 32

Компоненты	Вес. %	Атомные отношения	
SiO <sub>2</sub>	44.25	1.688	} 2.000
TiO <sub>2</sub>	1.29	0.312	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.43	0.109	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.74	0.037	} 1.073
FeO	7.41	0.105	
MnO	0.19	0.236	
MgO	10.23	0.007	} 2.018
CaO	21.74	0.579	
Na <sub>2</sub> O	0.63	0.890	
K <sub>2</sub> O	0.18	0.046	} 0.945
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.11	0.009	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.48	6.000	6.000
П. п. п.	0.40		
Сумма . . .	100.08		

Аналитик О. П. Острогорская

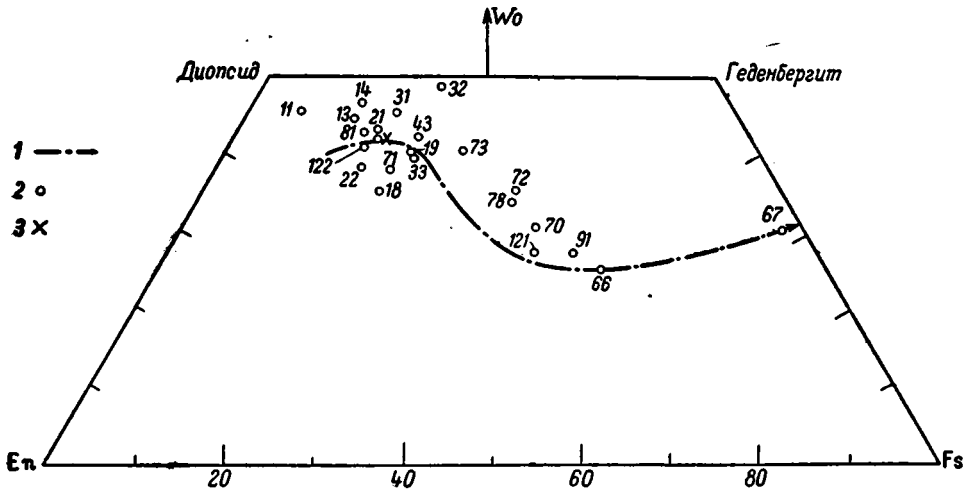
cNg ↓ . . . . . 44°

2V . . . . . 52°

Ng . . . . . 1.716±0.002

Формула: (Ca, Na, K) (Mg, Fe<sup>···</sup>, Fe<sup>··</sup> Ti, Al) (Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

табл. 10 анализов пироксенов интрузивных пород они расположены так же, как на треугольной диаграмме, т. е. от более магниевых к более же-



Фиг. 14. Пироксены интрузивных пород

1 — эволюция пироксенов (по Хессу, 1941); 2 — пироксены интрузивных пород; 3 — среднее из 30 анализов пироксенов из габбро и норитов (по П. Н. Чирвинскому)

лезистым. Ниже приводится табл. 11 с химическими анализами, рассчитанными на компоненты Wo, En и Fs. Как в и предыдущем случае, в Fs объединены FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пересчитанное на FeO.



**Химический состав (в %), оптические константы и удельный вес пироксенов  
в соответствии с увеличением**

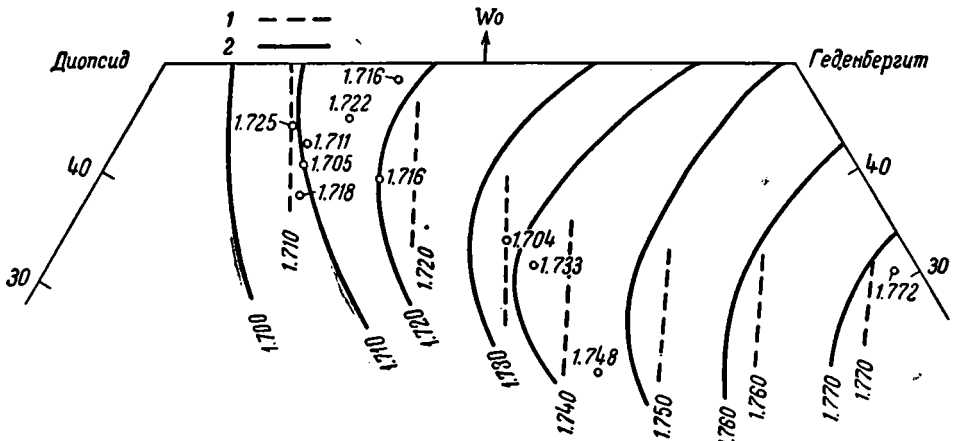
Номера образцов	Порода											
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
11	Вебстерит . . . . .	52.36	0.07	2.30	1.06	3.30	0.12	17.63	23.31	—	—	—
13	Диабаз . . . . .	49.82	1.38	4.24	4.29	3.76	0.07	14.75	20.82	—	0.76	0.05
14	Оливиновое габбро . . . . .	42.28	4.09	11.42	2.48	4.65	0.05	12.29	19.86	—	0.73	0.18
81	Призматический-офитовый габбро-диабаз . . . . .	50.39	0.25	4.24	0.10	8.45	0.27	14.19	19.72	—	0.63	0.30
122	Андезитовый долерит (интрузивный) . . . . .	48.50	1.07	4.50	1.36	8.18	0.30	15.06	19.32	Нет	0.32	0.17
21	Пироксенит . . . . .	48.81	2.22	4.45	1.15	8.51	0.18	13.85	19.80	—	Следы	Следы
15	Лейкократовое габбро . . . . .	48.41	1.42	4.47	1.79	8.05	0.26	13.65	19.10	—	0.50	0.14
22	Оливи-гиперстеновое габбро . . . . .	50.38	0.87	3.54	1.95	8.47	0.19	15.82	18.41	—	0.70	0.14
	Среднее из 30 анализов пироксенов из габбро и норитов . . . . .	50.39	0.51	3.95	1.73	9.20	0.19	15.15	17.82	—	0.18	0.09
31	Гиперстен-оливиновое габбро . . . . .	48.98	1.16	4.67	0.25	9.89	0.33	12.72	21.02	—	0.53	0.16
32	Габбро-диабаз . . . . .	44.25	1.29	9.43	3.74	7.41	0.19	10.23	21.74	—	0.63	0.18
71	Интрузивные траппы . . . . .	50.26	2.31	1.57	—	11.70	0.17	14.45	17.98	—	0.30	0.06
18	Габбровый пегматит . . . . .	51.50	0.75	2.60	0.57	11.28	0.28	15.39	16.54	—	0.45	0.13
19	Сиенит . . . . .	51.31	0.71	2.21	3.76	9.02	0.27	12.74	18.59	—	1.18	0.43
43	Пироксен-гранулит . . . . .	49.50	0.69	4.39	2.81	9.90	0.24	11.87	19.34	—	1.47	0.16
33	Кварцевое габбро . . . . .	49.68	1.17	4.99	1.12	11.76	0.16	12.79	17.97	—	0.56	0.13
73	Кварц-гиперстеновый ди- орит . . . . .	50.9	1.6	1.5	3.2	13.3	—	10.7	18.8	—	—	—
72	Траппы, диабазовый пег- матит . . . . .	48.56	1.22	1.87	2.91	18.35	0.43	9.79	16.25	—	0.56	0.16
78	Норит . . . . .	48.0	0.91	4.31	3.06	17.34	—	9.82	14.84	—	0.91	0.15
70	Долеритовый пегматит . . . . .	49.57	0.78	1.36	1.38	21.92	0.45	10.03	14.32	—	Следы	Следы
121	Габбро . . . . .	44.49	1.0	4.35	1.58	22.36	0.42	10.45	12.80	—	0.64	0.23
91	Диабаз . . . . .	48.54	—	5.50	2.77	21.25	—	7.67	10.97	—	3.10	—
66	Гортонолит-кварцевое габбро . . . . .	42.32	4.42	2.25	4.72	25.13	0.22	8.33	12.07	—	0.61	Следы
67	Фаялит-кварцевое габбро	42.6	1.69	5.25	3.74	31.54	0.78	0.47	12.27	—	1.02	0.23

Примечания. 1. В обр. 72—0.16 SrO, в обр. 15—0.09 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в обр. 21—0.3 SO<sub>3</sub>. 2. В среднем  
теплотности она 100.10, в анализе № 121; у П. И. Лебедева указывается сумма 100.04, на самом деле

интрузивных пород русских и иностранных месторождений, расположенных  
содержания общего железа

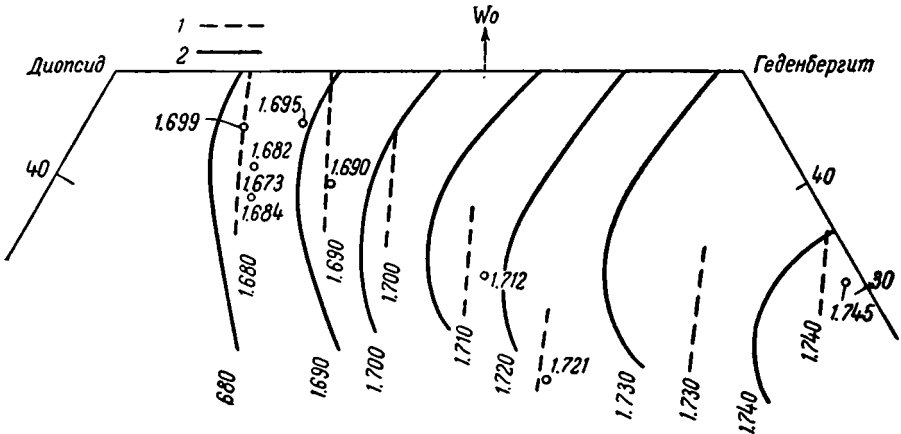
$P_1O_2$	$Cr_2O_3$	$H_2O$	$H_2O^+$	П. п. п.	Сумма	Уд. вес	$N_{\text{Fe}}$	$2V$	$N_{\text{Fe}}$	$N_{\text{Mn}}$	$N_{\text{P}}$	Авторы
—	—	0.22	0.18	—	100.57	—	—	—	—	—	—	И. А. Островский (личное сообщ.)
0.08	—	0.11	—	0.29	100.42	—	45	45	1.725	1.704	1.699	Вавчук (цит. по Ниггли)
—	—	—	0.39	—	99.42	—	—	—	—	—	—	Т. Барт (1945)
—	0.34	0.14	0.56	—	99.58	—	37.5—43	50—52	1.711	1.687	1.682	М. Е. Яковлева (1947)
—	0.01	0.15	1.70	—	100.64	3.38	42—43	48—49	1.705	1.678	1.673	Блит (1948)
0.00	—	0.14	1.23	—	100.37	—	42—45	—	—	—	—	Вайринен (цит. по Ниггли)
—	0.06	0.10	2.10	—	100.16	—	49	50	—	—	—	П. И. Лебедев (1935)
—	—	0.04	0.11	—	100.63	3.35	39	46	1.712	1.692	1.684	Вагер и Дир (цит. по Ниггли)
—	0.07	0.82	—	—	100.0	—	—	—	—	—	—	Чирвинский (1923— 1925)
—	—	0.09	—	0.20	100.0	3.38	41	43	1.722	1.702	1.695	Вагер и Дир
—	—	0.11	0.48	0.40	100.08	—	44	52	—	—	1.703	Веселовская
—	—	0.16	1.17	—	100.13	—	38—43	45—50	—	1.710	—	Дилакторский (1932)
0.17	—	—	0.43	—	100.09	—	—	—	—	—	—	Куплетский (1933)
—	—	—	—	—	100.22	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	100.37	3.40	—	—	—	1.708	—	Филипсборн (цит. по Ниггли)
—	—	0.15	0.18	—	100.66	3.37	38	50	1.716	1.697	1.690	Вагер и Дир (цит. по Ниггли)
—	—	—	—	—	100.0	—	—	—	—	—	—	Гровс (цит. по Ниггли)
—	—	—	—	—	100.10	—	—	—	—	—	—	Унксов (1934)
1.0	—	—	0.07	—	100.41	2.9	41	—	1.704	1.688	1.684	Фемистер (цит. по Ниггли)
Следы	—	0.04	0.44	—	100.29	3.47	44	—	1.733	—	1.712	Польдерват (1947)
—	—	—	0.72	—	100.04	—	—	—	—	—	—	П. И. Лебедев (1936)
—	—	0.82	—	—	100.62	—	—	—	—	—	—	Филлипс
—	—	0.25	—	0.12	100.44	3.50	39	—	1.749	1.728	1.721	Вагер и Дир (цит. по Ниггли)
—	—	0.22	0.48	—	100.30	3.65	47	—	1.772	1.751	1.743	Вагер и Дир (цит. по Ниггли)

из 30 анализов пироксенов из габбро и норитов у П. Н. Чирвинского дана сумма 100, но в действ. сумма в этом анализе равна 99.04.



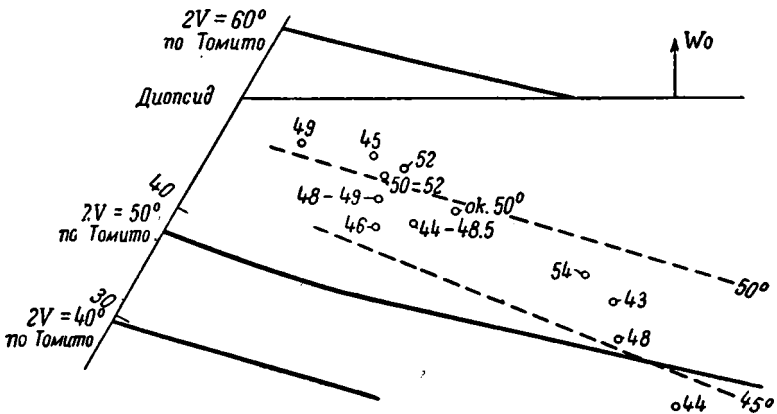
Фиг. 14а. Деталь треугольника, изображенного на фиг. 14

1 — наиболее вероятное положение линий  $N_g$  для пироксенов интрузивных пород;  
2 — положение линий  $N_g$  по Томито



Фиг. 14б. Деталь треугольника, изображенного на фиг. 14

1 — наиболее вероятное положение линий  $N_r$  для пироксенов интрузивных пород;  
2 — положение линий  $N_r$  по Томито



Фиг. 14в. Деталь треугольника, изображенного на фиг. 14

1 — химические составы пироксенов (справа даны значения углов оптических осей); 2 — наиболее вероятные средние значения  $2V$  для пироксенов интрузивных пород

Подобно тому как это было сделано в случае эффузивных пород, все полученные точки с соответствующими им константами нанесены на диаграммы (фиг. 14а, 14б, 14в), причем на фиг. 14а дано светопреломление по Ng, на фиг. 14б — то же по Np, а на фиг. 14в — угол оптических осей. В связи с значительно большими колебаниями состава, расположение точек на диаграммах светопреломления значительно более закономерно, и линии средних светопреломлений здесь можно было провести с большей уверенностью. Характерно, что они в общем совпадают с аналогичными проведенными подобным же образом линиями для пироксенов эффузивных пород и очень близки к кривым Томито. Исключение составляет только кривая для светопреломления Ng, равная 1.720, которая для пироксенов эффузивных пород значительно сдвинута в область маложелезистых разностей. Впрочем, на ней трудно особенно настаивать, так как фактический материал для ее обоснования чрезвычайно мал.

Таблица 11

Молекулярный состав пироксенов интрузивных пород

Номера образцов	Wo, %	En, %	Fs, %	Номера образцов	Wo, %	En, %	Es, %
11	45.5	47.9	6.6	71	38.1	42.5	19.4
13	44.0	43.4	12.6	18	35.1	45.5	19.4
14	46.8	40.4	12.8	19	40.4	38.4	21.2
81	42.6	42.9	14.5	43	42.4	36.3	21.3
122	40.6	44.0	15.4	33	39.2	38.9	21.9
21	42.6	41.4	16.0	73	40.6	32.1	27.3
15	41.8	41.7	16.5	72	35.1	29.6	35.3
Среднее из 30 анализов пироксенов из габбро и норитов	41.8	41.5	16.7	78	33.6	30.9	35.5
				70	31.0	30.1	38.9
				121	27.4	31.2	41.4
				91	27.4	26.8	45.8
22	38.0	45.5	16.5	66	25.9	24.8	49.3
31	45.0	37.9	17.1	67	30.6	1.7	67.7
32	49.0	32.1	18.9				

Резкое несогласие с данными Томито наблюдается на диаграмме углов оптических осей. Последние во всех случаях как определенных нами, так и заимствованных из литературы, оказались резко, не менее чем на 5—7°, заниженными по сравнению с данными Томито. Напомним, что для пироксенов эффузивных пород мы имели как раз обратную картину. Углы оптических осей, фактически в них наблюдавшиеся, были выше, чем средние данные Томито.

### 3. ПИРОКСЕНЫ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

#### а) Описание пироксенов и пироксенсодержащих пород

К этой группе относятся образцы № 16, 11 и 22.

Образец № 16. Пироксен из диопсидового кальцифира. Порода представляет собой агрегат из крупных зерен кальцита с характерными полисинтетическими двойниками и моноклинного пироксена. Моноклинный пироксен светлосерый, почти бесцветный, очень чистый, неправильной формы. Размер зерен до 5 мм. Легким постукиванием молотка диопсидовый кальцифир размельчался, после чего чистый пироксен отбирался

под бинокулярной лупой и промывался уксусной кислотой. Химический анализ пироксена и оптические константы см. в табл. 12.

Образец № 11. Моноклинный пироксен из диопсид-флогопитовой жилы. Образец представляет часть крупного, в несколько сантиметров, кристалла пироксена. Пироксен светлосерый, с хорошо выраженными двумя системами трещин спайности и отдельностью, по которым обнаружен кальцит. При выделении пироксена на химический анализ необходимо было избавиться от кальцита. Для этого наиболее чистая часть образца была измельчена до 0.5—1 мм, промыта соляной кислотой, разведенной 1 : 3 (кислота нагревалась). После соляной кислоты образец промывался водой, затем раствором соды 5 г на 100 г воды и снова водой. До промывки кислотой и содой и после HCl измерялись показатели преломления пироксена, то же производилось и после окончательной промывки. Показатели преломления не изменились. Химический анализ выделенного пироксена и оптические константы даны в табл. 12.

Таблица 12

Химические анализы и оптические константы образцов № 16 и 11

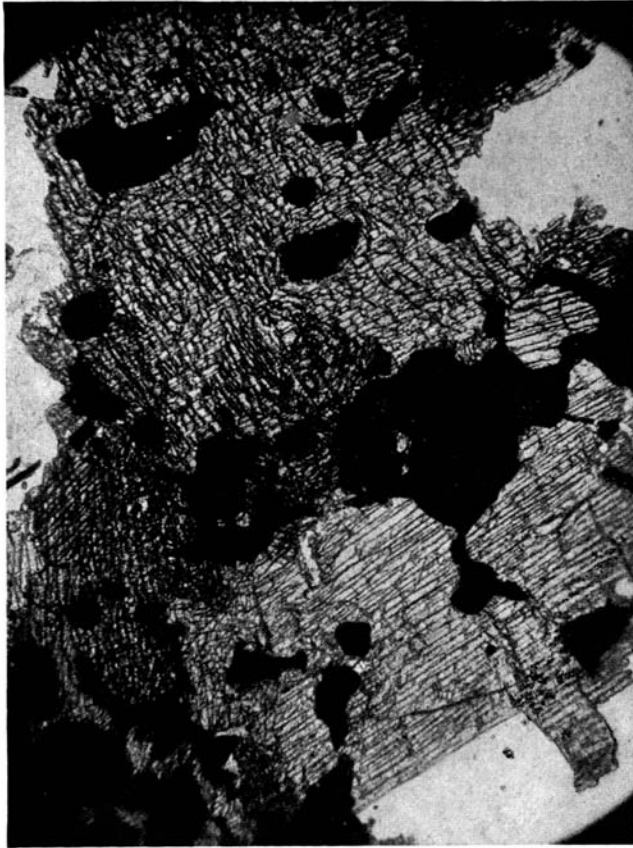
Компоненты	Весовые %		Атомные отношения			
	обр. № 16	обр. № 11	обр. № 16		обр. № 11	
SiO <sub>2</sub>	51.74	51.56	Si 1.925	} 1.996	1.900	} 2.000
TiO <sub>2</sub>	0.16	0.26	Al 0.040		0.084	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	0.89	Fe··· 0.031	} 0.988	0.016	} 1.016
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.24	1.57	Ti 0.004		0.004	
FeO	1.34	2.09	Fe··· —	} 0.988	0.028	} 1.016
MnO	0.13	0.14	Fe·· 0.040		0.064	
MgO	16.95	16.70	Mn 0.004	} 1.032	0.002	} 0.997
CaO	25.12	24.88	Mg 0.940		0.918	
Na <sub>2</sub> O	0.30	0.20	Ca 1.010	} 1.032	0.984	} 0.997
K <sub>2</sub> O	Следы	Следы	Na 0.022		0.013	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Нет	Нет	O 6.000		6.004	6.004
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	»	»				
F	»	»				
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.24	0.52				
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.90	0.36				
Сумма . .	99.07	100.17				

Аналитик Л. Б. Тумлович

cNg . . . . .	42°	40°
2V . . . . .	62°	60°
Дисперсия —		r > v
Ng . . . . .	1.696 ± 0.005	1.697 ± 0.005
Np . . . . .	1.671 ± 0.002	1.666 ± 0.002
Nm . . . . .	—	1.671

Формула: (Ca, Na) (Mg, Fe···, Fe··, Mn, Ti) (Si, Al, Fe···)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Образец № 22. Несколько обособленно в настоящем разделе работы рассматривается пироксен № 22 из пироксенита. Структура породы паналлотриоморфная. Порода состоит из зерен моноклинного пироксена и крупных, неправильной формы зерен магнетита. Пироксен светлосерый,



Фиг. 15. Моноклинный пироксен из пироксенита.  
Обр. 22. Без анализатора. Увелич. 46

неправильной формы. В нем включены мелкие зерна магнетита. Размер зерен пироксена 1.5—2 мм (фиг. 15).

Пироксен из образца № 22 выделен на химический анализ. Было применено дробление его до 0.5 мм, затем разделение при помощи магнита и последовательная очистка на электромагните при постепенно увеличивающейся силе магнитного поля; снова дробление до 0.1 мм и повторение операций с магнитом и электромагнитом для полного отделения пироксена от магнетита. Химический анализ этого образца сделан мною в лаборатории Института геологических наук. Данные анализа и оптические константы приведены в табл. 13.

Таблица 13

**Химический анализ и оптические константы моноклинного пироксена № 82**

Компоненты	Весовые %	Атомные отношения	
SiO <sub>2</sub>	50.65	Si	1.885
TiO <sub>2</sub>	0.35	Al	0.045
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.00	Fe <sup>···</sup>	0.070
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.19	Ti	0.013
FeO	1.22	Fe <sup>···</sup>	0.020
MnO	0.27	Fe <sup>··</sup>	0.038
MgO	16.36	Mn	0.009
CaO	24.85	Mg	0.854
Na <sub>2</sub> O	0.61	Ca	0.930
K <sub>2</sub> O	0.28	Na	0.045
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.15	K	0.013
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.95	O	5.975
Сумма . .	99.88		

Аналитик *М. М. Веселовская*

cNg	44°
2V	58°
Ng	1.696±0.002
Np	1.675±0.002

Формула: (Ca, Na, K) (Mg, Fe<sup>···</sup>, Fe<sup>··</sup>, Mn, Ti) (Si, Al, Fe<sup>···</sup>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

По химическому анализу и оптическим константам пироксен образца № 22 очень близок к диопсидам метаморфических пород, хотя в литературе он отнесен к пироксенам интрузивных пород, но отмечается при этом сильная метаморфизованность последних. Характерно высокое содержание окиси кальция — 24.85% и окиси магния — 16.36%. При изучении многочисленных анализов пироксенов интрузивных пород не было встречено других пироксенов с таким высоким содержанием окиси кальция и магния.

**б) Литературные сопоставления и выводы по пироксенам метаморфических пород**

Из литературы были взяты 32 химических анализа и оптические константы пироксенов метаморфических пород из русских и иностранных месторождений, напечатанные за последние 20 лет (табл. 14).

Номера образцов	Порода	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
220	Диопсидовая метаморфическая порода по пироксениту . . . . .	53.32	0.00	0.02	0.05	2.87	0.34	17.51	24.29	0.00	0.00	0.24
22	Пироксенит (по Куллетскому, а по автору—метаморфизованная порода)	50.65	0.35	1.00	3.19	1.22	0.27	16.36	24.85	0.61	0.28	—
19	Флогопитовая жила . . . . .	51.56	0.26	1.89	1.57	2.09	0.14	16.70	24.88	0.20	Следы	—
5	Диопсидовый кальцифир . . . . .	51.74	0.16	0.95	1.24	1.34	0.13	16.95	25.12	0.30	»	—
49	Флогопитовая жила . . . . .	50.80	0.33	4.08	1.98	1.78	0.14	15.28	24.38	0.22	0.05	0.05
4	Из боков. породы рудника . . . . .	53.84	0.07	1.37	0.78	1.44	0.03	17.09	24.88	0.41	0.07	0.05
48	Из флогопитовой жилы . . . . .	53.40	0.12	1.94	0.78	1.28	0.08	16.91	24.85	0.29	0.05	0.05
53	» . . . . .	51.23	0.04	4.26	2.11	1.92	0.24	15.56	24.45	0.90	0.22	—
51	Флогопитовая жила . . . . .	52.84	Нет	1.01	2.34	0.70	0.20	15.26	25.72	1.76	0.70	Нет
82	» . . . . .	57.29	0.05	2.49	0.15	0.80	0.02	14.95	20.84	0.66	0.53	—
304	Гибридный пегматит . . . . .	53.48	—	0.47	—	1.86	0.66	17.72	25.36	0.00	0.00	0.03
86	Жила диопсида в озмеевикovaných перидотитах . . . . .	54.61	—	1.87	1.22	—	—	18.42	23.14	Нет	Нет	—
22	Кристаллы диопсида на хлоритовом сланце . . . . .	53.85	Нет	1.21	0.82	2.62	0.10	15.69	25.63	»	—	—
23	То же . . . . .	55.23	»	1.15	0.57	0.88	Нет	17.69	26.19	»	—	—
27	» . . . . .	54.30	—	0.79	0.80	—	—	17.71	25.73	—	—	—
55	» . . . . .	53.66	—	2.51	3.13	—	—	16.73	25.15	—	—	—
26	» . . . . .	54.51	—	0.83	0.74	—	—	17.85	25.75	—	—	—
54	» . . . . .	51.61	—	2.53	2.61	—	—	17.15	24.43	—	—	—
57	Метаморфизованные известняки . . . . .	52.77	—	2.90	0.45	3.35	0.63	15.14	24.50	—	—	—
25	Контактные известняки . . . . .	56.50	—	0.12	0.24	—	—	17.80	25.56	—	—	—
32	» . . . . .	54.54	—	1.28	0.93	0.30	—	17.23	24.76	—	—	—
28	Включения известняка в монцитите . . . . .	53.10	0.17	2.55	0.00	0.97	0.08	17.25	25.80	—	—	—
55	Мрамор . . . . .	54.23	0.14	1.84	0.92	1.98	0.23	16.02	24.02	0.88	0.03	—
59	Скарны контактных известняков и пироксеновых сиенитов . . . . .	55.50	—	0.70	—	0.27	—	17.93	25.14	0.28	0.18	—
24	Скарны контактных известняков с гранитами . . . . .	52.54	Нет	1.43	Нет	0.51	0.01	18.71	25.59	0.08	—	—
58	То же . . . . .	54.61	»	0.87	0.09	1.96	0.23	18.50	23.42	0.06	—	—
222	Гнейсовидные агрегаты в кальците . . . . .	51.04	0.39	4.74	1.85	2.79	0.17	14.77	23.64	0.46	0.15	—
223	Скарны . . . . .	52.27	Следы	0.81	1.52	4.68	0.26	14.68	24.81	—	—	—
50H	» . . . . .	49.76	0.06	0.52	2.79	8.62	—	10.80	24.60	0.51	0.09	—
725	» . . . . .	49.59	0.07	1.53	0.60	10.73	0.85	11.70	23.52	0.20	—	—
124	Ксенолиты кристаллических известняков в гранитах . . . . .	52.25	—	3.00	—	8.39	—	11.80	24.44	—	—	—
15	Амфиболит в контакте серпентинитов и гнейсов . . . . .	53.32	Следы	0.88	2.05	4.63	0.11	13.57	24.75	0.57	0.33	—
37	Пегматиты контактного типа . . . . .	52.76	0.10	0.26	5.01	8.78	0.23	9.04	20.39	1.51	0.14	—
10	То же . . . . .	51.07	0.32	2.03	8.63	7.30	0.71	8.06	21.63	0.32	0.12	—

Примечания. 1. По П. В. Калинин, в анализе № 14 указана сумма 100.09, в действительности она равна 100.10; в анализе Гаврусевича, пирируемом Калинин, указана 2. В обр. 124 SO<sub>2</sub>—0.46, в обр. 220—0.44, в обр. 304—0.27. В обр. 220 BaO—0.03, в обр. 57—следы. В обр. 220 NiO—0.07, в обр. 304 не найден. В обр. 725 CuO не найден. В обр. 85 ZrO<sub>2</sub>—0.02, в обр. 19 и 5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не найден, в обр. 82—0.06, в обр. 85—следы, в обр. 37—0.05. В обр. 51 Cl—0.11, в обр. 85 и 202—следы.



## Физических пород

Сr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	П. п. п.	Сумма	Уд. вес	cNg	2V	Ng	Nш	Nр	Авторы
0.41	0.14	0.41	—	100.14	—	—	—	—	—	—	Е. А. Кузнецов (личное сообщ.)
—	0.95	0.15	—	199.88	—	43—45	59	1.696	—	1.675	Веселовская
Нет	0.52	0.36	—	100.17	—	40	60	1.697	1.671	1.666	»
»	0.24	0.90	—	199.07	—	—	62	1.696	—	1.671	»
—	0.16	0.68	—	99.93	—	39	59	1.7077	1.6926	1.681	Калинин (1939)
—	0.05	0.36	—	100.09	—	39	58	1.697	1.677	1.671	»
—	0.11	0.24	—	100.04	—	38	58	1.6989	1.6786	1.6712	»
—	—	—	0.43	101.38	—	38	59	1.706	1.686	1.679	Смирнов (1928)
—	—	1.04	—	100.64	—	—	—	—	—	—	Гаврусевич (цит. по Калинин (1939))
0.37	0.12	—	1.51	99.84	—	38—39	58—59	1.693—	—	1.670	Калинин (1939)
—	—	—	—	—	—	—	—	1.703	—	1.673	»
0.00	—	0.19	—	100.04	—	—	—	—	—	—	Е. А. Кузнецов (личное сообщ.)
—	—	0.61	—	99.87	—	38—40	58	1.700	—	1.669	Сердюченко (1937)
—	—	—	0.23	100.15	—	42	60	1.707	—	1.678	Фаворский (1939)
—	—	—	—	101.71	3.2754	38	58	1.696	—	1.665	»
—	—	—	—	99.33	—	36	57	1.696	1.678	1.668	Койке (1934)
—	—	—	—	101.18	—	37	58	1.702	1.680	1.675	»
—	—	—	—	99.68	—	36	57	1.698	1.676	1.667	»
—	—	—	—	98.33	—	40	—	1.703	1.685	1.674	Комьяма (1935)
0.50	—	0.26	—	100.80	3.214	—	—	1.702	1.678	1.670	Кароббли (1944)
—	0.22	0.58	—	101.02	—	—	—	1.693	1.671	1.663	Мерриам (1936)
—	—	0.32	0.64	100.0	—	39	59	1.695	1.675	1.666	»
0.00	—	0.04	—	99.96	—	39	62	1.704	1.679	1.672	Пикок
—	0.04	0.05	—	100.40	3.29	38	57	1.699	1.679	1.673	Халлимонд (1947)
—	—	—	—	100.0	—	38—39	59	—	—	—	Курбатов (1941)
—	0.02	0.77	—	99.66	—	45	51	—	—	—	Булытников (1929)
0.29	0.01	0.40	—	100.44	—	—	—	—	—	—	»
—	0.09	0.16	—	100.25	3.33	45	62	1.711	1.694	1.688	Халлимонд (1947)
—	—	0.12	0.81	99.96	—	—	—	—	—	—	Калганов (личное сообщ.)
—	0.0	1.09	—	99.06	—	—	61	1.712	—	1.687	Кантор (лич. сообщ.)
—	Нет	—	1.28	100.17	—	—	60	1.716	—	1.693	»
—	—	—	—	100.34	—	—	60	1.724	—	1.700	Д. П. Бобровник (1947)
—	0.08	—	0.12	100.41	3.34	41.45	59.5	—	1.6815	—	Бланки
Нет	0.34	—	1.32	99.33	—	32.51	44—62	1.689—	1.673	1.688—	Калинин (1939)
—	0.19	—	—	100.38	—	35—37	60—72	1.728	1.711	1.707	»
—	—	—	—	—	—	—	—	1.692—	1.675	1.668	»
—	—	—	—	—	—	—	—	1.734	1.712	1.1708	»

тельности сумма в этом анализе равна 100.14; в анализе 48, по Калинин, указана сумма 100.04, сумма 100.64, в действительности она равна 101.77. следы, в обр. 304 и 222 не найден. В обр. 57 SrO — следы. PbO — 0.18, SiO — 0.05, ZnO — 0.04, NiO — в обр. 222 — следы, в обр. 50H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — 0.22, в обр. 725 — 0.10, в обр. 222 — следы, в обр. 220 не найден. в обр. 48 и 4 не найден, в обр. 85 и 202 — следы, в обр. 51 — 0.09, в обр. 19, 5, 4 и 43 не найден.

## Молекулярный состав пироксенов метаморфических пород

Номера образцов	Wo, %	En, %	Fs, %	Номера образцов	Wo, %	En, %	Fs, %
	<b>Диопсиды</b>						
19	49.0	45.6	5.4	54	48.7	47.7	3.6
5	50.0	46.5	3.5	57	50.4	43.4	6.2
49	50.5	44.0	5.5	25	51.0	48.7	0.3
4	49.8	47.5	2.7	32	49.8	48.4	1.8
48	50.0	47.2	2.8	28	51.0	47.6	1.4
53	49.9	44.2	5.9	85	49.5	46.0	4.5
51	52.7	43.0	4.3	59	50.2	49.4	0.4
82	49.2	49.2	1.6	24	49.5	49.7	0.8
36	46.8	51.6	1.6	58	46.1	50.7	3.2
22	51.5	43.4	5.1		<b>Салиты</b>		
23	50.2	47.6	2.2	223	48.8	40.2	11.0
27	50.8	48.1	1.1	50H	51.1	31.0	17.9
55	50.0	45.8	4.2	725	48.4	33.4	18.2
26	50.4	48.1	1.5	124	51.5	34.8	13.7
				15	50.8	38.8	10.4

При изучении химических анализов и оптических констант пироксенов метаморфических пород оказалось, что большей частью это диопсиды. Состав их близок к теоретическому диопсиду, так же как и оптические константы. Это определенный по химическому составу и генезису минеральный вид. Они встречаются в следующих породах: скарнах, мраморах, контактовых известняках, различных боковых породах и жилах, щетках кристаллов на хлоритовых сланцах и гранатовых породах, а также в жилах серпентинитов, т. е. они образовались в условиях контактового метаморфизма и автометаморфизма. В табл. 16 указаны пределы колебаний окислов и оптических констант в диопсидах метаморфических пород.

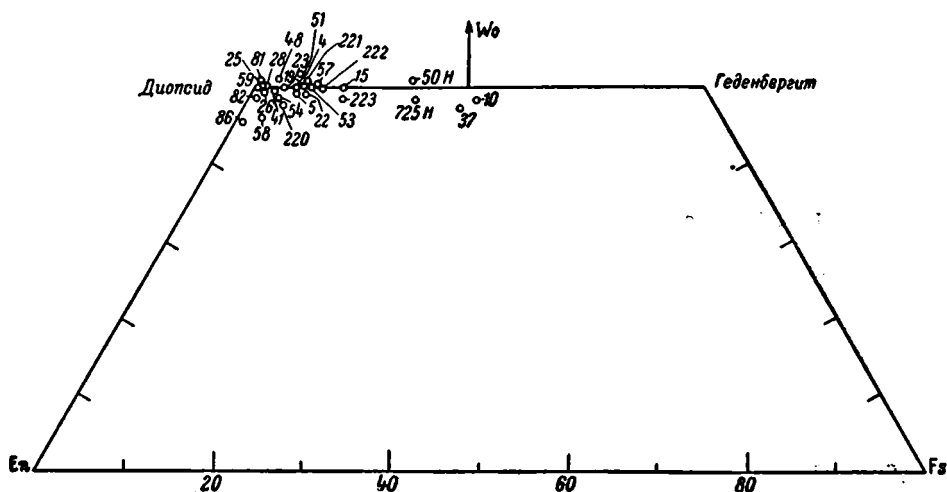
Таблица 16

## Пределы колебаний содержания окислов и оптических констант в диопсидах метаморфических пород

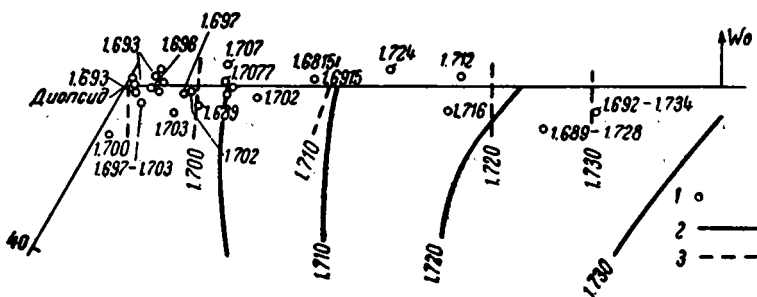
	Пределы колебаний			Пределы колебаний	
	от	до		от	до
CaO . . . . .	23.0	26.0	2V . . . . .	57°	62°
MgO . . . . .	15.0	18.0	Ng . . . . .	1.693	1.704
FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	0.0	4.0	Nm . . . . .	1.671	1.686
cNg . . . . .	37°	42°	Np . . . . .	1.663	1.673

Окиси титана, щелочей и марганца, вместе взятых, не более 1%. В графическом изображении (фиг. 12) нагляднее, чем в табл. 15, видно, что пироксены контактовых метаморфических пород и жил, а также пироксены, образовавшиеся при автометаморфизме, образуют вполне определенный по химическому составу минеральный вид. Из диаграммы можно видеть, что эти пироксены с указанным выше генезисом образуют пик между 24 и 26% окиси кальция.

Составы пироксенов метаморфических пород, приведенные в табл. 14, были пересчитаны на компоненты Wo, En, Fs (табл. 15) и нанесены на треугольную диаграмму фиг. 16. При этом, как и везде в этой работе, железо трехвалентное переведено в двухвалентное и присчитано к нему, так что в компонент Fs входят и FeO, и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На этой диаграмме видно, что пироксены образуют небольшое поле. Как указано выше, они близки



Фиг. 16. Пироксены метаморфических пород



Фиг. 16а. Деталь треугольника, изображенного на фиг. 16

1 — химические составы пироксенов (справа даны значения Ng);  
2 — положение линий Ng по Томято; 3 — наиболее вероятное положение  
линий Ng для пироксенов метаморфических пород

к диопсидам, но некоторые из них более обогащены волластонитовой молекулой, чем теоретический диопсид, в других — больше железа и глинозема, чем в теоретическом диопсиде.

Кроме диопсидов, в контактовых метаморфических породах встречаются салиты и ферросалиты, но значительно реже, чем диопсиды. Есть два анализа салитов другого происхождения — из пироксен-амфиболовых гнейсов. Анализ настоящих геденбергитов из метаморфических пород автором работы не встречено. Этот вопрос разбирается ниже. Диаграмма фиг. 16 разбита на несколько диаграмм (фиг. 16а, 16б, 16в). Константа 2V (фиг. 16в) во всех случаях дает величину около 60 и не может иметь



## Химические анализы, оптические константы, удельный вес и молекулярный состав пижонитов и геденбергитов

Показатели	Геденбергиты			Пишониты	
	№ 5	из снетита № 56	в ассоциации с железной рудой № 9	из миниморита № 1	из диабазы № 2
SiO <sub>2</sub> . . . . .	50.8	47.58	45.27	49.72	51.30
TiO <sub>2</sub> . . . . .	—	0.37	—	0.85	0.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2.9	1.16	6.9	0.90	2.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	2.60	7.41	1.72	2.22
FeO . . . . .	18.1	24.21	21.07	22.77	18.83
MnO . . . . .	—	0.59	—	0.98	0.57
MgO . . . . .	6.6	3.34	0.51	12.69	16.56
CaO . . . . .	22.2	18.80	18.45	3.80	6.98
Na <sub>2</sub> O . . . . .	—	0.47	—	0.23	0.21
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	0.21	—	0.12	0.37
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> . . . . .	—	0.34	0.64	0.08	1.0
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .	—	—	—	1.27	—
Сумма . . . . .	100.6,	99.67	100.25	100.13	101.15
Уд. вес . . . . .	—	—	3.4	3.44	—
2V . . . . .	—	60	70	0° или бли- зок к 0°	18
с Ng . . . . .	—	45	30	—	44.5
Ng . . . . .	1.735	1.755	—	1.744	—
Nm . . . . .	1.714	1.736	1.7309	1.714	1.691
Np . . . . .	1.704	1.730	1.7273	—	—
Авторы . . . . .	Меллер	Черман	Аци	Халлимонд	Валь
% Wo . . . . .	48.6	42.7	45.4	8.6	15.0
En . . . . .	20.4	10.5	1.6	39.6	49.8
Fs . . . . .	31.0	46.8	53.0	51.8	35.2

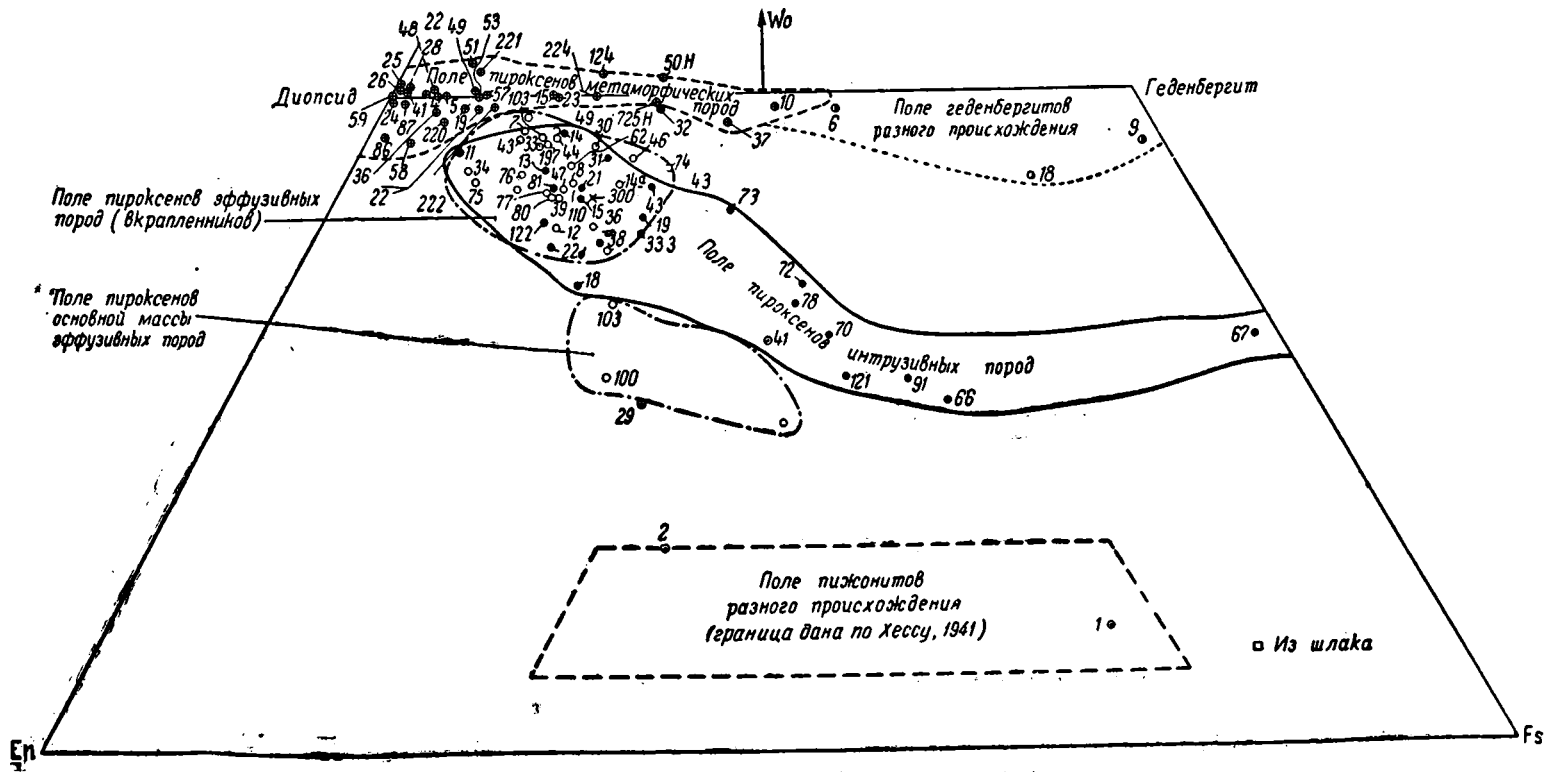
Примечание. Химические анализы и оптические константы цитированы по Ниггли.

обозначениями. Распределение пироксенов на этой диаграмме совершенно четкое.

1) В контактовых породах, где кристаллизация пироксенов происходит в условиях большого избытка кальция, формируются пироксены, максимально богатые кальцием и располагающиеся по границе пироксеновой группы в ряде диопсид-геденбергит.

2) Пироксены-вкрапленники эффузивных пород, кристаллизующиеся первыми из насыщенного различными окислами расплава, всегда приобретают, повидимому, наиболее благоприятный со структурной точки зрения диопсид-авгитовый состав, почему и концентрируются в чрезвычайно узкой области. При дальнейшей кристаллизации из этой же породы в виде микролитов могут выпадать и более бедные кальцием разновидности (см. точки 100 и 103 на фиг. 17), хотя во многих случаях этого и не происходит.

3) Пироксены интрузивных пород занимают неширокую полосу составов от авгитов до ферроавгитов. Начиная кристаллизоваться в области авгитов, там же, где и пироксены-вкрапленники эффузивных пород, в процессе застывания магмы пироксены эволюционируют по вполне определен-



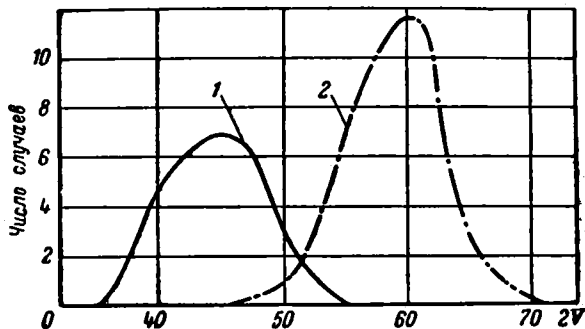
Фиг. 17. Распределение пироксенов разного происхождения

ному направлению, обогащаясь железом и магнием в более поздних фазах застывания. Исключением из этой общей схемы являются некоторые пироксены сиенитов, которые попадают в область геденбергитов. Эволюция пироксенов эффузивных пород несколько другая. Она идет не от авгита к ферроавгиту, а скорее по направлению к гиперстену (см. указанный на фиг. 13 ход кристаллизации от пироксенов-вкрапленников к пироксенам основной массы). Правда, анализов пироксенов основной массы очень немного, и эти данные еще нуждаются в проверке.

К сожалению, образцов, содержащих пижониты, нам не удалось найти. Их поле располагается в нижней части треугольника; нанесено оно целиком по литературным данным. В части соотношений авгита и пижонита наиболее приемлем взгляд Валькера (Walker) в толковании Бенсона (цитировано по Benson, 1944), т. е., что, подобно альбиту, ортоклазу и анортклазу, пижонит и авгит в различных условиях обладают различной смесимостью.

Оптические свойства изученных пироксенов в части их светопреломления совершенно четко изменяются в зависимости от их химического состава. Более железистые разновидности обладают большим светопреломлением, чем магниезальные. Средние линии, выведенные на основе использованного в настоящей работе материала, располагаются несколько ближе к железистому концу, чем аналогичные линии, даваемые на диаграмме Томио (Tomito, 1934), хотя намечают в общем одну и ту же тенденцию. Зависимость светопреломления от состава пироксенов интрузивных пород в общем та же, что и у пироксенов эффузивных пород.

Особо следует остановиться на угле оптических осей. Он безусловно, как это отмечалось и ранее, увеличивается с увеличением содержания окиси кальция. Совершенно четко более богатые кальцием разновидности обладают большим углом оптических осей, однако величина этого угла зависит не только от химического состава. Выше, при сопоставлении первичного материала, мы отмечали, что средние линии углов оптических осей у пироксенов разных групп не совпадали с таковыми по Томио (Tomito, 1934). Сопоставление средних линий углов оптических осей для пироксенов эффузивных и интрузивных пород показывает различие, достигающее 5 или 10°. Эта величина значительно превышает возможную ошибку измерения и не может быть объяснена колебаниями состава второстепенных составляющих, так как в обоих случаях встречаются разновидности, более богатые тем или иным из них. Средняя величина угла оптических осей пироксенов эффузивных пород, по приведенному выше материалу, равна 57°.5. Такая же средняя для всех пироксенов интрузивных пород равна 48°.5. Если учесть только те пироксены, которые попадают в область авгитов, ту область, куда целиком укладываются пироксены-вкрапленники (в интервале  $Wo$  30—50,  $En$  35—50 и  $Fs$  5—25), то разница будет еще более значительная — среднее значение  $2V$  для авгитов интрузивных пород равно 48°. С той же целью подчеркнуть различие пироксенов эффузивных и интрузивных пород составлена была диаграмма распределения углов оптических осей в изученном материале (фиг. 18). Резкое несовпадение их значений



Фиг. 18. Углы оптических осей в пироксенах разного генезиса

1 — в пироксенах интрузивных пород; 2 — то же, эффузивных

здесь видно с предельной ясностью. Сопоставление таких анализов в табл. 18 показывает то же увеличенное значение  $2V$  в пироксенах эффузивных пород. Причина выявленной закономерности, конечно, пока неясна, но, впрочем, не представляет ничего неожиданного. Можно провести параллель изученного случая со случаем калиевых полевых шпатов, кристаллизовавшихся в различных условиях; у санидина (эффузивные породы) угол оптических осей от 0 до  $12^\circ$ , у ортоклаза (интрузивные породы)  $69-72^\circ$ , у микроклина (интрузивные породы)  $77-84^\circ$

Таблица 18

Различия в значении углов оптических осей у пироксенов одинакового состава и разного происхождения

Компо- ненты	I		II		III		IV	
	из порфирита № 77	из лабро-диа- база № 81	из андезита № 38	из интрузив- ного траппа № 71	из туфа № 76	из диабазы № 13	из лавы № 80	из андезитового полефита (ин- трузивного) № 22
SiO <sub>2</sub>	51.05	50.39	50.74	50.26	49.6	49.82	50.60	48.50
TiO <sub>2</sub>	0.50	0.25	0.95	2.31	2.10	1.38	0.70	1.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.23	4.24	2.98	1.57	4.45	4.24	3.2	4.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +FeO	8.25	8.55	12.41	11.70	7.26	8.05	9.80	9.52
MnO	0.25	0.27	0.17	0.17	0.05	0.07	0.3	0.3
MgO	14.18	14.19	14.24	14.45	14.75	14.75	14.9	15.06
CaO	19.10	19.72	17.88	17.98	20.05	20.82	20.2	19.32
Na <sub>2</sub> O	0.39	0.63		0.30	0.58	0.76	—	0.32
K <sub>2</sub> O	0.07	0.30	0.67	0.06	0.06	0.05	—	0.17
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.50	0.14	0.03	0.16	0.20	0.11	0.20	0.15
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	0.56	0.17	1.17	0.40	0.29	—	1.70
Сумма	100.02	99.58	100.24	100.13	99.50	100.42	100.0	100.64
$2V$	$58^\circ$	$50-52^\circ$	$55^\circ$	$45-50^\circ$	$60^\circ$	$45^\circ$	$54^\circ$	$48-49^\circ$
Авторы	Харрис	Яковлева	Ларсен	Дилан- торский	Вильямс	Вавчук	Остров- ский	Блит

Из того, что пироксены разного происхождения, но одинакового химического состава имеют различные свойства, вытекают важные последствия: 1) одна химическая классификация пироксенов недостаточна, — в классификации должен учитываться генезис; 2) в диаграммах состав — свойство  $2V$  как константой можно пользоваться только для пироксенов одной определенной генетической группы. Об этом мы будем говорить в дальнейшем.

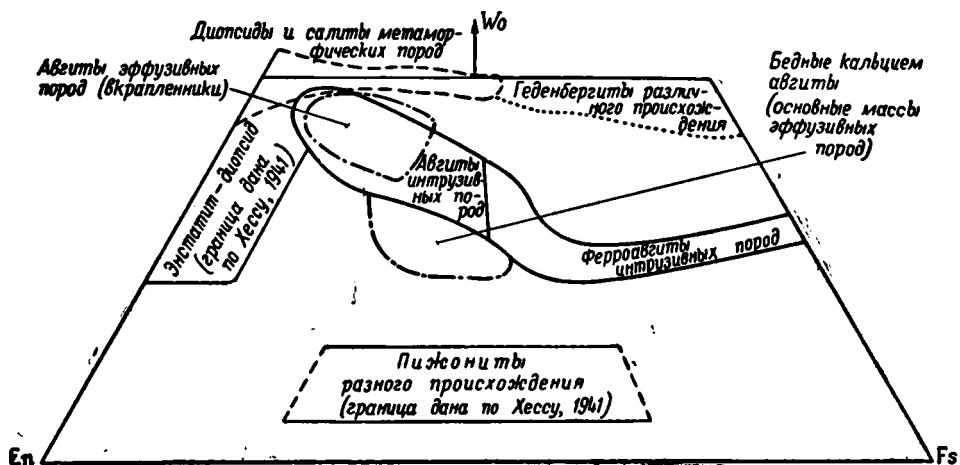
## 5. ОПЫТ КЛАССИФИКАЦИИ ПИРОКСЕНОВ

### б) Общие соображения

В обзоре литературы было сказано, что современные классификации западных авторов основаны на химическом составе. Подразделения Пальдервата (Poldermaat, 1947) на малокальциевый ферроавгит, промежуточный нижонит и т. д. искусственны. В настоящей работе дается химико-генетическая классификация.



В треугольнике с  $Wo$ ,  $En$  и  $Fs$  в вершинах отдельные минеральные виды группы пироксенов диопсид-авгитового ряда подразделены прежде всего с генетической точки зрения, а затем отдельные генетические группы подразделяются по химическому составу. Характеристика наиболее часто встречающихся пироксенов, диопсида и авгита дана на основании личных наблюдений, оптические константы анализированных пироксенов — по собственным данным и по материалам русских и иностранных исследователей, опубликованным в последнее время. Характеристика более редких пироксенов сделана по литературным данным. Границы разных генетических групп и все подразделения даны по химическим анализам (см. диаграммы фиг. 17 и фиг. 19). Границы пижонита и энстатит-диопсида



Фиг. 19. Классификация пироксенов

указаны по Хессу (Hess, 1941). В основу классификации пироксенов, как сказано выше, положено выделение полей на треугольной диаграмме с  $Wo$ ,  $En$  и  $Fs$  в вершинах. Однако, в свете полученных выше данных, сюда необходимо внести некоторые существенные дополнения. Идеальная классификация должна учитывать весьма существенную роль  $Fe_2O_3$  отдельно от роли  $FeO$ . В настоящее время сделать это чрезвычайно трудно. Поэтому, учитывая в общем сходное влияние  $FeO$  и  $Fe_2O_3$  на оптические свойства, мы считаем правильным условно пересчитывать  $Fe_2O_3$  на  $FeO$  и объединять их в частицу  $Fs$ . Все пироксены изверженных пород всегда содержат значительное количество, в среднем 3.5%, глинозема, что не может быть выражено в настоящей диаграмме. Незначительное количество щелочей, не более 1%, также не учитывается в диаграмме, равно как и небольшие количества окиси титана и марганца.

Область диопсидов следует расширить настолько, чтобы сюда попала главная масса, существенно диопсидовых пироксенов метаморфических пород. Остальные, более редко встречающиеся, обогащенные железом диопсиды метаморфических пород отнесены к салитам. Обогащенные магнием диопсиды выделены в поле энстатит-диопсидов (Белянкин и Иванов, 1941).

Что касается поля авгита, то сюда, как показано было выше, попадают два генетически различных типа пироксенов — пироксены интрузивных пород, обладающие малым положительным углом оптических осей, от  $40$  до  $52^\circ$ , и пироксены вкрапленников эффузивов с повышенным значением угла оптических осей, от  $2V = 52^\circ$  до  $2V = 62^\circ$ , имеющих в общем один и тот же химический состав. Эти две генетические разности названы

здесь авгитами интрузивных пород и авгитами эффузивных пород, причем подчеркивается, что между ними часто нет химических различий, а последним термином предусматривается только своеобразная оптическая разновидность. Термин «бедные кальцием авгиты» принят для пироксенов основной массы эффузивных пород. Выделение пижонитовых разновидностей вряд ли имеет смысл, поскольку этот минерал вообще редок. Общая схема такого разделения пироксенов дана на фиг. 19. В таблицах 19, 20, 21 и 22 даны константы типичных диопсидов, авгитов эффузивных пород и авгитов интрузивных пород. Кроме того, приведены оптические константы ферроавгитов, геденбергитов и пижонитов.

### б) Пироксены изверженных пород

Авгитами эффузивных пород здесь названы пироксены, выделившиеся как вкрапленники эффузивных пород, базальтов, порфиритов, андезитов, латитов, и пироксены туфов, эксплозионных выбросов и пеплов. Для них характерны высокое содержание окиси кальция (около 22%) и магния (около 14%), а также большой угол оптических осей. Ниже приводятся оптические свойства нескольких авгитов эффузивных пород, исследованных в последнее время.

Таблица 19

Оптические константы авгитов эффузивных пород

Константы	Калибазальт, обр. № 197	Эксплозион- ные выбросы, обр. № 33	Базальт, обр. № 376	Авгитовый, туф, обр. № 8	Андезит- латит, обр. № 62
2V . . . . .	59° 8	5.4—56° 3	53—56°	56—58°	64°
Ng . . . . .	1.692	—	1.715	1.716	1.713
Nm . . . . .	—	1.698	—	—	1.693
Np . . . . .	1.671	—	1.682	1.692	1.686
cNg . . . . .	—	—	37°	43—44°	40°
Авторы . . . . .	Веселов- ская	Веселов- ская	Веселов- ская	центр. 40—41° периферия Мир-Али- Кашкай	Ларсен (цит. по Ниггли)

Бедные кальцием авгиты встречаются в основной массе эффузивных пород. Ниже приводятся оптические свойства одного из анализированных пироксенов из основной массы. Кроме того, даны оптические свойства неанализированного пироксена основной массы молодых базальтов.

В химическом анализе характерно низкое, не более 16%, содержание окиси кальция.

Авгит интрузивных пород встречается в обычных глубинных породах — габбро-норитах, диоритах. Что касается оптических свойств, то у Винчелла (1949) даются оптические свойства пироксенов вкрапленников эффузивных пород, в настоящей же работе приводятся оптические свойства анализированных авгитов интрузивных пород.

Величины показателей преломления повышаются по мере приближения состава авгитов к составу ферроавгитов. В химическом анализе характерно присутствие полуторных окислов. Обычно  $Al_2O_3$  от 2.5 до 5%.

Таблица 20

**Оптические константы бедных кальцием авгитов  
основной массы эффузивных пород**

Константы	Базальт, основная масса	
	обр. № 100	обр. № 376
2V . . . . .	46°	48°
Ng . . . . .	1.728	1.726
Nm . . . . .	1.701	—
Np . . . . .	1.695	1.695
cNg . . . . .	39°	44—46°
Авторы . . . . .	Барт (цит. по Ниггли)	Веселов- ская

Таблица 21

**Оптические константы типичных пироксенов интрузивных пород**

Константы	Нормальные траппы, обр. № 71	Габбро, обр. № 15	Габбро-диа- баз, обр. № 32	Габбро-диа- баз, обр. № 81	Габбро, обр. № 31
2V . . . . .	44—48°	50°	52°	50—52°	43°
Ng . . . . .	—	—	1.716	1.711	1.722
Nm . . . . .	1.710	—	—	1.687	1.702
Np . . . . .	—	—	—	1.682	1.695
cNg . . . . .	37—43°	49°	44°	37.5—43°	41°
Авторы . . . . .	Дилактор- ский	Лебедев	Веселов- ская	Яковлева	Вагер и Дир (цит. по Ниг- гли)

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 1.5 до 4%, иногда до 8%. Содержание титана в авгитах обычных глубинных пород 0.5—1%. Сумма щелочей в авгитах обычно не превышает 1%. Угол угасания (часто, но не всегда больший, чем у диопсида) обычно 43—50°. Для авгитов характерна величина угла оптических осей 40—52°.

Ферроавгит, обогащенный железом конечный член природного генетического ряда интрузивных пород, от авгита может быть отделен только условно. Угол оптических осей остается примерно тот же, что и в авгите. Значения остальных оптических свойств увеличиваются с увеличением содержания железа: Ng=1.750—1.770, Nm=1.730—1.750, Np = 1.720—1.740. Содержание железа доходит до 32% (весовых) в последних стадиях кристаллизации.

Пижонит (энстатит-авгит Валя, магнизиальный диопсид Розенбуша) чаще всего встречается в диабазах. Описан также в основной массе эффузивных пород и в интрузивных породах. Пижонит характеризуется малым — до 3.8%, а чаще 6—9% — содержанием окиси кальция и в связи с этим малым углом оптических осей, от 0 до 20°, редко более, в плоскости, параллельной 010 и перпендикулярной 010. В русских работах нет химических анализов подобных пироксенов. По Винчеллу, показатели преломления пижонита следующие: Ng = 1.711—1.744, Nm = 1.691—1.714, Np = 1.690—1.714, cNg = 40—44°.

Показатели преломления увеличиваются с увеличением содержания железа.

«Диаллагом называют иногда моноклинные пироксены, как бедные алюмосиликатом, так и богатые им, обладающие ясной отдельностью по 100» (Вернадский и Курбатов, 1937). В настоящей работе принимается это определение В. И. Вернадского, так что целесообразнее говорить о диаллаговой отдельности, а не о диаллаге. Диаллаговая отдельность не встречается в пироксенах молодых эффузивов.

### в) Пироксены метаморфических пород

Диопсид и салит встречаются в метаморфических породах. По составу в них отношение  $Wo$  ;  $(En + Fs)$  близко к 1 : 1. Диопсид присущ метаморфическим породам (контактовый метаморфизм и автотематоморфизм). Оптические свойства у Винчелла даны для искусственного диопсида. В табл. 22 приведены оптические свойства нескольких исследованных за последнее время природных диопсидов.

Таблица 22

Оптические константы диопсидов

Константы	Агрегат кристаллов на хлоритовом сланце, обр. № 23	Контактовые известняки, обр. № 32	Диопсидовый кальцифир, обр. № 16	Флогопитовая жила, обр. № 11	Флогопитовая жила, обр. № 53
2V . . . . .	58°	59°		60°	59°
Ng . . . . .	1.696	1.695	1.696	1.697	1.6989
Nm . . . . .	—	1.675		1.671	1.6786
Np . . . . .	1.665	1.666	1.671	1.666	1.6712
cNg . . . . .	38°	39°10		40°	38°
Авторы . . .	Фаворский (1939)	Merriam (1936)	Веселовская	Веселовская	Калинин (1939)

В химическом анализе для диопсидов характерно высокое содержание  $CaO$  и  $MgO$ . Практически во всех диопсидах  $CaO$  23—26%,  $MgO$  15.5—18.5%,  $SiO_2$  51.5—55.5%. Диагностика: на плоском столике диопсид отличается от других пироксенов по малому углу угасания и по показателям преломления, наиболее низким во всей этой группе пироксенов.

Салиты — обогащенные железом диопсиды. Эти пироксены встречаются в контактово-метаморфических породах и в пироксен-амфиболовых гнейсах (по нашему мнению, не следует вводить название салит в применении к пироксенам изверженных пород, как это делает Ю. А. Билибин, 1946), но значительно реже, чем диопсид. Оптические свойства: серовато-зеленый цвет, темнеющий при увеличении содержания железа; угол оптических осей большой, 58—60°, как у всех пироксенов этого ряда, богатого  $CaO$ . Показатели преломления увеличиваются с увеличением содержания железа.  $Ng$  — от 1.719 до 1.731,  $Np$  — от 1.687 до 1.708.

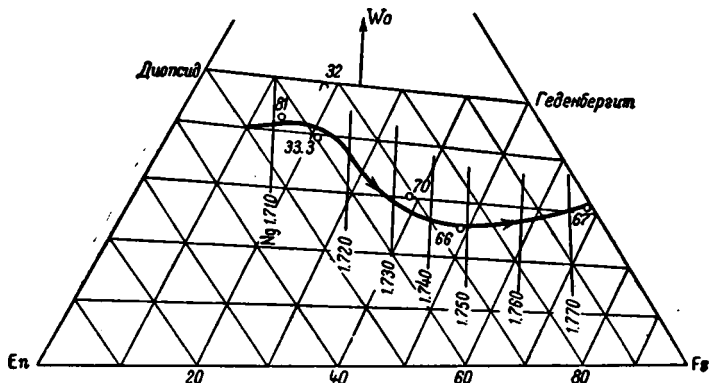
Геденбергит, по данным Дельтера, встречается в метаморфических породах, но редко. В нашем распоряжении были анализы геденбергитов, сопутствующих железным рудам, и геденбергитов из сиенита. Оптические свойства геденбергитов даны по Винчеллу (1949):  $Ng = 1.757$ ,  $Nm = 1.745$ ,  $Np = 1.739$ ,  $cNg = 48^\circ$ ; угол оптических осей большой, 58—60°.

Энстатит-диопсид — это название дано пироксенам, лежащим на диаграмме ниже диопсидов, идущим к энстатиту. Генезис их неясен. В работе Д. С. Белянкина и Б. В. Иванова (1941) описан энстатит-диопсид,

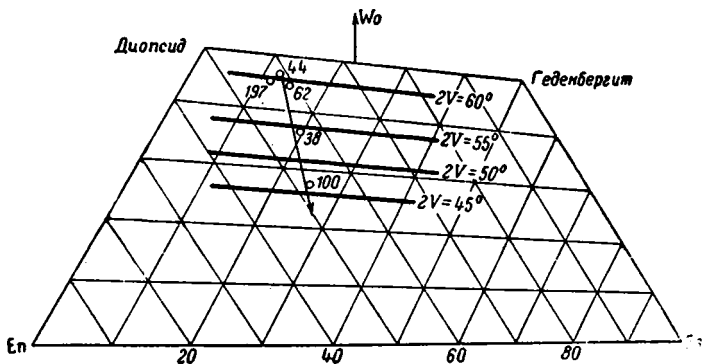
встреченный ими в минералообразовании на контакте динаса и магнезита из мартеновской печи. Даны следующие константы энстатит-диопсида:  $cNg$  35—44° (возрастает от более внутренней части к наружным),  $2V = 0^\circ$ ,  $Ng = 1.686$ ,  $Np = 1.658$ .

## 6. ДИАГРАММЫ СОСТАВ — СВОЙСТВА

В предыдущих главах было показано, что для пироксенов-вкрапленников эффузивных пород значение угла оптических осей выше, чем принято в употребляемых в настоящее время диаграммах для определения химического состава пироксена по оптическим свойствам, а для пироксенов интрузивных пород оно значительно ниже при том же составе. Ввиду



Фиг. 20. Кривая зависимости между  $Ng$  и составом в пироксенах интрузивных пород в процессе кристаллизации



Фиг. 21. Зависимость между  $2V$  и составом в пироксенах эффузивных пород. Стрелки указывают направление эволюции пироксенов в эффузивных породах

того, что значение угла оптических осей изменяется не только в связи с изменением состава, но и в зависимости от условий образования пироксена, эта константа не может быть принята для определения состава всех пироксенов, а может служить только для определенной генетической группы. Как мы видели, показатели преломления почти не изменяются в разных по генезису группах пироксена и зависят только от химического состава. Для определения пироксенов интрузивных пород можно пользоваться прин-

ципом Польдервата (Poldervaat, 1947), применяющего показатель преломления Ng. Состав пироксена находим при пересечении линии Ng с линией направления кристаллизации пироксенов интрузивных пород (фиг. 20). Для определения состава пироксенов эффузивных пород построена диаграмма (фиг. 21), в которой пироксены определяются пересечением линии значения угла оптических осей и линии направления кристаллизации пироксена эффузивных пород. В обеих этих диаграммах  $Fe_2O_3$  объединено с FeO в ферросилите. Диаграммы построены в молекулярных процентах. Для определения пироксенов метаморфических пород можно применить диаграммы Томито (Tomito, 1934), по которым, пользуясь данными автора, можно определять пироксены, если они содержат не более 1% окиси титана и не более 2.5% полоторных окислов, что обычно отвечает химическому составу пироксенов метаморфических пород.

## ВЫВОДЫ

1. Оригинальное исследование пироксенов-вкрапленников эффузивных пород и сопоставление полученных данных с литературными позволяет утверждать, что эти пироксены обладают химическим составом и оптическими свойствами, варьирующими в следующих пределах: кремнезема 48—51%, окиси магния 14—15.5%, окиси кальция 20—22%, железа общего 7—13%, глинозема 2—5%;  $2V$  обычно равен 56—60° и не ниже 52°,  $Ng = 1.710—1.725$ ,  $Np = 1.685—1.700$ .

2. Пироксены основной массы современных базальтов, как это следует из их оптических констант, являются более железистыми, чем вкрапленники (вкрапленники  $2V = 58—52^\circ$ ,  $Ng = 1.711—1.719$ ,  $Np = 1.686—1.695$ ; микролиты  $2V = 51—44^\circ$ ,  $Ng = 1.715—1.723$ ,  $Np = 1.686—1.695$ ). В пироксенах эоценовых базальтов намечается та же тенденция, но менее ясно выраженная.

Повидимому, это проявление общих законов кристаллизации базальтовой магмы.

3. Свойства и составы пироксенов интрузивных пород колеблются в широких пределах. Особенно сильно колеблется соотношение содержания магния и железа, тогда как содержание кальция остается более или менее постоянным.

4. Пироксены метаморфических пород, как правило, богаты кальцием; это диопсиды и реже салиты.

5. Составы пироксенов могут быть изображены графически при помощи треугольной диаграммы (типа фиг. 17). На такой диаграмме четко видна обособленность полей, занятых составами пироксенов различных генетических групп.

Исключение составляют составы пироксенов-вкрапленников эффузивных пород и части пироксенов интрузивных пород — занимаемые ими поля частично перекрываются.

6. Сравнение оптических свойств пироксенов-вкрапленников эффузивных пород и пироксенов интрузивных пород, имеющих одинаковый химический состав, показывает, что первые обладают большим положительным углом оптических осей, чем вторые. Показатели преломления по своей величине примерно совпадают.

Такая же закономерность видна, если сравнивать диаграмму состава и свойств для этих генетических групп (у пироксенов эффузивных пород  $2V$  наиболее часто равен 56—58°, у пироксенов интрузивных пород, занимающих то же поле на диаграмме состава,  $2V = 40—50^\circ$ ).

7. Предложены диаграммы состава и свойств для оптической диагностики пироксенов различных генетических групп.

- Белянкин Д. С. К петрографии Архотского туннеля. В кн. Геол. исслед. в обл. перевальн. ж. д. через Главный Кавказский хребет. СПб., 1914.
- Белянкин Д. С. и Иванов Б. В. К вопросу о взаимоотношениях клиноэстатита с энстатитом и диопсидом. Докл. Акад. Наук СССР, нов. серия, 1941, **30**, № 7, 642—643.
- Белянкин Д. С. и Петров В. П. (1). Петрография Грузии. М. — Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1945.
- Белянкин Д. С. и Петров В. П. (2). Оливин и моноклинный пироксен в порфиоровидной структуре базальтов Грузии. Зап. Мин. общ., сер. 2, 1945, **74**, вып. 2, 159—162.
- Билибин Ю. А. Эволюция пироксенов в процессе кристаллизации. Зап. Мин. общ., 1946, **25**, № 3, 207—216.
- Бобровник Д. П. О диопсиде окрестностей Гнивани. Мин. сб. Львовск. геол. общ., 1947, № 1, 81—83.
- Булытников А. Я. Геологические исследования в Нижне-Кызырском районе Минусинского округа в 1929 г. Изв. Зап.-Сиб. отд. геол. ком., 1929, **9**, вып. 2, 10.
- Вернадский В. И. и Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Геолиздат, 1937.
- Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. Изд. иностр. литер., 1949.
- Дзоценидзе Г. С. Домоноенный эффузивный вулканизм Грузии. Монографии Инст. геол. АН Груз. ССР. Тбилиси, 1948.
- Дилакторский Н. Траппы Тулуно-Удванского и Братского районов в Восточной Сибири. Тр. СОПС, сер. Сибирская, 1932, вып. 1, 30.
- Калинин П. В. Минералы Слюдянского района. Тр. Всес. инст. мин. сырья, 1939, вып. 150, 176—245.
- Кашкай М. А. Авгиты из Талыша. Докл. Акад. Наук СССР, 1944, **43**, № 8, 370—372.
- Курбатов С. М. Везувиановое месторождение на сопке 333.5 Хакасской области. Уч. зап. Ленингр. гос. унив., сер. геол.-почв. наук, 1941, вып. 10, № 66, 104—125.
- Лебедев П. И. Титано-магнетитовый комплекс массива Патын. Тр. Петр. инст, 1935, вып. 5, 80.
- Лебедев П. И. К петрографии и минералогии основных пегматитов Волыни. Сб., посв. 50-летию научной и педагогич. деят. академика В. И. Вернадского, т. 2. Изд. Акад. Наук СССР, 1936.
- Островский И. А. и Петров В. П. Материалы по связи оптических свойств и химического состава магнезиально-железистых слюд. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1940, вып. 36, петрогр. серия, № 11.
- Сердюченко Д. П. Диопсид с хребта Эхреску в Карачае. Зап. Мин. общ., 1937, **16**, № 3, 474.
- Смирнов С. С. Материалы к геологии и минералогии Южного Прибайкалья. Мат. общ. и прикл. геол., 1928, вып. 83, 7, 52—55.
- Соболев В. С. Петрология траппов Сибирской платформы. Тр. Аркт. инст., 1936, вып. 43.
- Унков В. А. Траппы района рек Уды — Чуны — Тасесвой, Вост. Сибирь. Тр. СОПС, сер. Сибирская, 1934, вып. 18.
- Фаворский А. А. Диопсиды из Ахматовской копи на Ю. Урале. Уч. зап. Ленингр. гос. унив., серия геол.-почв. наук, 1939, **21**, вып. 5.
- Цветков А. И. Зависимость оптических свойств от состава в серии твердых растворов  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$ . Зап. Мин. общ., 1943, **72**, № 1, 39—43.
- Цветков А. И. Синтез глиноземистых пироксенов и зависимость их оптики от состава. Зап. Мин. общ., сер. 2, 1945, **74**, вып. 3.
- Чирвинский П. Н. Габбро-норитовые породы, их количественный состав и месторождения в Юго-западном крае. Изв. Донск. пед. инст, 1923—1925, **9**, 19.
- Шильд Э. Структура силикатов. В кн. Основные идеи геохимии, вып. 3. ОНТИ, 1937.
- Barth T. F. W. Crystallisation process of basalt. Amer. Journ. Sci., 1936, **31**, 321.
- Barth T. F. W. Studies on the igneous rock complex of the Oslo region. Oslo, 1945.
- Benson W. N. The basic igneous rocks of eastern Otago and their tectonic environment. Trans. Roy. Soc. New Zealand, 1944, **5**, No. 74, 71—126.
- Blyth T. Pyroxene from the Spuilver dolerites South Shropshire. Min. Mag., 1948, **28**, № 202, 380—383.
- Carobli G. a. Alfani M. Augite diopsidici de blocheri calcerei del M. Somme. Ann. Ossero Ves., Ser. 4, 1944, **3**, 45—59.
- Hallimond. Pyroxenes, amphibole and mica from the Tiroe marble. Min. Mag., 1947, **28**, № 199, 230—243.
- Hess H. H. Pyroxenes of common mafic magmas. Amer. Min., 1941, **26**, № 9—10, 515—540 a. 573—594.

- K o i k e S. Journ. Geol. Soc. Tokyo, 1934, **41**, 189—193. Peф. N. Jb., 1936, **1**, H. 5, 499.
- K o m i y a m a T. Diopsid von Hoki-Zawa. Japn. Journ. Geol. a. Geogr., 1935, **12**, № 1 и 2. Tokyo. Abstr.
- M e r r i a m R., L a n d e r m i l k L. Two diopsides from South California. Amer. Min., 1936, **21**, 715—718.
- N i g g l y P. Gesteinchemismus und Mineralchemismus. Tscherm. Min.-Petr. Mitt., 1943, **23**, 2.
- P o l d e r v a a t A. Subcalcic ferroaugite from Mount Arthur, East Griqualand. Min. Mag., 1947, **78**, 198, 159.
- T o m i t o T. Variations in optical properties, according to chemical composition in the pyroxenes of the clinoen-statite-clinohyperstene-diopside-hedenbergite system. Journ. Shang. Sci. Inst., sect. 2, 1934, **1**, 41—58.
-



## СО Д Е Р Ж А Н И Е

<b>И. А. Преображенский.</b> Об акцессорных элементах в горных породах и о превращениях элементов . . . . .	4
<b>А. А. Леонтьева.</b> Плавленые базальты, их свойства и применение . . .	29
<b>И. А. Островский.</b> Опыты по получению искусственного гидроксил- амфибола . . . . .	57
<b>М. М. Веселовская.</b> Химико-минералогическое исследование в области пироксенов диоксид-авгитового ряда. . . . .	71

---

Цена 8 руб.