

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии  
ТРУДЫ, ВЫПУСК 832

---

**МАТЕРИАЛЫ ПО ГЕНЕТИЧЕСКОЙ  
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ  
МИНЕРАЛОГИИ**

**Т. 11**

Сборник научных трудов

Издательство Сибирского отделения РАН  
НИЦ ОИГГМ СО РАН  
НОВОСИБИРСК 1995

УДК 549.02+549.07  
М341

Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. 11: Сб. науч. тр. / РАН, Сиб. отд-ние, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии. [Ред. кол.: Н. В. Соболев (гл. ред.) и др.]. — Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния РАН, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1995. — 126 с.

ISBN 5-7692-0002-2

Книга является возобновлением хорошо известного не только в России, но и за рубежом издания, основанного свыше тридцати лет назад академиком В. С. Соболевым и, несомненно, вызовет интерес минералогов, петрологов и других специалистов, работающих с веществом Земли.

В работе представлены статьи, отражающие оригинальные материалы по трем основным направлениям исследований Института минералогии и петрографии СО РАН: 1) экспериментальное исследование физико-химических условий минералообразования, синтез, рост и свойства кристаллов, физика минералов; 2) флюидный режим и геоэнергетика континентальной литосферы; 3) минералогия, петрология и эволюция глубинных зон континентальной литосферы, происхождение алмазов и их месторождений.

## Материалы по генетической и экспериментальной минералогии

### Н. В. Соболев (гл. ред.)

Под общ. хим. ред. А. А. Томиленко

#### Редакторы

чл.-кор. РАН В. В. Ревердатто, акад. РАН Н. В. Соболев (гл. ред.),  
к. г.-м. н. А. А. Томиленко, д. г.-м. н. Г. Ю. Шведенков

#### Рецензент

академик РАН Ф. А. Летников (ИЗК СО РАН)

*O. N. Толстых, Н. К. Пожидаев*

## ПРИРОДНЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ ВОЛОСАТИКИ: УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ОКРАСКИ

Приводится описание морфогенетических особенностей природного волосатика, рассматривается взаимосвязь цвета рутила в кварце с окислительно-восстановительным потенциалом при его образовании.

Экспериментально подтверждена генетическая обусловленность цвета рутила, а также описываются оптимальные раствор-расплавные системы и условия для синтеза волосатиков.

В классическом понимании волосатик (волосы Венеры) — это кварц с тончайшими включениями рутила. В связи с этим рассматриваются некоторые особенности включений рутила в кристаллах горного хрусталия и предлагается более широкое определение данного термина [1]. Изучение морфогенетических особенностей рутила в кристаллах кварца проводилось на волосатиках месторождений Приполярного Урала.

По форме нахождения включений рутила в кристаллах кварца выделяются два типа: в виде захваченных пучков и в виде присыпок на отдельных гранях по зонам роста.

Первый тип характеризуется хаотичным расположением включений рутила в кристалле горного хрусталия, второй — определенной упорядоченностью, когда каждое отдельное включение занимает строго определенное положение, находясь в одной из зон роста. Наиболее часто такие присыпки наблюдаются во внешних зонах.

Включения рутила в кристаллах кварца в большинстве случаев имеют прямолинейную либо слегка изогнутую форму [2], однако встречаются кристаллы, явно претерпевшие значительные механические воздействия. Призматические и длиннопризматические кристаллы рутила практически никогда не бывают изогнутыми — это связано с их хрупкостью (при механических воздействиях они ломаются).

На призматических и длиннопризматических кристаллах рутила развиты грани призмы [100], [110] и дипирамиды [101], [111], причем хорошо ограненные головки удается наблюдать довольно часто. В то же время игольчатые и волосовидные включения часто имеют сложные окончания (рис. 1). На многих игольчатых и волосовидных кристаллах практически невозможно замечать грани призмы. При работе на оптическом гониометре четкого сигнала не наблюдается — каждое отдельное включение состоит из множества сросшихся монокристаллов, в результате чего отражение от граней призмы происходит практически непрерывно.

Включения рутила чрезвычайно разнообразны по цвету. Однако в целом можно выделить две разности: светлоокрашенные (желтые, белесые, золотистые, красные, красновато-коричневые) и черные.

В дальнейшем все светлые разности будут называться красными.

В процессе наблюдения большого количества кристаллов кварца с включениями рутила установлено, что красный рутил встречается значительно чаще черного, причем оба рутила отмечаются в одних и тех же кристаллах.

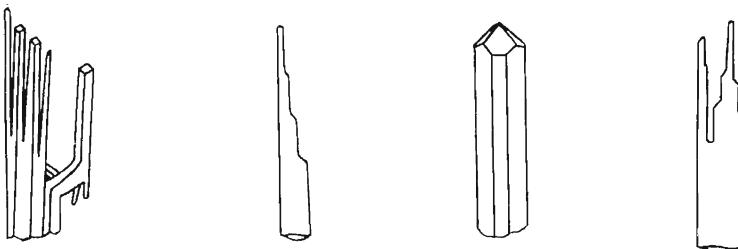


Рис. 1. Краевые части игольчатых и волосовидных включений рутила в кварце.

Случаи нахождения рутила в кристаллах горного хрустала следующие (рис. 2):

- включение кристалла рутила находится внутри кварца и обе его вершины выходят из кварца, цвет рутила красный;
- одна вершина кристалла полностью законсервирована, другая выходит из кристалла кварца, цвет рутила красный;
- в, г) в кристалле горного хрустала развиты залеченные трещины и включения рутила разбиты ими таким образом, что отдельные их части оказываются полностью законсервированными и имеют черный цвет;
- рутил полностью законсервирован в кристалле горного хрустала, цвет черный;
- полностью законсервированный кристалл рутила пересекается незалеченной трещиной, цвет его красный;
- включения обломков кристаллов рутила законсервированы по зонам роста, цвет их красный и черный, но включения с различным цветом всегда располагаются в разных зонах роста.

Показанные на рис. 2 включения рутила в различных комбинациях встречаются во всех кристаллах горного хрустала-волосатика. Реальное положение рутила, взаимоотношение с трещинами и особенности окраски показаны на рис. 3а, б.

Установлено, что цвет включений рутила зависит от положения их в кристалле кварца. Рутил черного цвета всегда полностью законсервирован. Случаи полной консервации следующие:

— включение полностью захвачено кристаллом горного хрустала во время его роста (см. рис. 3а);

— включение захвачено частично, но в кристалле кварца проявлены залеченные трещины, поэтому его часть полностью изолируется;

— кристалл разбит системой залеченных трещин, в результате отдельные части включений полностью консервируются.

Остановимся на включениях рутила, расположенных в кристаллах горного хрустала в виде присыпок на гранях. Их особенность в том,

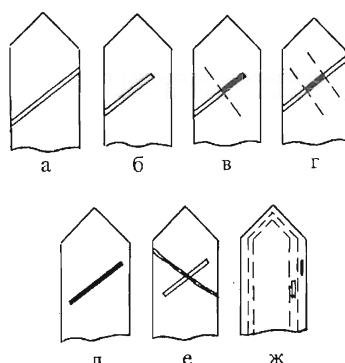


Рис. 2. Схематическое изображение включений рутила в кристаллах горного хрустала (пояснения см. в тексте).

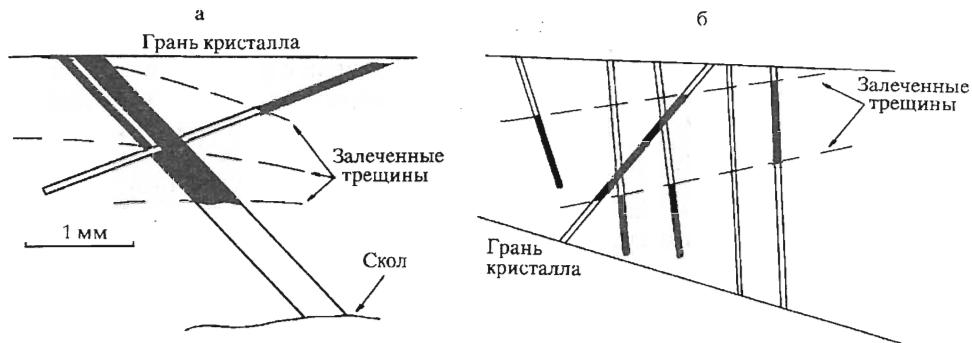


Рис. 3. Варианты взаимоотношений рутила с трещинами (а) и особенности его окраски в реальных условиях (б).

что они, как правило, имеют небольшие размеры и полностью консервируются. Цвет таких включений различен: наблюдаются как красные, так и черные разности, однако располагаются они в различных зонах роста.

Причина разнообразной окраски рутила связана с содержанием элементов-примесей [3], из которых основную роль отводят железу. Причем в большинстве случаев считается, что атомы железа изоморфно замещают атомы титана в кристаллической решетке рутила. На этом основании выводится пропорциональная зависимость цвета от содержания железа или других элементов-примесей [4]. Чем больше примесей, тем темнее окраска. В общем случае эта зависимость, видимо, существует, однако при исследовании конкретных образцов кварца-волосатика мы сталкиваемся с фактами, противоречащими данному суждению. Очевидно, что цвет рутила зависит также и от положения включения в кристалле горного хрустала (см. рис. 3б).

Объяснить эти особенности окраски рутила можно, предположив, что цвет его зависит не столько от количества элементов-примесей, сколько от особенностей среды минералообразования. Учитывая, что атомы железа замещают не отдельные атомы титана, а „слои“ в несколько атомов [5], в условиях восстановительной среды эти „слои“ будут представлены ильменитом, в результате чего рутил приобретает черную окраску. При изменении обстановки на окислительную ильменит переходит в гематит и, как следствие, черная окраска рутила изменяется на красную.

Для проверки данного предположения нами проведена серия экспериментов с выдержкой образцов природных волосатиков при температуре до 800 °С в восстановительной атмосфере. Было апробировано два варианта создания восстановительной атмосферы:

а) непосредственно в герметичной печи с водородной атмосферой;

б) в двойном эвакуированном контейнере (внутренний из стеклоуглерода, внешний из никеля с просыпкой между ними из активированного угля). И в том и в другом случае красные кристаллы рутила становились черными. Перевод черных кристаллов в красные осуществлялся в атмосфере воздуха.

Модель получения синтетических волосатиков по аналогии с природными [6, 7] представляется нерациональной и поэтому авторы в решении данного вопроса пошли по другому пути. На первом этапе проводился синтез рутила во флюсовых системах, обладающих совершенно различными кислотно-основ-

ными свойствами. Нами было опробовано более двух десятков систем для принципиального выяснения роста рутила: бораты щелочных металлов (Li, Na, K) как сами по себе, так и в различных сочетаниях с фторидами щелочных металлов; вольфраматы и молибдаты щелочных металлов; оксидные свинцово-ванадатные и висмут-ванадатные системы; фторидные системы алюминия с натрием; карбонат лития; сульфаты натрия и калия; хлориды щелочных металлов. Оптимальными для кристаллизации рутила оказались системы бура—фторид лития (в весовом соотношении 9 : 1) и оксид свинца—оксид ванадия в стехиометрии метаванадата свинца. Полученные кристаллы обладают призматическим, длиннопризматическим и игольчатым габитусом. Размеры их по длине до 15 мм. Кристаллы декантируются и отмываются от расплава. На втором этапе производится процедура облекания кристаллов (сростков) рутила плавом высококремнистого стекла (диоксида кремния до 80 мас. %). Для этого использовались газовая горелка (на смеси водорода) с воздухом, а также печь с восстановительной средой.

Созданные таким способом искусственные волосатики визуально не-отличимы от природных. Более того, нами получены искусственные волосатики с существенно более широким набором минералов-узников и объектов-матриц для них. Эстетическое восприятие таких волосатиков, как рутил в рубине, эгирин и рубин в кварцевом стекле, рубин в шпинели, гематит, корунд и медь в высококремнистом щелочном стекле — не только „радует“ глаз, но и дает стимул для дальнейшего изучения физико-химических систем, в которых они синтезированы.

\* \* \*

1. Окраска рутила в кварце обусловлена окислительно-восстановительными условиями при их образовании. Экспериментально проверена возможность перехода красного цвета рутила в черный в восстановительных условиях.

2. Разработан способ получения искусственных волосатиков с использованием флюсового метода. Большой набор минералов-узников и объектов матриц определяет целесообразность использования термина „волосатик“ в более широком смысле.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Schwarz D. Turmalin als Einschluss in Beryll // Z. Dt. Gemmol. Ges. — 1980. — Bd. 39, № 4. — S. 191—192.
2. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. — М.: Наука, 1975.
3. Балицкий В. С., Лисицына Е. Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. — М.: Недра, 1981. — С. 108—110.
4. Мельников Е. П., Крылова Т. И. Кварц-волосатик: разновидности, парагенезис, условия образования // Материалы первого геммологического совещания. — Черноголовка, 1985. — С. 64—65.
5. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. — М.: Недра, 1976. — С. 27—28.
6. Кораго А. А. Условия образования кварца-волосатика // ЗВМО. — 1984. — Ч. 113, вып. 1. — С. 15—25.
7. Кораго А. А. Эволюция минералообразующей среды при возникновении рутилового кварца волосатика // Материалы первого геммологического совещания. — Черноголовка, 1985. — С. 33—34.

*Н. А. Кулик, С. В. Мельгунов*

## АНКЕРИТ-КАЛЬЦИТОВЫЕ АССОЦИАЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ЖЕЛЕЗО-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮГА ТУВЫ (минералого-геохимические особенности и условия образования)

Из остаточных кислых бикарбонатных растворов, отделившихся после формирования рудных железо-редкоземельных ассоциаций, образовались пострудные анкерит-кальцитовые тела, отложение минералов в которых происходило около 400 °C в результате сброса давления и ухода CO<sub>2</sub> в слабовосстановительных условиях нейтрализующейся (до слабощелочной) среды. Грейзенизация вмещающих пород вела к обогащению раствора кремнеземом, титаном и железом, т. е. играла роль геохимического барьера при кристаллизации апатита, торита и рутила — главных концентраторов остатков редких земель.

Пространственная и генетическая связь железо-редкоземельных ассоциаций с анкерит-кальцитовыми позволяет рассматривать последние в качестве индикатора локализации железо-редкоземельных руд в регионе.

Комплексные железо-редкоземельные месторождения юга Тувы привлекают к себе внимание в связи с практической значимостью этого типа оруденения, в оценке масштабов и перспектив использования которого немаловажную роль играет его принадлежность к определенному генетическому типу. В публикациях ряда лет сложилось два представления о генезисе руд: согласно одному их относят к типичным карбонатитам [1], согласно другому — к гидротермальным образованиям [2—6], причем часть авторов второго направления связь с типичными карбонатитами не отвергают, поскольку из опыта исследования „классических“ карбонатитов известно, что со временем кристаллизация из расплава в них сменяется гидротермальной. Вопрос осложняется тем, что в районе локализации руд ни на поверхности, ни на глубине (по данным бурения на Карасукском месторождении [2, 3]) щелочно-ультраосновных проявлений, с которыми обычно связывают типичные магматические карбонатиты, не обнаружено. Следовательно, для юга Тувы дилемма карбонатит — некарбонатит может быть решена лишь в результате установления механизма и условий образования конкретных проявлений этого типа минерализации, что требует детального минералого-геохимического их изучения. Авторами в связи с этим собран материал не только по рудным ассоциациям, но и по сопутствующей им безрудной минерализации, являющейся звеном, необходимым для понимания процесса в целом. Ранее нами показано место безрудных ассоциаций в процессе формирования железо-редкоземельных месторождений [6]. В настоящей статье дана характеристика одной из них — ассоциации кальцит+анкерит+апатит+торит±флюорит, поскольку она по содержанию и распределению РЭ обнаруживает прямую связь с рудными ассоциациями, а также представительна для всех безрудных, так как содержит свойственные им минералы.

Рассматриваемые тела карбонатного, преимущественно кальцитового, состава сопровождают комплексные железо-редкоземельные месторождения и локализуются совместно с ними в одних и тех же разрывных структурах региональных субширотных разломов, формирующих на южном фланге Западно-Таннуольской герцинской депрессии Тувинского межгорного прогиба Улатай-Чозскую рудную зону. Эти же структуры контролируют размещение небольших интрузий щелочных и лейкогранитов, гранит-порфиров, граносиенитов и габроидов. Гранитоиды достоверно рвут отложения верхних ярусов среднего

девона. Железорудные и карбонатные тела залегают в местах пересечения разрывов различной ориентировки, представляющих собой мощные зоны брекчий столбообразной формы с крутым падением [2, 3]. Они сложены обломками преимущественно алевролитов и песчаников девона и упомянутых гранитоидов и габброидов; гораздо реже включают блоки пород докембрийского фундамента (биотитовые сланцы) и нижнепалеозойского структурного этажа (основные эффузивы, известняки, граувакки). Цементом брекчий служат местный тонко-раздробленный материал, железистый карбонат и кальцит.

Размещение карбонатных безрудных тел в зонах брекчирования определяет их залегание и форму — крутопадающих и протяженных; в одних случаях содержащих большое количество обломков брекчий вплоть до образования штокверков, в других — имеющих вид массивных залежей. Распределение обломков вмещающих пород, а иногда и блоков ранних рудных ассоциаций неравномерное — их количество резко возрастает в краевых частях и на выклинивании карбонатных тел. Степень и характер изменения обломков даже в пределах одного карбонатного тела бывают различны, и во внутренних частях тел на месте обломков части теневые реликты. Наиболее информативным оказалось изучение двух крупных карбонатных тел, одно из которых по форме близко к штоку, другое — к массивной залежи. В их минеральном составе преобладает кальцит (до 80 % объема тел) при подчиненном количестве анкерита (до 10—15 %), присутствуют кварц, слюды (мусковит, реже биотит), магнетит, гематит, пирит, иногда сидерит. Редко и только в пластовой залежи встречен флюорит, столь характерный для рудных ассоциаций Улатай-Чозской зоны. Специфическими являются апатит и торит с сопутствующим им рутилом.

**Околожильные изменения** наиболее проявлены в обломках вмещающих пород, включенных в карбонатное выполнение. Поскольку это в основном аркозовые и граувакковые песчаники, реже биотитовые сланцы, изменение состоит в замещении кварц-мусковитовым агрегатом, который по периферии обломков перекристаллизован с образованием розеток, пластинок мусковита и призматических кристаллов кварца. При полной перекристаллизации новообразованных минералов возникают теневые реликты, погруженные в слабо-кавернозный кварц-мусковитовый грейзен. Процесс грейзенизации сопровождается появлением цепочек метакристаллов карбоната в пределах измененных обломков и изредка образованием турмалина, одновременно возникает „сыпь“ рудных минералов — магнетита, гематита (или пирита), из которых лишь пирит участвует в сложении грейзена. Когда обломками вмещающих пород являются биотитсодержащие сланцы, наряду с образованием мусковита наблюдается переотложение биотита — сначала пойкилобластового, пятнисто-зелено-вато-бурового, загрязненного лейкоксеном, а затем этот биотит отчетливо укрупняется в сторону карбонатного выполнения и образует идиоморфные бурые пластинки 2—3 мм в поперечнике, сопровождаемые пойкилобластовым кварцем и магнетитом, гематитом (или пиритом). Именно к таким новообразованиям вокруг измененных ксенолитов уже в пределах собственно карбонатного выполнения приурочена обильная вкрапленность тонкопризматических и округлых зерен апатита, часто вместе с биотитом включенных в кварц, а также торит и рутил. Мелкие скопления зерен кварца, чешуек слюды с приуроченными к ним апатитом, торитом, рутилом внутри карбонатного штока также тяготеют к теневым реликтам измененных ксенолитов. Характерно, что в грейзенизованных обломках и в „свежих“ вмещающих карбонатные тела породах сколько-нибудь заметного апатита нет, рутил не характерен, а торит не встречается вовсе. Когда же в качестве ксенолитов в карбонатных телах оказываются блоки более ранних руд (например, сидеритовых), их изменение

Таблица 1.

Химический состав минералов безрудной карбонатной ассоциации, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO <sub>2</sub>	0,07	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,23	22,11	20,74
FeO	0,14	0,14	7,10	3,29	2,88	1,34	0,57	0,73	0,74	0,33	0,41	—	—	—	—
MgO	—	—	16,34	1,56	1,08	0,42	0,10	0,21	0,02	0,19	0,01	0,07	—	—	—
CaO	54,78	54,29	28,05	49,33	50,11	52,34	56,24	54,65	55,01	55,25	54,68	54,21	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	49,59	44,28	44,29	44,04	40,18	42,58	42,19	41,78	42,97	43,34	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	41,03	41,73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FO	2,80	2,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ClO	0,66	0,97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ThO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	72,82	72,16	73,35
Сумма	99,28	99,89	101,08	98,46	98,36	98,14	97,90	98,01	97,95	97,96	97,99	98,03	94,05	94,27	94,09

Примечание: 1 — апатит иллюцит-1 из карбонатного штокера, 2 — метакристаллы апатита из карбонатной залежи, 3 — анкерит из карбонатного штокера, 4, 5 — железистый кальцит-1 из карбонатной залежи, 6, 7 — он же из карбонатного штокера, 8 — кальцит-1 из карбонатного штокера, 9, 10 — кальцит-1 из карбонатной залежи, 11, 12 — кальцит-2 из карбонатной залежи, 13—15 — торт из карбонатной залежи; низкая сумма оксидов не учитывает содержания урана, РЭЭ и железа, отраженных в табл. 2. Анализ Л. Н. Поступелова, ОИГМ СО РАН, микроронд JXA-5A, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, SrO, BaO, определяющиеся во всех пробах, в пределах чувствительности метода не обнаружены; прочерк означает, что данный компонент не определялся.

сводится к перекристаллизации сидерита с отчетливым ростом индивидов последнего в сторону жильного выполнения. Полное гипергенное окисление такого сидерита сделало невозможным его изучение.

Среди карбонатов собственно жильного выполнения установлены кальцит и анкерит.

**Кальцит.** Отчетливо различаются, по крайней мере, две генерации: желтоватый или слабо-розоватый кальцит-1, слагающий основную массу карбонатного выполнения обоих тел, и явно поздний кальцит-2. В грейзеновом агрегате между измененными обломками брекчии кальцит-1 становится буроватым из-за загрязнения гидроксидами железа и по составу (No = 1,661; табл. 1, ан. 4—7) относится к железистым кальцитам. Его буроватые ромбоэдрические метакристаллы (до 1,5 см) образуют цепочки в пределах измененных обломков вмещающей породы, вкраpledы в перекристаллизованный кварц-мусковитовый агрегат и выступают в срастании с идиоморфным кварцем в мелких кавернах грейзена. По мере же удаления от ксенолитов этот кальцит быстро светлеет, становится равномерно-желтоватым, соответствующая практически чистому минералу (No = 1,658 ± 0,001; см. табл. 1, ан. 8—10). Он образует аллотриоморфно-или гипидиоморфно-зернистый агрегат тонко поликристаллически сдвойниковых зерен и даже самый свежий насыщен „пылевидным“ материалом — как бы

„пелитизирован“. Зерна его включают иголочки апатита вблизи микродроздовых выделений последнего и все новообразованные минералы на месте теневых реликтов измененных пород. В карбонатной залежи кальцит-1 местами, особенно вблизи зальбандов, отчетливо растворяется вплоть до образования полосей, напоминающих „занорыши“, в которых он замещается и дорастает более поздним бесцветным или белым **кальцитом-2**, сохраняющим ориентировку реликтов кальцита-1 и выступающим в полости растворения в виде хорошо образованных кристаллов длиной до 2—3 см, преимущественно скalenоэдрических или призматических с гранями тупого ромбоэдра. Этот белый кальцит-2 образует также жилки, секущие пластовую залежь и продолжающиеся за ее пределами. Не исключено, что переотложение кальцита было неоднократным, так как в полостях растворения его кристаллы также резорбированы. В карбонатном штоке растворение кальцита-1 и образование кальцита-2 не выявлено.

Анкерит диагностирован оптически (No = 1,694, что соответствует содержанию 10 % сидеритового минала), рентгеноструктурным анализом ( $a = 4,82 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,13 \text{ \AA}$ ) определен его химический состав (см. табл. 1, ан. 3). Анкерит образует мелкие (1—4 мм) ромбоэдры, как бы „взвешенные“ в агрегате кальцита-1; в шлифах видно, что они являются метакристаллами: в отличие от включающего их кальцита-1 они не сдвойникованы и прослеживаются в виде неотчетливых прожилков, иногда ветвящихся, либо образуют в кальците-1 мелкие гнезда. В дальнейшем изложении такой агрегат кальцита-1 с метакристаллами анкерита мы называем кальцит-1—анкеритовым агрегатом. Метакристаллы анкерита более обильны вокруг измененных мелких ксенолитов вмещающих пород, где они включают в себя и новообразованные минералы — кварц, слюды, апатит, торит и рутил, а с рудными минералами находятся в переменных, близкоодновременных отношениях. При образовании пустот растворения в карбонатной залежи анкерит растворяется, но в полости не перестлагается. Таким образом, по времени отложения карбонатов определена последовательность: кальцит-1—анкерит—кальцит-2.

Кварц, новообразованный при грязенизации обломков брекчии, в жильном выполнении карбонатного штока в виде мелких зерен постоянно сопутствует слюдам, апатиту, ториту. Он включает в себя биотит, иголочки рутила, вблизи зерен торита иногда в виде сагенита, а мусковит и кальцит-1 наблюдаются в нем в виде реликтов. В карбонатной залежи прослежена перекристаллизация такого кварца с образованием метакристаллов в виде „вкрапленников“ до 2 см по удлинению в кальцит-1—анкеритовом агрегате, часто расположенных цепочкой либо образующих небольшие гнезда. Среди них встречаются плохо образованные призматические кристаллы, основания которых погружены в карбонатный агрегат, а остальная часть с головкой выступает внутрь полостей растворения. При этом на месте граней призмы видны неровные грубоступенчатые площадки, в то время как грани ромбоэдров головки проявлены сравнительно хорошо. Отпрепарированные кристаллы одиночных „вкрапленников“ имеют такую же неровную поверхность, осложненную включениями мелких ромбоэдров анкерита и остатками кальцита-1. В шлифах видно, что метакристаллы кварца сопровождаются неровной прерывистой каемкой мелко-зернистого кварц-карбонатного агрегата, в котором зерна кварца ориентированы различно и частично огранены. Внутри „вкрапленников“ местами сохраняются остатки кальцит-1—анкеритового агрегата, при этом если в кварц-карбонатной каемке присутствуют реликты замещаемого кальцитом-1 мусковита, то внутри метакристалла мусковит полностью исчезает. Таким образом, метакристаллы дымчатого кварца росли уже в кальцит-1—анкеритовом агрегате при собирательной перекристаллизации грязенового кварца, что сопровождалось

растворением карбонатов. На последующий уже в полости растворения рост кварца указывает образование ромбоэдрической головки и „рубашка“ более светлого, серого кварца поверх дымчатого, не продолжающаяся на части кристалла, погруженные в карбонатный агрегат. Исследование газово-жидких включений в дымчатом кварце метакристаллов, проведенное С. З. Смирновым (ОИГГМ СО РАН), дало температуру гомогенизации около 400 °С. В полостях растворения на слабо разъеденную поверхность кварца нарастает кальцит-2, здесь же наблюдается срастание кварца с кристаллами апатита такой же величины и реже с пиритом.

**Биотит и мусковит** в жильном выполнении встречаются лишь как редкие идиоморфные пластинки размером в первые миллиметры, почти всегда поблизости обнаруживаются „теневые реликты“ измененных ксенолитов вмещающих пород. Из взаимоотношений с другими минералами отметим нарастание идиоморфных пластинок мусковита на анкерит, срастание мусковита с кварцем и замещение его последним; срастание биотита с торитом и нарастание его пластинок на торит, в последнем случае биотит часто содержит сагенитовые вrostки красного рутила, а иногда игольчатый апатит. В пластовой залежи за пределами кварц-мусковитового грейзена слюды практически отсутствуют.

**Апатит.** Приуроченность обильного апатита к каемкам вокруг измененных ксенолитов отмечена при описании окологильных изменений. Обращает на себя внимание тесная пространственная связь его с торитом со взаимным нарастанием их друг на друга. Апатит образует удлиненные до игольчатых кристаллы (до 0,5 см), бесцветные или зеленоватые, хорошо заметные благодаря ярким красным пленкам гематита по трещинам поперечной к удлинению отдельности. В кальците-1 он прослеживается в виде цепочек зерен или мелких гнездышек, на поверхности граней его иногда обнаруживается отпечаток двойниковой штриховки кальцита-1, последний реже встречается в апатите в виде реликтов. При включении в метакристаллы анкерита апатит слабо корродируется. В пластовой карбонатной залежи он наряду с кварцем образует цепочки „вкрапленников“, сливающихся в шестоватые сростки зеленоватых непрозрачных кристаллов длиной до 2,5 см. В шлифах видно, что они сопровождаются мелкозернистым апатитом, часто с торитом и рутилом, и, так же как и кварц, являются метакристаллами. В полостях растворения такой переотложенный апатит иногда нарастает на кварц, чаще же на растворенную поверхность кальцита-1—анкеритового агрегата, и обрастают кальцитом-2. Сравнение химических составов показывает, что мелкий игольчатый апатит карбонатного штока и крупнее его метакристаллы в пластовой залежи идентичны (см. табл. 1, ан. 1, 2). По оптическим ( $No = 1,640$ ,  $Ne = 1,630 \pm 0,001$ ) и рентгеновским данным, а также ИК-спектрометрии он относится к фторапатиту с очень слабым замещением  $F \rightarrow OH$  и низким содержанием структурного  $CO_3$  (аналитик Л. В. Ковалева, ОИГГМ СО РАН). Данными ЭПР улавливается присутствие  $Mn^{+2}$ , не определяемое химическим анализом. Наряду с торитом апатит является главным минералом-концентратором РЗЭ в описываемой ассоциации (рис. 1).

**Торит** образует удлиненные зерна и тетрагональные кристаллы размером до 0,5 см с преимущественным развитием призмы (100) и подчиненным — (110), с одного или обоих концов ограненные гранями бипирамиды (111) или (101). Минерал зеленовато-серый, с раковистым изломом и сильным смолистым блеском, в шлифах слабо пятнисто-анизотропный. Рентгеновское исследование показало его полную метамиктность; химический состав приведен в табл. 1 и 2. Снаружи кристаллы торита чаще всего одеты тонкой непрозрачной резко ограниченной черной оболочкой. „Футляр“ этот оказался черным рутилом,

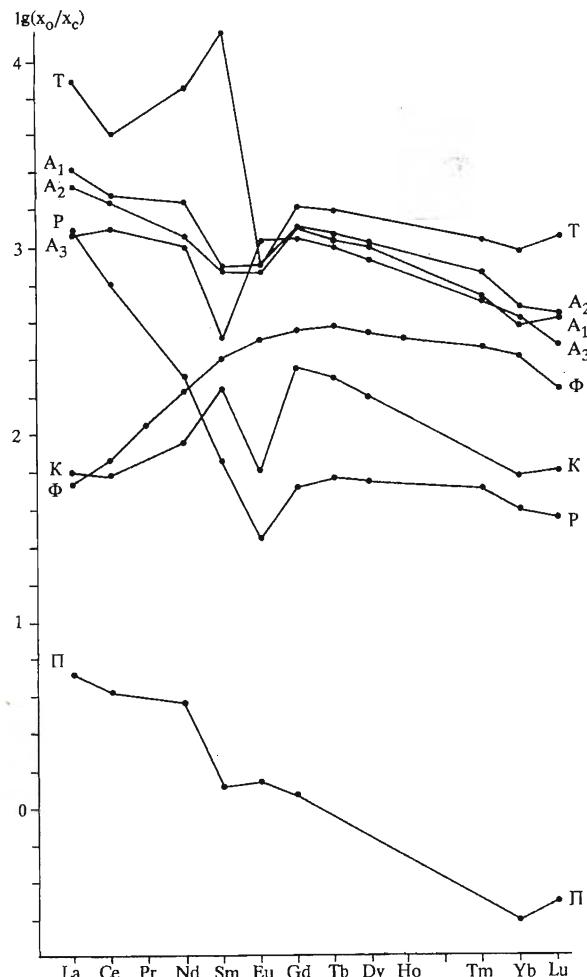


Рис. 1. Нормированное распределение РЗЭ в минералах безрудных карбонатных тел:

К — кальцит-1; Ф — флюорит; Т — торит; А — апатит; Р — рутил; П — пирит.

который, судя по отблеску спайности, одновременному с отблеском от граней подстилающего его торита, эпитаксически обрастает последней. Взаимоотношения торита с апатитом таковы: наблюдалось нарастание мозаичных многоглавых сростков кристалликов торита на кальците-1 и срастание торита со слюдами и кварцем.

Рутил, как и два предыдущих минерала, появляется прежде всего в связи с изменением ксенолитов вмещающих пород. Он уже упомянут в срастании с торитом, характерно, что в случае, когда апатит нарастает на торит, черный футляр рутила облекает и его. Внутри такого черного рутила, проверенного рентгенографически, в шлифах наблюдается пятнистое красное просвечивание, а вокруг торит-рутиловых срастаний — образование тонкоигольчатого красного

Таблица 2. Состав редкоземельных, редких и радиоактивных элементов в минералах безрудной ассоциации, г/т

Элемент	1	2	3	4	5	6	7
La	364	2378	664,7	796	357	19,1	17,2
Ce	506	3219	1415	1554	992	47,6	57,5
Nd	115	4214	677	1020	592	53,7	101
Sm	13,2	2737	141,6	145,5	60	32,6	50,3
Eu	2	52,8	53,2	58,6	77,4	4,59	23,1
Gd	13,4	415	321	322	282	54,13	92,3
Tb	2,7	72	54	52,2	46,9	9,25	17,7
Tm	1,6	34,1	23	17	16	—	9,3
Yb	7,8	189,5	96,7	76,5	83,7	11,7	51,2
Lu	1,1	35	13	13	9,5	1,88	5,5
Ta	3,8	—	0,21	—	0,7	—	0,14
Hf	15	—	—	—	2,7	0,18	—
U	47	3,74 %	—	—	—	0,35	24,5
Th	46,7	59,6 %*	23	28,1	11,7	—	—
Fe, %	0,72	2,3	—	0,17	0,13	1,73	—
Co	2,9	33	0,03	—	—	25,7	—
Sc	43	3	0,97	1,47	0,1	6,72	—

Примечание: 1 — рутил красный из срастаний с апатитом вблизи метакристаллов последнего в карбонатной залежи, 2 — торит из срастания с апатитом и рутилом, 3, 4 — апатит из метакристаллов карбонатной залежи, 5 — апатит, переотложенный в пустотах растворения, 6 — железистый кальцит соответствует анализам 4 и 5 табл. 1, 7 — флюорит розовый из пластовой залежи. Кроме того, в нем определено Рт — 13,9, Dy — 108,4, Но — 23,1 г/т. Аналитик Ю. Г. Шипицын, ОИГГМ СО РАН, метод ИНAA. Прочерк означает, что данный элемент не определялся.

\* По данным определения Л. Н. Постпеловой (ОИГГМ СО РАН) на микрозонде JXA-5A содержание тория в торите по трем измерениям составило 64,0, 63,6, 64,46 % (см. табл. 1, ан. 13—15).

рутила в кварце, биотите, иногда в виде сагенитовой решетки. Здесь же по трещинам, преимущественно в кварце и апатите, образуются красные пленки гематита. Это означает, что появление красного рутила вызвано перекристаллизацией и очисткой железистого черного. В пластовой залежи рутил, как и апатит и кварц, подвержен собирательной перекристаллизации, однако до образования крупных метакристаллов дело не доходит, а возникают лишь скопления мелких красных зерен с параллельной ориентировкой, т. е. своеобразные пойкилобласты, включающие мелкозернистый апатит в основании метакристаллов последнего.

Флюорит встречен лишь в пластовой залежи среди кальцит-1 — анкеритового агрегата. Его очень редкие зерна слабозональны, розоватой окраски. Судя по приуроченности к участкам с метакристаллами апатита и кварца, время образования флюорита близко ко времени собирательной перекристаллизации этих минералов, но в грейзенизованных обломках вмещающих пород флюорит отсутствует и потому наряду с кальцитом отнесен к собственно жильным минералам. В той же зоне иногда отмечается локальное обогащение флюоритом безрудных карбонатных тел, хотя в основном флюорит характерен как раз для рудных ассоциаций.

Рудные минералы — магнетит, гематит, пирит — образуют рассеянную вкрапленность мелких кристаллов в карбонатном выполнении штокообразного

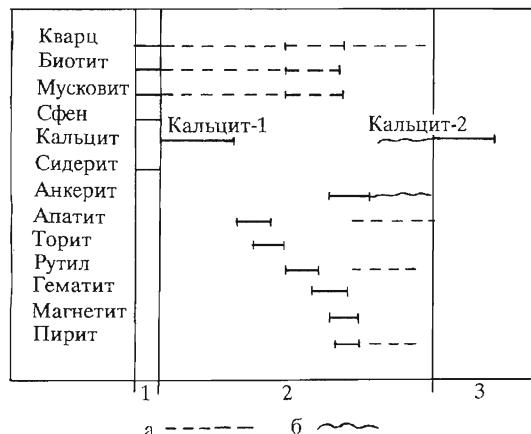
Взаимоотношение минералов в жильном выполнении позволяет считать, что отложение кальцита-1 сопутствовало и даже несколько предшествовало ассоциации минералов, образовавшихся в реакционных каемках вокруг измененных обломков брекчий. Внутри этой ассоциации временная последовательность следующая: апатит + торит  $\rightarrow$  черный рутил  $\rightarrow$  красный рутил + гематит  $\rightarrow$  кварц + слюды  $\rightarrow$  анкерит + магнетит + гематит (или пирит). В дальнейшем имела место слабая (для карбонатного штока) или существенная (в пластовой залежи) перекристаллизация новообразованных кварца, апатита, рутила, пирита, сопровождавшаяся растворением кальцита-1 и анкерита с переотложением в полости растворения кварца и апатита и образованием в них кальцита-2 (рис. 2).

Химизм процесса и условия минералообразования могут быть представлены в следующем виде. Грейзенизация вмещающих пород, соответствующая слюдисто-кварцевой фации [7], а также температура гомогенизации газово-жидких включений в кварце из жильного выполнения (около 400 °С), подтверждаемая определениями по другим безрудным телам той же зоны [8], свидетельствуют о кристаллизации минералов жильного выполнения из высокотемпературных гидротермальных растворов. Преобладание кальцита означает, что растворы эти были гидрокарбонатными с высоким содержанием  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , хорошая растворимость которого в условиях насыщения углекислотой общеизвестна. Образование именно таких растворов можно ожидать после отделения рудных ассоциаций из единого первичного бикарбонатно-кальциевого раствора, насыщенного железо-редкоземельно-фторидными комплексами, когда в результате разрушения этих комплексов при 480—430 °С происходит отложение гематита, а TR и F осаждались во флюорите и бастнезите [6] по реакции:  $2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 3\text{F}^- + \text{TR}^{+3} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{TR}^{+3}(\text{CO}_3)\text{F} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{HCO}_3) + \text{CO}_2$ . Именно этим обусловлено низкое содержание фтора в остаточном растворе (редкая встречаемость флюорита и низкое содержание фтора в апатите) в безрудной карбонатной ассоциации\* и появление помимо кальцита апатита (присутствие  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Из анионов отметим также  $\text{BO}_3^{-3}$  (спорадическое появление турмалина при околожильной грейзенизации),  $\text{S}_2^{2-}$  (пирит) и  $\text{Cl}^-$  (во включениях в кварце). Характер околожильного изменения и приуроченность новообразованных минералов к теневым реликтам обломков брекчий позволяет считать заимствованными из вмещающих пород  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$  при недостатке этими компонентами остаточного раствора после образования рудной ассоциации. Именно обогащение раствора железом и магнием при околожильном изменении объясняет образование железистого кальцита-1 в участках с большим количеством грейзенизованных обломков, а затем — запаздывающее по отношению к кальциту-1 метасоматическое развитие маложелезистого анкерита в ассоциации с магнетитом, гематитом или пиритом. Кварц при

\* Локальное распространение кальцит-флюоритовых жил лишь подчеркивает переход от формирования рудных, существенно флюоритовых ассоциаций к безрудным.

Рис. 2. Схема отложения минералов в безрудных карбонатных телах:

1 — минералы ксенолитов; 2 — минералы окологильного изменения ксенолитов и жильного выполнения; 3 — позднее минералообразование: а — перекристаллизация, б — растворение.



грейзенизации образуется в значительных количествах, поскольку преобладающими породами, вмещающими зоны брекчирования с их рудной и нерудной минерализацией, являются аркозовые песчаники девона и гранитоиды.

Уран и торий не могли дать значительных концентраций за счет мобилизации из вмещающих пород, поскольку содержание их в этих породах низкое ( $U = 1,2\text{--}2,7 \text{ г/т}$ ,  $\text{Th} = 11,0\text{--}13,3 \text{ г/т}$ ), и потому  $U$ ,  $\text{Th}$ , как и  $\text{TR}$ , следует считать „сквозными“ элементами, т. е. изначально входившими в состав исходных растворов, формировавших как рудные, так и безрудные ассоциации, что подчеркивает генетическую связь этих ассоциаций в пределах Улатай-Чозской зоны.

Так как слюдисто-кварцевый грейзен соответствует кислотной стадии грейзенизации [7], можно полагать, что в начале отложения минералов карбонатных тел растворы были кислыми, а „обвальная“ кристаллизация кальцита в жильном выполнении (отсутствие зон геометрического отбора и крустикационных структур при преобладании аллотриоморфно-зернистой), очевидно, связана с подновлением тектонических разломов, вызвавших сброс давления и быстрый уход углекислоты. Это должно было бы сместить  $\text{pH}$  растворов в сильнощелочную область и прервать окологильную грейзенизацию, однако при грейзенизации за счет поступления извне в зону пониженных давлений свежих порций кислотных компонентов [7] в нашем случае произошла лишь нейтрализация и слабое подщелачивание растворов, что фиксируется равновесным существованием вблизи окологильно измененных ксенолитов ассоциации магнетит+гематит (или пирит) и анкерита, метасоматически замещающего кальцит-1. Эта же ассоциация однозначно указывает на слабовосстановительный характер среды [9]. Тесная пространственная связь рудных минералов и анкерита с минералами-концентраторами редких земель, урана и тория и их временные соотношения, с одной стороны, подтверждают, что образование апатита, торита, рутила как раз и происходило при изменении режима кислотности-щелочности среды (после кальцита-1, но до анкерита и рудных), а с другой — свидетельствуют в пользу умереннощелочных условий [10]\*, поскольку в сильнощелочной области образуются легкорастворимые карбонатные комплексы редких земель [11] и осаждение последних просто не происходило бы. Тяготение апатита, торита и рутила к каёмкам вокруг измененных ксено-

\* Насыщение бикарбонатно-кальциевого раствора углекислотой при стационарном режиме уменьшает  $\text{pH}$ , т. е. также направлено на сохранение кислой реакции раствора при грейзенизации.

литов и теневым реликтам вмещающих пород подчеркивает роль контрастности химического состава этих пород, служивших геохимическим барьером при локализации РЗЭ [11]. Но в нашем случае можно выявить и более тонкую взаимообусловленность при образовании редкоземельных и радиоактивных минералов. Очевидно, общее низкое содержание РЗЭ в растворе (отношение содержаний  $\text{TR}_2\text{O}_3$  безрудной ассоциации к содержанию в рудной для Улатай-Чозской зоны составляет 0,4–4,5 [6]) и высокая кальциевость среды предопределили, с одной стороны, невозможность образования монацита, несмотря на наличие фосфора, а с другой — невозможность образования карбоната РЗЭ и низкое содержание их в кальците-1 (см. табл. 2, ан. 6), и потому одним из главных концентраторов РЗЭ стал апатит. Однако этот минерал обладает по сравнению с монацитом гораздо меньшей изоморфной емкостью в отношении Th и U; именно поэтому при обогащении раствора кремнеземом за счет вмещающих пород в ассоциации с апатитом кристаллизовался торит, который по содержанию РЗЭ даже превосходит апатит (см. табл. 2) и уступает в этом отношении лишь собственно редкоземельным минералам. Подтверждением этому может служить распределение РЗЭ: если для апатита в количественном отношении характерна последовательность Ce—Nd—La—Sm, то для торита — Nd—Ce—Sm—La, и эта их взаимодополняемость особенно подчеркивается полярным поведением Sm (см. рис. 2). Заметим, что Eu-минимум в остальных минералах, за исключением флюорита, четко отличает рассматриваемую безрудную ассоциацию от рудной [6], хотя по отношению к остальным РЗЭ характер нормированного распределения не меняется — все кривые имеют одинаковый наклон в сторону тяжелых РЗЭ. Полностью характер распределения РЗЭ при переходе от рудной ассоциации к безрудной сохраняется лишь у флюорита (см. табл. 2, ан. 7). Отсутствие преимущественного накопления тяжелых РЗЭ в безрудных ассоциациях и сохранение общего наклона кривых нормированного распределения означает, что не было фракционирования тяжелых РЗЭ, как это бы имело место в щелочно-карбонатных условиях [11], т. е. подчеркивает общность кислой среды при образовании рудной и в начале отложения нерудной ассоциаций.

Последовательная кристаллизация кальцита-1—апатита—торита—рутила полностью соответствует уменьшению основности в ряду Ca—TR—Th—Ti, а тесная связь торита с рутилом, помимо структурной близости, обусловившей эпитаксию при обраствании торита черным рутилом, вызвана одновременным извлечением кремнезема для торита и титана для рутила при окологильтном изменении вмещающих пород, содержащих лейкоксен и акцессорный сфен, и разложении их темноцветных минералов. Образование именно рутила вызвано, с одной стороны, низким содержанием в растворе РЗЭ, преимущественно поглощенных апатитом и торитом (см. табл. 2, ан. 1–4), что препятствовало образованию титанатов РЗЭ и U, а с другой — влиянием параллельно с титаном извлекавшегося железа, роль которого для образования именно рутила убедительно показана Н. В. Беловым [12] и подтверждается кристаллизацией первоначально именно черного, железистого рутила и повышенным содержанием Fe в красном рутиле (см. табл. 2, ан. 1). Низкое содержание в последнем Nb и Ta, отражающее, очевидно, их содержание в растворе, исключало возникновение танталониобатов редких земель.

Появление в виде метакристаллов анкерита и рудных минералов с образованием неотчетливых прожилков и несдвойникованность анкерита в отличие от кальцита-1 свидетельствуют о напряжениях после отложения кальцита-1, вызвавших образование микротрещин, вдоль которых и происходило метасоматическое замещение, и активность поровых растворов, обусловившую собира-

тельную перекристаллизацию новообразованных минералов. Смещение же температуры в область ниже 400 °С должно было вызвать резкое, скачкообразное увеличение растворимости CaCO<sub>3</sub> [13], что привело к появлению полостей растворения в кальцит-1—анкеритовом агрегате карбонатной залежи, где растворению преимущественно подверглись неоднородные участки с метакристаллами кварца, апатита, с дорастанием кварца в условиях свободного пространства и нарастанием апатита на растворенную поверхность карбонатного агрегата в полостях растворения. Переотложение апатита сопровождалось значительной потерей TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 1, ан. 5), что, судя по отложению в тех же пустотах кальцита-2, связано с возрастающей щелочностью среды.

Сравнение процессов минералообразования рудных [6] и безрудных ассоциаций в пределах Улатай-Чозской структурно-тектонической зоны свидетельствует об их прямом генетическом родстве и позволяет рассматривать и те и другие как результат эволюции единого сложного бикарбонатно-кальциевого раствора, насыщенного редкоземельно-железо-фторидными комплексами.

Отделение рудной ассоциации от нерудной происходило в слабовосстановительных условиях кислой среды, и главным фактором разделения растворов был распад редкоземельно-железо-фторидных комплексов, обусловивший осаждение основной части РЗЭ с ассоциацией гематит-флюорит-бастнезит и сохранение бикарбонатно-кальциевого характера остаточных растворов, насыщенных углекислотой. Последующий сброс давления при тектонических подвижках, вскипание и уход углекислоты вызвали формирование из этих остаточных растворов безрудных карбонатных тел, в которых остатки РЗЭ связывались апатитом, торитом и рутилом.

Поведение РЗЭ определялось изменением режима кислотности среды при небольших перепадах температуры минералообразования (480—430 °С для рудной ассоциации, около 400 °С для нерудной). Возникновение Еи-минимума в нерудной ассоциации означает осаждение главной его части в рудной ассоциации [6] в окислительных условиях и смену обстановки на восстановительную.

Генетическая связь рудных ассоциаций с безрудными при более широком распространении последних позволяет рассматривать их в качестве индикатора локализации железо-редкоземельного оруденения региона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Болонин А. В., Кайкова Г. М., Комарницкий Г. М. О карбонатитовой природе комплексного железо-флюорит-барит-редкоземельного месторождения // Изв. вузов. Геология и разведка. — 1984. — № 3. — С. 59—64.
2. Митропольский А. С. Карасукская группа комплексных железорудных месторождений // Железорудные месторождения Алтас-Саянской складчатой области. — М.: Изд-во АН СССР, 1959. — Т. 1. — С. 498—511.
3. Митропольский А. С. Об условиях образования рудных тел карбонатно-железорудных месторождений Тувы // Проблемы образования рудных столбов. — Новосибирск: Наука, 1972. — С. 418—424.
4. Онтоев Д. О. Химизм процессов изменения пород и образование фтор-редкоземельно-железных руд // Геология рудн. месторождений. — 1966. — № 4. — С. 66—83.
5. Хомяков А. П., Семенов Е. И. Гидротермальные месторождения фторкарбонатов редких земель. — М.: Наука, 1971. — 135 с.

6. Кулак Н. А., Мельгунов С. В. Об эволюции минералообразования в комплексных гематит-флюорит-бастнезитовых проявлениях юга Тувы // Геология и геофизика. — 1992. — № 2. — С. 93—103.
7. Рундквист Д. В., Денисенко В. К., Павлова И. Г. Грейзеновые месторождения. — М.: Недра, 1971. — 327 с.
8. Бредихина С. А., Мельгунов С. В. О физико-химических параметрах образования флюорита из флюорит-барит-железорудного оруденения Тувинской АССР // Геология и геофизика. — 1989. — № 10. — С. 61—68.
9. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. — М.: Мир, 1968. — 367 с.
10. Рыженко Б. Н. Физико-химические данные по системе  $\text{Me}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  и некоторые приложения к гидротермальному процессу // Геохимия. — 1963. — № 5. — С. 443—459.
11. Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. — М.: Наука, 1976. — 276 с.
12. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. — М.: Недра, 1976. — 344 с.
13. Sharp W. E., Kennedy G. C. The system  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  in the twophase region calcite+aqueous solution // J. Geol. — 1965. — V. 2. — P. 391—403.

УДК 546.221:536.65

*B. A. Дребущак*

## ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СУЛЬФИДАХ

Большое количество фазовых переходов с низкими значениями энталпий превращений в сульфидах приводят к значительным систематическим ошибкам при стандартном способе обработки калориметрических результатов. На примере  $\gamma-\beta$  превращения в  $\text{Cu}_2\text{S}$  показано, как можно исключить эти систематические ошибки. Для корректного определения термодинамических данных для сульфидов необходим тщательный учет всех возможных источников ошибок, как это показано на примере фазовых превращений в  $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Высокая реакционная способность сульфидов металлов обусловлена большой подвижностью атомов металла по позициям в вакансационной структуре и способностью к изменению симметрии анионного каркаса без разрыва связи, что обеспечивает низкие значения энергии активации и энталпии перехода. В данной работе рассматриваются некоторые связанные с этим специфические проблемы изучения термодинамических свойств сульфидных минералов.

В каноническом описании фазового перехода (ФП) первого рода используются два параметра: температура и энталпия. Применяемые в исследованиях образцы минералогических объектов обычно представляют собой порошки, состоящие из множества зерен, обломков индивидуальных кристаллов. Опреде-

ленные вариации состава, всегда имеющие место в образцах, приводят к тому, что ФП в общем случае должен происходить не в точке, а в области температур в соответствии с функцией распределения частиц образца по индивидуальным температурам превращения.

В методическом отношении многие важные специфические особенности процессов регистрации ФП на порошковых пробах удобнее наблюдать на примере кварца — важнейшего породообразующего минерала, термодинамические свойства которого исследовались многими авторами. Кроме того, кварц сам по себе стандартное вещество в термическом анализе, значения параметров ФП  $\alpha-\beta$  приняты за эталон.

В работе [1] было показано, что при определении энталпии ФП в кварце постоянно привносятся систематические ошибки. Обычно энталпия ФП определяется интегрированием избыточной теплоемкости, которая рассчитывается с учетом регулярного хода. Последний аппроксимируется полиномом, привязанным к безаномальным участкам теплоемкости до и после перехода. Это принципиально ошибочный момент. Теплоемкость вещества до ФП никак не связана с теплоемкостью после перехода. В упомянутой выше статье на примере двух публикаций различных авторов, содержащих надежные результаты измерений теплоемкости, было показано, как исключить систематические погрешности. После корректировки  $\Delta H$  оказались равны 386 и 375 Дж/моль вместо сообщаемых самими авторами 625 и 518 Дж/моль.

Проблемы определения энталпии ФП в кварце обусловлены, во-первых, различиями температур перехода между различными частями образца, а во-вторых, различиями регулярной теплоемкости до и после перехода. Оба эти фактора в силу ряда обстоятельств гораздо сильнее будут проявляться при изучении ФП в сульфидах.

Для примера рассмотрим переход  $\gamma-\beta$  в  $\text{Cu}_2\text{S}$  [2]. Зависимость  $C_p(T)$  в аномальной области с температурой ФП около 374 К показана на рис. 1а. Аномальный вклад в теплоемкость заметен от 367 до 379 К. Регулярная теплоемкость низкотемпературной фазы ( $\gamma-\text{Cu}_2\text{S}$ ) в точке ФП оценивается в 10 R ( $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ ), высокотемпературной фазы ( $\beta-\text{Cu}_2\text{S}$ ) в 12 R. По трем сериям измерений авторы [2] определили энталпии ФП 463,28, 464,35 и 460,51 R · K. Начало аномалии, по их мнению, соответствует 300 К. Искусственность такой температурной границы очевидна.

Истинная теплоемкость — это производная энталпии по температуре. Результаты калориметрических измерений представляют собой среднюю теплоемкость на некоторых интервалах температур:

$$\bar{C}_p(T) = \Delta H / \Delta T = (H(T_2) - H(T_1)) / (T_2 - T_1). \quad (1)$$

От серии к серии меняются как границы интервалов, так и их средние температуры. Поэтому совместная обработка результатов из разных серий невозможна в силу даже чисто технических причин, без учета объективных различий в свойствах образца при других условиях измерений. Калориметрические результаты в области ФП удобнее представить в виде зависимости  $H(T)$  (см. рис. 1б). Следует отметить, что, в отличие от большинства других калориметрических работ, в этой и ряде других публикаций авторы [2] приводят не только средние значения теплоемкостей как функции от средних температур интервалов, но и величину интервалов, благодаря чему в соответствии с формулой (1) можно вычислить значения  $T_1$  и  $T_2$  для каждой экспериментальной точки и перейти от  $C_p(T)$  к  $H(T)$ .

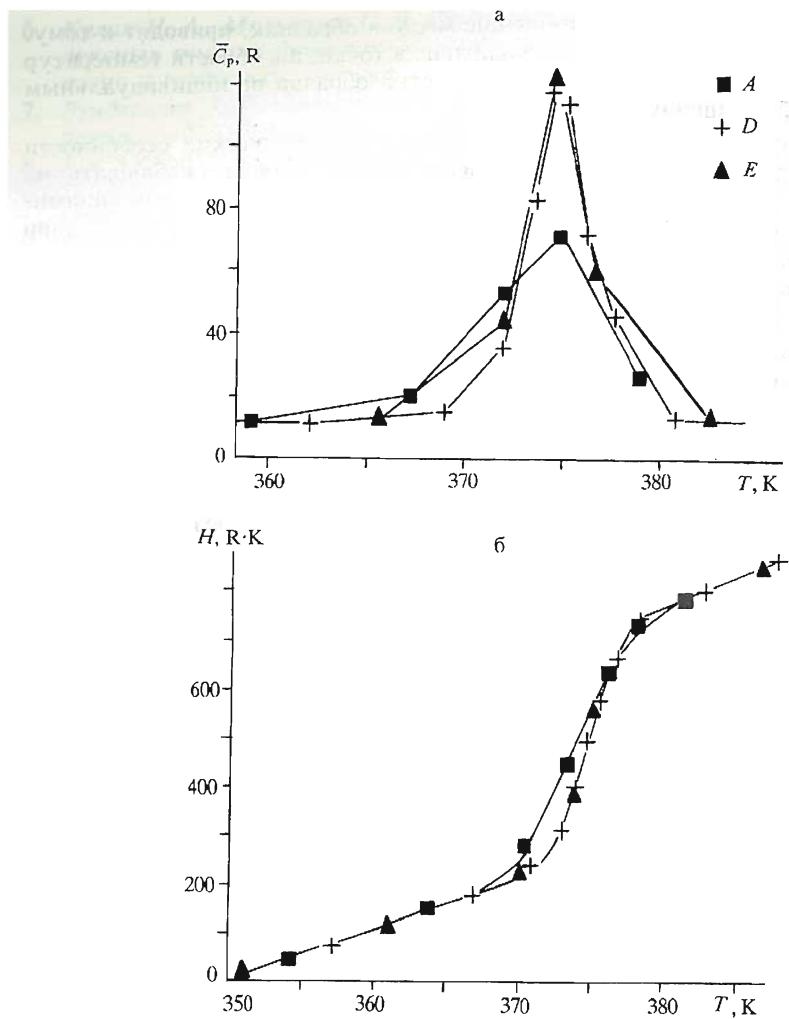


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости (а) и энталпии (б) в области фазового перехода  $\gamma$ — $\beta$  в  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Энталпия в области ФП аппроксимировалась выражением

$$H = \left\{ a_1 \cdot (T - 350) + b_1 \cdot (T - 350)^2 / 2 \right\} \cdot (1 - F(T)) + \\ + \left\{ a_2 \cdot T + b_2 \cdot T^2 / 2 \right\} \cdot F(T) + \Delta H_{\text{n}} \cdot F(T). \quad (2)$$

Первое слагаемое — регулярная энталпия вещества до ФП:  $C_p = a_1 + b_1 \cdot T$ , второе — регулярная энталпия после ФП:  $C_p = a_2 + b_2 \cdot T$ , третье — поглощение тепла в процессе самого ФП, т. е. непосредственно аномальная часть теплоемкости:  $\Delta C_p = \Delta H_{\text{n}} \cdot F'(T)$ . Здесь коэффициенты  $a_i$  и  $b_i$  определяются линейной аппроксимацией теплоемкости в ближайших окрестностях ФП,  $F(T)$  — функция распределения частей образца по температуре,  $\Delta H_{\text{n}}$  — энталпия ФП.

Три серии измерений в области ФП (*A*, *D* и *E*) отдельно аппроксимировались по формуле (2) в приближении нормального распределения для  $F(T)$ . Сумма квадратов отклонений минимальна при следующих значениях подгоночных параметров:

Серия	Температура перехода ( $T_{\text{п}}$ ), К	Дисперсия $T_{\text{п}} (s)$ , К	$\Delta H_{\text{п}}$ , Р · К
<i>A</i>	373,9	2,99	439,8
<i>D</i>	374,9	1,80	442,2
<i>E</i>	374,7	1,54	434,8

Здесь  $T_{\text{п}}$  и  $s$  — параметры нормального распределения. Полученные значения энталпии ФП существенно отличаются от сообщавшихся значений [2]. В этой же работе содержится обзор литературных данных по теплотам данного превращения. Все значения (их пять) лежат в интервале от 384,9 до 461,9 Р · К. Значения в [2] максимальны. По-видимому, как и в случае с кварцем, энталпия ФП завышена за счет включения в избыточную теплоемкость части регулярной теплоемкости. Правильное значение энталпии  $\gamma - \beta$  перехода в  $\text{Cu}_2\text{S}$  близко к 440 Р · К.

Рассмотрим теперь другие параметры ФП. Температура меняется не-значительно. Интерес представляет изменение  $s$ , характеризующей „размытость“ превращения. Отличие результатов серии *A* (первой по времени) от последующих хорошо заметно на рис. 1б. Уменьшение  $s$  означает, что последовательность нагреваний и охлаждений гомогенизирует образец.

Температурная предыстория вообще существенно влияет на результаты термодинамических исследований сульфидов. Можно выделить два вида проявления этого влияния. Первый представлен низкотемпературным ФП в  $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$  [3] в окрестностях 220 К. Механизм структурных изменений не известен. Энталпия превращения зависит от тепловой предыстории образца. При незначительном переохлаждении (20 К) аномалия теплоемкости вообще не обнаружена. После длительного (11 ч) выдерживания при низкой температуре (84 К) получена максимальная энталпия превращения 7,34 Р · К. Форма пика теплоемкости соответствует функции плотности вероятности нормального распределения с дисперсией порядка 3 К.

Кинетика данного твердофазного превращения проявляется в изменении количественного соотношения высоко- и низкотемпературных фаз после выдержки образца в области устойчивости низкотемпературной фазы. Соответственно этому меняется измеренная энталпия:  $\Delta H_{\text{изм}} = x \cdot \Delta H_{\text{п}}$ , где  $x$  — доля образца в низкотемпературной фазе. Скорость превращения из высоко- в низкотемпературную модификацию низка, так как определяется разностью энергий активации прямой и обратной реакций, т. е. тепловым эффектом реакции. Калориметрические эффекты при нагревании в области ФП соответствуют изменению энталпии по формуле (2) с изменяющимся значением  $\Delta H_{\text{п}}$  при практически неизменной функции распределения по температурам перехода ( $F(T)$ ). Кинетика структурных перестроек такого типа подробно исследована в работе [4] для составов  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . Там же предложена термодинамическая модель двухфазной ассоциации для случаев спада твердого раствора, который может метастабильно существовать в двух различных структурных модификациях.

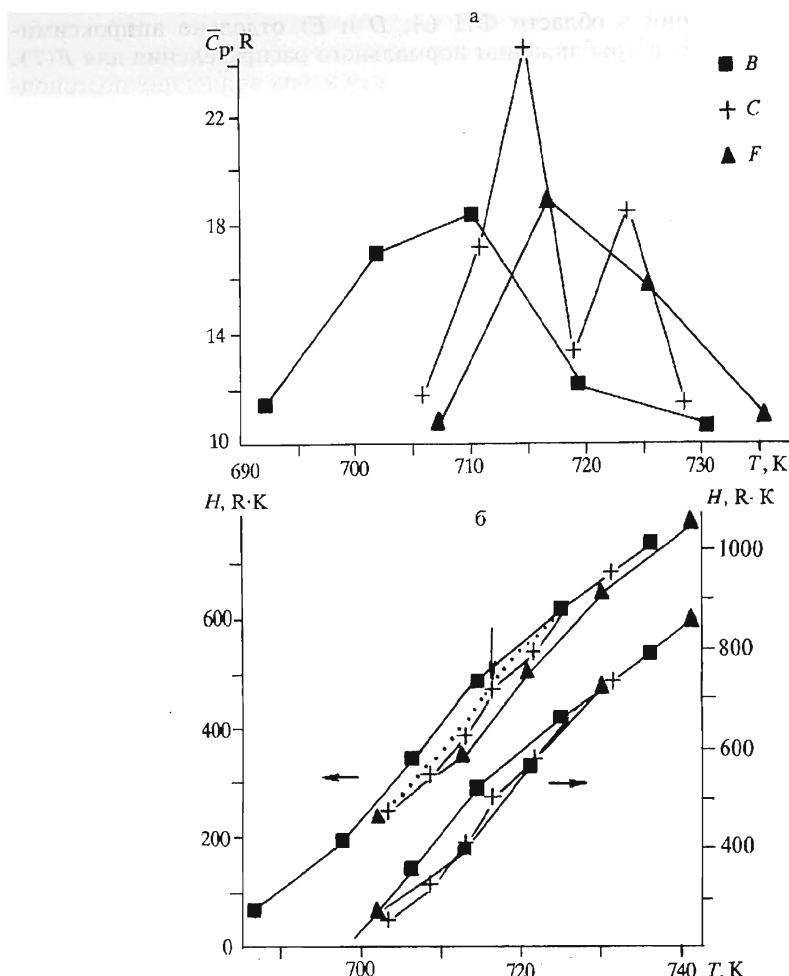


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости (а) и энталпии (б) в области фазового перехода  $\beta\rightarrow\alpha$  в  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Нижний набор кривых показан с учетом поправки на неполное превращение из  $\alpha$  в  $\beta$  перед началом серии измерений  $F$ .

Иначе обстоит дело при переходе  $\beta\rightarrow\alpha$  в  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Результаты трех серий измерений  $\bar{C}_p(T)$  показаны на рис. 2а, зависимость  $\dot{H}(T)$  — на рис. 2б. Последовательные циклы нагревания и охлаждения изменяют образец: температура перехода возрастает. Особенность данного перехода — малая скорость превращения и, как следствие, длительное выжидание равновесия, необходимое в адиабатической калориметрии. На рис. 2б показана зависимость энталпии от одного параметра — температуры. На самом деле энталпия в области перехода зависит еще и от времени. Пунктиром показана гипотетическая равновесная зависимость  $H(T)$ . Поскольку при нагревании и конечных временах изотермической выдержки в калориметрическом эксперименте образец не успевает поглотить все тепло, необходимое для достижения равновесия, значения  $H(T)$

занижаются. В серии С одна точка была измерена с изотермической выдержкой 1118 мин (на графике отмечена стрелкой), тогда как до и после нее время выдержки было соответственно 235 и 382 мин. Эта точка наиболее близка к равновесной зависимости  $H(T)$ . Как видно, даже адиабатическая калориметрия не позволяет получить полностью равновесные термодинамические данные для сульфидных фаз на больших температурных интервалах при ФП с малым тепловым эффектом.

На этом же ФП проявляется эффект неполного превращения из высокотемпературную фазу как в рассмотренном выше примере с  $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ . На верхней части рис. 2б точки серии F расположены так, как если бы исходное состояние во всех трех сериях было одинаковым. Энталпия после ФП оказалась систематически заниженной. На нижней части рис. 2б это систематическое снижение откорректировано, и результаты для серий С и F хорошо совпали. При расчете энталпии ФП  $\beta-\alpha$   $\text{Cu}_2\text{S}$  результаты серии F должны либо исключаться, либо корректироваться на величину 24 R · К.

Кратко результаты данной работы можно сформулировать следующим образом. Высокая реакционная способность (в смысле структурных перестроек) сульфидов обусловила большое количество ФП при изменении температуры и состава. В результате энталпии переходов и скорости фазовых превращений оказались невелики. По этой причине стандартный подход к обработке калориметрических результатов приводит к большим систематическим ошибкам в значениях энталпии ФП. Учет систематических ошибок показан на примере  $\gamma-\beta$  превращения в  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Для корректного определения термодинамических данных для сульфидов необходим тщательный учет всех возможных источников ошибок, как это показано на примере ФП в  $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дребущак В. А., Дементьев С. Н. Термоаналитическое исследование кварца вблизи  $\alpha-\beta$  перехода // Геохимия. — 1993. — № 9. — С. 1341—1353.
2. Gronvold F., Westrum E. F. Jr. Thermodynamics of copper sulfides I. Heat capacity and thermodynamic properties of copper (I) sulfide,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , from 5 to 950 K // J. Chem. Thermodynamics. — 1987. — V. 19. — P. 1183—1198.
3. Stolen S., Gronvold F., Westrum E. F. Jr. Thermodynamics of copper sulfides IV. Heat capacity and thermodynamic properties of  $\text{Cu}_{1,90}\text{S}$  from 5 to 750 K,  $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ , from 5 to 1000 K,  $\text{Cu}_{1,98}\text{S}$ , from 300 to 1000 K, and  $\text{Cu}_{1,995}\text{S}$ , from 300 to 750 K // J. Chem. Thermodynamics. — 1990. — V. 22. — P. 1035—1057.
4. Новиков Г. В., Егоров В. К., Соколов Ю. А. Пирротины. — М.: Наука, 1988. — 184 с.

В. А. Кляхин

## ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ХРИЗОБЕРИЛЛА ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Излагаются результаты экспериментальных исследований по определению растворимости александрита и условий роста хризоберилла на затравочный кристалл.

Приводятся данные по растворимости александрита в 1 М растворах натриевых солей основных неорганических кислот. Растворимость определялась по потере веса блока александрита.

Проведены эксперименты по разращиванию затравочных кристаллов хризоберилла методом температурного перепада по схеме перекристаллизации. В качестве основного растворителя использовался  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Во всех случаях отмечен стабильный рост затравок со скоростью до 0,22 мм/сут. Цвет растущего слоя желтовато-зеленоватый. Наросший слой содержит многочисленные прополы за счет многоголового роста. Добавка других анионов не оказывает существенного влияния на скорость роста, но приводит в некоторых случаях к изменению цвета растущего хризоберилла. У отдельных образцов наблюдается эффект кошачьего глаза.

### ВВЕДЕНИЕ

Александрит — разновидность хризоберилла — является одним из самых популярных драгоценных камней. В настоящее время хризоберилл с александритовым эффектом выращивается из расплава и флюса. Однако по цветовым характеристикам он отличается от лучших природных образцов. Дальнейшее улучшение расплавного и флюсового александрита связано с преодолением больших методических трудностей. Поэтому остается актуальной разработка гидротермального метода выращивания александрита.

Нами излагаются результаты исследований по достижению эффективного роста затравочных пластин хризоберилла в гидротермальных растворах при 873—878 К и давлении до 1000 бар. На первом этапе определялась растворимость александрита в растворах натровых солей основных неорганических кислот. После этого, с учетом полученных результатов по растворимости, была проведена серия экспериментов по разращиванию затравочных пластин хризоберилла методом температурного перепада по синтезной и перекристаллизационной схемам.

**Растворимость александрита** определялась по потере веса блока. Блок александрита, выращенного по методу Чохральского, помещался в автоклав из жаропрочного сплава ЭИ 437Б (ХН77ТЮР) объемом 15—16 мл на специальной державке так, чтобы он находился в верхней части сосуда выше поверхности залитого раствора. В качестве растворителя применялись соли  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaPO}_3$ . Соли  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaPO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  загружались в автоклав в твердом состоянии, остальные — в виде раствора нужной концентрации. Коэффициент заполнения автоклава 0,5 обеспечивал при 873 К давление 1000—1300 бар. После 4—5-суточной выдержки в изотермических условиях автоклав закаливали в холодной воде, блок извлекали, промывали, просушивали и взвешивали. По разности веса блока до и после опыта рассчитывалась растворимость александрита. Данные по проведенным экспериментам приведены в табл. 1. Разброс между параллельными опреде-

Таблица 1.

Данные по растворимости александрита

Растворитель	Исходная концентрация растворителя, моль/л	Растворимость	
		г/мл	моль/л
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	1,0	0,002(2)	0,009
NaPO <sub>3</sub> **	1,0	0,002(4)	0,019
NaNO <sub>3</sub>	1,0	0,003	0,024
NaCl	5,0	0,005(3)	0,042
NaF	0,22	0,008	0,063
NaHCO <sub>3</sub>	1,0	0,004	0,032
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,0	0,015	0,118

\* Часть Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кристаллизовалась на дне автоклава при температуре эксперимента.

\*\* NaPO<sub>3</sub> реагировал со сплавом с образованием фосфата никеля на стенах автоклава и кристаллов NaBePO<sub>4</sub> на блоке александрита.

лениями не превышал 20 % от средней величины. Концентрация растворителя указана по исходной загрузке.

В опытах с Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> после закалки на дно автоклава выпадала сливная масса сульфата, которая осаждалась из раствора за счет уменьшения растворимости соли при повышении температуры. Поэтому приводимые значения растворимости относятся к концентрации насыщения Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 873 К. Также не соответствуют истинной растворимости данные, полученные в растворе NaPO<sub>3</sub>, так как происходила реакция NaPO<sub>3</sub> с автоклавом с образованием фосфата никеля и кристаллов NaBePO<sub>4</sub>.

Полученные данные по растворимости александрита позволили выбрать наиболее перспективный растворитель — Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Рост на затравочные пластины. Эксперименты проводились по стандартной методике, которая ранее была использована нами при разработке гидротермального метода выращивания изумруда\* в автоклавах из стали 12Х18Н10Т объемом 170 мл при средней температуре 873 К, температурном перепаде 72—89 К, давлении около 1000 бар и коэффициенте заполнения 0,45. Измерительные термопары вставлялись в каналы диаметром 3,5 мм, просверленные по оси обтюратора и под дном автоклава. Расстояние от головки термопар до внутренней поверхности автоклава — 5—6 мм.

Затравочные пластины выпиливались из монокристалла александрита, выращенного по методу Чохральского. В качестве базового растворителя выбран Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Первоначально было проведено разращивание затравочных пластин по схемам синтеза и перекристаллизации в 1 М растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В первом случае в качестве исходной шихты брались прессованные таблетки BeO и кусочки лейкосапфира, во втором — синтетический хризоберилл. Более качественный рост происходил по схеме перекристаллизации. При использовании схемы синтеза за счет высокой скорости переноса на стенах автоклава отлагается волокнистая плотная масса хризоберилла. Слаборастущие грани затравочного кристалла также экранируются тонковолокнистым слоем хризоберилла. При

\* Букин Г. В., Годовиков А. А., Кляхин В. А., Соболев В. С. Методы выращивания кристаллов изумруда // Рост кристаллов. — М., 1980. — № 13. — С. 215—223.

Таблица 2. Эксперименты по перекристаллизации хризоберилла

Состав раствора	Продолжительность, сут	Скорость роста, мм/сут	Цвет хризоберилла
1 M $\text{Na}_2\text{CO}_3$	12	0,1	Светло-желтовато-зеленый
1,5 M $\text{Na}_2\text{CO}_3$	12	0,15	»
1 M $\text{NaHCO}_3$	12	0,1	»
1 M $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	12	0,04	Темно-зелено-вато-коричневый
1,5 M $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	8	0,13	»
1 M $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,25 \text{ M NaF}$	12	0,15	Светло-желтовато-зеленый
1,5 M $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,5 \text{ M NaF}$	23	0,22	»
1 M $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1 \text{ M NaNO}_3 + 0,25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	12	0,11	Темно-зелено-вато-серый
1 M $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1 \text{ M NaNO}_3$	12	0,04	Темно-коричневый

использовании схемы перекристаллизации при тех же условиях все грани затравочного кристалла остаются чистыми. Поэтому дальнейшие эксперименты по оценке влияния концентрации растворителя, присутствия дополнительных анионов на скорость роста хризоберилла и стабильность массопереноса во времени проводились по схеме перекристаллизации.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2, анализ данных которой позволяет установить слабое влияние фторидного, нитратного и сульфатного анионов на скорость роста хризоберилла. Во всех экспериментах отмечен стабильный рост затравочных кристаллов (до 0,22 мм/сут). Однако происходит многоголовый рост в направлении [001] с многочисленными „проколами“ между индивидуумами. Грани {100} и {101} растут очень медленно и без „проколов“. Цвет хризоберилла, растущего в карбонатном и карбонатно-фторидном растворах, светло-желтовато-зеленый. Добавление  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$  приводит к изменению цвета: наросший слой становится темным, а в тонких осколках — зеленовато-серым или зеленовато-коричневым. Некоторые кристаллы с параллельно-шестоватым строением имеют шелковистый отлив и у них отмечается эффект „тигрового глаза“: при наклоне кристалла цвет изменяется от светло-желтовато-зеленоватого до коричневого.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены условия стабильного роста хризоберилла на затравочный кристалл в гидротермальных растворах путем кристаллизации хризоберилла шихты: средняя температура 873 К, 1—1,5 М раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , коэффициент заполнения 0,45.

2. Скорость роста затравочного кристалла возрастает с увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Дополнительное введение  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  существенно не влияет на массоперенос, но нитрат- и сульфат-ионы приводят к изменению цвета хризоберилла от светло-желтовато-зеленоватого до темного почти черного.

*H. V. Сурков*

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ  
И ПЛАВЛЕНИЯ ДИВАРИАНТНЫХ АССОЦИАЦИЙ  
В ФОРСТЕРИТНОРМАТИВНОЙ ЧАСТИ  
СИСТЕМЫ CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>  
В СВЯЗИ С ПЕТРОЛОГИЕЙ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ**

Экспериментально исследованы моновариантные реакции плавления в форстеритнормативной части системы CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> при высоких давлениях и лучи моновариантных реакций: Fo + L = Cpx + Opx + Sp, L = Cpx + Opx + An + Sp, Opx + Sp + L = Cpx + Gr, Fo + Opx + L = Cpx + Gr, Opx + L = Cpx + Gr и L = Fo + Cpx + Opx + Gr при давлениях от 12 до 30 кбар. Установлены составы сосуществующих фаз в экспериментах на ликвидусе и солидусе. Проведена увязка топологии основных лучей моновариантных реакций в системе CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>, которая позволила сгруппировать в единую сеть лучи известных моновариантных реакций в форстеритнормативной области составов. Проанализированы особенности плавления системы, главной чертой которых является исчезновение конод, пересекающих плоскость Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при повышении давления, и, соответственно, исчезновение на ликвидусе таких фаз, как форстерит и шпинель. На основании строения фазовой диаграммы системы CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> в форстеритнормативной части рассмотрена последовательность смены устойчивости ассоциаций фаз при увеличении давления. Показано модельное подобие полей устойчивости дивариантных ассоциаций в системе CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> и устойчивости ассоциаций природных парагенезисов, а также правомочность использования положения лучей моновариантных реакций в качестве основы границ для выделения фаций глубинных пород.

Исследование процессов магмообразования и генезиса глубинных пород представляет собой одну из актуальных задач геологических наук. Наиболее продуктивный метод решения таких вопросов — экспериментальное моделирование глубинных процессов. Прямые эксперименты с образцами горных пород и минералов оказываются низкоинформационными из-за технической сложности контроля за физико-химическими условиями во время экспериментов. Поэтому в петрологии основным методом экспериментального исследования является моделирование на синтетических упрощенных системах, состоящих из главных (по количеству) компонентов моделируемых пород. Первыми четырьмя главными компонентами в составе глубинных пород являются оксиды Si, Mg, Al и Ca, которые составляют 80—90 мас.% от содержания в таких породах, как лерцолиты, дуниты, гранатовые лерцолиты, эклогиты, гарцбургиты и т. п. В системе CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> (CMAS) образуются практически все фазы, соответствующие минералам глубинных пород.

Сравнение фазовых взаимоотношений в системе CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> и в глубинных парагенезисах показывает унаследованность характера границ фазовых объемов в глубинных парагенезисах по отношению к данной системе. Все это дает основание считать эту систему достаточно полным объектом для моделирования глубинных процессов и пород, а техническая возможность строгого контроля химических условий при работе с такими составами делает экспериментальное исследование корректным и с точки зрения химии. Поэтому система CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> представляет собой наиболее популярный объект для моделирования глубинных парагенезисов.

Наиболее исследованной частью системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  является форстеритнормативная область составов, для которой накоплен достаточно большой экспериментальный материал. При некотором критическом осмыслении и небольшом экспериментальном дополнении он позволяет описать топографию части системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и на этой основе проводить широкие интерпретации по устойчивости глубинных ультраосновных парамагнезисов.

Ключевым моментом в строении форстеритнормативной части системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  является наличие в субсолидусной области трех моновариантных реакций  $\text{An} + \text{Fo} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$ ,  $\text{Opx} + \text{An} + \text{Sp} = \text{Cpx} + \text{Gr}$ ,  $\text{Sp} + \text{Opx} + \text{Cpx} = \text{Gr} + \text{Fo}$  [1, 2], лучи которых при низких температурах пересекаются [3, 4], образуя нонвариантную точку ( $\text{Cpx}, \text{Opx}, \text{Gr}, \text{Fo}, \text{An}, \text{Sp}$ ), и контролируют устойчивость и порядок смены ассоциаций при возрастании давления.

Имеются достаточно точные данные для ликвидуса системы, полученные при атмосферном давлении еще Андерсоном [5], Осборном и Тайтом [6] и уточненные Лонгши [7]. Серия систематических исследований при высоких давлениях выполнена Пресналом с сотрудниками [8–10], кроме того имеются данные по ликвидусу в отдельных изобарических сечениях [11, 12, 13], а также по плавлению отдельных составов [1, 14]. Эти данные разрознены и несколько противоречивы, однако они позволили выявить сокращение полей кристаллизации шпинели и форстерита при увеличении давления, что имеет фундаментальное значение и служит основой для предположения о существовании „эклогитового барьера“.

В связи с этим настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию положения лучей моновариантных реакций в форстеритнормативной части системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование проводили с помощью аппарата типа „поршень—цилиндр“ [15, 16] по методике, мало отличающейся от общепринятой для этого типа аппаратов. В качестве нагревательного устройства использована ячейка на основе хлорида натрия, подобная той, которую предложил Мирвальд и др. [17]. Выбор именно этой ячейки связан с тем, что она позволяет не только наиболее точно контролировать давление, но и не содержит водосодержащих материалов.

Во время нагрева из водосодержащих материалов, слагающих ячейку, выделяется вода, которая взаимодействуя с графитовым нагревателем, создает заметное давление водорода, который, в свою очередь, свободно проникает через стенки платиновой ампулы и вызывает появление расплава, в связи с этим искажается взаимоотношение фаз. Согласно нашим данным, плавление в ячейке на основе талька и пирофиллита может происходить на 200–300 °C ниже, чем в ячейке на основе прокаленного хлорида натрия, поэтому применение подобной ячейки позволило проводить эксперименты по исследованию ликвидуса системы.

Давление определяли по усилию нагрузки за вычетом поправки на трение, которую вычисляли по разнице усилия нагружения и расчетного усилия, необходимого для фазового перехода  $\text{Bi}_1-\text{Bi}_{\text{III}}$  (25,4 кбар) при комнатной температуре. Для калибровки висмутовую проволочку длиной 3 мм в таблетке из хлористого серебра помещали непосредственно на поршень. Точность поддержания и измерения давления нами не определялась, но по оценкам разных исследователей [17] на „ячейке низкого трения“ составляет около

$\pm 0,3$  кбар. Для определения и регулировки температуры использовали платинородиевую термопару PtRd6—PtRd30, а управление производили при помощи высокоточного регулятора ВРТ-3 (точность поддержания  $\pm 1$  °C). Влияние давления на ЭДС термопары не учитывали. Точность измерения температуры по этой методике оценивается не хуже  $\pm 10$  °C [16].

Исходные вещества приготовлены весовым методом из прокаленных (1100—1400 °C; 5—6 ч) оксидов марки ОСЧ. Из них были приготовлены смеси, отвечающие по стехиометрии  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , которые были раскристаллизованы при 1350—1450 °C и 1 атм в ассоциации фаз субсолидуса. Прокаливание смесей через 8—10 ч чередовали с растиранием в ступке из твердого сплава до полного исчезновения исходных оксидов. Кроме того, использовали оксид алюминия, который получен прокаливанием гидрооксида алюминия марки ОСЧ.

Диопсид, протоэнстатит, форстерит и шпинель легко синтезируются при атмосферном давлении. Смесь, отвечающая по составу пиропу, была расплавлена в прозрачное стекло при атмосферном давлении и температурах несколько выше 1650 °C. Характеристики использованных смесей приведены в табл. 1.

Для проведения эксперимента образец помещали в платиновую ампулу, просушивали при 500—600 °C в течение 7—8 ч и герметизировали электросваркой.

Анализ продуктов экспериментов проводили рентгенофазовым методом, состав фаз определяли с помощью электронного микроанализатора. Для исследования образцов из них изготавливали двусторонний полированный шлиф, который изучали обычными петрографическими методами с помощью поляризационного микроскопа. При изучении ликвидуса оптическое исследование шлифа является единственным методом, показывающим однозначные признаки плавления состава. Шлиф всегда изготавливали, ориентированно, из поперечного скола образца.

Зерна фаз в продуктах опытов при отсутствии плавления имели размер 5—20 микрон, редко достигающий 30 микрон. Это несколько затрудняет изучение состава фаз с помощью электронного микроанализатора. Увеличение продолжительности экспериментов не дает заметного возрастания размера зерен фаз.

При появлении первых следов плавления размер зерен фаз увеличивался в среднем до 30—100 микрон. Размеры зерна шпинели практически всегда не

Таблица 1. Характеристика исходных веществ

Номер смеси	Химический состав (мас. %)	Исходные вещества	Условия обработки	Окончательный набор фаз
S-69	Di30 Pyr70	Di, Glass(Pyr)	1 атм, 1600 °C, 1 ч	Glass
S-67	Di40 Pyr60	Di, Glass(Pyr)	Механическая смесь	Di+Glass
S-79	Di40 Pyr60+5Fo	Di, Glass(Pyr), Fo	Механическая смесь	Di+Glass+Fo
S-82	Di64,6 En7,5 Sp10,1 Fo17,7	Di, PEn, Sp, Fo	1 атм, 1600 °C, 1 ч	Glass
S-83	Sp9,2 Fo4 Di27,2 En59,5	Di, PEn, Sp, Fo	1 атм, 1600 °C, 1 ч	Glass

Примечание: Здесь и далее: Di — диопсид ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), Pyr — пироп ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), Fo — форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), En — энстатит ( $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ), Sp — шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), PEn — протоэнстатит, Glass — стекло.

превышали 3—5 микрон и были хорошо видны в стекле и других фазах в виде хорошо ограненных октаэдров.

Жидкость закаливается в виде стекла не во всех экспериментах, при температурах вблизи солидуса происходит раскристаллизация жидкости в закалочные фазы, представленные преимущественно клинопироксеном и реже форстеритом. Закалочные фазы имеют характерную структуру типа „петушиного хвоста“ либо „мороза на окнах“, по которой их легко отличить от других фаз. Анализ состава закалочных фаз с помощью электронного микронализатора не дает информации о составе исходной жидкости, поскольку состав заметно изменяется от точки к точке, и в некоторых случаях общая сумма оксидов оказывается значительно меньше 100 % (до 95 %). Последнее явление, скорее всего, связано с невозможностью хорошо отполировать поверхность закалочных фаз. На их поверхности остается заметная шагрень. В более высокотемпературных опытах жидкость удается частично закалить в стекло. Однако с течением времени (1—2 месяца) стекло постепенно переходит в агрегат закалочных фаз. Такой агрегат дает анализы состава, близкие к составу стекла. В результате, практически невозможно определить составы жидкости в самых интересных опытах, непосредственно вблизи солидуса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования луча реакции  $Fo + L = Cpx + Opx + Sp$  были выбраны два состава, находящиеся внутри тетраэдра составов (Fo, Sp, Di, En) (см. табл. 1, S-82, S-83). Луч реакции прослежен в интервале давлений 12—20 кбар. В области солидуса всегда диагностируются четыре фазы Fo, Cpx, Opx и Sp, а в области ликвидуса всегда фиксируется форстерит, иногда клинопироксен, шпинель и ортопироксен. Результаты экспериментов приведены в табл. 2 и на рис. 1. Из-за плохой закаливаемости расплава в стекло получить удовлетворительные анализы жидкости удалось лишь в части опытов (см. табл. 5). Наши результаты показывают, что луч реакции  $Fo + L = Cpx + Opx + Sp$  расположен на 50—70 °С выше, чем следует из данных Преснала [8, 10]. Это расхождение можно удовлетворительно объяснить, если, рассматривая результаты экспериментов, приведенных в работе Преснала [8, 10], обратить внимание на постоянное присутствие стекла в продуктах экспериментов (см. табл. 3 [8] и табл. 1 [10]). Поскольку Преснalom использовано нагревательное устройство, изготовленное из водосодержащих фаз [18], то такое подплавление составов, по нашему мнению, происходит за счет существенного давления водорода в подобных устройствах. Кроме того, анализируя данные работы Преснала с соавторами [9] по исследованию сечения диопсид—форстерит—анортит, получаем значения температур, более высокие нежели в предыдущих работах и практически совпадающие с нашими результатами.

Реакция  $L = Cpx + Opx + An + Sp$  исследована нами в интервале давлений 12—14 кбар. Для изучения луча этой реакции были выбраны составы в сечении диопсид—пироп (см. табл. 1, S-69, S-67). Результаты экспериментов приведены в табл. 3 и на рис. 1, составы жидкости и существующих с ней фаз — в табл. 6. Луч реакции  $L = Cpx + Opx + An + Sp$  прослежен в интервале давлений 12—16 кбар, где он расположен практически горизонтально. Наши результаты достаточно хорошо совпадают с данными Куширо и Йодера [1] по плавлению для состава  $An_{50}Fo_{50}$ , а также Преснала и др. [9]. Для согласования луча этой реакции с расположением нонвариантной точки ( $L$ , Cpx, Opx, An, Sp, Fo) требуется достаточно резкое изменение его наклона в интервале давлений

Таблица 2.

Условия проведения и результаты экспериментов  
по исследованию луча реакции  $\text{Fo} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$

Номер опыта	Давление, кбар	Температура, °C	Длительность, ч	Исходный состав		Продиагностированные фазы
				номер	химический состав, мас. %	
P-121	20	1534	1	S-82	(Sp10,1 Fo17,7 Di64,6 En7,5)	Opx + L + Fo
P-118	20	1509	1	»	—	Cpx + L + Fo
P-145	17	1539	1	»	—	Cpx + L + Fo
P-144	17	1510	1	»	—	Cpx + L + Fo
P-122	17	1508	1	»	—	Fo + Cpx + Sp + L
P-143	17	1484	1	»	—	Cpx + L + Fo
P-125	17	1459	1	»	—	Cpx + Fo + Sp + Opx
P-142	17	1458	1	»	—	Cpx + Fo + Sp + Opx
P-141	17	1433	1	»	—	Cpx + Fo + Sp + Opx
P-210	14	1509	1	»	—	Fo + L
P-200	14	1484	1	»	—	Cpx + Fo + L
P-128	14	1459	0,8	»	—	Cpx + Opx + Fo + Sp
P-127	14	1431	1	»	—	Cpx + Opx + Fo + Sp
P-212	12	1484	1	»	—	Cpx + L + Fo
P-201	14	1484	1	S-83	(Sp9,2 Fo4 Di27,2 En59,5)	Cpx + L + Opx + Fo
P-140	14	1410	1	»	—	Cpx + Opx + Sp + Fo
P-139	14	1408	1,3	»	—	Cpx + Opx + Fo + Sp
P-138	14	1383	1	»	—	Cpx + Opx + Fo + Sp

П р и м е ч а н и е: Opx — ортопироксен, Cpx — клинопироксен, Ap — аортит, Gr — гранат, L — жидкость.

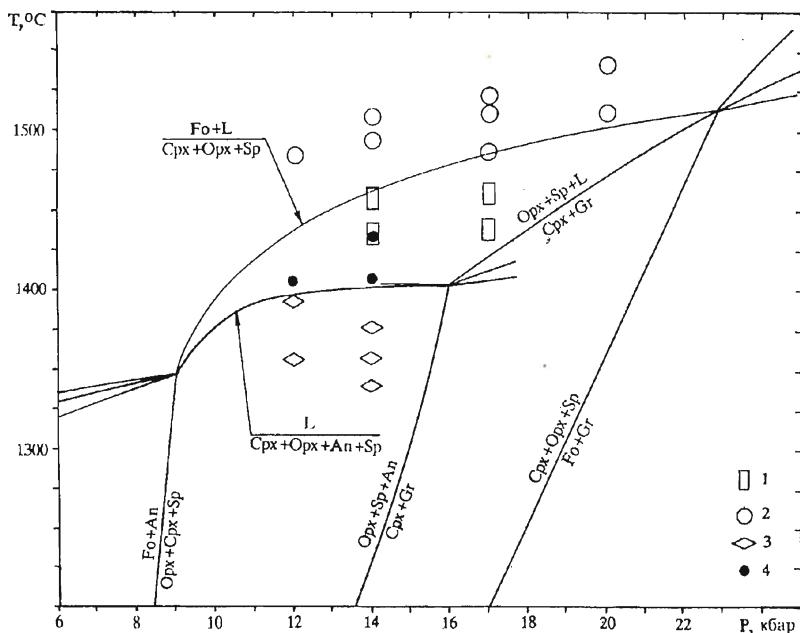


Рис. 1. Результаты экспериментов по исследованию лучей моновариантных реакций  $\text{Fo} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$  и  $\text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp} + \text{An}$ :

1 — Cpx + Opx + Sp + Fo; 2 — L ± кристаллические фазы (реакция  $\text{Fo} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$ );  
3 — Cpx + Opx + Sp + An; 4 — L ± кристаллические фазы (реакция  $\text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp} + \text{An}$ ).

Таблица 3.

Условия проведения и результаты экспериментов  
по исследованию лучей реакций  $\text{Opx} + \text{Sp} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$ ,  
 $\text{Fo} + \text{Opx} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$  и  $\text{Opx} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$

Номер опыта	Давление, кбар	Темпера-тура, °С	Длитель-ность, ч	Исходный состав		Продиагности-рованные фазы
				номер	химический состав, мас. %	
P-65	30	1660	0,3	S-67	Di40 Pyr60	L
P-79	30	1638	0,5	»	»	L
P-207	30	1635	0,3	»	»	L+
P-71	30	1610	1	»	»	L+
P-78	30	1610	0,5	»	»	L+
P-75	30	1609	1	»	»	L + Opx
P-80	30	1586	1	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-32	25	1611	0,5	»	»	L
P-83	25	1588	0,5	»	»	L + Opx + Fo
P-25	25	1550	0,5	»	»	Opx + Gr + Cpx
P-85	25	1510	3	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-89	25	1485	2,5	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-90	25	1462	1	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-30	20	1600	1,4	»	»	L + Sp + Opx + Fo
P-206	20	1510	1	»	»	L+
P-58	20	1481	2	»	»	Cpx + Opx
P-52	20	1460	4,2	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-62	20	1457	4	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-66	30	1665	0,3	S-69	Di30 Pyr70	L
P-208	30	1635	0,3	»	»	L+
P-72	30	1610	0,3	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-198	28	1620	0,5	»	»	L
P-120	28	1585	0,5	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-117	28	1560	2	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-33	25	1611	0,5	»	»	L
P-26	25	1550	0,5	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-38	25	1511	2,5	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-40	25	1502	3	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-88	25	1482	2,5	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-63	25	1457	2	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-31	20	1602	1,4	»	»	L + Opx
P-119	20	1532	1	»	»	L + Sp
P-205	20	1510	1	»	»	Cpx + Opx + Fo + L
P-50	20	1510	3	»	»	Cpx + Opx + Sp + L
P-92	18	1460	2,5	»	»	L + Sp + Opx + Fo
P-101	18	1435	2	»	»	L + Fo + Sp + Opx
P-100	18	1407	2	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-99	16	1400	0,4	»	»	L + Opx + Fo
P-102	16	1383	2	»	»	Cpx + Opx + Gr
P-106	14	1429	2	»	»	Opx + Sp + Fo + L
P-105	14	1408	2	»	»	L + Sp + Opx + Fo
P-103	14	1375	2	»	»	Opx + Sp + An + Cpx
P-104	14	1357	3	»	»	Opx + Sp + An + Cpx
P-107	14	1332	3	»	»	Cpx + Opx + Sp + An
P-131	12	1407	2	»	»	L + Fo
P-129	12	1391	1	»	»	Cpx + Opx + Sp + An
P-123	12	1357	2	»	»	Cpx + Opx + Sp + An

Примечание. Знак (+) после (L) означает присутствие в продуктах опыта совместно с преобладающей жидкостью кристаллической фазы, определить которую не удается.

Таблица 4. Условия проведения и результаты экспериментов по исследованию луча реакции  $L = Fo + Cpx + Opx + Gr$

Номер опыта	Давление, кбар	Температура, °C	Длительность, ч	Исходный состав		Продиагностированные фазы
				номер	химический состав, мас. %	
P-113	30	1558	1	S-79	Di40 Pyr60 + 5Fo	$L + Fo + Cpx + Opx$
P-115	30	1533	0,3	»	»	$Cpx + Gr + Opx + Fo$
P-112	28	1582	0,5	»	»	$L + Cpx$
P-202	28	1559	1	»	»	$L + Fo + Cpx + Opx$
P-116	28	1533	0,5	»	»	$Cpx + Gr + Opx + Fo$
P-111	28	1532	1	»	»	$Cpx + Gr + Opx + Fo$

Таблица 5. Анализы состава жидкости и существующих с ней фаз из продуктов опытов по исследованию реакции  
 $L + Fo = Cpx + Opx + Sp$

Номер опыта	Фаза	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Сумма	Ca	Mg	Al	Si	Сумма катионов
		1	2	3	4						
P-118	L	15,88	27,68	8,30	46,33	98,19	0,626	1,519	0,360	1,658	4,16
	Fo	1,04	54,88	0,29	42,27	98,46	0,040	2,968	0,012	1,487	4,51
P-145	L	22,47	16,19	9,95	51,15	99,76	0,871	0,874	0,425	1,809	3,98
	Fo	22,99	14,34	10,51	52,07	99,91	0,889	0,771	0,447	1,835	3,95
P-122	L	21,25	18,08	9,91	50,73	99,97	0,824	0,975	0,423	1,784	4,01
	Fo	22,32	15,98	10,33	50,50	99,13	0,875	0,871	0,445	1,793	3,98
P-200	L	22,47	16,55	9,99	50,97	99,97	0,873	0,895	0,427	1,796	3,99
	Fo	0,84	56,01	0,05	41,66	98,56	0,033	3,039	0,002	1,463	4,54
P-201	Cpx	21,56	17,74	9,43	50,59	99,32	0,826	0,952	0,400	1,811	3,99
	Fo	22,45	17,20	9,40	50,71	99,76	0,858	0,921	0,398	1,811	3,99
P-201	Cpx	22,16	17,48	10,30	50,15	100,08	0,846	0,929	0,433	1,788	4,00
	Fo	22,76	18,10	8,54	50,31	99,71	0,876	0,969	0,362	1,806	4,01
P-201	Cpx	22,64	17,82	9,45	50,63	100,53	0,863	0,944	0,396	1,800	4,00
	Fo	22,89	17,58	9,35	50,88	100,69	0,871	0,930	0,391	1,806	4,00
P-201	Cpx	13,18	25,92	7,35	54,30	100,74	0,486	1,330	0,298	1,869	3,98
	Fo	11,57	26,15	7,36	54,64	99,72	0,422	1,356	0,302	1,884	3,97
P-201	Cpx	9,80	29,83	6,50	55,50	100,72	0,522	1,316	0,264	1,883	3,99
	Fo	9,64	29,06	6,99	54,91	100,60	0,352	1,478	0,281	1,874	3,99
P-201	Cpx	8,91	29,41	7,44	54,66	100,42	0,326	1,496	0,299	1,865	3,99
	Fo	5,90	31,90	6,97	54,88	99,65	0,209	1,632	0,282	1,868	3,99
P-201	Cpx	5,45	33,05	7,51	54,40	100,41	0,198	1,668	0,300	1,842	4,01
	Fo	3,67	34,32	6,43	55,13	99,55	0,130	1,746	0,259	1,868	4,00
P-201	Cpx	1,40	52,14	1,90	45,24	100,68	0,052	2,695	0,078	1,568	4,39

Примечание: 3—7 — в мас. %, 8—12 — формульные единицы в пересчете на 6 атомов кислорода.

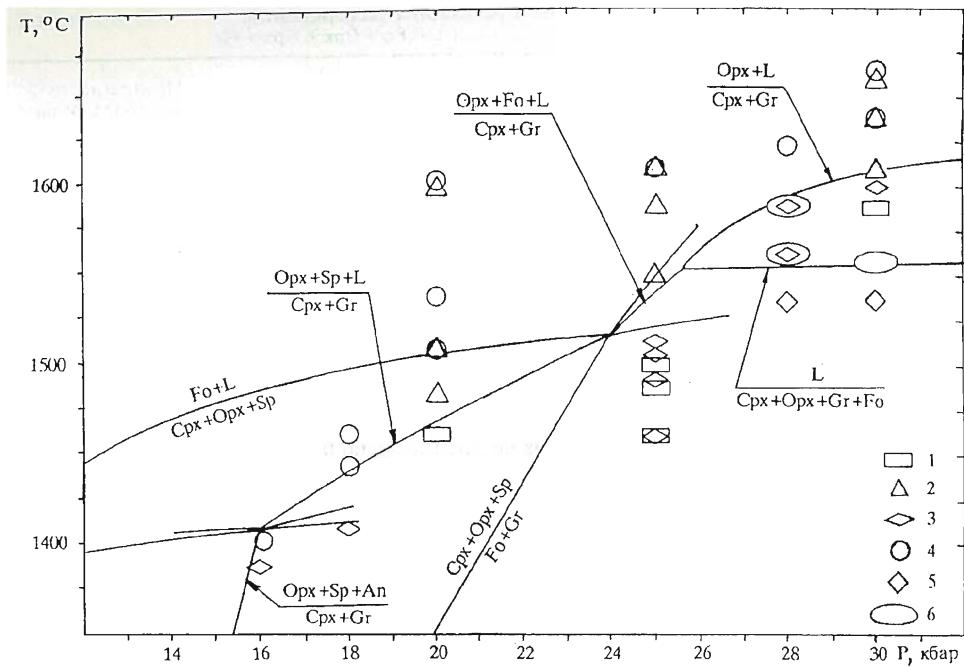


Рис. 2. Результаты экспериментов по исследованию лучей моновариантных реакций  $\text{Opx} + \text{Sp} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$ ,  $\text{Opx} + \text{Fo} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$ ,  $\text{Opx} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$  и  $\text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Gr} + \text{Fo}$ :

1 — конода  $\text{Cpx} + \text{Gr}$  для состава S-67; 2 — плавление для состава S-67; 3 — конода  $\text{Cpx} + \text{Gr}$  для состава S-69; 4 —  $\text{L} \pm$  кристаллические фазы для состава S-67; 5 — ассоциация  $\text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Gr} + \text{Fo}$ ; 6 — плавление для ассоциации  $\text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Gr} + \text{Fo}$ .

9—12 кбар. Эта интерпретация не противоречит ни нашим данным, ни данным других исследователей.

Для исследования луча реакции  $\text{Opx} + \text{Sp} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$  были выбраны два состава, находящиеся в сечении диопсид—пироп (см. табл. 1, S-67, S-69). Результаты экспериментов приведены в табл. 3 и на рис. 2, составы жидкости и существующих с ней фаз — в табл. 6. В области солидуса всегда диагностируются три фазы  $\text{Gr}$ ,  $\text{Cpx}$  и  $\text{Opx}$ . В области ликвидуса фиксируется ортопироксен и шпинель. Луч этой реакции прослежен в интервале давлений 16—20 кбар и имеет довольно крутой положительный наклон.

В области более высоких давлений (свыше 24 кбар), выше от нонвариантной точки ( $\text{L}$ ,  $\text{Cpx}$ ,  $\text{Opx}$ ,  $\text{Gr}$ ,  $\text{Sp}$ ,  $\text{Fo}$ ), характер плавления несколько меняется и в продуктах опытов в области ликвидуса не диагностируется шпинель, а фиксируется форстерит, что является следствием изменения вида моновариантной реакции на реакцию  $\text{Opx} + \text{Fo} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$ . Выше по давлению (28—30 кбар) на ликвидусе в продуктах опытов форстерит не обнаружен и плавление происходит по моновариантной реакции  $\text{Opx} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$ . Данные наших экспериментов хорошо совпадают с результатами Куширо и Йодера [1] и Девиса [11] как по Р—Т-условиям, так и по смене характера плавления при повышении давления.

Таблица 6. Анализы состава жидкости и сосуществующих с ней фаз из продуктов опытов по исследованию реакций  
 $Opx + Sp + L = Cpx + Gr$ ,  $Fo + Opx + L = Gr + Cpx$  и  $Opx + L = Gr + Cpx$

Номер опыта	Фаза	CaO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	Сумма	Ca	Mg	Al	Si	Сумма катионов
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
P-75	Opx	2,31	33,64	10,48	51,60	98,02	0,086	1,736	0,427	1,769	4,02
	Cpx	12,65	21,73	16,79	46,27	97,44	0,486	1,162	0,710	1,643	4,00
		12,84	21,48	16,10	46,38	96,80	0,497	1,158	0,686	1,658	4,00
	L	9,72	25,45	15,91	50,06	101,14	0,356	1,297	0,641	1,693	3,99
P-83		9,87	25,74	15,79	50,72	102,12	0,358	1,299	0,630	1,699	3,99
	L	9,98	25,74	14,12	49,24	99,08	0,620	2,224	0,965	2,854	6,66
		9,13	26,08	14,63	49,20	99,04	0,339	1,349	0,598	1,707	3,99
		9,20	25,97	14,57	50,15	99,90	0,339	1,330	0,590	1,723	3,98
		9,32	25,62	14,95	50,18	100,14	0,342	1,312	0,602	1,720	3,98
	Opx	5,57	29,94	14,16	50,71	100,38	0,202	1,513	0,565	1,718	3,99
	Fo	0,27	58,35	0,25	42,88	101,75	0,007	2,006	0,007	0,989	3,01
		0,26	58,32	0,43	42,49	101,49	0,006	2,011	0,012	0,983	3,01
P-30	L	1,16	33,68	12,70	50,81	98,34	0,042	1,716	0,512	1,734	4,01
		1,06	34,40	10,75	51,98	98,19	0,039	1,754	0,434	1,778	4,00
	Opx	6,89	25,69	16,76	49,10	98,44	0,255	1,325	0,683	1,698	3,96
	Fo	0,17	56,67	0,25	41,54	98,63	0,006	3,014	0,010	1,482	4,51
	Sp	0,03	28,74	68,43	0,34	97,54	0,001	1,562	2,941	0,013	4,52
P-33	L	7,60	26,31	17,40	48,47	99,77	0,279	1,344	0,703	1,661	3,99
		7,42	26,60	17,58	48,89	100,49	0,270	1,348	0,705	1,662	3,99
		7,60	26,66	17,29	48,36	99,92	0,279	1,361	0,698	1,656	4,00
P-31	L	6,82	25,48	17,97	49,03	99,30	0,250	1,302	0,726	1,680	3,96
		6,65	25,99	17,89	50,20	100,73	0,240	1,307	0,711	1,693	3,95
	Sp	0,03	28,61	68,59	0,30	97,53	0,001	1,555	2,948	0,011	4,52
P-119	L	6,01	28,37	16,79	47,78	98,95	0,222	1,459	0,682	1,648	4,01
	Sp	0,005	29,57	67,46	0,31	97,40	0,001	1,075	1,939	0,008	3,02
P-50	Opx	2,15	33,32	11,06	51,98	98,51	0,079	1,698	0,446	1,777	4,00
P-92	Opx	2,37	34,28	9,74	53,16	99,55	0,086	1,731	0,389	1,800	4,00
		2,24	33,68	11,61	51,73	99,26	0,082	1,706	0,465	1,757	4,01
		2,16	34,88	9,70	52,58	99,32	0,079	1,767	0,388	1,786	4,02
	Fo	0,20	57,57	0,16	42,16	100,10	0,005	2,012	0,004	0,988	3,01
P-101	L	9,59	22,58	17,58	48,34	98,09	0,363	1,188	0,731	1,677	3,96
		9,86	22,26	17,61	49,32	99,05	0,369	1,159	0,725	1,692	3,95
	Fo	0,19	56,77	0,19	42,22	99,37	0,007	3,024	0,008	1,479	4,52
	Opx	1,99	33,99	9,57	52,20	97,77	0,074	1,763	0,792	1,787	4,02
P-99	Fo	0,21	57,47	0,18	42,05	99,90	0,005	2,012	0,005	0,988	3,01
	L	7,88	24,34	18,09	47,79	98,09	0,294	1,264	0,743	1,664	3,96
		7,89	24,38	17,92	48,29	98,48	0,293	1,260	0,732	1,674	3,96
P-105	Fo	0,21	55,73	0,15	43,47	98,56	0,008	2,971	0,006	1,506	4,49
		0,18	55,86	0,13	40,63	98,17	0,007	3,029	0,006	1,478	4,52
	L	13,63	22,08	13,45	49,33	98,49	0,524	1,182	0,569	1,720	4,00

Примечание: 3—7 — в мас.%, 8—12 — формульные единицы в пересчете на 6 атомов кислорода.

Таблица 7. Анализы состава жидкости и сосуществующих с ней фаз из продуктов опытов по исследованию реакции  $L = Fo + Cpx + Opx + Gr$

Номер опыта	Фаза	CaO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	Сумма	Ca	Mg	Al	Si	Сумма катионов
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
P-113	L	9,58	26,86	14,06	48,99	99,49	0,356	1,388	0,574	1,698	4,02
		10,30	26,49	14,72	48,21	99,72	0,383	1,370	0,602	1,672	4,03
		9,40	27,07	13,88	49,74	100,08	0,346	1,388	0,563	1,711	4,00
P-112	L	8,99	25,44	15,94	49,27	99,64	0,335	1,347	0,647	1,673	4,00
		10,04	20,29	19,74	45,51	95,59	0,387	1,087	0,836	1,636	3,95

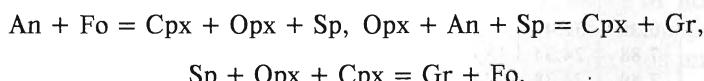
Примечание: 3—7 — в мас.%, 8—12 — формульные единицы в пересчете на 6 атомов кислорода.

Реакция  $L = Opx + Cpx + Gr + Fo$  изучена нами при давлении 28 и 30 кбар. Результаты экспериментов представлены в табл. 4 и на рис. 2 и свидетельствуют о крайне пологом наклоне луча изучаемой реакции в этом интервале давлений. Наши результаты достаточно трудно согласовать с данными Девиса [11], определившего температуру плавления ассоциации  $Opx + Cpx + Gr + Fo$  при 40 кбар, равную 1670 °С. Для этого требуется достаточно резкое изменение наклона луча реакции  $L = Opx + Cpx + Gr + Fo$ . Однако здесь нет непреодолимых противоречий, такое изменение наклона луча реакции вполне возможно, так как все фазы, участвующие в этой реакции, являются фазами переменного состава.

Состав жидкости находится достаточно близко к сечению  $Mg_2Si_2O_6 - CaMgSi_2O_6 - Al_2O_3$  (табл. 7) и с повышением давления изменяется в сторону уменьшения содержания кремнезема. Такое поведение состава жидкости полностью соответствует ожидаемому изменению строения фазовой диаграммы системы  $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  при повышении давления.

## ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

Определяющим моментом строения форстеритнормативной части системы  $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  является нонвариантная точка ( $An$ ,  $Fo$ ,  $Sp$ ,  $Cpx$ ,  $Gr$ ,  $Opx$ ) [3, 4] (рис. 3), из которой в сторону высоких температур выходят линии следующих моновариантных реакций [1, 2]:



Вид второй реакции отличается от общепринятой интерпретации и совпадает с видом, который предложил Томпсон [3]. Основанием для подобного утверждения может служить тот факт, что в ассоциации  $Cpx + Opx + Gr$  твердые растворы граната никогда не содержат более 12—16 мол.% гроссулярового компонента. Для образования „первого“ граната по реакции  $Opx + An + Sp + Cpx = Gr$  и необходимо, чтобы состав граната попадал во

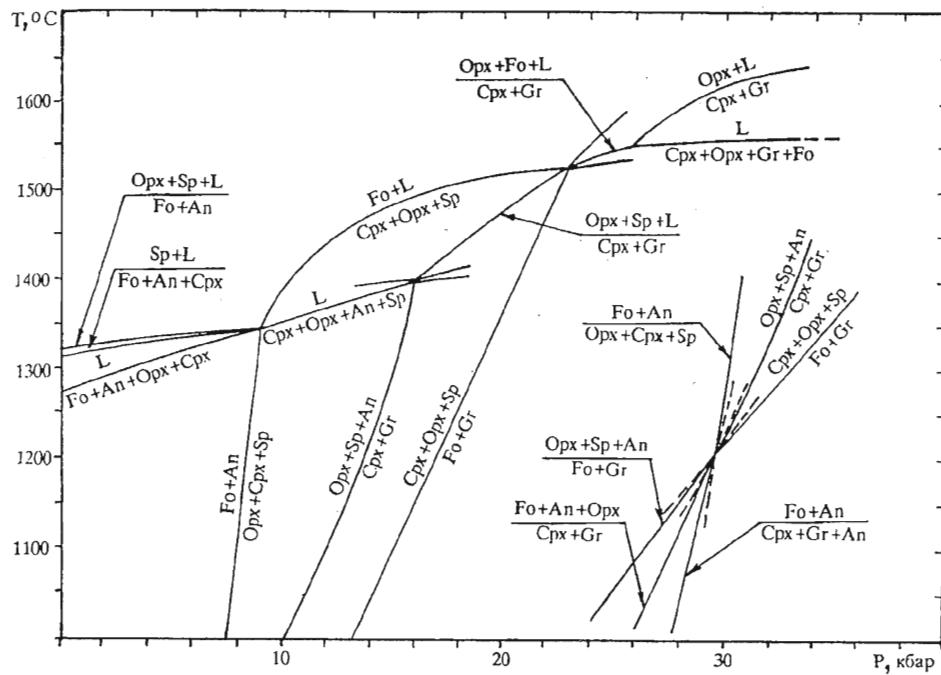


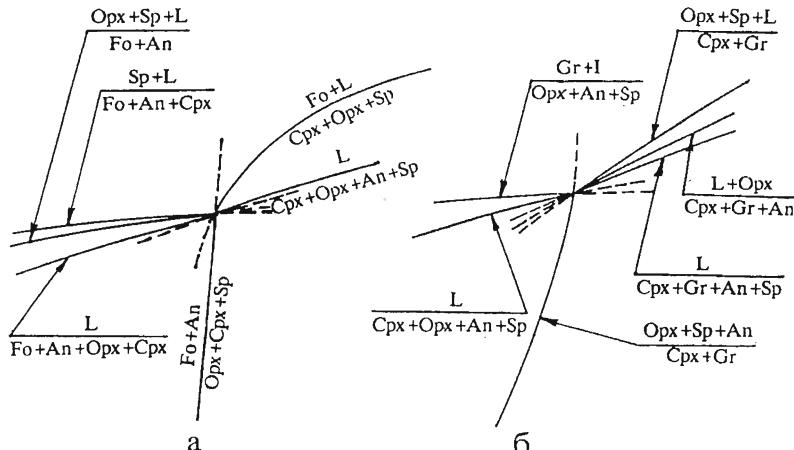
Рис. 3. Топология лучей моновариантных реакций форстеритнормативной части системы CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>.

внутрь фазового объема Opx + An + Sp + Cpx, а для этого требуется значительно большее содержание гроссулярового компонента в гранате, чем наблюдается в ассоциации Cpx + Opx + Gr, особенно если учитывать твердые растворы ортопироксена в сторону кальциевого компонента. Поэтому реакция образования первого (снизу по давлению) граната имеет другой вид и реализуется в области более магнезиальных составов и, по-видимому, ее луч очень близко проходит от луча реакции  $Opx + An + Sp = Cpx + Gr$ . То есть реакция „эклогитизации“, исследованная Куширо и Йодером [1], не является самой нижней по давлению реакцией образования первого магнезиального граната, а представляет собой моновариантную реакцию образования коноды Cpx—Gr.

В области ликвидуса существуют три нонвариантные и одна сингулярная точки [4] (см. рис. 3 и 4):

(An, Fo, Cpx, Opx, Sp, L)	P = 8—9 кбар, T = 1330—1350 °C,
(An, Gr, Cpx, Opx, Sp, L)	P = 15—16 кбар, T = 1400—1410 °C,
(Gr, Fo, Cpx, Opx, Sp, L)	P = 23—24 кбар, T = 1500—1510 °C,
(Fo, Cpx, Opx, Gr, L)	P = 25—26 кбар, T = 1530—1550 °C.

Из нонвариантной точки (An, Fo, Cpx, Opx, Sp, L) в сторону низких давлений выходят лучи следующих реакций:  $L = Fo + An + Cpx + Opx$ ,  $Sp + L = Fo + An + Cpx$  и  $Sp + Opx + L = Fo + An$ . Они подробно исследованы Андерсоном [5], Осборном и Тайтом [6] при давлении в 1 атм. В сторону



б

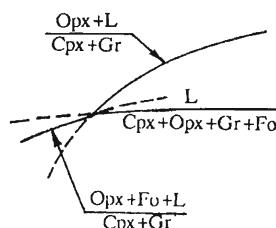
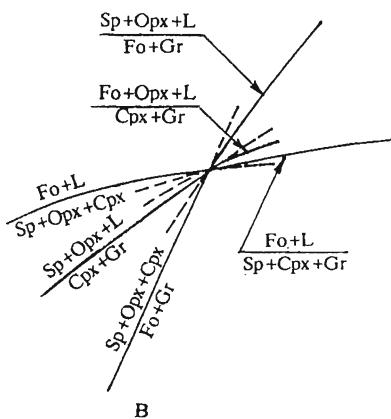


Рис. 4. Порядок следования лучей моновариантных реакций на нонвариантных точках:

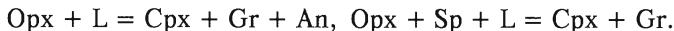
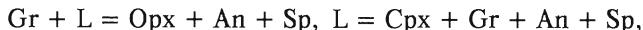
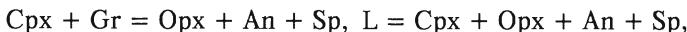
а — (Fo, L, Cpx, Opx, Sp, An); б — (L, Cpx, Opx, Sp, An, Gr); в — (Fo, L, Cpx, Opx, Sp, Gr) и г — (L, Cpx, Opx, Fo, Gr) системы CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>.

высоких давлений направлены лучи реакций:  $\text{Fo} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$  и  $\text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp} + \text{An}$ .

Реакция  $\text{Fo} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$  исследована Преснalom и др. [8, 10] и нами. Луч этой реакции располагается между нонвариантными точками (An, Fo, Cpx, Opx, Sp, L) и (Gr, Fo, Cpx, Opx, Sp, L) и ограничивает по плавлению поле устойчивости ассоциации  $\text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$ .

Существование реакции  $\text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp} + \text{An}$  можно вывести из данных, приведенных Преснalom с соавторами [9]. Положение луча этой реакции исследовано нами. Располагается он между нонвариантными точками (An, Fo, Cpx, Opx, Sp, L) и (Gr, An, Cpx, Opx, Sp, L) и в области давлений до 16 кбар ограничивает по плавлению поле устойчивости ассоциации  $\text{Cpx} + \text{Opx} + \text{An}$ .

Из нонвариантной точки (Gr, Fo, Cpx, Opx, Sp, L) выходят лучи следующих реакций:



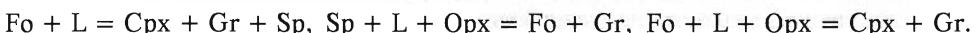
Луч реакции  $\text{Gr} + \text{L} = \text{Opx} + \text{An} + \text{Sp}$  уходит в сторону более низких давлений, что отвечает образованию первого граната несколько ниже по давлению от луча реакции  $\text{Opx} + \text{An} + \text{Sp} = \text{Cpx} + \text{Gr}$  и в более магнезиальной области составов.

Луч эвтектической реакции  $\text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr} + \text{An} + \text{Sp}$ , предположительно, достигает нонвариантной точки (Gr, Opx, Cpx, An, Sp, L).

Положение луча  $\text{Opx} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr} + \text{An}$  экспериментально не исследовалось.

Луч реакции  $\text{Opx} + \text{Sp} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$  имеет довольно крутой положительный наклон и доходит до нонвариантной точки (Gr, Fo, Cpx, Opx, Sp, L), в которую приходят лучи уже упомянутых реакций:  $\text{Fo} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$  и  $\text{Sp} + \text{Opx} + \text{Cpx} = \text{Gr} + \text{Fo}$ .

Из этой нонвариантной точки в область высоких давлений выходят лучи следующих моновариантных реакций:



Первые две реакции не исследованы, а последняя давно привлекала внимание в связи с исчезновением форстерита на ликвидусе [14] при повышении давления.

Луч реакции  $\text{Fo} + \text{L} + \text{Opx} = \text{Cpx} + \text{Gr}$  проходит до сингулярной точки (Fo, Cpx, Opx, Gr, L), где состав жидкости достигает плоскости энстатит—волластонит—корунд, которая становится практически отдельной трехкомпонентной системой. Выше по давлению от этой сингулярной точки плавление ассоциации Cpx + Gr происходит по реакции  $\text{Opx} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$  [4, 11, 13], которая исследована при давлениях до 40 кбар.

В сторону высоких давлений из сингулярной точки (Fo, Cpx, Opx, Gr, L) выходит луч моновариантной реакции  $\text{Fo} + \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Gr} = \text{L}$  [4, 12]. Как уже отмечено выше, для согласования наших данных с результатами Девиса и Шерера [12] при повышении давления требуется значительное изменение наклона луча этой реакции. Поскольку все фазы, участвующие в моновариантной реакции  $\text{Fo} + \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Gr} = \text{L}$ , представляют собой фазы переменного состава, то такое резкое изменение наклона луча этой реакции вполне возможно.

Таким образом, рассмотренная серия лучей моновариантных реакций представляет собой относительно самостоятельный участок системы CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>, в котором можно отметить следующие моменты, интересные с петрологической точки зрения.

В области плавления в этой части системы CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> выделяются две серии моновариантных реакций плавления эвтектического типа. Первая серия представлена реакциями:  $\text{L} = \text{Fo} + \text{Opx} + \text{Cpx} + \text{An}$ ,  $\text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{An} + \text{Sp}$  и  $\text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr} + \text{An} + \text{Sp}$ , в которых жидкость имеет существенно кремнеземистый и существенно глиноземистый состав. При повышении давления состав жидкости становится все более глиноземистым. При давлениях ниже 20—25 кбар, пока на ликвидусе присутствует либо форстерит, либо шпинель, всегда можно подобрать такой механизм плавления или кристал-

лизации, который позволит получить из ультраосновных составов кислые. При этом „первый“ или „последний“ расплавы будут отвечать составу жидкостям на этих эвтектических реакциях.

Вторая серия эвтектических реакций в рассматриваемой области условий представлена одной реакцией:  $L = Fo + Opx + Cpx + Gr$ , луч которой уходит вверх по давлению из сингулярной точки ( $L$ ,  $Fo$ ,  $Opx$ ,  $Cpx$ ,  $Gr$ ). Существование этой реакции исключает возможность осуществления какого-либо механизма плавления или кристаллизации, приводящего к образованию кислых пород из основных в области высоких давлений. Наличие эвтектики с нормативным форстеритом не дает возможности для дифференциации расплава через плоскость  $Mg_2Si_2O_6—Ca_2Si_2O_6—Al_2O_3$  для составов, содержащих нормативный форстерит. По-видимому, эта эвтектика носит фундаментальный характер и сохраняет свое влияние при усложнении состава дополнительными компонентами, такими как  $FeO$ ,  $Na_2O$  и т. д.

Кроме вышеперечисленных особенностей плавления, моновариантные реакции в форстеритнормативной области системы  $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$  хорошо иллюстрируют еще один важный петрологический аспект, связанный с изменением минералогического состава горных пород с возрастанием их глубинности.

В солидусе форстеритнормативной части системы  $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$  можно выделить поля устойчивости дивариантных ассоциаций и конод, которые можно сопоставлять с ассоциациями фаз глубинных парагенезисов, обосновывая их фациальную принадлежность.

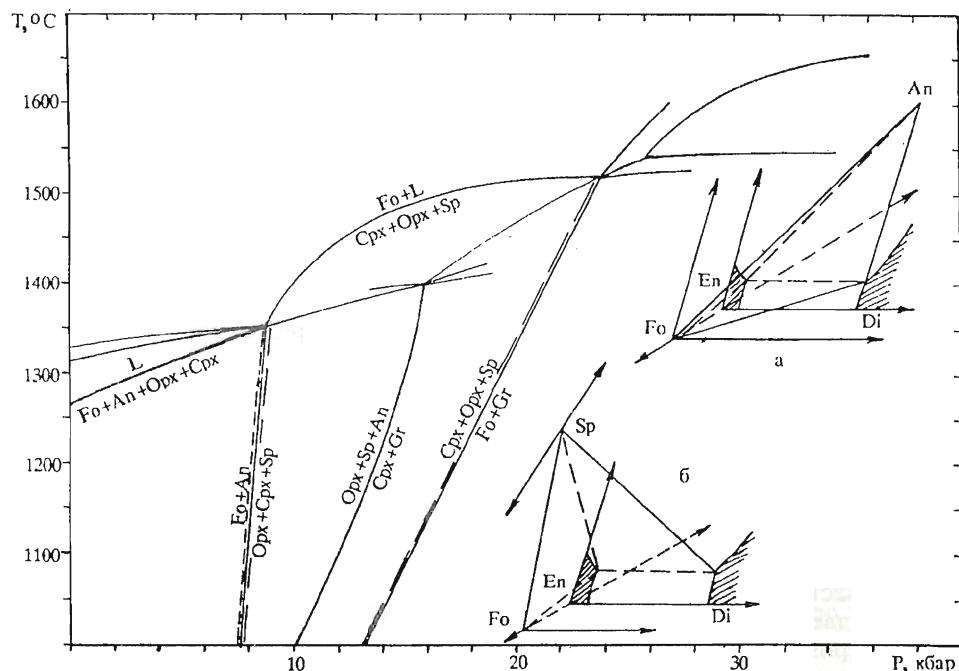


Рис. 5. Порядок смены ассоциаций аортита с форстеритом на ассоциации пироксенов со шпинелью при увеличении давления в системе  $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$ :

а — ассоциация  $Opx + Cpx + Fo + Ap$ ; б —  $Cpx + Opx + Fo + Sp$ .

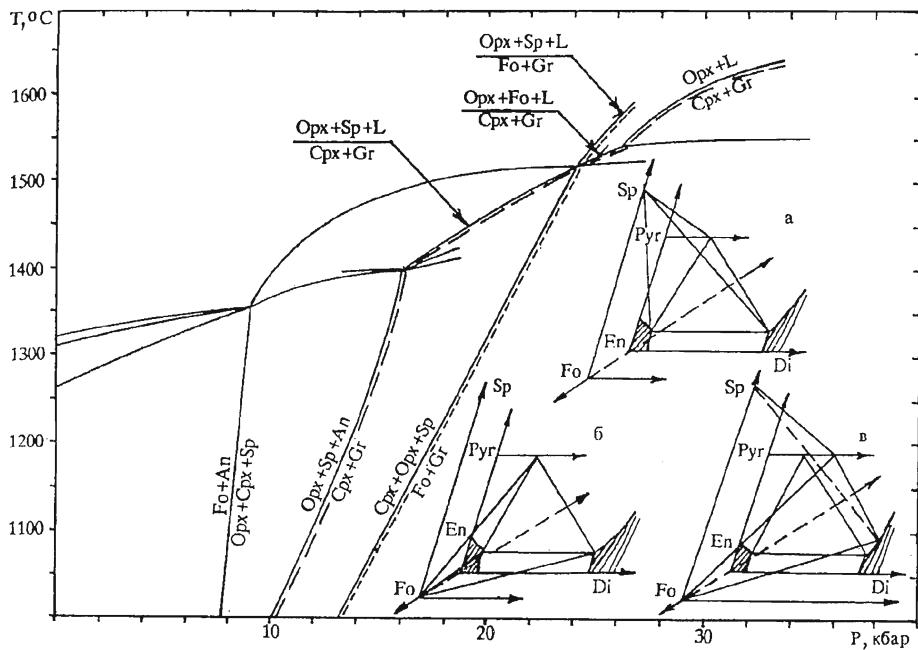


Рис. 6. Поля устойчивости ассоциаций  $\text{Cpx} + \text{Gr}$  и  $\text{Fo} + \text{Gr}$  и дивариантные фазовые объемы с участием коноды  $\text{Cpx} + \text{Gr}$  при высоких давлениях в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ :  
а — ассоциация  $\text{Opx} + \text{Cpx} + \text{Sp} + \text{Gr}$ ; б —  $\text{Opx} + \text{Cpx} + \text{Gr} + \text{Fo}$ ; в —  $\text{Cpx} + \text{Gr} + \text{Fo} + \text{Sp}$ .

Так, в области низких давлений от одной атмосферы до луча моновариантной реакции  $\text{An} + \text{Fo} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$  (8—9 кбар) устойчива конода  $\text{An} - \text{Fo}$  (рис. 5), которая определяет возможность существования всех ассоциаций типа  $\text{An} + \text{Fo} + \text{Cpx} + \text{Opx}$ , являющихся достаточно полным аналогом кристаллических пород приповерхностных фаций основного и ультраосновного состава типа габбро и т. д.

При давлениях выше от луча реакции  $\text{An} + \text{Fo} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$  до давлений 14—24 кбар, где расположен луч реакции  $\text{Sp} + \text{Opx} + \text{Cpx} = \text{Gr} + \text{Fo}$ , устойчива плоскость  $\text{Sp} + \text{Opx} + \text{Cpx}$ , существование которой для форстеритнормативных составов определяет поле устойчивости ассоциации  $\text{Sp} + \text{Opx} + \text{Cpx} + \text{Fo}$ , являющееся аналогом шпинелевых лерцолитов и других типов основных и ультраосновных пород средней глубинности.

В области более кислых составов устойчива ассоциация  $\text{An} + \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$ , которая при давлениях выше от луча реакции  $\text{Opx} + \text{An} + \text{Sp} = \text{Cpx} + \text{Gr}$  (рис. 6) переходит в серию гранатсодержащих ассоциаций. Существование реакции  $\text{Opx} + \text{An} + \text{Sp} = \text{Cpx} + \text{Gr}$  имеет фундаментальное значение как границы, отделяющей глубинные пироп-гранатовые фации от фаций низкого давления. Выше по давлению от луча этой реакции стабильна конода пироповый гранат—диопсидовый клинопироксен, и, соответственно, устойчив ряд клинопироксен-гранатовых ассоциаций, соответствующих парагенезисам серии эклогитоподобных пород, собственно эклогитов, гранатовых пироксенитов и т. д.

Для ассоциаций с нормативным форстеритом появление гранатсодержащих ассоциаций в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  происходит несколько выше по давлению, т. е. выше от луча реакции  $\text{Sp} + \text{Opx} + \text{Cpx} = \text{Gr} + \text{Fo}$ . Выше по давлению устойчивы ассоциации типа  $\text{Opx} + \text{Cpx} + \text{Gr} + \text{Fo}$ , которые можно сопоставлять с парагенезисами гранатовых лерцолитов, гранатовых дунитов и т. д. Кроме того, при давлениях выше от луча реакции  $\text{Sp} + \text{Opx} + \text{Cpx} = \text{Gr} + \text{Fo}$  устойчива интересная дивариантная ассоциация  $\text{Sp} + \text{Cpx} + \text{Gr} + \text{Fo}$ , которая может рассматриваться как упрощенный аналог парагенезиса гранатовых верлитов. К интересным особенностям этой ассоциации относится то, что в гранате с увеличением давления возрастает содержание гроссулярового компонента [2], в принципе это является характерной чертой парагенезиса гранатовых верлитов.

В отличие от природных парагенезисов при давлениях 10—24 кбар между лучами реакций  $\text{Opx} + \text{An} + \text{Sp} = \text{Cpx} + \text{Gr}$  и  $\text{Sp} + \text{Opx} + \text{Cpx} = \text{Gr} + \text{Fo}$  в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  располагается поле устойчивости дивариантной ассоциации  $\text{Sp} + \text{Opx} + \text{Cpx} + \text{Gr}$ . То есть в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  одновременное сосуществование оливина и шпинели с ассоциацией  $\text{Opx} + \text{Cpx} + \text{Gr}$  невозможно. При переходе к более многокомпонентным системам, содержащим  $\text{FeO}$  и т. д., это ограничение исчезает и шпинель (достаточно железистая и хромистая) является, практически, постоянным минералом в парагенезисах гранатовых лерцолитов, гранатовых дунитов и т. д.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследованы моновариантные реакции плавления в форстеритнормативной части системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при высоких давлениях. Изучены лучи моновариантных реакций:  $\text{Fo} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Sp}$ ,  $\text{L} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{An} + \text{Sp}$ ,  $\text{Opx} + \text{Sp} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$ ,  $\text{Fo} + \text{Opx} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$ ,  $\text{Opx} + \text{L} = \text{Cpx} + \text{Gr}$  и  $\text{L} = \text{Fo} + \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Gr}$  при давлениях от 12 до 30 кбар. Установлены составы существующих фаз в экспериментах на ликвидусе и солидусе.

2. На основе данных при помощи топологического анализа проведена увязка основных лучей моновариантных реакций в системе CMAS, которая позволила сгруппировать в единую сеть лучи известных моновариантных реакций в форстеритнормативной области составов.

3. На основании топологии фазовой диаграммы форстеритнормативной части системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  проанализированы особенности плавления, главной чертой которых является исчезновение конод, пересекающих плоскость  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6-\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$  при повышении давления, и, соответственно, исчезновение на ликвидусе таких фаз, как форстерит и шпинель. В результате в рамках системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , без участия дополнительных компонентов, становятся неосуществимыми механизмы кристаллизационной дифференциации, приводящие к образованию кислых расплавов из форстеритнормативных составов.

4. На основании строения фазовой диаграммы системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в форстеритнормативной части рассмотрена последовательность смены устойчивости ассоциаций фаз при увеличении давления. Показано модельное подобие полей устойчивости дивариантных ассоциаций и конод между фазами в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , устойчивости ассоциаций природных парагенезисов и правомочность использования положения лучей моновариантных реакций в качестве основы границ для выделения фаций глубинных пород.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Kushiro I., Yoder H. S. Jr.* Anorthite-forsterite and anorthite-enstatite reactions and their bearing on the basalt-eclogite transformation // *J. Petrol.* — 1966. — V. 7, № 3. — P. 337—362.
2. *MacGregor I. D.* Stability fields of spinel and garnet peridotites in the synthetic system  $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  // *Carn. Inst. Washington.* — Yearbook, 1965. — V. 64. — P. 126—134.
3. *Tompson A. B.* Metamorphism in a model mantle I. Predictions of  $P-T-X$  relations in  $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$  // *The mantle sample: Inclusions in kimberlites and other volcanics: Proc. 2nd Int. Kimb. Conf. V. 2.* — Washington, 1979. — P. 15—28.
4. Сурков Н. В. Экспериментальное исследование плавления ассоциации  $Cpx_{ss} + Gr_{ss} + Opx_{ss}$  и  $Cpx_{ss} + Gr_{ss} + Opx_{ss} + Fo$  в системе  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  // XI Всесоюз. совещ. по экспериментальной минералогии. 26—30 окт. 1986 г.: Тез. докл. — Черноголовка, 1986. — С. 198.
5. *Andersen O.* The system anorthite-forsterite-silica // *Amer. J. Sci.* — 1915. — Ser. 4. — V. 39, № 232. — P. 407—454.
6. *Osborn E. F., Tait D. B.* The system diopside-forsterite-anorthite // *Amer. J. Sci.* — 1952. — Bowen vol. — P. 413—433.
7. *Longhi J.* Liquidus equilibria and solid solution in the system  $CaAl_2Si_2O_8-Mg_3SiO_4-CaSiO_3-SiO_2$  at low pressure // *Amer. J. Sci.* — 1987. — V. 287, № 4. — P. 265—331.
8. *Presnall D. C.* Alumina content of enstatite as geobarometer for plagioclase and spinel lherzolites // *Contribs. Mineral. and Petro.* — 1976. — V. 61, № 7—8. — P. 582—588.
9. *Presnall D. C., Dixon S. A., Dixon J. R. et al.* Liquidus phase relations on join diopside-forsterite-anorthite from 1 atm to 20 kbar: their bearing on the generation and crystallization of basaltic magma // *Contribs. Mineral. and Petro.* — 1978. — V. 66, № 2. — P. 203—220.
10. *Presnall D. C., Dixon J. R., O'Donnell T. H., Dixon S. A.* Generation of mid-ocean-ridge tholeiites // *J. Petrol.* — 1979. — V. 20, № 1. — P. 3—35.
11. *Davis B. T. C.* System diopside-forsterite-pyrope at 40 kilobars // *Carn. Inst. Washington.* — Yearbook, 1964. — V. 63. — P. 165—171.
12. *Davis B. T. C., Schairer J. F.* Melting relations in join diopside-forsterite-pyrope at 40 kilobars and one atmosphere // *Carn. Inst. Washington.* — Yearbook, 1965. — V. 64. — P. 123—126.
13. *O'Hara M. J., Yoder H. S. Jr.* Formation and fractionation of basic magma at high pressures // *Scot. J. Geol.* — 1967. — V. 3, № 1. — P. 67—117.
14. *Kushiro I.* Composition of magma formed by partial zone melting of the Earth's upper mantle // *J. Geophys. Res.* — 1968. — V. 73, № 2. — P. 619—634.
15. Годовиков А. А., Смирнов С. А., Малиновский И. Ю. и др. Аппарат для создания давления до 40 кбар при температурах до 1700 °C // Приборы и техника эксперимента. — 1971. — № 6. — С. 159—160.
16. *Boyd F. R., England J. L.* Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750 °C // *J. Geophys. Res.* — 1960. — V. 65, № 2. — P. 741—748.
17. *Mirvald P. W., Getting I. C., Kennedy G. C.* Low-friction cell for piston-cylinder high-pressure apparatus // *J. Geophys. Res.* — 1975. — V. 86, № 11. — P. 1519—1525.

С. З. Смирнов, Ю. М. Ишков

**РУДООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОНЕНТЫ ФЛЮИДОВ  
ОСТАТОЧНЫХ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ**  
(на примере пегматитов массива Кент,  
Центральный Казахстан)

Рассматриваются результаты исследования флюидных включений в кварце, образовавшемся на различных стадиях формирования хрусталеносных гранитных пегматитов массива Кент. Рудные компоненты минералообразующих растворов, консервированных во включениях, были проанализированы с помощью метода лазерно-спектрального анализа.

Обнаружено, что в растворах включений ранних этапов формирования пегматитов основными рудными компонентами являются Fe, Mn и Al, отмечено также высокое содержание В. Для включений в кварцах более поздних этапов, связанных с гидротермальной проработкой пегматитов, отмечается появление Ве. Отличие в составе рудных компонентов растворов включений хорошо коррелируется с минералогией различных этапов пегматитообразования.

Кристаллизация остаточных гранитных пегматитов, как наиболее поздних дифференциатов гранитной магмы, обусловила разнообразие их минералогии и обогащенность рудными элементами, характерными для гранитоидов. Выделение минералов при формировании пегматитов происходит по схеме: кристаллизация из расплава → дегазация расплава → кристаллизация из флюидной фазы. И учитывая, что образование пегматита происходит в системе, которую можно считать закрытой, каждая следующая стадия процесса наследует те или иные черты химизма предыдущей.

Состав основных солевых компонентов любого флюида можно определить, используя метод криометрии [1]. Метод КР-спектроскопии позволяет получить данные по содержанию труднорастворимых (при нормальных условиях) газов, наличие которых трудно определить замораживанием. Сложнее обстоит дело с теми компонентами, содержание которых, как правило, низкое и не поддается анализу методом криометрии. К таким компонентам относится большинство элементов (Fe, Cu, Mn, Ве и др.), входящих в состав акцессорных минералов пегматитов. В задачи нашей работы входило определение содержания этих компонентов в растворах флюидных включений, отвечающих различным стадиям формирования пегматитов. Для этого был использован метод, разработанный в БГИ СО РАН (г. Улан-Удэ) [2]. Для анализа отбирались серии по 3–8 включений из одной группы с известными температурами гомогенизации, концентрациями солей и, по возможности, не содержащих ксеногенных рудных фаз. Суммарная масса проанализированного флюида составляла  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  г. Анализ производился на установке LMA-10, специально оборудованной для анализа включений [2]. В качестве объекта для исследований были выбраны минеральные ассоциации пегматитов массива Кент (Центральный Казахстан).

Поля пегматитов сосредоточены в западной эндоконтактовой части поздне-палеозойского гранитного массива Кент. Жилы пегматитов выполняют, как правило, системы протектонических трещин и приурочены к куполообразным поднятиям кровли массива [3]. В формировании пегматитовых тел и их минерализации важную роль сыграли системы тектонических крутопадающих трещин северо-западного и северо-восточного простирания. Эти системы трещин служили проводниками постмагматических грейзенизирующих растворов.

По положению пегматитовых тел относительно упомянутых систем трещин выделяются [4] две группы пегматитов. Первая — тела шлировых пегматитов, находящиеся вдали от трещин северо-западного и северо-восточного простираний. Расплав, образовавший их, кристаллизовался в спокойных условиях квазизакрытой системы. Минеральный состав этих тел ограничивается небольшим количеством акцессорных минералов Fe, Ti, Ta, Nb, TR. Вторая группа — пегматитовые тела, расположенные в пределах упомянутых тектонических зон. Считается [4], что они были вскрыты обеими системами трещин на заключительной стадии образования пегматитов второй группы. Тем не менее, жильная форма некоторых тел, секущая по отношению к протектоническим структурам и контролируемая упомянутыми системами трещин [3], говорит о том, что разгерметизация пегматитовых камер могла происходить еще на стадии кристаллизации расплава. Минералогия этих тел отличается большим разнообразием. Здесь гораздо шире представлены минералы редких земель, присутствуют минералы Be, Zn, отмечается также редкая для пегматитов Sc-минерализация.

Для исследования содержания компонентов, образующих акцессорную рудную минерализацию (акцессорных компонентов), был взят занорышевый кварц различных генераций из пегматитов второй группы (материал из коллекции А. Г. Боева) и сотовый кварц (материал из коллекции И. Т. Бакуменко). Принадлежность изученного сотового кварца к той или иной группе пегматитов установить не удалось. Но, как нам представляется, это не так важно, так как ассоциации акцессорных минералов, близких по времени образования с сотовым кварцем, в обеих группах практически одинаковы.

Кристаллизация кварца охватывает все стадии формирования гранитных пегматитов массива Кент. У этого минерала выделяется пять генераций [4]. Кварц первой генерации, характеризующий *стадию кристаллизации расплава*, из-за отсутствия материала нами не изучался. Кварц второй генерации отвечает так называемой *стадии надкритических растворов* (конец кристаллизации расплава и дегазация последнего). К нему относится кварц блоковой зоны, кварцевое ядро и корневые части кристаллов хрусталеносных полостей (сотовый кварц). Кварц третьей и четвертой генерации встречается в самих полостях и кристаллизуется, соответственно, в *высоко- и среднетемпературную стадии* гидротермального этапа. Кварц пятой генерации характеризует *низкотемпературную стадию* гидротермального этапа и из-за отсутствия подходящих включений исследованию не подвергался. Итак, в этой работе охарактеризован флюид этапа надкритических растворов (кварц 2) и высокого и среднетемпературной стадий (кварц 3 и 4) гидротермального этапа формирования пегматитовых тел.

Среди флюидных включений в сотовом кварце (кварц 2) кентских пегматитов выделяются два типа: первый, абсолютно преобладающий, — это включения малоплотного ( $0,3$ — $0,4$  г/см $^3$ ) водного раствора, второй — включения плотного (около 0,92 г/см $^3$ ) водного раствора. Последние включения редки и возникли в результате расшнурования некоторых малоплотных включений при низких температурах. Оба типа характеризуются одинаковым составом основных солевых составляющих, а отличаются температурой гомогенизации (400 °C для первого типа и 155—180 °C для второго) и газовым составом. Основным солевым компонентом включений кварца 2 является NaHCO<sub>3</sub>, в подчиненном количестве находятся NaCl и соли Mg и Ca. Суммарная концентрация солей, определенная методом криометрии, составляет 3—5 мас.%. Кроме воды в растворе включений первого типа, по данным КР-спектроскопии, присутствует малоплотная CO<sub>2</sub> и небольшие количества N<sub>2</sub> [5, 6]. Во включениях второго

типа содержание газовых компонентов в пузырьке не превысило пределов обнаружения при тех же условиях проведения анализа [5]. Из таблицы видно, что содержание металлов и других компонентов, образующих акцессорную рудную минерализацию, редко превышает первые граммы на килограмм флюида. Среди них преобладают Fe, Ti, В и Cu. Высокие пределы обнаружения для анализов 2, 3 (см. таблицу) связаны с более низкой чувствительностью. Тем не менее, некоторые данные можно обсудить.

Низкая чувствительность прибора по железу ( $10^{-9}$  для анализа 1 и  $2 \cdot 10^{-11}$  для анализов 2 и 3 (см. таблицу)) не позволяет определять его при исследовании малых количеств флюида. Но при достаточной массе проанализированного раствора видно, что содержание железа могло достигать 1 г/кг. В растворе этого этапа формирования пегматитов уже присутствовали образованные ранее кристаллы рудных минералов. Ураганное содержание железа (70 г/кг) во включении с подобным кристаллом-узником показало, что минерал-узник — это соединение железа. Содержание меди в анализе 1 (см. таблицу) аномальное, так как в остальных анализах даже при недостаточной массе флюида содержание меди не могло превышать сотых долей г/кг. Обращает на себя внимание высокое содержание Ag в том же анализе. Этот факт трудно объясним, так как в других анализах такой результат повторяться не мог, и в акцессорной минерализации пегматитов минералы Ag не отмечены. Не превышают пределов обнаружения содержания Be, Mn, Sn и Zn. Следует отметить относительно высокие содержания В и присутствие Al.

Итак, для растворов, законсервированных в сотовом кварце, можно зафиксировать следующие особенности состава акцессорных компонентов. В них присутствуют в заметных количествах Fe, Ti, Al и В. Содержание Mn, Zn и Cu крайне мало (для Mn и Cu не превышало сотых долей г/кг, за исключением анализа 1, а для Zn — 0,2 г/кг). Предел обнаружения Be и отсутствие его линий в спектрах других анализов позволяет говорить о том, что его нет в растворе. Линии В в анализах 2 и 3 отсутствуют по техническим причинам. Интерпретация аномальных содержаний меди и серебра в растворах включений сотового кварца требует более детальных минералогических исследований. Относительно высокие содержания Fe и возможно Ti, скорее всего, связаны с увеличением концентрации этих элементов перед началом кристаллизации основной массы содержащих их минералов (ильменит, магнетит, колумбит и др.) в высокотемпературную гидротермальную стадию [4].

Картина взаимоотношений включений кварца третьей генерации (кварц 3) гораздо сложнее, чем в кварце 2. Здесь также можно выделить два основных типа включений. Преобладает первый — это трехфазные включения (газ + жидкость + кристалл) и второй — двухфазные газово-жидкие включения. Включения малоплотных растворов здесь редки и представляют собой разгерметизированные включения вышеописанных типов. Включения первого типа встречаются в одиночку, образуют обособленные азональные группы и линейные пересекающиеся зоны. Тем не менее, все они имеют одинаковый состав основных солевых и газовых компонентов раствора и близкие температуры гомогенизации (420—450 °C). Это позволяет считать их включениями гидротермального раствора одной и той же стадии. Очевидно формирование кристаллов кварца 3 шло длительное время в изотермичных условиях, что обусловило разнообразие форм нахождения одинаковых включений. Включения второго типа встречаются реже, они образовались в результате залечивания трещин и, следовательно, являются вторичными.

Основным солевым компонентом включений первого типа в кварце 3, по данным криометрии, является NaCl, в гораздо меньшем количестве встреча-

Результаты лазерно-спектрального анализа флюидных включений из кварца пегматитов массива Кент

Номер анализа	Разновидность кварца	Масса флюида, $\times 10^{-7}$ , г	Количественное определение, г/кг							Качественное определение
			Ве	В	Mn	Fe	Cu	Zn	Ag	
1	Кварц 2 (сотовый)	3,2 5,2	<0,003 —	1,30 —	<0,06 <0,9	1,00 <3,8	5,50 <0,001	<0,25 <0,2	2,50 <0,2	<0,03 <0,2
2	То же	5,5	—	—	<0,9	<3,7	<0,001	<0,2	<0,2	Mg, Al
3	Кварц 3	0,6	<0,02	1,20	2,80	3,90	2,60	<1,5	<1,3	Mg, Al, Ca, Ti
4	То же	1,7	<0,01	0,21	0,64	0,23	0,07	<0,5	<0,5	Mg, Al, Ca, Ti
5	*	1,0	<0,01	0,38	1,80	<0,1	0,09	<0,8	<0,7	<0,7
6	*	1,0	<0,01	0,27	0,64	0,41	0,05	<0,3	<0,3	Mg, Ca
7	Кварц 4	2,7 0,1	0,04 0,56	<0,57	<1,4	<0,7	<0,03	<5,7	<5,0	<0,4
8										Mg

Примечание. Анализы выполнены в БГИ СО РАН, г. Улан-Удэ. Аналитик Ю. М. Ишков. Знаком „<“ обозначены анализы, содержащие элемента в которых не превышает предела обнаружения. Цифра означает предел обнаружения. Прочерк — анализы, в которых не зарегистрированы линии данного элемента, а предел его обнаружения не определен.

ются соли Mg и Ca (по данным ЛСА). Суммарная концентрация солей в NaCl-эквиваленте составляет 33—35 мас.%. Среди газовых компонентов в пузырьке, по данным КР-спектроскопии, в малых количествах присутствует CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. Состав акцессорных компонентов также отличается от кварца 2. Выше предела обнаружения оказались содержания Mn и Cu, причем содержание Mn достаточно высокое. Основными рудообразующими компонентами в растворах включений этого этапа являются Mn и Fe. Можно отметить также высокое содержание В. Обращают на себя внимание высокие содержания этих компонентов в анализе 4. Иногда отмечается также наличие в растворе Al и Ti. В образце K4-5 (см. таблицу, анализ 7), который представляет собой срез кварца 3 в области головки кристалла, обнаружено также очень малое количество Be. Содержания Zn, Ag и Sn не превысили пределов обнаружения.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что особенностью растворов высокотемпературной стадии гидротермального этапа (по включениям в кварце 3) является: 1) существенно хлоридно-натриевый состав законсервированных растворов и 2) преобладание Mn над Fe и другими акцессорными компонентами. Возникает вопрос об источнике марганца в высокотемпературных растворах, тем более, что в растворах, образовавших кварц 2, его содержания были малы. Для пегматитов массива Кент отмечается относительно высокая активность Mn на магматическом этапе формирования. В это время образуются минералы (биотит и рибекит), содержащие значительные количества Mn в виде изоморфной примеси [4]. Можно предположить, что ранние порции высокотемпературных флюидов могли растворять эти минералы, обогащаясь Mn. Другой возможный

путь обогащения этим компонентом — привнос марганца извне, по системам трещин северо-западного и северо-восточного простирания. Следует упомянуть, что увеличение содержания Mn в высокотемпературную стадию гидротермального этапа отмечено и для некоторых пегматитов Борщевочного кряжа (Восточное Забайкалье), в которых Mn присутствует и во флюиде магматического этапа [6]. Значительные колебания содержания Mn в растворе (см. таблицу) могут быть вызваны выделением основной массы Mn-содержащих рудных минералов, характерных для этой стадии формирования кентских пегматитов [4]. По-видимому, с этим фактом можно связать и высокое содержание Fe в анализе 4 (см. таблицу), так как этот элемент входит в те же минералы и может присутствовать в растворе в большом количестве или же входить в состав микроскопической твердой фазы. Остальные анализы показывают, что в дальнейшем содержание Fe в растворе было не очень высоко. Объяснить высокое содержание меди в анализе 4 проще, чем для стадии надкритических растворов, так как для агрегатов, образовавшихся в высокотемпературную стадию, отмечались находки Cu-минерала, предположительно халькопирита. В основном содержание этого компонента не выходит за пределы сотых долей г/кг. Высоким остается содержание В. Увеличение содержания Be в растворе включений кварца 3, по-видимому, связано с началом поступления постмагматических растворов по тектоническим трещинам в конце высокотемпературной стадии.

Кварц четвертой генерации (кварц 4) отличается от предыдущих обилием кристаллических и не богат флюидными включениями. В исследованном материале последние представлены игольчатыми кристаллами голубоватого берилла, изометричными кристаллами фенакита и изотропными кристаллами кубического габитуса, вероятно, флюорита. Первичные включения встречаются в виде зональных групп и по внешнему виду похожи на вторичные включения кварца 3. Они имеют малые размеры, из-за чего возникли значительные трудности в анализе акцессорных компонентов методом ЛСА. Судя по температурам эвтектики ( $-35^{\circ}\text{C}$ ) и поведению фаз при замораживании, основным солевым компонентом раствора мог являться  $\text{MgCl}_2$  (подтверждается ЛСА), второстепенным —  $\text{NaCl}$ . В газовом пузырьке присутствует малоплотная  $\text{CO}_2$ . Включения гомогенизируются при температурах  $130$ — $200^{\circ}\text{C}$ . Трудно судить о наличии в растворе Al и Ca, так как масса проанализированного флюида недостаточна для обнаружения малых количеств этих компонентов. Обращает на себя внимание высокое содержание Be (см. таблицу). Содержания В, Fe, Mn, Si не были больше тех, которые отмечались для кварца 3 (высокотемпературная стадия). Содержание Zn не превышало 5,7 г/кг, но могло быть и несколько выше, чем в растворах более ранних стадий формирования пегматитов, так как при более низких температурах (синхронно с кварцем пятой генерации) происходит кристаллизация сфалерита. Подобные описанным выше особенности химизма растворов включений среднетемпературной гидротермальной стадии (по кварцу 4) можно объяснить большой ролью смешения собственно пегматитового и постмагматического флюидов, поступивших по системам трещин из закристаллизовавшегося интрузива. Именно в среднетемпературную стадию гидротермального этапа происходит внедрение в пегматитовую систему инородных Be-содержащих растворов, сопровождающееся формированием основной массы бериллиевой минерализации пегматитов массива Кент [4].

Из всего вышесказанного можно сделать следующие заключения. Среди проанализированных рудных компонентов флюидных включений, захваченных в разное время формирования минеральных ассоциаций пегматитов, основными были Fe, Mn, Al и Be. Причем Fe и, возможно, Mn наследуются флюидом от

магматической стадии формирования пегматитов, а Ве является привнесенным постмагматическими гидротермальными растворами. Очень интересна роль В и Al в процессе формирования акцессорной минерализации кентских пегматитов. Несмотря на то, что содержание В относительно велико в растворе, он не образует собственной минерализации. Алюминий отмечается почти во всех анализах и в относительно больших количествах от десятых долей до десятков г/кг (Ю. М. Ишков, устное сообщение, 1994). Находясь в растворе в больших количествах, Al может участвовать в перекристаллизации алюмосиликатных минералов, образовавшихся на ранних стадиях формирования пегматитовых тел.

Трудно утверждать, что содержание рудных компонентов, определенное по флюидным включениям, является истинным содержанием их в исходном флюиде. Тем не менее, информация, полученная описанными методами, хорошо согласуется с минералогией пегматитовых тел и, следовательно, пригодна для минералогических реконструкций пегматитообразования массива Кент.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко А. С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. — 1977. — № 8. — С. 16—27.
2. Ишков Ю. М., Рейф Ф. Г. Лазерно-спектральный анализ включений рудоносных флюидов в минералах. — Новосибирск: Наука, 1990. — 93 с.
3. Лукашев А. Н. Структурное положение камерных пегматитов в Кентском гранитном массиве (Центральный Казахстан) // Тр. Всесоюз. научно-исслед. ин-та синтеза минерального сырья. — М.: Недра, 1969. — С. 90—102.
4. Чистякова М. Б. Минералогия и генетические особенности хрусталеносных пегматитов Кента (Центральный Казахстан) // Новые данные о минералах СССР. — М.: Наука, 1974. — Вып. 23. — С. 113—176.
5. Бакуменко И. Т., Смирнов С. З. Исследования позднемагматических включений в сотовых кварцах гранитных пегматитов // Термобарогеохимия минералообразующих процессов. Вып. 2. Вопросы магматизма и метаморфизма. — Новосибирск: Изд. ОИГГМ СО РАН, 1992. — С. 30—47.
6. Смирнов С. З., Бакуменко И. Т., Рейф Ф. Г., Ишков Ю. М. Исследование состава флюидов на позднемагматическом этапе формирования гранитных пегматитов // Термобарогеохимия геологических процессов: Тез. докл. — М., 1992. — С. 92—93.

*А. В. Титов, Д. В. Кузьмин, В. П. Чупин,  
Б. А. Литвиновский, А. Н. Занвшевич*

## ЛЕТУЧИЕ КОМПОНЕНТЫ И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ЩЕЛОЧНЫХ И СУБЩЕЛОЧНЫХ МАГМ БРЯНСКОГО МАССИВА, ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ (по включениям в минералах)

Изучены первичные расплавные и флюидные включения в кислых щелочных и субщелочных породах Брянского массива и комагматических ему вулканических и субвулканитах алентайской и цаган-хунтейской свит. Особое внимание уделено содержанию фтора и хлора в исходных расплавах. Показано, что в магмогенерирующей зоне существовало по крайней мере два контрастных типа исходных кислых расплавов: 1) высокотемпературные (до 990—960 °C), высокочлористые расплавы, дегазирующие на поздней стадии кристаллизации с отделением малоплотного углекислотного флюида; 2) низкотемпературные (750—700 °C), видимо, более высоководные расплавы, с повышенным содержанием фтора (до 1,75 мас. %). Рассмотрена возможность генерации этих кислых расплавов под влиянием базитовых магм.

Крупные массивы щелочных и субщелочных гранитов и ассоциирующих с ними субвулканических и вулканических образований необычайно широко распространены на территории Забайкалья.

В последние годы установлено, что в совокупности эти массивы образуют Монголо-Забайкальский вулканоплутонический пояс протяженностью до 1500 км, проходящий по территории Забайкалья и Северной Монголии [1, 2].

Формирование здесь расплавов повышенной щелочности связывают с развитием крупной внутриконтинентальной рифтогенной структуры [2, 3]. Предполагается, что при генерации больших объемов кислых магм А-типа значительную роль играли летучие, выделившиеся из мантийных базитовых магм повышенной щелочности [4].

Петрохимические и минералого-петрографические особенности щелочных гранитоидов и вулканитов региона довольно хорошо изучены [1—3], в то же время данных по условиям кристаллизации магм и составам летучих компонентов в них практически нет, что затрудняет проведение петрогенетических построений.

Целью работы является изучение летучих компонентов (в особенности фтора и хлора) и условий кристаллизации щелочных и субщелочных гранитоидов и комагматических им вулканических и субвулканических пород Брянского массива с помощью методов термобарогеохимии.

Особое внимание уделялось исследованию расплавных и флюидных включений во вкрапленниках кварца субвулканических и вулканических образований. Ликвидусные вкрапленники кварца в этих породах кристаллизовались в условиях, наиболее близких к условиям генерации магм, и исследование первичных включений в таких вкрапленниках позволяет наиболее близко оценить температуры и состав исходных расплавов. Изучение включений проводилось с помощью оптической диагностики, термобарогеохимических исследований, КР-спектроскопии, микрозондового анализа.

Развернутая характеристика этого интересного объекта будет опубликована отдельно, в данной же статье приводим лишь самые краткие геологические и петрографические сведения.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) некоторых образцов магматических пород Брянского массива и его обрамления, для которых проведены термобаротермические исследования

Компонент	A-444	B-389	A-452	A-452-1	B-383-3	B-382-2	A-447-3	A-447-5	A-447-6	A-448-1	B-386	A-451-3	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO <sub>2</sub>	75,02	74,89	73,33	71,18	72,91	74,40	74,65	74,72	75,20	74,34	58,28	61,90	73,30
TiO <sub>2</sub>	0,29	0,35	0,39	0,39	0,47	0,48	0,53	0,43	0,49	0,48	1,42	0,60	0,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,43	11,12	13,36	14,76	12,27	11,07	10,49	9,59	10,68	10,71	14,29	16,50	12,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51	4,10	2,05	2,81	4,12	4,62	4,69	5,56	5,05	4,71	7,30	5,31	2,45
MnO	0,12	0,16	0,11	0,11	0,11	0,19	0,19	0,21	0,18	0,18	0,16	0,09	0,02
MgO	0,14	0,10	0,08	0,07	0,05	0,07	0,11	0,00	0,00	0,00	0,12	1,70	0,24
CaO	0,31	0,13	0,15	0,12	0,07	0,07	0,24	0,41	0,11	0,24	3,54	2,80	0,75
Na <sub>2</sub> O	3,71	3,91	3,06	3,92	3,50	3,69	4,35	3,84	3,87	4,14	4,68	4,59	2,82
K <sub>2</sub> O	4,94	4,44	5,70	5,58	5,41	4,52	4,08	4,41	3,85	4,39	4,15	4,14	4,57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,01	0,09	0,06	0,09	0,04	0,04	0,05	0,03	0,04	0,81	0,18	0,09
Ппн	0,52	0,75	1,69	0,96	1,00	0,85	0,62	0,76	0,52	0,62	2,89	1,80	1,84
Сумма	100,00	99,95	100,02	99,97	100,00	99,99	99,98	99,98	99,97	99,97	100,02	100,00	

Примечание. Анализы: 1—11 выполнены методом РФА в химлаборатории ОИГМ СО РАН, г. Новосибирск; 12, 13 — в химлаборатории БИИ СО РАН, г. Улан-Удэ. Все Fe дано в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Брянский массив расположен в 70—80 км к юго-востоку от г. Улан-Удэ, несколько южнее с. Старая Брянь.

Массив представляет собой крупную магматическую структуру с общей площадью развития магматических пород около 1000 км<sup>2</sup>. В нем выделяются две ассоциации пород: субщелочная, представленная (от ранних к поздним) крупно-, среднезернистыми сиенитами, гранитами, и щелочная, сложенная щелочными сиенитами, щелочными граносиенитами, щелочными гранитами. Данные ассоциации достаточно уверенно можно отнести к кудунскому и куналейскому комплексам, датированным Rb—Sr методом по эталонным массивам, соответственно P<sub>2</sub> и P<sub>2</sub>—T<sub>1</sub> [1]. В обрамлении массива в терригенно-вулканогенных отложениях предположительно алентуйской (P<sub>2</sub>) и цаган-хунтейской (P<sub>2</sub>—T<sub>1</sub>) свит [2] широко развиты суббулканические образования, преимущественно трахириолитового состава; таким образом вся совокупность магматических пород района предположительно образует вулканоплутоническую ассоциацию возраста P<sub>2</sub>—T<sub>1</sub>.

Изученные образцы щелочных гранитов (обр. А-444, Б-389, табл. 1) представлены среднезернистыми серыми и розово-сиреневыми породами, иногда миароловыми.

Их минеральный состав — K—Na полевой шпат (50—60 %), Кв (20—30 %), Ab (до 10 %), эгирин и рибекит (до 5—6 %). Эгирин характеризуется предельной железистостью, небольшими ИП TiO<sub>2</sub>, CaO и MnO. Стабильно присутствует 0,2—0,3 мас. % F

Таблица 2. Химический состав (мас.%) темноцветных минералов из пород Брянского массива (по данным микрозондового анализа)

Компонент	A-444	Б-388		B-389	A-447-5			A-447-4	A-447-7
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	51,48	48,44	51,18	52,59	52,61	52,28	52,11	52,25	51,77
TiO <sub>2</sub>	0,64	1,02	1,36	0,84	0,68	0,27	1,77	0,18	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,19	0,21	0,31	0,85	0,30	0,24	0,27	0,23
FeO	28,20	24,57	28,97	28,84	20,20	30,30	28,93	29,36	29,53
MgO	1,77	0,37	0,03	0,39	3,17	0,04	0,01	0,56	0,51
MnO	1,87	8,37	0,46	0,84	5,35	0,55	0,55	0,78	0,80
CaO	0,02	0,05	0,12	1,84	0,03	0,05	0,45	1,83	1,92
Na <sub>2</sub> O	10,30	10,34	14,79	12,51	10,00	14,17	13,71	12,52	12,70
K <sub>2</sub> O	1,52	1,97	0,00	0,00	1,38	0,00	0,00	0,02	0,00
F	3,41	2,95	0,28	0,20	4,16	0,27	0,14	0,14	0,26
Cl	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01
Сумма	99,60	98,29	97,44	98,39	98,46	98,27	97,94	97,95	98,03

Примечание. Образцы А-444, Б-388, Б-389 — щелочные граниты; А-447-4, 5, 7 — субвулканические трахириолиты. Анализы: 1, 2, 5 — щелочные амфиболы (рибекит); 3, 4, 6—9 — щелочные пироксены (эгирин), выполнены на микрозонде Самевах в ОИГМ СО РАН, аналитик Л. Н. Постпелова.

(табл. 2). Для сине-голубого рибекита отмечено исключительно высокое содержание F (3—4 мас.%) и присутствие больших количеств MnO (см. табл. 2).

Субвулканические трахириолиты представляют собой породы порфирового облика. Во вкрапленниках находятся Кв и КПШ (до 1—2 см), основная масса всегда раскристаллизована в мелко- или тонкозернистый кварц-полевошпатовый агрегат, иногда со щелочным цветным минералом. Дайки трахириолитов (обр. А-452, А-452-1), развитые в осадочных породах и туфах (обр. А-451-3) алентуйской свиты, петрохимически характеризуются преобладанием K<sub>2</sub>O над Na<sub>2</sub>O, невысокими концентрациями железа, довольно высокими — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 1). Коэффициент агпантности (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мол. кол.) для этих пород составляет 0,84—0,86.

Трахириолиты, слагающие дайки и субвулканические тела в пределах развития пород цаган-хунтейской свиты, а также занимающие неопределенное положение, обычно имеют несколько другой состав. В них увеличивается роль железа (4—5,5 мас.%), падают содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 1). Коэффициент агпантности повышается до 1,06—1,16. В этих породах обязательно наблюдается щелочной темноцветный минерал, иногда обильный (см. табл. 2). Особенно выделяется порфир А-447-5, представляющий собой мелкозернистую Кв-ПШ-эгириновую матрицу с редкими зернами рибекита, в которую погружены единичные вкрапленники кварца.

Зернистость матрикса некоторых образцов (А-447-3, А-447-4, А-447-7) резко снижается до тонкозернистого состояния, в породах появляются флюидальные текстуры. По этим признакам, а также по составу их можно отнести к комендитам. Петрохимические особенности этих пород (высокие содержания железа и низкие — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), несомненно, продолжают тенденцию классических пантеллеритов о-ва Пантеллерия, в наиболее кислых разностях при 69 мас.% SiO<sub>2</sub>, содержащих 9—9,5 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 8—8,5 мас.% FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5].

Особо отметим трахитовый порфир А-448-1 (см. табл. 1). Это тонко-зернистая розово-красная дайковая порода, содержащая вкрапленники К—На полевого шпата и кварца. Судя по уровню кремнекислотности породы, кварц, видимо, имеет ксеногенное происхождение.

Из пород обрамления Брянского массива изучены трахиандезиты цаган-хунтейской свиты (обр. Б-386), представляющие собой черные флюидальные лавы с вкрапленниками клинопироксена и плагиоклаза, а также кислые туфы алентуйской свиты (обр. А-451-3, см. табл. 1).

## ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Исследования включений в минералах кислых щелочных пород весьма немногочисленны. Большинство определений температур гомогенизации ( $T_{\text{гом}}$ ) расплавных включений (РВ) было выполнено более 20 лет назад: все эти результаты характеризуются очень высокими  $T_{\text{гом}}$  (1000—1200 °C) [6].

Вероятно, большая часть этих значений существенно завышена, так как изучались крупные включения, легко разгерметизирующиеся при нагреве. Нами применялась методика работы с мелкими (1—4 мкм) включениями, дающими наиболее корректные значения  $T_{\text{гом}}$  [7].

В щелочных гранитах и трахириолитах нами изучались расплавные включения в кварце. Включения имели размеры от 1 до 20—30 мкм, и обычно полностью раскристаллизованы. Содержимое вакуолей представлено агрегатом силикатных фаз и интерстициальной флюидной фазой. Выявлены случаи как зонального, так и азонального распределения включений в объеме. Температуры гомогенизации определялись путем поэтапного прогрева, закалки и просмотра препаратов при больших увеличениях (иммерсионные объективы). Практически все данные получены по группам включений размером 1—2 мкм.

При прогреве РВ в центральных частях вкрапленников кварца трахириолитов последней в расплаве растворялась, как правило, твердая фаза, для РВ в мелких зернах кварца этих пород и в кварце щелочных гранитов характерно исчезновение последними флюидных пузырьков. Результаты приведены в табл. 3.

За ликвидусные температуры нами принимались  $T_{\text{гом}}$  РВ, расположенных в центральных частях наиболее крупных для данной породы вкрапленников кварца. За температуры промежуточных стадий кристаллизации —  $T_{\text{гом}}$  РВ, находящихся в периферийных зонах крупных и в мелких вкрапленниках. Соответственно  $T_{\text{гом}}$  РВ, расположенных в зернышках кварца основной массы, характеризуют условия поздних стадий кристаллизации.

Анализируя данные табл. 3, видим, что наиболее высокотемпературными образованиями из изученных являются трахиандезиты цаган-хунтейской свиты,  $T_{\text{гом}}$  РВ в клинопироксене в которых составляет 1200—1180 °C.

Для интрузивных эгириин-рибекитовых щелочных гранитов не получено температур выше 700—720 °C, и лишь единичные группы включений в центре вкрапленников кварца наиболее меланократовых разностей (обр. Б-389, см. табл. 1) отвечают значениям 790—760 °C.

Субвулканические трахириолиты по температурам кристаллизации оказались достаточно неоднородными. Наиболее высокие температуры (до 990 °C) получены для Кв-ПШ порфира Б-383-3 (центральные части вкрапленников) и для зерен кварца в трахитовом порfirите А-448-1 (см. табл. 1).

В то же время преобладающими значениями  $T_{\text{гом}}$  для всей выборки являются 750—700 °C, а для поздних стадий величины  $T_{\text{гом}}$  РВ опускаются до 680—660 °C.

Таблица 3.

Температура гомогенизации расплавных включений  
в минералах пород Брянского массива и его обрамления

№ обр.	Ликвидус, Т °C	Промежуточные стадии, Т °C	Поздние стадии, Т °C
Щелочные граниты			
А-444		700—710	
Б-388		700—720	680—700
Б-389	760—790	700—720	
Суббулканические трахириолиты			
Б-383-3	970—990	860—930	800—810
Б-382-2	850—880	820—840	
А-452-1	860—880	840—860	
А-452		730—750	
А-447-3		750—760	700—720
А-447-5	700—710	680—700	660—680
А-451-4	710—730	700—720	
А-447-6		670—690	
Трахитовый порфирит			
А-448-1	960—990	900—940	850—880
Туфы алентайской свиты			
А-451-3	720—750	700—720	680—700
Трахиандезиты цаган-хунтейской свиты			
Б-386	1180—1200		

Примечание. Для обр. Б-386 изучение РВ выполнено в клинопироксene, для остальных — в кварце.

В обр. А-447-3 и А-448-1 в периферийных частях вкрапленников кварца обнаружены комбинированные включения, содержащие силикатный и солевой расплавы. Плавление солевых фаз происходит при 250 °C, а исчезновение газового пузырька в солевом расплаве — при 920 °C, при этом остается хорошо видимая капля солевого расплава в силикатном. Полная гомогенизация включений не достигается.

По данным визуального просмотра и раман-спектроскопии, во флюидных обособлениях РВ и в сопутствующих флюидных включениях (СФВ), развитых в периферийных зонах вкрапленников, доминирует малоплотная CO<sub>2</sub>. Фаза жидкой H<sub>2</sub>O становится заметной в СФВ лишь для самых поздних образований щелочно-гранитного массива — пегматоидных шлиров.

Для установления содержаний F и Cl в распавах, а также силикатного состава магм нами предпринято обширное микрозондовое изучение стекол гомогенизированных РВ. При анализе стекол РВ съемку старались проводить расфокусированным лучом для предотвращения больших потерь Na<sub>2</sub>O (насколько позволяли размеры выведенного на поверхность участка вакуоли).

Из приведенных данных (табл. 4) видно, что для РВ из щелочных гранитов характерны высокие содержания F (1—1,2 мас. %). Уровни содержания F в РВ в кварце суббулканических трахириолитов резко отличаются в разных образцах (от 1,5—2,4 мас. % для обр. А-447-5 до 0,06—0,20 мас. % для обр. Б-383-3, см. табл. 4). Для РВ в клинопироксенах изученных трахиандезитов цаган-хунтейской свиты характерно отсутствие фтора.

Содержание хлора в распавах составляет в среднем 0,1—0,2 мас. %, повышенной хлористостью РВ обладает обр. Б-383-3 (0,4—0,45 мас. %).

Общей тенденцией изменения состава стекол является резкое падение содержаний глинозема в РВ, содержащих несколько повышенные содержания железа (выше 2,5 мас. % FeO). Для РВ, содержащих меньше 1 мас. % FeO,

Таблица 4. Химический состав (мас.%) стекол гомогенных расплавных включений в минералах пород Брянского массива и его обрамления

Компо-нент	Шелочные граниты								Субвулканические трахириолиты			
	A-444		Б-388				Б-389		Б-383-3			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11*	12
SiO <sub>2</sub>	76,13	71,76	72,11	72,96	72,77	75,15	76,54	73,09	74,50	69,75	80,47	74,76
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,19	0,60	0,99	0,68	0,49	0,42	0,42	0,08	0,02	0,27	0,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,02	12,47	8,67	7,70	8,62	7,97	8,66	8,72	12,65	14,52	7,62	9,49
FeO	1,65	1,73	2,80	2,86	2,37	2,13	2,54	2,69	1,25	0,91	2,95	3,00
MnO	0,08	0,05	0,26	0,66	0,24	0,41	0,23	0,35	0,27	0,24	0,24	0,23
MgO	0,01	0,05	0,06	0,00	0,04	0,04	0,05	0,02	0,08	0,08	0,02	0,05
CaO	0,12	0,01	0,06	0,01	0,03	0,02	0,08	0,06	0,23	0,26	0,08	0,12
Na <sub>2</sub> O	2,37	4,85	4,15	2,88	3,45	3,00	2,42	2,06	3,74	3,56	1,84	3,01
K <sub>2</sub> O	3,41	4,72	3,36	3,30	3,67	4,26	3,88	4,00	5,63	6,41	3,24	4,24
F	1,71	1,47	1,71	2,23	1,10	0,98	1,70	1,52	0,06	0,08	0,13	0,23
Cl	0,19	0,07	0,28	0,26	0,22	0,26	0,23	0,29	0,39	0,44	0,42	0,34
Сумма	95,9	97,37	94,06	93,85	93,19	94,71	96,75	93,22	98,88	96,27	97,28	95,89

Продолжение табл. 4

Компо-нент	Субвулканические трахириолиты												
	A-451-4			A-452-1		A-447-3		A-447-6			A-447-5		
	13	14	15*	16	17	18*	19	20	21	22	23		
SiO <sub>2</sub>	73,09	75,12	81,68	76,11	73,05	83,90	71,73	75,92	70,51	77,03	73,11		
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,16	0,06	0,17	0,32	0,24	0,18	0,13	0,44	0,39	0,27		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,12	9,89	7,68	8,66	10,66	4,74	12,55	9,53	10,55	9,05	11,07		
FeO	0,68	1,09	0,99	2,87	2,84	1,94	0,99	0,67	3,38	1,25	0,93		
MnO	0,07	0,09	0,06	0,20	0,21	0,08	0,10	0,07	0,28	0,18	0,12		
MgO	0,05	0,04	0,02	0,08	0,08	0,04	0,00	0,01	0,06	0,06	0,03		
CaO	0,20	0,15	0,11	0,12	0,07	0,07	0,00	0,01	0,14	0,11	0,00		
Na <sub>2</sub> O	2,79	2,77	2,99	3,22	3,01	1,17	3,75	3,13	2,66	4,02	4,62		
K <sub>2</sub> O	4,60	4,14	2,84	4,60	7,20	4,35	3,86	2,91	6,09	3,69	3,88		
F	0,57	0,91	0,46	0,04	0,02	0,15	1,75	1,59	2,43	1,46	1,85		
Cl	0,23	0,21	0,18	0,29	0,20	0,13	0,31	0,27	0,37	0,06	0,07		
Сумма	94,61	94,57	97,07	96,36	97,66	96,81	95,22	94,23	96,91	97,30	95,95		

Окончание табл. 4

Компонент	Трахитовый порфирит			Трахиандезит				ТуФ	
	A-448-1		Б-386			А-451-3			
	24*	25*	26	27	28	29	30*		
SiO <sub>2</sub>	80,39	79,52	64,51	66,48	66,14	63,57	84,19		
TiO <sub>2</sub>	0,23	0,30	0,40	0,29	0,33	0,41	0,10		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,89	7,25	12,69	11,95	12,42	11,91	7,61		
FeO	2,41	2,67	3,96	4,46	4,28	4,28	0,38		
MnO	0,19	0,16	0,15	0,23	0,20	0,18	0,05		
MgO	0,04	0,05	2,18	3,02	2,28	3,22	0,02		
CaO	0,05	0,09	3,45	4,50	3,42	4,81	0,38		
Na <sub>2</sub> O	2,46	2,93	2,37	3,02	2,22	3,13	1,68		
K <sub>2</sub> O	3,31	3,53	4,26	4,83	4,30	4,58	2,58		
F	0,53	0,03	0,00	0,00	0,00	0,09	0,13		
Cl	0,23	0,23	0,10	0,11	0,11	0,10	0,03		
Сумма	96,73	96,76	94,07	98,89	95,70	96,28	97,15		

П р и м е ч а н и е . Анализы выполнены на микрозонде Сатовах в ОИГМ СО РАН, аналитик Л. Н. Пospelova. Для всех образцов представлены анализы стекол РВ в кварце, для обр. Б-386 — в клинопироксене. Звездочкой помечены анализы мелких (4—5 мкм) РВ в кварце, вследствие чего произошел захват в результате анализа существенного количества вмещающего кварца. Для анализов 26—29, 9—11, 24, 25 возможна потеря Na<sub>2</sub>O в пределах 10—15 %, для анализов 1—5, 7, 8, 13, 14, 19—23 — в пределах 30 %, для анализов 6, 18, 20—22, 30 — до 50 % (оценка дана исходя из диаметра пучка при анализе и примерной оценке водосодержания). Предел обнаружения прибора для F = 0,3 мас.%, для остальных элементов — 0,05—0,07 мас.%.

содержания глинозема и кремнезема, как правило, соответствуют обычным „гранитным“ (т. е. 12—14 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 70—74 мас.%  $\text{SiO}_2$ ).

Данная тенденция прослеживается как для РВ в щелочных гранитах, так и для трахириолитов, и не зависит от количеств и соотношений F и Cl в стеклах.

Сходное поведение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и FeO обнаружено для пантеллеритов и комендитов о-ва Пантеллерия [5] и некоторых щелочных пород Южной Монголии [3], а также отмечается и для петрохимических составов некоторых пород Брянского массива (см. табл. 1).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На наш взгляд, наиболее неожиданными являются данные об исключительно высоком содержании F в некоторых типах расплавов при формировании Брянского массива, а также низкотемпературность многих кислых пород серии. Для многих пород  $T_{\text{том}}$  РВ в центральных частях крупных вкрапленников (т. е. субликвидусные температуры) составляют 730—700 °C (см. табл. 3).

Легко заметить, что наиболее низкие температуры (до 680—660 °C) наблюдаются для пород с максимальным содержанием F в стеклах РВ (см. табл. 3, 4, обр. А-444, Б-388, Б-389, А-447-5), что подтверждает хорошо известное флюсующее действие фтора.

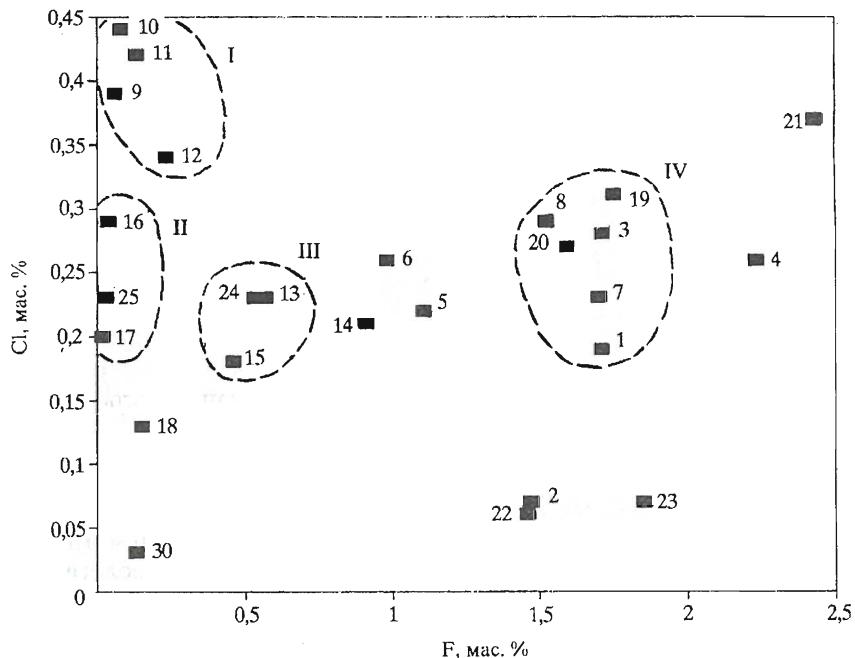
Для трахириолитов с невысоким содержанием фтора в РВ выделяются как низкотемпературные (750—700 °C), так и более высокотемпературные (до 960—990 °C, обр. Б-383-3) разности (см. табл. 3, 4).

Составы стекол РВ в изученных кислых породах в координатах F—Cl (по данным табл. 4) показаны на рисунке. Пунктиром оконтурены точки составов РВ, расположенных в центральных частях вкрапленников (субликвидусных), т. е. содержащих, по-видимому, первичные количества летучих на ранней стадии кристаллизации расплава. Получено несколько полей (см. рисунок, поля I—IV), которые могут характеризовать исходные расплавы; очевидно, что они весьма контрастны — от высокохлористых с отсутствием фтора (поле I) до высокофтористых с умеренным хлором (поле IV). Остальные составы можно интерпретировать как результат дифференциации (дегазации) первичных расплавов в камере, а также как результат смешения (синтексиса) контрастных магм, в случае одновременного их проявления (строгих доказательств этого не имеется).

Для фтора эволюция состава магм при кристаллизации, очевидно, идет с увеличением его концентрации (см. рисунок, точки 4, 21), это подтверждается появлением флюорита в пегматитовых жилах щелочных гранитов. Поведение хлора, видимо, может быть различным, особенно с учетом факта обособления солевых расплавов, установленного для некоторых образцов.

С одной стороны, из приведенных данных вполне очевидно, что из расплавов поля I (порфир Б-383-3, см. табл. 4) дифференциацией невозможно получить высокофтористые магмы поля IV (щелочные граниты и порфир А-447-5, см. табл. 4), следовательно, эти две крайние группы расплавов автономны по происхождению. С другой стороны, расплавы поля II могут быть получены путем дегазации (удаления хлора) расплавов поля I.

Происхождение щелочно-гранитоидных расплавов связывают с притоком щелочей и летучих из базитовых магм [1, 4]. Можно предполагать, что генерация высокотемпературных кислых расплавов (порфир Б-383-3) могла происходить под влиянием изученных трихиандезитовых магм цаган-хунтейской свиты. Низкотемпературные высокофтористые магмы (щелочные граниты и порфир А-447-5) не могут быть генетически связанными с кристаллизацией изученных трихиандезитов. Вопрос об источнике фтора и связи этих магм с каким-либо типом базитов пока остается открытым. Отметим, что для некото-



Зависимость содержаний F и Cl в стеклах РВ в кварце гранитов и субвулканитов Брянского массива.

Цифры соответствуют номерам анализов табл. 4. Пунктиром показаны возможные поля исходных составов кислых щелочных расплавов (см. пояснения в тексте).

Рых типов кислых расплавов можно предполагать дифференциационную природу; признаками этого является высокое содержание в составе пород и расплавных включений железа и низкие содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и особенно  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ . Данная тенденция, а также низкие температуры (до 680—700 °C) поздних порций расплавов характерны для классических пантеллеритов [5], считающихся дифференциатами трахитовых магм.

1. По температурам образования и соотношениям фтора и хлора в магмо-генерирующей зоне Брянского массива существовало, по крайней мере, два контрастных типа исходных кремнекислых расплавов:

а) высокотемпературные (до 990—960 °C) высокохлористые расплавы, дегазирующие на поздней стадии кристаллизации с отделением малоплотного углекислотного флюида;

б) низкотемпературные (750—700 °C), видимо, более высоководные расплавы с повышенным содержанием фтора (до 1,75 мас.%).

2. Изученные трахиандезиты цаган-хунтейской свиты характеризуются высокими ликвидусными температурами (1200—1180 °C), невысокими содержаниями хлора и отсутствием фтора в исходных расплавах. Под влиянием этих магм могла происходить генерация высокотемпературных бесфтористых кремнекислых расплавов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-05-14020 „Роль мантийного вещества в формировании кислых магм“).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Занвилевич А. Н., Литвиновский Б. А., Андреев Г. В. Монголо-Забайкальская щелочно-гранитоидная провинция. — М.: Наука, 1985. — 232 с.
2. Гордиенко И. В. Палеозойский магматизм и геодинамика Центрально-Азиатского складчатого пояса. — М.: Наука, 1987. — 238 с.
3. Ярмолюк В. В., Коваленко В. И. Рифтогенетический магматизм активных континентальных окраин и его рудоносность. — М.: Наука, 1991. — 260 с.
4. Литвиновский Б. А. Условия генерации кислых магм при активизации подвижных поясов // Проблемы магматизма и метаморфизма Восточной Азии. — Новосибирск: Наука, 1990. — С. 151—163.
5. Коваленко В. И., Наумов В. Б., Соловова И. П. и др. Летучие компоненты, составы и условия кристаллизации магм базальт-пантеллеритовой ассоциации о-ва Пантеллерия (по расплавным и флюидным включениям) // Петрология. — 1994. — Т. 2, № 1. — С. 24—42.
6. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов / Базарова Т. Ю., Бакуменко И. Т., Костюк В. П. и др. — Новосибирск: Наука, 1975. — 232 с.
7. Чупин В. П., Косухин О. Н. Диагностика и методика изучений расплавных включений в минералах гранитоидов и пегматитов // Геология и геофизика. — 1982. — № 10. — С. 66—72.

УДК 552.323.6

*А. М. Агашев, В. П. Серенко, Л. Д. Холодова*

### ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ И НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ГЕНЕЗИСА ОЛИВИНОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ МОЛОДОСТЬ

Изучены морфогранулометрические характеристики оливинов (~8 тыс. зерен в 28 шлифах) и химический состав (112 анализов) кимберлитовых пород трубки Молодость. Базируясь на морфологии и статистических показателях размерностей, показано, что оливин представлен двумя генерациями, условная граница между которыми 0,5 мм по короткой оси. С использованием кластерного анализа выделены четыре петрохимические разновидности кимберлитов вышеизнанной трубки. Подсчитана площадь оливина в каждом шлифе и в среднем по породным разновидностям. Для общей выборки наблюдается значимая на 5 % уровне линейная корреляция между количеством оливина первой генерации и содержанием в породе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , в то время как в отдельных разновидностях она отсутствует.

Принимая ксеногенную гипотезу происхождения оливина первой генерации, высчитан химический состав собственно кимберлита. Согласно этому, он более дифференцирован по содержанию  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , что может иметь значение для петрологической классификации кимберлитов, так как содержания этих элементов имеют небольшие дисперсии.

## ВВЕДЕНИЕ

Оливин — главный породообразующий минерал кимберлитов, его изучению уделено немало внимания. Классификации кимберлитовых пород, в основе которых лежат текстурно-структурные признаки, базируются на размерности и морфологии оливина. Но вопрос о генетических взаимоотношениях вкрапленников оливина и вмещающего его кимберлита остается дискуссионным. Решение этого вопроса существенно затруднено тем, что оливин в кимберлитах в подавляющем большинстве случаев представлен серпентин-карбонатными псевдоморфозами. По литературным данным оливин чаще всего подразделяется на две генерации [1, 2]. К первой относят сравнительно крупные зерна неправильной формы и предполагают их ксеногенное происхождение, реже кристаллизацию из кимберлитового расплава в глубинных условиях [3, 4]. Формирование второй генерации происходит во время становления кимберлитовых тел в условиях верхней части земной коры, и представлена она зернами идиоморфного облика и небольших размеров. Границы размерности генераций, по данным разных авторов, значительно различаются. В работе И. Г. Илупина [5] для этого раздела приведено значение 1 мм, а Б. М. Владимира [1] допускает размер в 3,5 мм для оливина второй генерации.

Предлагаемая вашему вниманию работа посвящена изучению гранулометрического состава и морфологии оливинов из кимберлитовых пород трубы Молодость, его всестороннему анализу и рассмотрению на этой основе аспектов генезиса и взаимосвязи с химическим составом пород данной трубы. Также исследовался химический состав кимберлитов трубы Молодость в комплексе с петрографическим изучением образцов пород. Полученные результаты базируются на довольно представительном фактическом материале (112 химических анализов образцов пород трубы Молодость и размеры восьми тысяч псевдоморфоз по оливину из кимберлитов этой трубы).

## ТРУБКА МОЛОДОСТЬ

### Общая характеристика и петрохимическая модель

Кимберлитовая трубка Молодость расположена в Алакит-Мархинском кимберлитовом поле. В плане она имеет форму овала, вытянутого в северо-восточном направлении, в разрезе — неправильный конус, резко расширяющийся в юго-западном направлении с глубины около 300 м и выше. Трубка сложена двумя типами пород: порфировым кимберлитом и кимберлитовой брекчияй. Многие исследователи выделяют эти типы в разные фазы внедрения [6]: порфировый кимберлит (1-я интрузивная фаза) и кимберлитовая брекчия (2-я эксплозивная фаза). В кимберлитовых брекчиях достоверно диагностирован материал порфировых кимберлитов. Обломки имеют угловатоокруглую форму, их размер варьирует от первых миллиметров до десятков метров. Эти типы пород обладают рядом отличительных признаков (особенно текстурно-структурных), на основании которых легко устанавливаются даже в полевых условиях. Рассматриваемые породы состоят из трех основных компонентов: порфировых выделений, основной массы (мезостазиса) и ксенолитов. Порфировые вкрапленники представлены серпентин-карбонатными псевдоморфозами по оливину двух генераций, псевдоморфозами хлорита по флогопиту, гранатом и изредка таблитчатым флогопитом. Состав мезостазиса также серпентин-карбонатный с заметной примесью рудного минерала и небольшим количеством хлорита. Ксенолиты в основном являются обломками вмещающих известняков.

Таблица 1

Химический состав (мас. %) кимберлитов трубки Молодость.  
Средние и стандартные отклонения по петрохимическим группам

Серия	Разновидность	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ппп
1	1	29,55* 1,75	1,95 0,14	2,87 0,57	8,66 1,72	0,15 0,03	31,21 3,01	7,27 3,8	0,04 0,09	0,49 0,30	0,64 0,18	17,40 1,58
2	2	30,03 1,85	1,34 0,16	2,43 0,23	7,37 1,15	0,12 0,01	27,78 2,07	10,29 2,04	0,02 —	0,20 0,18	0,43 0,06	19,74 1,50
3	25,08	1,22	2,79	5,72	0,12	23,39	17,31	0,03	0,25	0,50	22,82	
4	25,91 1,91	1,43 0,13	3,74 0,25	5,72 0,25	0,12 0,02	21,02 2,04	18,80 1,90	0,03 0,08	1,67 0,43	0,66 0,09	21,22 1,33	
Лерцолит [10]		39—44	0,1—0,5	1—4	7—11	0,1—0,2	36—28	3—8	0—0,6	0—0,4	Следы	—
Карбонатит [5]		11,98	0,81	3,51	6,54	—	5,67	34,7	0,42	1,48	2,11	—

\* Верхняя цифра — среднее, нижняя — стандартное отклонение.

Количественное соотношение всех трех составляющих породы, а также серпентина и карбоната, выполняющих основную массу, значительно варьирует. Общим для этих разновидностей является низкое содержание в них минералов-спутников алмаза и ксенолитов ультраосновных и кристаллических пород.

Петрохимическая модель отражает главные закономерности химических составов пород, слагающих трубку, и их взаимоотношений. Основа построения модели — это выделение таксономических единиц составов пород, явившееся результатом всестороннего изучения базы данных из 112 химических анализов образцов кимберлита трубки Молодость. Исследуемая выборка статистически обработана, в частности, динамическим кластерным анализом. Кластеризация проводилась с использованием программы, разработанной А. Ф. Белоусовым и др. [7], и с учетом особенностей эмпирических распределений частот содержаний основных оксидов. В результате кластеризации вся совокупность химических анализов разделилась на четыре устойчивые, достоверно выделяемые разновидности (табл. 1). Для сравнения здесь приведены составы лерцолита и карбонатита. Породы трубки Молодость представлены двумя магнезиальными и двумя карбонатными разновидностями. Магнезиальные кластерные группы различаются между собой по содержанию TiO<sub>2</sub>, а также Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Для карбонатных групп характерны высокие содержания CaO и значения показателя Ппп. Одна из них

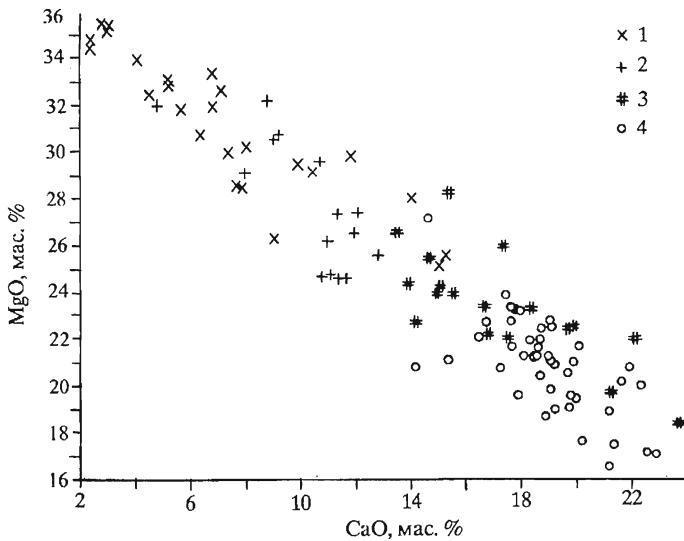


Рис. 1. Диаграмма содержаний MgO и CaO в кимберлитах трубки Молодость: 1—4 — разновидности: 1 — 1 гр. перidotитовая (1-я серия); 2 — 2 гр. перidotитовая; 3 — 3 гр. карбонатная; 4 — 4 гр. карбонатно-щелочная.

является щелочной и имеет калиевую специализацию. Доверительные интервалы средних по MgO не имеют пересечений, значимые отличия между отдельными группами наблюдаются и по другим элементам. На диаграмме CaO—MgO (рис. 1) выявляется обратная зависимость в содержании этих компонентов при почти постоянной их сумме, что характерно для всех ультраосновных пород как нормального, так и щелочного ряда. Магнезиальные группы по Ca—Mg тренду отвечают составам лерцолита и верлита, далее в работе эти разновидности будут фигурировать как перidotитовые.

По содержанию TiO<sub>2</sub> выделенные разновидности объединены в две серии, которые хорошо согласуются с двумя из шести серий, определенных В. Б. Василенко с соавторами [8]. Первая серия отвечает среднему содержанию TiO<sub>2</sub> — 1,95 мас. % (см. табл. 1), а во вторую включены три группы со средними TiO<sub>2</sub> — 1,24—1,42 мас. %. На гистограмме эмпирических распределений частот содержаний TiO<sub>2</sub> (рис. 2) составы кимберлитов трубки Молодость образуют два максимума содержаний, которые примерно соответствуют средним по TiO<sub>2</sub> выделенных серий.

На диаграмме K<sub>2</sub>O—TiO<sub>2</sub> (рис. 3) фигуративные точки составов разных серий создают хорошо обособленные поля, причем в поле второй серии выделяется щелочная разновидность. Следует отметить, что в составе первой серии ярко выражена только перidotитовая разновидность, а вторая образует непрерывный ряд составов от перidotитовых до существенно карбонатных и карбонатно-щелочных калиевой специализации. Карбонатные группы имеют тенденцию к сходству составов с карбонатитами. Генетическое родство карбонатитов и кимберлитов уже отмечалось [7, 9].

При построении пространственной модели figurativные точки мест взятия образцов каждой петрохимической разновидности в объеме трубки располагаются компактно, целиком выполняя определенную часть пространства.

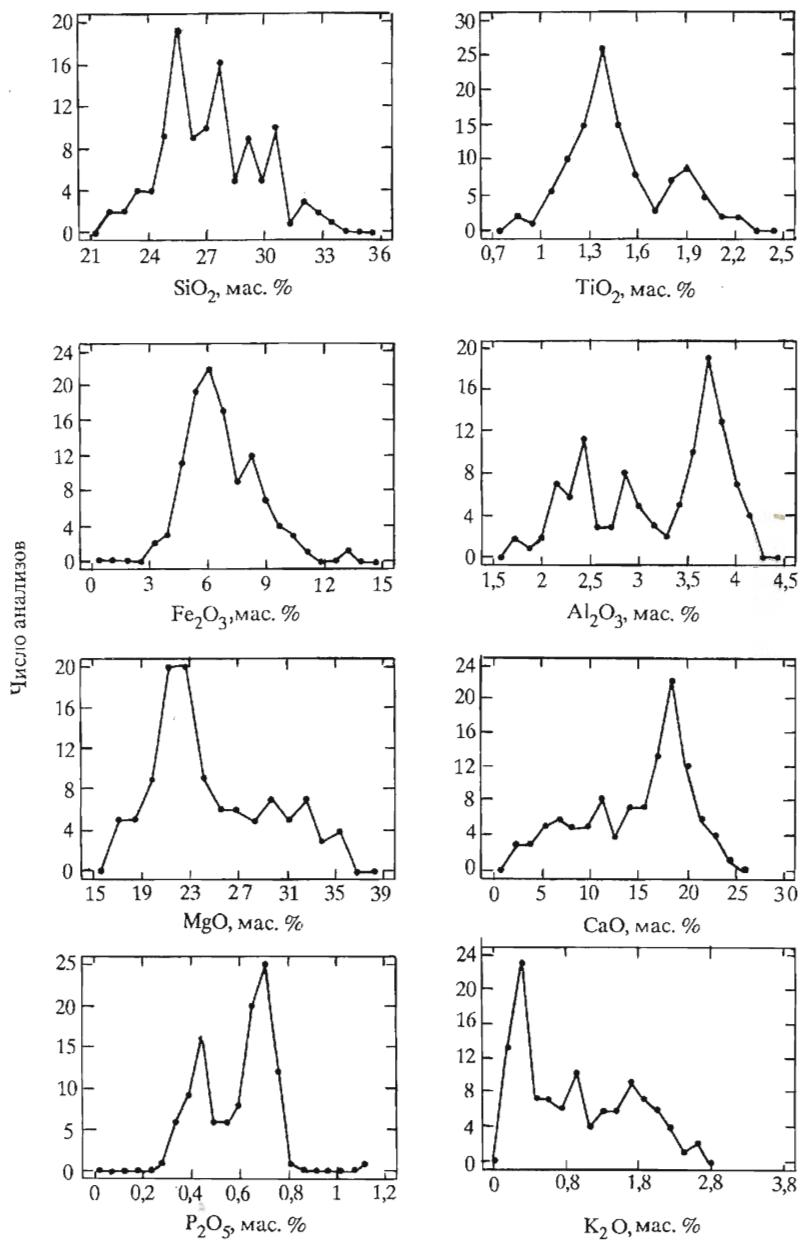


Рис. 2. Распределение содержаний основных пордообразующих оксидов в кимберлитах трубки Молодость.

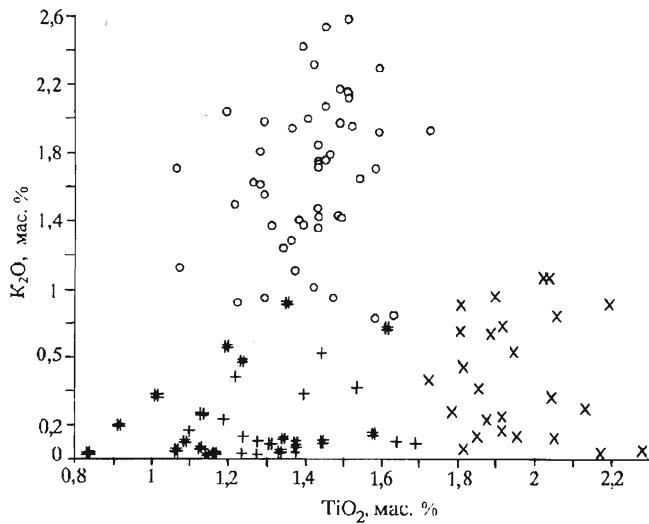


Рис. 3. Диаграмма содержаний  $\text{TiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в кимберлитах трубы Молодость.  
Усл. обозн. см на рис. 1.

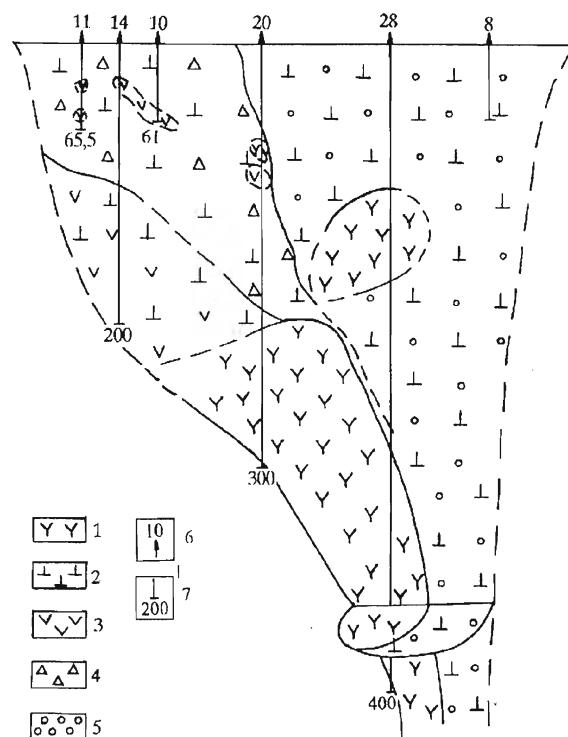


Рис. 4. Петрохимическая модель кимберлитовой трубы Молодость:  
1 — первая и 2 — вторая серии; 3—5 — разновидности: 3 — перидотитовая, 4 — карбонатная, 5 — карбонатно-щелочная; 6 — следы и номера скважин; 7 — глубина скважин.

Породы первой серии слагают юго-западный столб трубы, а также находятся в виде ксенолитов в кратерной части. Образованиями второй серии выполнен северо-восточный столб и диатрема (рис. 4). Следует отметить, что положение перидотитовых разновидностей в объеме трубы практически совпадает с положением выделенного по текстурно-структурным признакам порфирового кимберлита. Карбонатные же разности по своему размещению соответствуют кимберлитовой брекчии. Смена составов между сериями происходит на интервале опробования 10 м без появления промежуточных составов, что свидетельствует о наличии резких, а возможно рваных контактов. В пределах же второй серии, между 2 и 3 разновидностями границы нечеткие.

Все вышеуказанные факты позволяют предположить формирование серий в разные фазы внедрения или тектономагматические этапы. Временное соотношение внедрения серий определяется по наличию включений типа „кимберлит в кимберлите“, достоверно диагностированных в составе второй серии и представленных порфировым кимберлитом.

## ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОЛИВИНОВ

На начальном этапе работы были проведены измерения (по двум параметрам: длине —  $L$  и ширине —  $h$ ) 8 тыс. псевдоморфоз по зернам оливина в 28 шлифах. Далее термин „псевдоморфозы“ будет опускаться. Размерность изучаемых срезов зерен оливина по короткой оси составляет от 0,036 до 3 мм. На всем вышеуказанном интервале размерность объектов не образует каких-либо разрывов, дающих право интерпретировать последние как границы между генерациями. Все зерна укладываются в пределах двух линий постоянных размеров от изометрических  $h/L = 1/1$  до удлиненных  $h/L = 1/2$ . Эмпирическое распределение обоих параметров резко асимметрично. Максимальная плотность распределения по  $h = 0,096$  мм у кимберлитов нормальной щелочности и 0,126 мм у щелочной разновидности. Эти показатели отличаются от приведенных Б. М. Владимировым [1] для трубы Мир, где максимальная плотность распределения равна 0,4—0,6 мм. По показателю  $L$  в трубке Молодость наибольшее количество зерен приходится на размер 0,18—0,19 мм.

В результате изучения эмпирических распределений размеров оливина вся совокупность измеренных зерен разделена на шесть классов крупности. Интервалы размерности для выделенных классов, а также средние значения для  $h$  и  $L$  в каждом классе по 28 шлифам приведены в табл. 2. Разбиение проведено по показателю  $h$ , границы классов определены по наиболее выдержаным минимумам распределений, чаще других встречающихся в распределениях образцов, сгруппированных по петрохимическим разновидностям. Графики эмпирических распределений показателя  $h$ , разбитые для удобства на два интервала (0—0,48 мм и 0,49—3 мм) приведены на рис. 5. Распределения размеров оливина в каждом отдельном шлифе на этих двух интервалах хорошо укладываются в рамки логнормального закона распределения, реже приближаются к нему, тогда как на полном интервале не отвечают ни одному стандартному закону распределений. Проверка соответствия логнормальному закону проводилась с использованием критерия Колмогорова—Смирнова. Для морфологической характеристики оливинов дополнительно введена безразмерная величина, представляющая собой отношение  $h/L$  и далее будет фигурировать как показатель изометричности —  $i$ . Средние значения показателя  $i$  в шести классах крупности для каждого шлифа приведены в табл. 3. Изучены корреляционные взаимоотношения этого показателя в 6-ти классах крупности между собой и с химическим составом кимберлитов. Полученные результаты представлены в

Таблица 2.

Средние размеры оливинов трубы Молодость  
по шести классам крупности, мм

Номер шлифа	Интервалы размерности классов крупности, мм										
	1	2	3	4	5	6					
	0—0,12	0,121—0,25	0,251—0,48	0,481—0,74	0,741—1,14	1,15—3					
94	0,10	0,17	0,17	0,29	0,34	0,58	0,57	0,97	—	—	—
107	0,10	0,15	0,17	0,26	0,31	0,49	0,58	1	0,95	1,81	—
109	0,09	0,14	0,17	0,25	0,36	0,52	0,57	0,94	0,90	1,54	1,36
103	0,10	0,17	0,18	0,27	0,32	0,46	0,6	0,9	0,91	1,36	1,78
102	0,09	0,14	0,16	0,24	0,35	0,53	0,57	0,81	0,91	1,29	1,38
101	0,09	0,15	0,17	0,25	0,34	0,55	0,57	0,9	0,86	1,16	1,43
97	0,09	0,14	0,17	0,26	0,34	0,51	0,6	0,94	0,93	1,40	1,32
95	0,09	0,15	0,16	0,25	0,31	0,45	0,58	0,93	0,96	1,26	1,66
92	0,09	0,14	0,17	0,24	0,36	0,51	0,55	0,9	0,90	1,24	1,38
87	0,09	0,14	0,17	0,25	0,35	0,52	0,57	0,85	0,92	1,23	1,42
85	0,09	0,15	0,17	0,25	0,34	0,52	0,54	0,96	0,92	1,38	1,47
83	0,09	0,14	0,17	0,25	0,34	0,48	0,58	0,88	0,90	1,60	1,52
82	0,09	0,14	0,17	0,26	0,34	0,55	0,57	0,87	0,89	1,40	1,6
112	0,08	0,13	0,16	0,25	0,33	0,49	0,53	0,76	1,02	1,89	1,59
110	0,09	0,14	0,17	0,24	0,34	0,53	0,6	0,93	0,92	1,45	1,4
100	0,09	0,15	0,17	0,25	0,35	0,53	0,6	0,87	0,93	1,41	1,25
99	0,09	0,14	0,16	0,24	0,34	0,52	0,6	0,91	0,90	1,32	1,44
93	0,09	0,14	0,17	0,25	0,34	0,50	0,55	0,92	0,89	1,40	1,3
91	0,09	0,14	0,16	0,24	0,34	0,49	0,6	0,85	0,96	1,42	1,44
90	0,09	0,14	0,16	0,24	0,34	0,51	0,59	0,93	0,94	1,44	1,64
89	0,09	0,14	0,17	0,27	0,34	0,50	0,57	0,97	0,86	1,22	1,5
84	0,08	0,13	0,17	0,25	0,34	0,54	0,57	0,88	0,90	1,55	1,53
111	0,09	0,14	0,17	0,25	0,36	0,52	0,57	0,93	0,87	1,18	1,44
78	0,09	0,15	0,16	0,25	0,35	0,52	0,58	0,96	0,93	1,35	1,41
79	0,09	0,14	0,17	0,26	0,33	0,51	0,59	0,86	0,92	1,32	1,38
80	0,09	0,14	0,17	0,24	0,33	0,51	0,6	0,92	0,90	1,67	1,41
105	0,09	0,14	0,17	0,24	0,32	0,46	0,53	0,75	0,89	1,26	1,64
106	0,09	0,14	0,17	0,25	0,33	0,50	0,56	0,82	0,90	1,21	1,42
											1,88

Примечание:  $h$  — длина,  $L$  — ширина, 1—6 — классы крупности зерен оливинов.

виде корреляционных дендрограмм (рис. 6). Первые три класса хорошо коррелируют между собой по  $i$ , среди оставшихся также проявляется эта тенденция. Значимые на уровне 1 % корреляции наблюдаются между переменной  $i$  в классе 2 и содержанием  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  в породе, коэффициенты корреляции минус 0,54 и минус 0,51 соответственно. Интересными представляются взаимоотношения показателя изометричности и содержаний  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  в 25 образцах

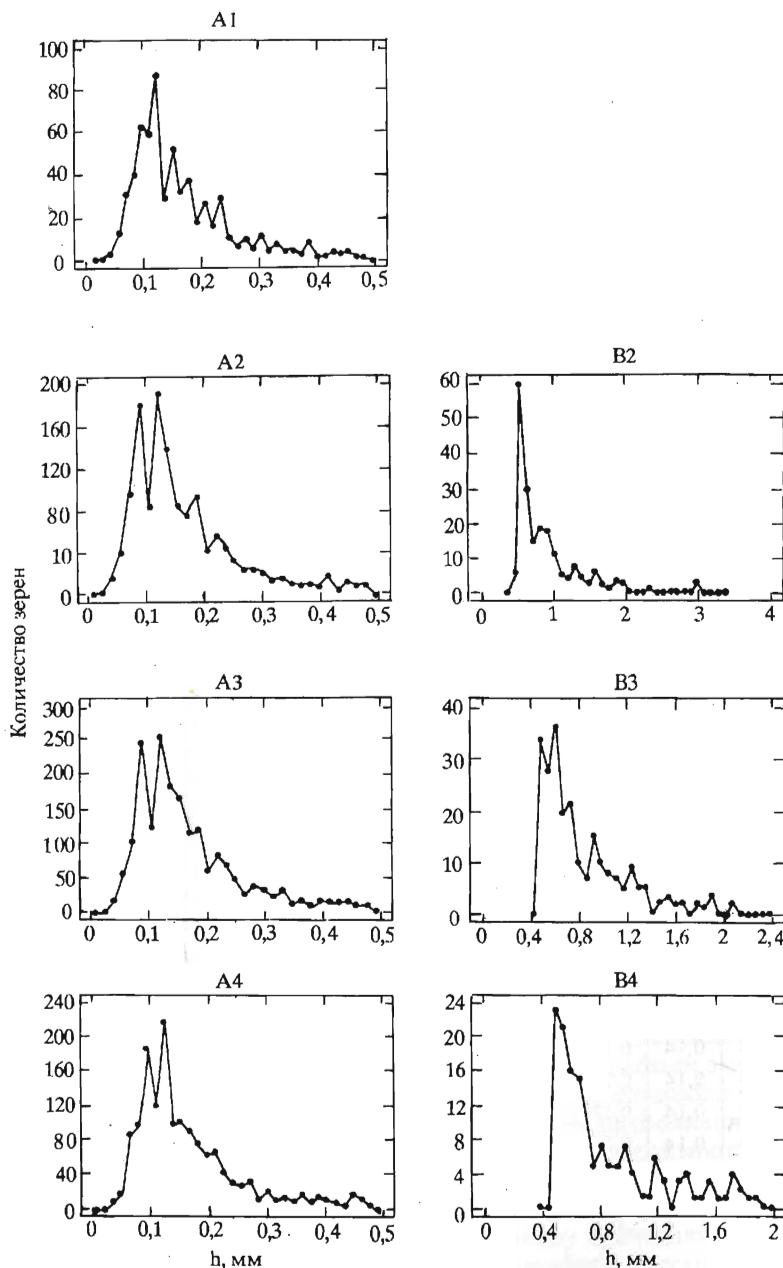


Рис. 5. Распределение параметра  $h$  оливинов трубки Молодость на интервалах А (0,036—0,48 мм), В (0,49—3 мм).

А—В — петрохимические разновидности; 1—4 — классы крупности.

Таблица 3.

Средние значения показателя изометричности ( $i$ )  
и количества зерен оливина ( $n$ ) по 6-ти классам крупности  
в шлифах кимберлитов из трубы Молодость

Номер шлифа	$i_1$	$i_2$	$i_3$	$i_4$	$i_5$	$i_6$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_5$	$n_6$
94	0,579	0,608	0,576	0,648	0,6	0,61	9	28	16	—	—	—
107	0,643	0,639	0,636	0,595	0,566	0,56	87	142	32	20	8	5
109	0,637	0,664	0,686	0,635	0,631	0,72	112	172	39	26	10	11
103	0,595	0,651	0,707	0,698	0,691	0,759	45	106	35	32	14	8
102	0,626	0,694	0,66	0,719	0,728	0,684	65	114	37	17	11	6
101	0,628	0,669	0,622	0,659	0,762	0,807	125	190	40	26	13	7
97	0,618	0,649	0,663	0,662	0,688	0,749	133	174	47	28	9	7
95	0,634	0,659	0,683	0,648	0,789	0,783	88	146	22	16	9	4
92	0,63	0,678	0,696	0,63	0,736	0,725	90	124	26	22	6	3
87	0,652	0,667	0,674	0,704	0,781	0,687	108	126	50	20	8	10
85	0,612	0,661	0,653	0,6	0,702	0,823	67	114	40	20	10	6
83	0,65	0,673	0,698	0,686	0,608	0,767	64	150	34	23	5	9
82	0,612	0,652	0,626	0,688	0,638	0,638	120	173	41	32	15	11
112	0,625	0,645	0,681	0,713	0,69	0,776	126	123	25	9	2	5
110	0,648	0,686	0,648	0,68	0,663	0,68	52	82	21	8	4	2
100	0,62	0,673	0,654	0,711	0,666	0,764	42	116	27	20	5	3
99	0,617	0,67	0,657	0,685	0,703	0,747	108	141	36	15	9	4
93	0,63	0,682	0,68	0,634	0,652	0,795	54	140	38	20	14	8
91	0,649	0,676	0,695	0,719	0,694	0,735	88	127	42	16	8	9
90	0,633	0,661	0,672	0,662	0,681	0,736	100	136	28	20	8	2
89	0,605	0,645	0,672	0,622	0,711	0,737	78	148	50	26	8	6
84	0,632	0,659	0,631	0,662	0,754	0,753	92	140	30	14	9	8
111	0,624	0,669	0,69	0,633	0,762	0,656	74	132	34	22	9	6
78	0,627	0,666	0,669	0,644	0,71	0,564	56	167	27	19	7	3
79	0,637	0,659	0,657	0,696	0,704	0,604	126	115	28	6	3	5
80	0,648	0,683	0,656	0,685	0,539	0,725	51	112	42	5	1	4
105	0,665	0,682	0,693	0,726	0,723	0,809	94	93	13	16	7	6
106	0,656	0,663	0,666	0,703	0,758	0,763	82	125	38	21	7	7

(исключены данные по первой серии). Здесь наблюдается коррелированность  $i$  в первых 3-х классах, положительная с CaO и отрицательная с MgO, а с увеличением размерности она резко уменьшается и меняет знак.

По средним значениям  $L$  и  $h$  и количеству зерен  $n$  вычислена площадь, занимаемая зернами оливинов разных классов, и приведена к процентному отношению к общей площади шлифа  $S$  (табл. 4). Здесь также проведен корреляционный анализ взаимоотношений  $S$  всех классов размерности оливина между собой и с содержанием основных породообразующих оксидов. Дендрограммы приведены на рис. 6. Показатели  $S$  хорошо коррелированы между собой, за исключением 1-го класса. Наибольшую взаимосвязь с MgO проявляют площади оливинов в 5-, 6- и немного меньше в 4-м классах крупности, такая же картина наблюдается по SiO<sub>2</sub> и с обратным знаком по CaO. Наиболее ясная

Таблица 4. Площадь, занимаемая оливином разных классов крупности, в процентах от общей площади шлифа

Номер шлифа	Площадь шлифа, $\text{мм}^2$	Площадь, занимаемая оливином по классам крупности						Сумма площади		
		1	2	3	4	5	6	оливина в шлифе, %	1, 2, 3 классов	4, 5, 6 классов
94	80	0,2	1,97	2,8	4,6	5,2	8,8	23,57	4,97	18,6
107	226	0,54	2,8	2,2	5,18	6,05	8,4	25,18	5,54	19,64
109	334	0,4	2,13	2,15	4,1	4,2	9,34	22,32	4,7	17,62
103	294	0,25	1,76	1,77	5,86	5,9	11,2	26,74	3,78	22,96
102	275	0,3	1,6	2,5	2,9	4,6	6,35	18,28	4,4	13,88
101	306	0,54	2,64	2,45	4,4	4,22	8,1	22,35	5,63	16,72
97	280	0,58	2,74	2,9	5,6	4,2	9,1	25,12	6,22	18,9
95	316	0,38	1,89	0,98	2,72	3,46	6,11	15,54	3,25	12,29
92	220	0,51	2,26	2,17	4,9	3,05	3,68	16,57	4,94	11,63
87	316	0,45	1,66	2,89	3,08	2,87	9,38	20,33	5,00	15,33
85	226	0,39	2,15	3,12	4,59	5,66	7,28	23,19	5,66	17,53
83	300	0,28	2,1	1,85	3,95	2,38	9,67	20,23	4,23	16,00
82	336	0,45	2,21	2,3	4,71	5,58	13,48	28,73	4,96	23,77
112	300	0,4	1,62	1,4	1,2	1,3	5,6	11,52	3,42	8,1
110	164	0,43	2,01	2,34	2,73	3,25	3,2	13,96	4,78	9,18
100	234	0,24	2,17	2,1	4,46	2,8	2,74	14,51	4,51	10,00
99	310	0,45	1,81	2,03	2,65	3,43	3,67	14,05	4,3	9,75
93	320	0,22	1,88	2,05	3,17	5,45	5,13	17,9	4,15	13,75
91	330	0,34	1,54	2,14	2,48	3,32	7,62	17,44	4,02	13,42
90	270	0,48	2,00	1,85	4,08	4,06	1,73	14,2	4,33	9,87
89	326	0,29	2,09	2,59	4,46	2,58	5,34	17,35	4,97	12,38
84	330	0,31	1,82	1,7	2,12	3,82	7,18	16,95	3,83	13,12
111	314	0,39	2,24	2,46	3,69	2,94	6,05	17,77	5,09	12,68
78	300	0,25	2,26	1,61	3,51	2,92	3,53	14,08	4,12	9,96
79	300	0,5	1,68	1,57	2,69	1,21	5,33	12,98	3,75	9,23
80	310	0,2	1,44	2,32	1,42	1,45	3,58	10,41	3,96	6,45
105	296	0,42	1,27	0,89	2,14	2,66	6,79	14,27	2,58	11,69
106	306	0,4	2,09	1,64	3,17	2,49	6,11	15,9	4,13	11,77

взаимозависимость наблюдается между суммарной площадью оливина в 4-, 5- и 6-м классах, выраженной в процентах от общей площади шлифа и содержанием в породе  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ , коэффициенты корреляции 0,72, 0,67 и 0,78, соответственно, слабее с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Более 50 % изменчивости содержаний  $\text{MgO}$  в кимберлитах трубки Молодость обусловлено вариациями содержаний в их составе оливина крупностью 0,5—3 мм. Это справедливо в такой же степени для  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Далее параметры  $S$  объединены в группы, согласно выделенным ранее петрохимическим разновидностям. Средние значения  $S$  по четырем породным группам использованы для построения графика распределений

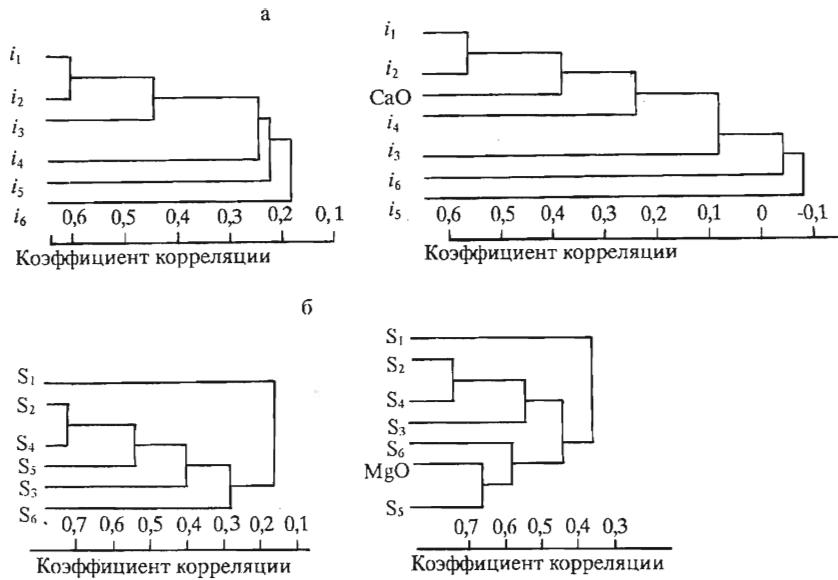


Рис. 6. Корреляционные взаимоотношения:

а — показателя изометричности (*i*) в шести классах крупности оливинов трубки Молодость между собой и с содержанием CaO в породах этой трубки (*i<sub>1</sub>*—*i<sub>6</sub>* — показатели изометричности в классах крупности с первого по шестой соответственно); б — площади оливина в шлифах (*S*) по шести классам крупности между собой и с содержанием MgO в кимберлитах трубки Молодость.

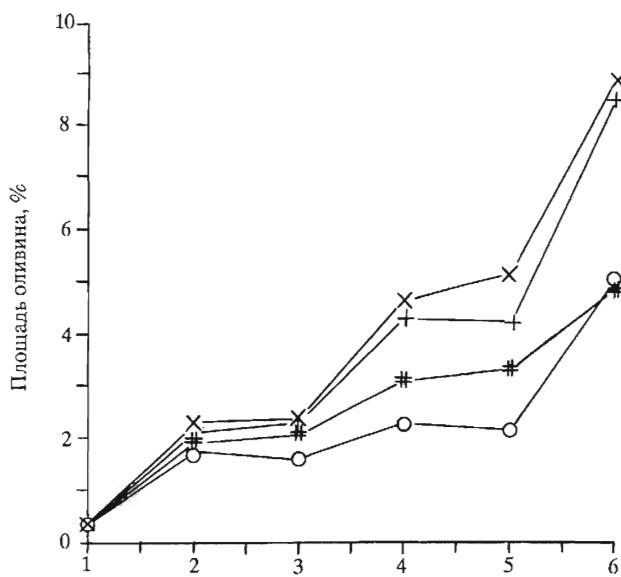


Рис. 7. Распределение содержаний оливина в петрохимических разновидностях кимберлитов трубки Молодость по шести классам крупности.  
Усл. обозн. см. на рис. 1.

объемных процентов оливина разных классов крупности среди этих групп (рис. 7). В классах 5- и 6-м средние значения  $S$  значимо различаются между магнезиальными и карбонатными разновидностями, а в первых четырех классах доверительные интервалы от средних имеют пересечения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ совокупности всех вышеприведенных характеристик оливина из кимберлитовых пород трубки Молодость и их взаимоотношений позволяет сделать следующие предположения относительно генезиса оливина в кимберлитах и генезиса пород этой трубки в целом.

1. Оливин в трубке Молодость представлен двумя генерациями, условный раздел между которыми можно провести по границе третьего и четвертого классов крупности, т. е. 0,5 мм. В пользу этого свидетельствует коррелированность признаков в пределах двух интервалов размерности 0—0,48 мм и 0,49—3 мм, а также тот факт, что распределение параметров  $L$  и  $h$  на этих интервалах описывается логнормальным законом распределения. Последнее может быть следствием процесса дробления [11] либо кристаллизации из расплава (для зерен размером до 0,5 мм). Немаловажно и то, что зерна оливина с хорошо выраженным идиоморфизмом крупнее 0,5 мм встречаются крайне редко, а это основной признак, по которому в литературных данных подразделяется оливин на генерации. Условность приведенного разделения определена взаимопроникновением размерностей оливинов разных генераций, прежде всего в результате дробления кристаллов 1-й генерации и в меньшей степени — достижением единичными зернами 2-й генерации размеров, превышающих 0,5 мм по короткой оси. Вторая генерация оливина сформировалась, несомненно, во время внедрения и консолидации кимберлитового расплава в условиях верхней части земной коры. О генезисе оливина первой генерации, опираясь на имеющийся материал, однозначно сказать нельзя. Возможно часть этих вкрапленников кристаллизовалась из протокимберлитового расплава до начала внедрения в земную кору, так как скорость внедрения кимберлитов не сопоставима со скоростью роста кристаллов, и к тому же оливин несет на себе многочисленные следы дробления и деформаций. Авторы отдают предпочтение ксеногенной гипотезе происхождения большей части вкрапленников оливина первой генерации. В пользу этого свидетельствует сходство составов оливинов — включений в алмазе и оливинов из ксенолитов глубинных ультрабазитов [12, 13]. Факт редкой встречаемости пироксена в кимберлитах, приводимый [4] как аргумент против ксеногенной природы оливина первой генерации, объясняется тем, что оливин растворяется в расплаве в несколько раз медленнее, чем другие минералы ультраосновного парагенезиса, это доказано экспериментальным путем [14]. По результатам гомогенизации расплавных включений в оливине и пироксene из меймечитов [15] показано, что температура кристаллизации оливина выше почти на 200 °C.

2. Исходя из первого тезиса следует выделить две группы взаимосвязей оливина с химическим составом содержащей его породы. Первая — это сильное влияние на петрохимическую специализацию кимберлитов количества содержащегося в нем оливина 1-й генерации, что прежде всего отражается на содержаниях  $MgO$ ,  $SiO_2$  и  $CaO$ . Вторая — это не так ярко выраженное, но все же заметное влияние химизма кристаллизующегося расплава на габитус кристаллов оливина и их количество. Хотя это, по всей видимости, не основной фактор, но все-таки следует отметить, что при увеличении роли  $MgO$ ,  $SiO_2$  и

Таблица 5. Химический состав (мас.%) кимберлитов трубки Молодость.  
Средние и стандартные отклонения по петрохимическим  
разновидностям и вычисленный химический состав их мезостазиса

Оксид	Петрохимическая разновидность				Вычисленный состав			
	1	2	3	4	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	31,29* 1,45	29,94 1,97	26,89 2,21	25,11 0,87	25,96	25,12	23,66	22,18
TiO <sub>2</sub>	0,81 0,09	1,39 0,16	1,12 0,12	1,24 0,04	2,15	1,62	1,25	1,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,14 0,5	2,35 0,15	2,37 0,49	3,8 0,07	3,72	2,75	2,64	4,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,34 0,62	7,66 1,15	6,49 1,38	5,00 0,48	8,79	7,97	6,59	4,95
MgO	29,78 4,2	27,67 2,79	24,00 1,70	20,91 1,17	25,36	23,35	20,95	18,1
CaO	6,4 3,4	10,25 2,22	15,63 2,5	18,83 0,87	7,59	11,98	17,38	20,67
K <sub>2</sub> O	0,46 0,29	0,15 0,13	0,24 0,3	1,61 0,45	0,54	0,18	0,28	1,77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,57 0,08	0,43 0,06	0,39 0,06	0,48 0,04	0,68	0,50	0,43	0,52
Ппп	17,84	19,6	22,54	22,7	21,12	22,9	25,06	24,92
Сумма площади, % (4, 5, 6 классы крупности)	18,63 1,42	16,9 3,57	11,22 2,04	9,82 2,18	— —	— —	— —	— —

\* Расчет средних проведен только по тем анализам, которые соответствуют использованным в работе шлифам. Верхняя цифра — среднее, нижняя — стандартное отклонение.

TiO<sub>2</sub> в составе породы имеется тенденция к удлинению кристаллов оливина 2-й генерации по кристаллографической оси C(001) и возрастанию его количества на единицу объема породы.

Возвращаясь к первой группе зависимостей и принимая гипотезу о ксеногенном происхождении оливина 1-й генерации, можно вычислить химический состав собственно кимберлитового расплава. Для этого подсчитаны средние содержания суммы оливина в 4-, 5- и 6-м классах крупности и основных пордообразующих оксидов по четырем петрохимическим разновидностям (табл. 5). Состав оливина принят как 90 % Fo. Из средних значений содержаний основных оксидов вычленены соответствующие количества MgO, FeO и SiO<sub>2</sub>. Затем суммарный состав породы доведен до 100 % путем увеличения количеств каждого оксида на соответствующее петрохимической группе число процентов, равное количеству вычлененного оливина. Результаты приведены в табл. 5. Полученные таким образом составы имеют тенденцию к снижению

вариабельности содержаний  $MgO$  и  $SiO_2$  и, наоборот, к увеличению различий по  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$  и сумме железа. При этом вариабельность по  $CaO$  остается на прежнем уровне при общем возрастании его роли.

Факторы, влияющие на петрохимическую специализацию кимберлитовых расплавов на стадиях их формирования в мантийных условиях, подробно рассмотрены в работах [9, 16]. Прежде всего это специфика динамики развития каждого конкретного магматического очага, как-то степень проплавки исходных пород, флуктуации температур и, естественно, глубина заложения очага в разрезе мантии, химический состав пород генерирующих кимберлитовые магмы. Щелочные разновидности могут быть получены в результате частичной выплавки из флогопитсодержащего перidotита, флогопит устойчив в пределах алмаз-пироповой субфации [17]. Используя полученные в данной работе результаты, сделано следующее предположение. В дальнейшем приобретение кимберлитом специфичности химического состава может идти следующим образом. После дезинтеграции расплавом окружающих мантийных пород проходит некоторое замедление подъема магмы и ее гравитационная дифференциация с осаждением большей части оливина в нижние горизонты магматической колонны. Следует отметить, что содержание алмазов в магнезиальной разности кимберлитов трубки Молодость (по данным Амакинской ГРЭ) в 2 раза больше, чем в карбонатной. Эта же пропорция наблюдается и в содержании оливина 1-й генерации. Более интересным для практического прогнозирования алмазоносности представляется обратный случай, когда отделение легкой, карбонатной части расплава происходит быстро, с выносом большинства обломков разрушенных пород. В этом случае мы будем наблюдать кимберлитовую брекчию, приближающуюся по химическому составу к массивной разновидности кимберлита при существенно более карбонатном составе матрицы.

\* \* \*

1. В составе трубки Молодость присутствуют две серии кимберлитовых пород, соответствующие разным фазам внедрения.
2. Оливин в трубке Молодость представлен двумя генерациями, условная граница размерности между ними 0,5 мм по короткой оси. Первая имеет глубинное, преимущественно ксеногенное происхождение, а вторая кристаллизовалась в близповерхностных условиях.
3. Более 50 % изменчивости содержаний  $MgO$ ,  $SiO_2$  и  $CaO$  в кимберлитах трубки Молодость обусловлено вариациями содержаний в их составе оливина первой генерации.
4. При увеличении роли  $MgO$ ,  $SiO_2$  и  $TiO_2$  в составе породы имеется тенденция к удлинению кристаллов оливина второй генерации по кристаллографической оси С(001).
5. Кимберлитовый расплав, выполняющий межзерновое пространство, богаче летучими и  $CaO$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Владимиров Б. М. Классификация кимберлитов и внутреннее строение кимберлитовых трубок. — М.: Наука, 1981. — С. 35—44.
2. Корнилова В. П., Никишов К. Н., Ковальский В. В. и др. Атлас текстур и структур кимберлитовых пород. — М.: Наука, 1983. — С. 7—28.

3. Геншафт Ю. С., Илупин И. П. Оливины в кимберлитах — вкрапленники или ксенокристаллы // Докл. РАН. — 1993. — Т. 331, № 1. — С. 66—69.
4. Костровицкий С. И., Фивейская Л. В. Геохимические особенности оливинов из кимберлитов // Геохимия. — 1983. — № 5. — С. 717—729.
5. Илупин И. П. Кимберлиты: Справочник. — М.: Недра, 1990. — 247 с.
6. Сарычев И. К., Фомин А. С. Типовая геологогенетическая модель кимберлитовой трубы Далдыно-Алакитского района // Геология и геофизика. — 1992. — № 1. — С. 126—134.
7. Белоусов А. Ф., Кривенко А. П., Полякова З. Г. Вулканические формации. — Новосибирск: Наука, 1982. — 281 с.
8. Василенко В. Б., Зинчук Н. Н., Кузнецова Л. Г. и др. Петрохимия и алмазоносность кимберлитов Якутии // Докл. РАН. — 1994. — Т. 338.
9. Василенко В. Б., Кузнецова Л. Г. Петрохимическая модель кимберлитовой формации Якутии // Геология и геофизика. — 1986. — № 7. — С. 85—98.
10. Классификация и номенклатура магматических горных пород / Под ред. О. А. Богатикова. — М.: Недра, 1981. — 205 с.
11. Василенко В. Б., Холодова Л. Д. Петрохимия гранитоидов пестрого состава (корреляционно-петрохимическая модель) // Добрецов Н. Л., Зуенко В. В., Шемякин М. Л. Статистические методы в геологии. — Новосибирск: Наука, 1974. — С. 45—56.
12. Соболев Н. В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. — Новосибирск: Наука, 1974. — 264 с.
13. Meyer H. O., Boyd F. R. Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // Geochim. et Cosmochim. Acta. — 1972. — V. 36. — P. 1225.
14. Кутолин В. А., Агафонов Л. В. Кинетика растворения оливина, пироксенов и пиропа в базальтовом расплаве и вебстеритовая модель верхней мантии // Тез. докл. 11 съезда ММА. Т. 2. — Новосибирск, 1978. — С. 60.
15. Чепуров А. И., Похilenko Н. П. Высокотемпературная микротермокамера с инертной средой для исследования включений в минералах // Геология и геофизика. — 1972. — № 6. — С. 139—142.
16. Харьков А. Д., Зуенко В. В., Зинчук Н. Н. и др. Петрохимия кимберлитов. — М.: Недра, 1991. — 303 с.
17. Соболев Н. В., Ефимова Э. С., Каминский Ф. В. и др. Титанат сложного состава и флогопит в области устойчивости алмаза // Состав и процессы глубинных зон литосферы. — Новосибирск, 1988. — С. 79—81.

**Н. Ю. Осоргин, И. И. Федоров, В. М. Сонин, Д. Г. Багрянцев**

## ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ФЛЮИДА СИСТЕМЫ С—О—Н В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПРИ Р—Т-ПАРАМЕТРАХ СИНТЕЗА АЛМАЗА

Детально описана ампульная методика оценки состава флюида системы С—О—Н в экспериментах на аппарате типа „разрезная сфера“, включающая три этапа: 1 — снаряжение платиновой ампулы — контейнера и выдержка ее заданное время при высоких Р—Т-параметрах с последующим резким сбросом температуры; 2 — вскрытие контейнера и молекулярный анализ газовой фазы; 3 — переход посредством термодинамических расчетов к молекулярному составу флюида, существовавшему при параметрах опыта. Для реализации второго этапа разработано оригинальное устройство для вскрытия контейнера, позволяющее в совокупности с предлагаемой компоновкой газохроматографической установки надежно определять широкий набор летучих ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и др.).

Экспериментальное изучение влияния окислительно-восстановительных условий на процесс образования алмаза, другие фазовые превращения при высоких Р—Т-параметрах требуют оценки флюидного режима в опытах. Наибольшую методическую сложность представляют исследования в высоко-восстановительной области, хотя именно она, исходя из современных петрологических представлений, наиболее интересна для моделирования мантийных процессов. Для решения этого вопроса разработана методика проведения экспериментов в платиновых ампулах-контейнерах, содержащих источник водорода, с последующей их закалкой и хроматографическим определением состава летучих в реакционном объеме после опыта. Очевидно, что молекулярные составы газовой фазы при высоких Р—Т-параметрах и после приведения к нормальным условиям, несмотря на закалку, могут различаться. Однако зная химический состав системы, первый можно реконструировать путем термодинамических расчетов.

Таким образом, оценку флюидного режима в опытах по синтезу алмаза и других можно разбить на три этапа: 1 — снаряжение контейнера, его герметизация и выдержка определенное время при высоких Р—Т-параметрах с последующим резким сбросом температуры; 2 — вскрытие контейнера и молекулярный анализ газовой фазы; 3 — переход посредством термодинамических расчетов к молекулярному составу флюида, существовавшему при параметрах эксперимента.

Работы, связанные с первым этапом, проводили в платиновых ампулах-контейнерах размером  $5 \times 10$  мм (толщина стенок 0,3 мм). Детали сборки (рис. 1а, б), кроме непосредственно образцов, вытачивали на токарном станке. Контейнер заполняли на высоту 5 мм, свободную часть аккуратно сжимали и герметизировали с помощью дуговой электросварки. Затем контейнер в специальной пресс-форме обжимался под гидравлическим прессом, после чего помещался в рабочую зону ячейки многопуансонного аппарата высокого давления типа „разрезная сфера“ [1]. Последовательность дальнейших операций следующая: подъем давления, нагревание с постоянной скоростью до выхода на режим, выдержка при необходимых Р—Т-параметрах, быстрый сброс температуры (закалка), снижение давления до атмосферного.

В качестве внутреннего источника Н<sub>2</sub> использовали гидрид титана ( $\text{TiH}_{1.9}$ ), который под давлением 3,0—5,0 ГПа и при 1200—1300 °С начинает разлагаться [4]. Достаточность его количества контролировалась рентгенографическим

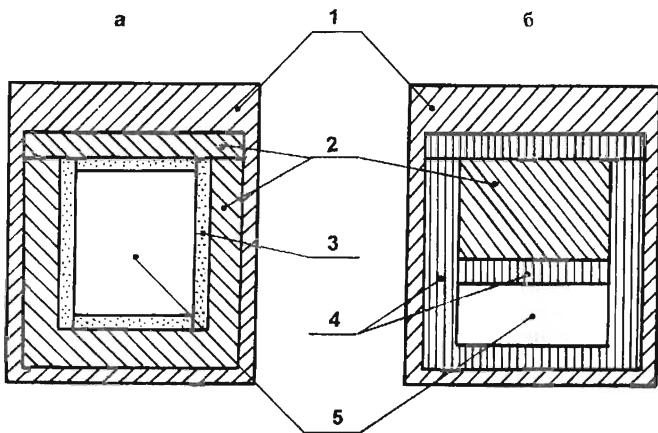


Рис. 1. Схема сборки контейнеров для опытов при высоких Р—Т-параметрах:  
а, б — варианты сборки: 1 — платиновая ампула-контейнер; 2 — источник водорода (гидрид титана); 3 — футеровка, изолирующая образец; 4 — графит; 5 — образец.

изучением продуктов, полученных по завершении эксперимента. Гидрид титана получали путем отжига деталей сборки, изготовленных из титана металлического, в среде водорода. Отжиг велся при температуре 680 °С в течение 4–6 ч в электропечи проточного типа с внешним нагревом. Подача Н<sub>2</sub> в рабочую зону печи осуществлялась от электролитического генератора СГС-2 со скоростью 2 л/ч.

Источником кислорода в экспериментах служили рабочие образцы, которые были представлены или силикатами (фаялит, ильменит), или оксидами переходных металлов.

Особую проблему при указанных выше экспериментах представляет анализ газовой фазы, образовавшейся в ходе опытов. Данная задача осложнена небольшим общим количеством летучих (в лучшем случае это сотые доли миллиграммма), достаточно широкой их номенклатурой (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> и другие углеводороды), большими вариациями в концентрациях компонентов (от 0,1 до 80 мас. %) и значительными изменениями в содержании отдельных составляющих при разных условиях эксперимента (например, количество метана в проведенных опытах менялось от 0,1 до 50 мас. %).

Существенным моментом является отсутствие стандартной аппаратуры или методики, адаптированной для решения подобного типа задач. Например, использование масс-спектрометра затрудняет надежное определение монооксида углерода, ввиду небольшого различия молекулярных масс CO и N<sub>2</sub>. Так, в работе [3], где изучалась система C—O—H при давлении 5–15 кбар, график изменения содержания CO в зависимости от температуры явно не согласуется с расчетными данными, что, возможно, связано с наличием в пробе азота. Впрочем, на это обстоятельство обращают внимание и сами авторы. Отсутствие универсального сорбента для колонок, позволяющего без применения криотехники из одной пробы определять весь спектр интересующих газов, затрудняет использование и хроматографии, хотя она является наиболее перспективной для решения поставленной задачи, так как дает возможность значительно упростить устройство вскрытия контейнера и систему ввода полученной смеси в аналитическую часть установки.

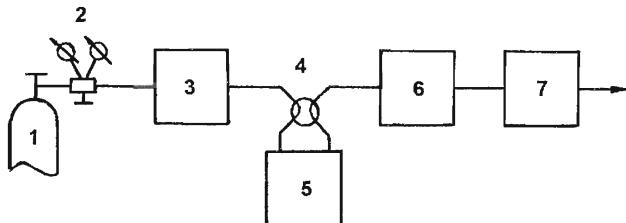


Рис. 2. Блок-схема хроматографической установки:

1 — баллон с гелием; 2 — редуктор; 3 — блок подготовки газов; 4 — четырехходовой кран; 5 — устройство вскрытия контейнеров; 6, 7 — хроматографы.

Проблема легко решается, если анализ проводить сразу на двух хроматографах, включенных последовательно (рис. 2). Здесь оба хроматографа содержат колонки длиной 1 м, в первом (6) они заполнены полисорбом-1 и терmostатированы при 90 °C, во втором (7) — с молекулярными ситами NaX при 70 °C. В обоих использованы детекторы по теплопроводности.

В снаряженном состоянии устройство (5) подключается к рабочему каналу установки через четырехходовой кран (4), в результате чего атмосферный воздух, заполняющий пустоты конструкции, вытесняется газом-носителем (гелием), поступающим от блока (3). После прогрева до 150 °C контейнер вскрывается, и освободившиеся газы увлекаются гелием на анализ.

Сборочный чертеж самого устройства (5) представлен на рис. 3. Основной его частью является наковальня (1), содержащая полость для контейнера (3), смена которого осуществляется после снятия корпуса-крышки (5). Пробойник (7) имеет на нижнем торце клинообразную заточку.

Данная конструкция отличается от известной ранее [3] реализацией способа вскрытия контейнера. В нашем случае он перерубается на две части под воздействием ударной нагрузки на пробойник, что значительно эффективнее по сравнению с вскрытием сверлением, так как флюидная фаза освобождается практически мгновенно и поступает на анализ компактным „пакетом“. Хроматографические пики при этом получаются узкими, что повышает предел обнаружения компонентов и позволяет вести анализ в изотермических условиях (90 °C). Последнее обстоятельство важно при определении воды, так как исключает погрешность, связанную с дрейфом нулевой линии, возможным в случае программирования температуры. Дополнительными мерами для уменьшения размывания пика H<sub>2</sub>O вследствие адсорбционных процессов являются нагрев контейнера перед вскрытием (150 °C) и терmostатирование газовой линии от него до хроматографических колонок (70 °C).

Низкокипящие газы (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO) на первом хроматографе не делятся и выходят практически одним пиком (рис. 4а). Надежно здесь определяются CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. В данной пробе углекислота, которая фиксируется перед пиком C<sub>2</sub>, отсутствует. Окончательное разделение смеси происходит на колонке с NaX (см. рис. 4б). Кроме указанных газов на втором хроматографе должен регистрироваться оксид углерода, но во всех проведенных опытах, а их было около десяти, он отсутствует, но отмечается наличие азота, от которого сложно избавиться при снаряжении контейнера. Углекислота, вода и углеводороды, кроме метана, попадая во второй хроматограф, адсорбируются молекулярными ситами, поэтому их пики отсутствуют на хроматограмме (см. рис. 4б). Из-за такой адсорбции эффективность колонки со временем падает. Однако наш опыт

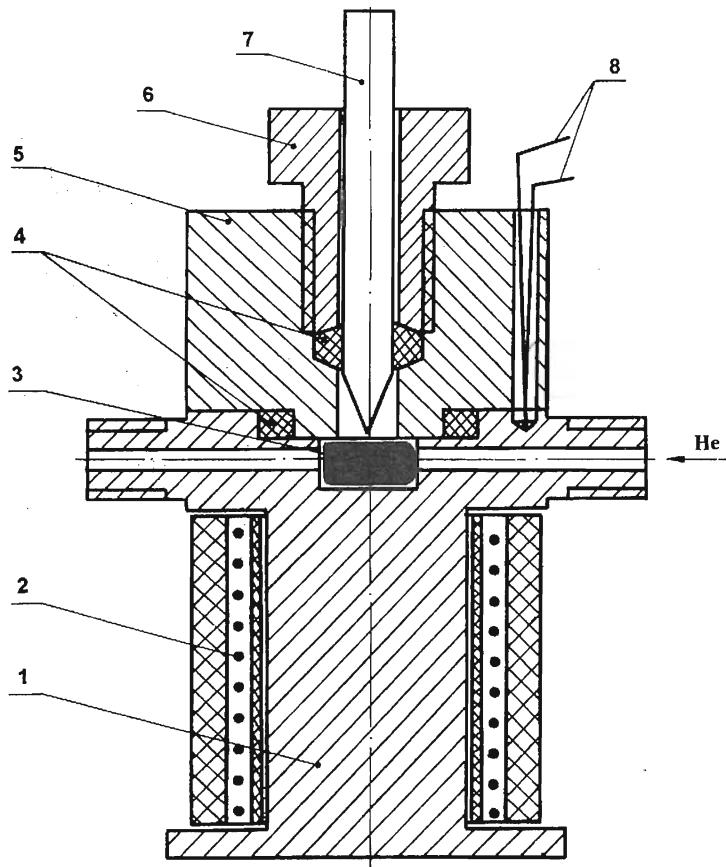


Рис. 3. Устройство для вскрытия контейнеров:

1 — наковальня; 2 — нагреватель; 3 — контейнер; 4 — фторопластовые уплотнения; 5 — корпус-крышка; 6 — гайка; 7 — пробойник; 8 — термопара.

эксплуатации показывает, что при умеренной загрузке установки регенерацию колонки, заключающуюся в ее нагреве с обратной продувкой гелием, достаточно проводить раз в год.

Пределы обнаружения газов для методики в целом составляют:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2$  —  $5 \cdot 10^{-5}$  мг;  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  —  $1 \cdot 10^{-4}$  мг;  $\text{C}_3$  —  $2 \cdot 10^{-4}$  мг;  $\text{H}_2\text{O}$  —  $4 \cdot 10^{-4}$  мг.

Калибровка хроматографической установки осуществлялась путем введения известных количеств чистых компонентов [4]. В указанной работе дано более подробное описание конструкции и режимов работы отдельных узлов аналитической части системы. Кроме того, там же изложена процедура метрологической аттестации установки, с расчетом предельной инструментальной погрешности измерений, учитывающей, в частности, отклонение режимов от номинальных. В нашем же конкретном случае наибольший интерес представляет не абсолютное содержание компонентов, а их соотношение, точность определения которого связана в основном с воспроизводимостью результатов

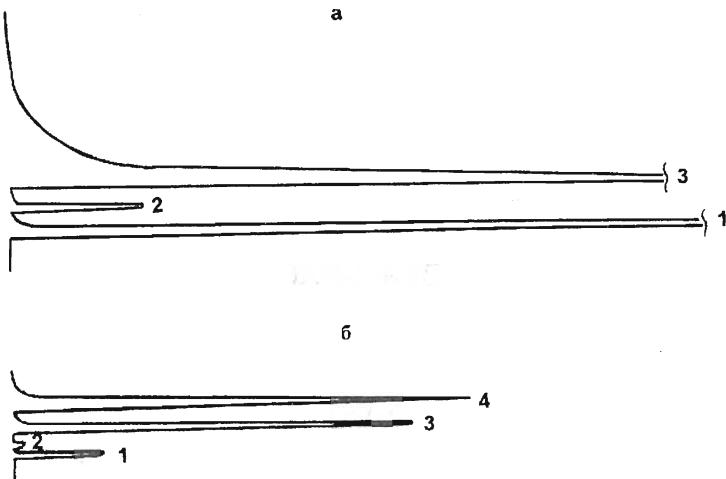


Рис. 4. Хроматограммы опыта № 8020:

a — 1 — ( $H_2 + O_2 + N_2 + CH_4$ ); 2 —  $C_2$  ( $9,9 \cdot 10^{-4}$  мг); 3 —  $H_2O$  ( $4,4 \cdot 10^{-2}$  мг); 6 — 1 —  $H_2$  ( $3,0 \cdot 10^{-3}$  мг); 2 —  $O_2$  ( $6,1 \cdot 10^{-5}$  мг); 3 —  $N_2$  ( $3,6 \cdot 10^{-3}$  мг); 4 —  $CH_4$  ( $3,9 \cdot 10^{-3}$  мг).

анализа при калибровке. Данное обстоятельство обусловлено тем, что при оценке количества компонентов в смеси погрешность определения объемов доз крана-дозатора и флуктуации расхода газа-носителя вызывают отклонения от истинного содержания в одном направлении для всех компонентов, не искажая их соотношения. Влияние других параметров компенсировалось введением в расчеты поправок, получаемых при анализах эталонных проб. В качестве эталона обычно использовался атмосферный воздух.

Такой подход к оценке точности проводимых измерений справедлив для всех анализов, включая воду, калибровка по которой осуществлялась путем дегазации кордиерита, т. е. без применения крана-дозатора. Поэтому для  $H_2O$  погрешность определения будет зависеть, помимо опроизводимости результатов, и от неопределенности содержания компонента в минерале, составляющей 8 отн. % [4].

Таким образом, для наших исследований погрешность определения при содержании компонентов в пробе более  $1 \cdot 10^{-3}$  мг можно принять: по  $CO_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  — 2 отн. %; по  $H_2$  и  $H_2O$  — 10 отн. %. С данными величинами необходимо считаться при попытке получить абсолютное значение отношения  $H/(H+O)$ . Осложняющими факторами при этом являются неясность в поведении водорода, который может диффундировать из платинового контейнера при температурах экспериментов, и неопределенность в химической формуле  $C_2$ . Углеводород  $C_3$  в опытах присутствует в резко подчиненных количествах, практически не оказывая влияния на конечные результаты. При построении только тренда изменения коэффициента восстановленности флюида в зависимости от условий опытов указанными погрешностями можно пренебречь.

Следует обратить внимание на то, что в зависимости от скорости разложения гидрида титана, а также вследствие возможной диффузии водорода из реакционного объема через стенки платинового контейнера, содержание водорода во флюиде могло изменяться во время опыта. Поэтому данные анализа относятся к составу флюида перед закалкой образца. Однако именно такие

Относительное содержание компонентов (в мольных долях), определенное хроматографически в газовой фазе после опыта и рассчитанное для флюида при Р—Т-параметрах эксперимента (50 кбар, 1350 °С)

	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H/(O+H)
Газовая фаза	—	—	0,58	—	0,36	0,057		0,008		0,79
Флюид	0,0024	0,0047	0,65	1 · 10 <sup>-15</sup>	0,038	0,30	1 · 10 <sup>-8</sup>	0,004	0,0002	0,79

данные и необходимы при изучении некоторых процессов, например, селективной сорбции твердыми фазами компонентов флюида.

Расчет молекулярного состава флюида при Р—Т-параметрах опытов проводили по модели идеальной смеси реальных газов. Рассматривали равновесие флюида с алмазом, принимая общее давление, равным сумме парциальных давлений компонентов O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. В качестве третьего независимого параметра (наряду с температурой и давлением) использовали атомарное отношение H/(O+H), определенное из данных хроматографического анализа.

Равновесный состав флюида рассчитывали путем минимизации свободной энергии системы на ЭВМ ЕС 1066 по программе „GIBBS“, разработанной на геологическом факультете МГУ. Значения свободной энергии Гиббса (*G*) при атмосферном давлении брали из справочника [5]. Так как в нем нет данных для этана и пропана, вычисляли разницу между G<sub>CH<sub>4</sub></sub> и G<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> по справочнику [6], G<sub>CH<sub>4</sub></sub> и G<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> по работе [7]. Исходя из приведенных в [5] *G* метана, определяли *G* этана и пропана, соответствующие стандартным состояниям, принятым в этом справочнике. Термодинамические функции в нем для C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и алмаза приведены только до 1200 К, а для C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> до 1500 К. Вычисление их при более высоких температурах проводили по уравнению:

$$G(T, P_0) = G(T_0, P_0) - (T - T_0) \cdot S(T_0) + \int_{T_0}^T C_p(T) dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT.$$

Значения C<sub>p</sub> алмаза при высоких температурах взяты из справочника [6], а для C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> использованы функциональные зависимости C<sub>p</sub> = f(*T*), приведенные в [5].

Значения свободной энергии O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> при высоких давлениях вычисляли по уравнению:

$$G(T, P) = G(T, P_0) + RT \ln f_1(T) + \int_{P_1}^P V(P, T) dP,$$

где P<sub>1</sub> = 15 000 бар, f<sub>1</sub> — значение фугитивности при 15 000 бар, взятое из монографии Ю. П. Мельника [8], зависимости V = f(*P*) — из работы [9].

Фугитивность C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> рассчитывали методом соответственных состояний по базисным веществам CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>. Результаты расчетов равновесий по значениям *G*, полученным по этим двум базисам, оказались практически идентичны. Уравнение состояния алмаза взято из статьи [10].

На рис. 4 приведена хроматограмма одного из изученных образцов, а в таблице даны относительные содержания молекулярных компонентов в газовой фазе после опыта и рассчитанный состав флюида при Р—Т-параметрах эксперимента — 50 кбар и 1350 °С.

Обращает на себя внимание резко завышенное содержание водорода по отношению к метану в экспериментальных данных. Это может быть связано с тем, что в опытах не достигается равновесие из-за постоянного поступления водорода при разложении гидрида титана. Следует отметить, что рассчитанный равновесный состав, по соотношению основных компонентов в системе С—О—Н при высоких Р—Т-параметрах, удовлетворительно коррелируется с данными работы [3].

Описанная методика может применяться и в более простых опытах, т. е. без использования внутреннего источника водорода. Обстановка в таких случаях, как правило, умеренно восстановительная или окислительная, а химический состав флюидной фазы не меняется в течение опытов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чепурев А. И., Сонин В. М., Сокол А. Г. Экспериментальная методика изучения процесса кристаллизации алмаза. — Новосибирск: Изд. ИГиГ СО АН СССР, 1989. — 96 с.
2. Сокол А. Г., Федоров И. И. К вопросу о создании высоковосстановительной обстановки при высоких Р—Т-параметрах // Геохимия. — 1988. — № 4. — С. 581—583.
3. Jakobsson S., Oskarsson N. Experimental determination of Fluid compositions in the system C—O—H at high P and T and low  $f_{O_2}$  // Geochim. et Cosmochim. Acta. — 1990. — V. 54. — P. 355—362.
4. Осоргин Н. Ю. Хроматографический анализ газовой фазы в минералах (методика, аппаратура, метрология). — Новосибирск, 1990. — 32. (Препр. / Ин-т геологии и геофизики СО РАН; № 11).
5. Barin I., Knacke O. Thermooxidative properties of inorganic substances. — Dusseldorf: Springer-Verlag; Berlin-Heidelberg; New York: Verlag Stanleison m.b.h., 1973. — 921 p.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. В 2-х т. / Отв. ред. В. Н. Глушко. — М.: Наука, 1979. — Т. 1. — 340 с.
7. Никольский Н. С. Флюидный режим эндогенного минералообразования. — М.: Наука, 1987. — 199 с.
8. Мельник Ю. П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенеза. — Киев: Наук. думка, 1978. — 151 с.
9. Saxena S. K., Fei Y. High pressure and temperature fluid fugacities // Geochim. et Cosmochim. Acta. — 1987. — V. 51. — P. 783—791.
10. Gustafson P. An evaluation of the thermodynamic properties and the P, T phase diagram of carbon // Carbon. — 1986. — V. 24, № 2. — P. 169—176.

*Л. Г. Кузнецова, В. Б. Василенко, Л. Д. Холодова*

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ ОШУРКОВСКОГО МАССИВА

Состав породообразующих минералов Ошурковского апатитоносного массива использован для проверки альтернативных генетических гипотез. Первая предполагает, что вещественные особенности массива обусловлены его принадлежностью к формированию субщелочных габбро-ультрабазитов со слабо проявленной карбонатитовой составляющей. Вторая связывает особенности вещественного состава с процессами гранитизации.

Описанный состав олигоклаз-андезинов, ортоклазов и K-Na-полевых шпата, титан-авгитов и салитов, параситотов, щелочной роговой обманки и актинолитов, высокомагнезиальных биотитов; наличие ассоциации пироксен+калишпат+кальцит; рентгеноструктурные и гранулометрические особенности апатита — все это рассмотрено как свидетельство в пользу справедливости первой из гипотез. Тем не менее, установлено и метаморфогенное преобразование пород комплекса, однако не сопровождавшееся заметным массопереносом.

История исследования геологических и формационно-генетических особенностей известного месторождения апатита вблизи г. Улан-Удэ отражена в обширной литературе [1—16]. Из всего разнообразия петролого-генетических проблем Ошурковского массива выделим одну — степень воздействия на породы массива контаминирующих их гранитоидов баргузинского комплекса и установление наиболее вероятного генетического типа слагающих породы минералов.

Воздействие баргузинских гранитоидов на породы Ошурковской ассоциации отмечается большинством исследователей, однако степень этого влияния аргументировано не оценена, хотя в силу внешнего сходства текстур пород Ошурковского массива с текстурами гранитоидов некоторые ученые оценивают его как максимальное, гранитизирующее [3, 14]. Гранитизация, как известно, характеризуется не только проникновением гранитного материала в гранитизируемый субстрат, но и изменением слагающих субстрат минералов в сторону гранитоидов. Одной из задач настоящей работы и является установление степени смещения составов породообразующих минералов апатитсодержащих пород Ошурковского массива в сторону гранитов по отношению к составам минералов магматических пород, сходных с ошурковскими.

Породы ошурковской ассоциации сложены карбонатом, клинопироксеном, амфиболом, биотитом, плагиоклазом, кварцем, сфероном, апатитом и титаномагнетитом. От основных разностей к кислым клинопироксен замещается амфиболом, последний — биотитом, а K-Na-полевой шпат — альбитом и калишпатом. Наиболее распространены также парагенезисы: карбонат + клинопироксен + K-Na-полевой шпат; клинопироксен + бурая роговая обманка + биотит + ортоклаз; роговая обманка + плагиоклаз + ортоклаз + кварц + клинопироксен; биотит + ортоклаз + кварц + плагиоклаз ± роговая обманка ± клинопироксен. Весьма характерно сильное колебание содержаний всех породообразующих минералов, но особенно соотношений мафической и салической групп минералов. Все существенно клинопироксен- и амфиболсодержащие разности обогащены апатитом, количество которого прямо коррелируется с количеством клинопироксена и амфибola, а в карбонатсодержащих разностях достигает уровня других породообразующих минералов.

**Карбонаты.** Состав минералов не исследовался, но в данном случае важно само их наличие. Поэтому приведем описание текстурно-структурных особенностей карбонатсодержащих пород карбонатитового типа.

Они распространены нешироко, но наличие их фиксируется всеми исследователями, хотя петрографические характеристики не приведены. Это способствует самому широкому толкованию их генезиса — от гидротермального до магматического, чего можно было бы избежать даже кратким перечислением карбонатсодержащих минеральных парагенезисов.

В сложении карбонатитов участвуют сфен, карбонат, моноклинный пироксен и K-Na-полевой шпат. Рудный минерал содержится в акцессорных количествах. Отчетливо выделяются крупно- и мелкозернистая фракции породообразующих минералов, сцепментированных карбонатом.

Структура крупнозернистой части породы имеет черты габбровой; апатит в ряде случаев идиоморфен, а щелочной полевой шпат наиболее ксеноморфен. В сфене и пироксене часты пойкилитовые включения идиоморфных кристаллов апатита. Из взаимоотношений минералов особенно заслуживает внимания резорбция апатита щелочным полевым шпатом, что может свидетельствовать о растворении ранних кристаллов апатита остаточным щелочным расплавом.

Вторая фракция по размерам почти на порядок уступает первой. Очертания едва ли не всех минералов, включенных в карбонат, остроугольные, что придает породе брекчийевидный облик, хотя пироксен, сфен и апатит встречаются в виде изометричных зерен, не несущих следов дробления. Таковы, например, зерна апатита в карбонатных жилках, несущих апатит крупнозернистой фракции. О последовательности образования минералов в описываемом типе пород складывается впечатление как о многоэтапном процессе: вначале формировалась крупнозернистая фракция, причем апатит — наиболее ранний минерал, затем следовали моноклинный пироксен и сфен. Последним на этом этапе кристаллизовался щелочной полевой шпат, заполняя промежутки между зернами. В результате выделения сфена и пироксена остаточный расплав обогащался известью, что могло привести к образованию раннего апатита.

Второй этап проявился тогда, когда минералы первой фракции образовали относительно устойчивый агрегат, в результате дробления которого по образовавшимся пустотам смог проникнуть карбонатный материал. Наличие в нем некатаклизированных зерен моноклинного пироксена (наряду со сференом и апатитом), вне зависимости от того, являются ли они перекристаллизованными ксенокристами или кристаллизовались заново вместе с карбонатом, свидетельствует о весьма высоких температурах карбонатного минералообразования. Это и позволяет говорить о таких породах, как о карбонатитах, т. е. магматических породах карбонатного состава. Крупно- и мелкозернистая фракции, вероятно, произошли из одного магматического расплава, но, будучи разделенными на очень ранних стадиях его эволюции, кристаллизовались в автономных обстановках.

Наряду с описанными брекчийевидными карбонатитами, в состав ошурковского комплекса входят массивные карбонатиты. В них щелочной полевой шпат, кислый плагиоклаз, апатит, сфен и доминирующий моноклинный пироксен погружены в виде разобщенных относительно идиоморфных зерен в мелкозернистую карбонатную основную массу.

В обоих описанных случаях высокотемпературный характер породы подчеркивается свежим обликом пироксена и полевых шпатов, что говорит в пользу магматического генезиса апатита. Если бы карбонат кристаллизовался

в постмагматическую или гидротермальную стадии, то следовало бы ожидать замещения пироксена и полевых шпатов вторичными минералами.

**Полевые шпарты.** Исследователи Ошурковского месторождения придают полевым шпатам особое значение при построении генетической модели массива. Г. В. Андреев [3], И. В. Гордиенко [17] и А. Н. Кузнецов [14], ссылаясь на состав плагиоклаза, более кислый, чем для нормативного габбро, классифицируют основную массу пород как диориты.

Мы обнаружили плагиоклаз в породах шонкинитового и более основного составов. Содержание анортита в них (по данным замеров на столике Федорова более 100 зерен с последующей проверкой на микрозонде) колеблется между 29 и 35 %.

В более кислых породах наблюдается преимущественно K-Na-полевой шпат с хорошо проявленными структурами распада на ортоклаз и альбит (10–15 % An).

В сиенит-шонкинитах и более основных породах калишпат представлен преимущественно ортоклазом с углом оптических осей  $2V \approx -80^\circ$ . Принадлежность именно к ортоклазу проверялась по ориентировке оптической индикаторной отрицательной спайности [18]. По оптическим и микрозондовым данным состав таких ортоклазов колеблется в пределах 85–100 % Or. Значительно реже среди калишпатов устанавливается микроклин, по свойствам переходный к ортоклазу. В отдельных зернах калишпатов встречаются однородные участки с более низким двупреломлением. Ограничения участков неправильные, извилистые. Они отличаются углом оптических осей ( $2V = -62^\circ, -74^\circ$ ) и угасанием с плоскости  $NpNg = 10-12^\circ$ . По составу они соответствуют  $Or_{50}-Or_{58}$  и определяются [19] как ортоклаз-криптоперитты и анортоклазы.

Оценки температур оруденения K-Na-полевых шпатов по термометру Т. Барта показали, что можно выделить два уровня температур (рис. 1):  $\approx 450$  и  $900^\circ\text{C}$ . По-видимому, высокотемпературная серия отвечает условиям кристаллизации полевых шпатов, а вторая — метаморфизму в обстановке эпидот-амфиболитовой фации.

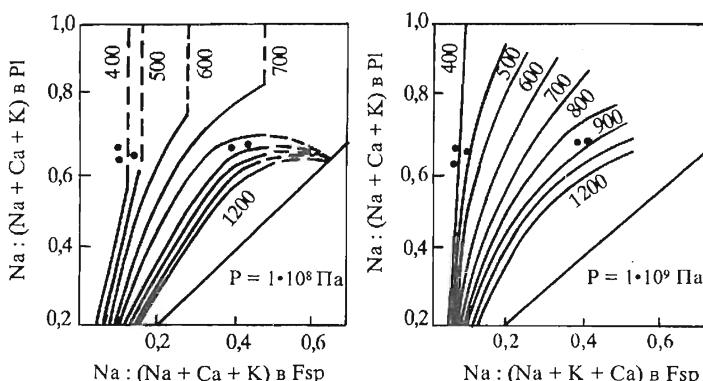


Рис. 1. Изотермы распределения альбитового компонента между существующими полевыми шпатами с учетом давления [32].  
Точки — состав калиевого полевого шпата из пород ошурковского комплекса.

Таблица 1. Химический состав клинопироксенов (мас. %)  
из апатитсодержащих пород Ошурковского месторождения

Компонент	34-77	Kр.30-75*	Kр.3-87*	Kр.30-79*	Kр.30-80*
SiO <sub>2</sub>	52,51	50,52	50,37	50,99	53,07
TiO <sub>2</sub>	0,128	1,38	1,01	0,31	0,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,645	3,98	4,08	2,01	1,96
FeO	8,266	8,49	8,76	6,86	6,87
MnO	0,19	0,16	0,22	0,15	0,19
MgO	13,219	12,57	12,33	13,72	13,58
CaO	22,92	21,09	20,46	22,40	22,43
Na <sub>2</sub> O	0,72	0,90	1,40	0,86	0,80
K <sub>2</sub> O	0,01	0,00	0,05	—	—
Сумма	99,61	99,84	98,67	99,29	99,11
<i>f</i>	21,0	27,0	28,0	21,0	21,0

\* Анализы заимствованы из работы Г. В. Полякова с соавторами [20]; *f* — железистость.

**Пироксины.** Их состав в ошурковских апатитоносных породах по содержанию Ti, Al и Ca разбивается на две группы: титан-авгиты и салиты (табл. 1). По наблюдениям Г. В. Полякова и его коллег [20], салиты образуются вокруг титан-авгитов, что, по аналогии с другими, подобными ошурковским, комплексами рассматривается как свидетельство воздействия гранитного магматизма. Однако салиты встречаются и в неизмененных габброидах. Если нанести точки ошурковских салитов на диаграмму в координатах *f*-Ca и Al-*f*, то и титан-авгиты и салиты попадают в поля средних составов интрузивных пород [21, рис. 50]. Кроме того, согласно данным А. Н. Винчелла и Г. Винчелла [22], У. А. Дири [19], пироксины диопсид-геденбергитового ряда, хотя и характерны для многих метаморфических и метасоматических пород, могут встречаться (диопсид, салит) в некоторых основных и ультраосновных породах. А. Н. Кузнецов [14] в этой связи ссылается на И. Костова [23], который указывает, что в глубинных породах ранний пироксен имеет состав салита. Весьма показательна и железистость клинопироксенов из пород ошурковского комплекса, характерная [21, § 29] для пород зоны перехода от ультраосновного к основному типу. Если салиты ошурковского типа и не являются магматическими, то замещение высокотитанистых клинопироксенов малотитанистыми, характерное также для роговых обманок и биотитов, возможно как следствие метаморфизма. На наш взгляд, более важен для понимания генезиса ошурковских пород факт повышенной титанистости первичных пироксенов, возникших в породах с повышенными титанистостью и щелочностью, совместное наличие которых указывает на первичный щелочно-базитовый характер ассоциации.

**Амфиболы.** В апатитоносных породах Ошурковского массива их цвет изменяется от буро-коричневого до зеленовато-бурого и светло-зеленого. Нередко это дает возможность наблюдать зональность их строения. Составы зон зонального амфибала от центра к периферии приведены в табл. 2. Обращает на себя внимание резкое уменьшение содержания титана: в двух ядерных зонах он составляет около 4 %, а затем постепенно убывает до 0,1 %. Высокая титанистость амфибала — один из отчетливых признаков его высокотемпературности. По мнению Е. А. Костюк [24], только высокотемпературные амфиболы могут быть высокотитанистыми. С изменением титанистости хорошо

Таблица 2. Химический состав амфиболов (мас.%) из апатитсодержащих пород ошурковского комплекса

Компонент	16-77						11-77		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	41,04	41,90	50,87	51,74	55,16	55,23	40,84	41,93	41,03
TiO <sub>2</sub>	3,87	3,65	0,61	0,12	0,18	0,10	2,66	2,53	1,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,40	10,42	4,74	3,70	1,81	0,79	11,70	11,86	12,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,20	13,31	10,11	12,93	8,56	7,22	14,83	15,00	15,00
MnO	0,16	0,16	0,13	0,05	0,13	0,11	0,22	0,22	0,20
MgO	12,54	12,05	17,09	16,64	18,61	19,44	11,70	10,96	11,90
CaO	11,96	11,06	11,83	12,44	12,07	12,16	11,01	11,16	11,37
Na <sub>2</sub> O	2,53	2,58	1,30	0,61	0,70	0,43	1,95	1,86	1,97
K <sub>2</sub> O	1,58	1,55	0,42	0,17	0,19	0,05	1,82	1,87	1,75
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Окончание табл. 2

Компонент	34-77		49		C-65-150	C-38-23	C-38-87	C-38-177	C-65-133
	1	2	1	2	1	1	1	1	1
SiO <sub>2</sub>	43,59	44,87	40,16	40,30	39,96	40,06	40,26	40,60	40,62
TiO <sub>2</sub>	0,70	0,52	4,75	4,38	4,87	4,57	4,42	2,93	5,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,59	8,72	11,40	11,06	10,84	10,88	10,03	12,47	11,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,77	14,93	6,48	5,52	6,71	5,54	5,69	4,74	4,92
FeO	—	—	8,19	6,69	10,39	9,66	9,59	10,10	8,72
MnO	1,17	0,19	0,16	0,15	0,19	0,17	0,17	0,05	0,18
MgO	10,29	13,25	12,11	11,93	10,88	12,31	11,90	12,47	12,13
CaO	11,60	11,44	11,77	11,55	10,80	11,71	12,09	11,30	11,86
Na <sub>2</sub> O	0,62	1,70	2,39	2,25	2,30	2,20	2,20	2,40	2,15
K <sub>2</sub> O	1,58	1,06	0,83	1,74	1,85	1,68	1,85	1,50	1,80
Ппп	—	—	0,67	0,77	0,40	0,64	0,86	1,42	0,54
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,00	2,00	—	—	—	—	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0,82	0,42	0,36	0,30	0,45	0,50	0,43

Примечание. Анализы обр. 49, С-65-150, С-38-23, С-38-87, С-38-177, С-65-133 по [14], остальные данные авторов. 1—6 — номера зон зональных амфиболов от центра к периферии.

коррелируется резкое падение железистости зонального амфибола от периферии к центру, что, как известно [24, с. 71], отражает тенденцию падения температуры метаморфизма.

Судя по составу центральной зоны амфиболов, а также по составу других зерен (см. табл. 2) первичный амфибол в ошурковских апатитоносных породах по соотношению щелочей и алюминия соответствовал паргаситу, замещаемому затем (рис. 2) щелочной роговой обманкой и актинолитом (тремолитом). Это обычный метаморфогенный характер замещения высокотемпературных амфиболов. Особенности состава амфиболов: их первичный состав, конечные члены зональности и ее направленность свидетельствуют об их магматическом генезисе и последующем метаморфическом изменении. Такое положение особенно важно при выяснении генезиса существенно амфиболовых пород, разности

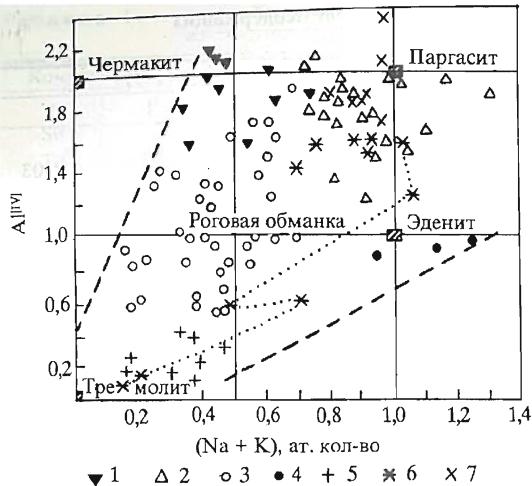


Рис. 2. Положение амфиболов из апатитсодержащих пород Ошурковского массива на диаграмме  $\text{Al} [\text{IV}] - (\text{Na} + \text{K})$  по У. Х. Дири и др. [19]:

1 — чермакит-феррочермакит; 2 — паргасит-феррогастингсит; 3 — роговая обманка; 4 — эденит; 5 — tremolit-ферроактинолит; 6 — амфиболовы апатитоносных пород Ошурковского массива, данные авторов; 7 — то же, по А. Н. Кузнецовой [14].

которых рассматриваются некоторыми исследователями как свидетельство „диоритизации“ пород комплекса под воздействием баргузинских гранитоидов. Рассмотрим их.

Это бесполевошпатовые породы панидиоморфно-зернистой структуры, состоящие из красно-буровой и буро-зеленой роговых обманок. Для последних весьма характерна густая сагенитовая решетка и реликтовые зерна пироксена в роговой обманке. Апатит присутствует в виде пойкилитовых включений в роговой обманке и крупных самостоятельных зерен. Наличие биотита в бесполевошпатовой существенно роговообманковой породе, по мнению А. Н. Заварицкого [25, с. 214], свидетельствует о щелочном ее характере. Вторичность роговой обманки, судя по реликтам пироксена, несомненна. Однако этот процесс протекал на магматическом этапе, так как замещающая пироксен роговая обманка имеет высокотитанистый базальтический состав, что видно и под микроскопом по замещению ее буро-зеленой разновидностью с обильным сагенитом. Эту особенность следует подчеркнуть в связи с представлениями о гранитизации пород ошурковского комплекса. Как известно, с гранитоидами ассоциируют обычно породы с обыкновенной зеленой роговой обманкой. В ундинском комплексе пестрых гранитоидов (Восточное Забайкалье), где особенно широко развиты процессы гранитизации пород основного состава, нами наблюдалась только лишь обыкновенная роговая обманка [26].

Таким образом, наличие высокотитанистых щелочных горнбледитов не подтверждает гипотезу диоритизации пород гранитоидами. Их образование произошло на нисходящих ступенях магматических стадий. Однако метаморфизующее воздействие баргузинских гранитоидов на породы ошурковского комплекса имело место и фиксируется по появлению вблизи интерстиций и по трещинам спайности роговых обманок актинолита, хлорита, мусковита и эпидота, спорадически замещающих высокотемпературные минералы.

**Биотиты.** Важнейшей особенностью состава биотитов в рассматриваемом нами аспекте является их железистость. По данным экспериментального исследования системы флогопит—аннит [27], где изучены области устойчивости биотита в ассоциации с калиевым полевым шпатом и магнетитом, установлено, что состав биотита при данных давлениях, температуре и парциальном давлении кислорода является фиксированным. Представленная авторами этого исследования диаграмма показывает, что при падении температуры или снижении парциального давления кислорода с калиевым полевым шпатом и магнетитом существует все более железистый биотит. Интересно отметить, что биотит

Таблица 3. Химический состав биотитов (мас.%) из апатитсодержащих пород ошурковского комплекса

Компонент	16-77		34-77		11-77		49		1Б	C-38-200	C-42-82
	1	2	1	2	1	1	2	1	1	1	1
SiO <sub>2</sub>	37,17	39,14	37,81	37,81	37,32	36,63	36,01	34,68	36,56	36,70	
TiO <sub>2</sub>	4,67	3,56	1,51	1,50	2,27	5,00	3,10	3,64	5,40	4,60	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,01	11,90	13,47	13,47	13,72	15,54	14,20	15,54	15,27	15,81	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,84	13,00	16,05	15,59	18,98	2,74	5,15	6,50	2,74	2,74	
FeO	—	—	—	—	—	11,80	10,58	5,93	12,64	10,97	
MnO	0,05	0,05	0,14	0,12	0,16	0,13	0,12	0,07	0,16	0,10	
MgO	15,81	16,65	15,02	15,71	14,09	17,00	16,42	16,09	16,50	17,50	
CaO	0,01	—	0,03	0,13	0,07	0,22	0,89	1,92	0,28	0,28	
Na <sub>2</sub> O	0,19	0,09	0,11	0,11	0,09	0,45	0,68	0,10	0,40	0,50	
K <sub>2</sub> O	9,55	9,62	9,57	9,16	9,02	7,50	8,52	8,00	7,50	7,50	
Ппп	—	—	—	—	—	—	—	—	2,30	2,30	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	2,30	2,00	3,44	—	—	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	0,25	—	—	0,31	0,08	
F	—	—	—	—	—	—	1,40	1,77	—	—	
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0,37	—	2,92	—	—	
BaO	—	—	—	—	—	—	1,24	—	—	—	
Сумма	98,80	98,57	99,27	98,14	100,29	99,83	100,31	100,61	100,06	98,98	
f	33,00	28,30	35,40	33,73	43,12	21,15	34,42	29,63	34,20	30,24	
Si	2,80	2,86	2,79	2,79	2,83	2,64	2,67	2,61	2,63	2,65	
Ti	0,27	1,20	0,09	0,08	0,13	0,27	0,17	0,20	0,29	0,25	
Al	1,16	1,03	1,17	1,17	1,22	1,32	1,24	1,88	1,79	1,84	
Fe(3)	0,87	0,71	0,89	0,87	1,20	0,15	0,28	0,37	0,15	0,15	
Fe(2)	—	—	—	—	—	0,71	0,65	0,38	0,76	0,66	
Mn	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
Mg	1,78	1,81	0,17	1,73	1,59	1,82	1,81	1,81	1,77	1,88	
Ca	0,00	—	0,00	0,01	0,01	0,02	0,07	0,15	0,02	0,02	
Na	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,06	0,10	0,01	0,05	0,07	
K	0,92	0,89	0,91	0,87	0,88	0,69	0,81	0,77	0,69	0,69	
P	—	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	
F	—	—	—	—	—	—	0,33	0,42	—	—	
Ba	—	—	—	—	—	—	0,04	—	—	—	
Сумма	7,83	7,53	7,54	7,55	7,88	7,70	8,17	8,61	8,18	8,23	

Примечание. Анализы обр. 49, 1Б, С-38-200, С-42-82 по А. Н. Кузнецову [14], остальные данные авторов. 1, 2 — номера зон зональных амфиболов от центра к периферии, f — железистость.

с 50 % и более железистого компонента неустойчив в этой ассоциации при любом значении парциального давления кислорода в условиях температур ниже 600 °C, т. е. подчеркивается высокотемпературный, магматический характер биотитов в гранитах.

Однако, по признанию самых авторов, наиболее важен вывод о том, что при данных температуре, давлении и парциальном давлении кислорода отношение Fe : Mg в биотите, сосуществующем с калишпатом и магнетитом,

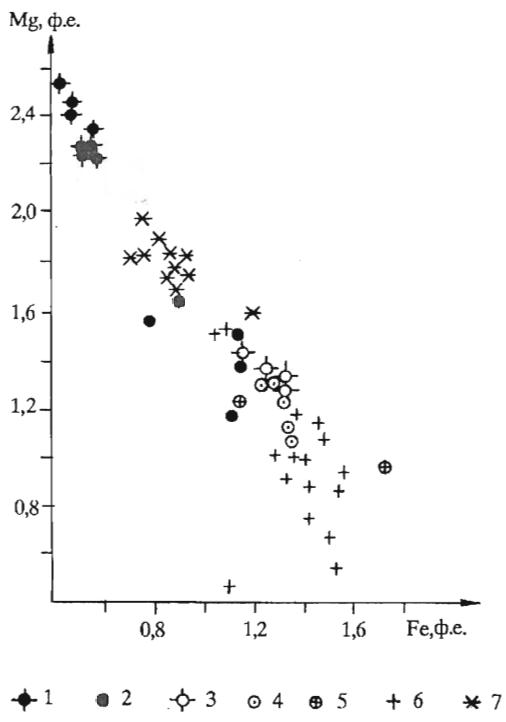


Рис. 3. Фигуративные точки средних содержаний  $\Sigma$  Fe и Mg в биотитах магматических пород.  
Биотиты: 1 — из ультраосновных пород и миссуритов, 2 — из габбро и шонкинитов, 3 — из диоритов, 4 — из гранодиоритов, 5 — из сенитов, 6 — из гранитов по [33], 7 — из апатитоносных пород Ошурковского массива (данные авторов).

фиксированное. Следовательно, если породы, находившиеся в условиях свободно циркулирующей фазы водяного пара, содержат ассоциацию биотита с магнетитом и калишпатом, то это отношение повсюду должно быть постоянным. Развивая это положение дальше, можно заметить, что во всех точках системы, куда могла проникнуть газовая фаза гранитоидов и где мог появиться новообразованный биотит, железистость такого биотита будет равна железистости биотитов из гранитов, ответственных за гранитизацию.

Это положение полностью подтвердилось уже при изучении гибридных (гранитизированных) габброидов. Железистость биотита в породах разной основности и разной железистости оставалась постоянной на уровне железистости биотитов из гранитизированных порфировидных гранитов [28].

В случае нормального кристаллизационного ряда дифференциатов магматического расплава, как следует из вышеназванных экспериментов, железистость биотитов будет расти пропорционально содержанию в породах кремнекислоты.

Совершенно ясно, что гипотеза о гранитизации для ошурковских апатитоносных пород будет подтверждаться в случае высокожелезистых биотитов и отвергаться при их магнезиальном характере. Химический состав биотитов, приведенный в табл. 3 и на рис. 3, однозначно свидетельствует в пользу щелочно-мафического их характера. Составленная нами диаграмма распределения средних значений железистости биотитов из разных пород подтверждает, что железистость возрастает в породах кислого состава и резко падает в основных и ультраосновных. Биотиты ошурковских апатитоносных пород занимают место между биотитами из габбро и шонкинитов и биотитами из ультраосновных пород. Никаких следов гранитизации составы биотитов не несут.

**Хлориты.** Составы хлоритов из ошурковских апатитоносных пород приведены в табл. 4 и нанесены на рис. 4. Фигуративные точки составов ошурковских хлоритов легли рядом с полем хлоритов из основных изверженных пород и совпали с фигуративными точками хлоритов Селигдарского месторождения, что свидетельствует против гипотезы гранитизации.

Таблица 4. Химический состав хлоритов из апатитсодержащих пород ошурковского комплекса

Компонент	16-77		11-77(1)		11-77(2)	
	мас. %	ат. кол-во	мас. %	ат. кол-во	мас. %	ат. кол-во
SiO <sub>2</sub>	26,717	2,781	27,129	2,849	27,353	2,881
TiO <sub>2</sub>	0,050	0,006	0,104	0,008	0,072	0,006
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,154	2,243	17,702	2,191	17,684	2,203
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,590	2,055	25,599	2,248	25,275	2,222
MnO	0,033	0,006	0,186	0,018	0,176	0,013
MgO	19,300	3,000	17,388	2,722	17,105	2,685
CaO	0,030	—	0,080	0,009	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,008	—	0,030	0,007	0,026	—
K <sub>2</sub> O	0,015	—	0,010	0,001	0,030	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12,000	—	12,000	—	12,000	—
Сумма	98,897	10,091	100,228	10,052	99,721	10,010
f*	40,72		45,47		45,43	

\* f — железистость.

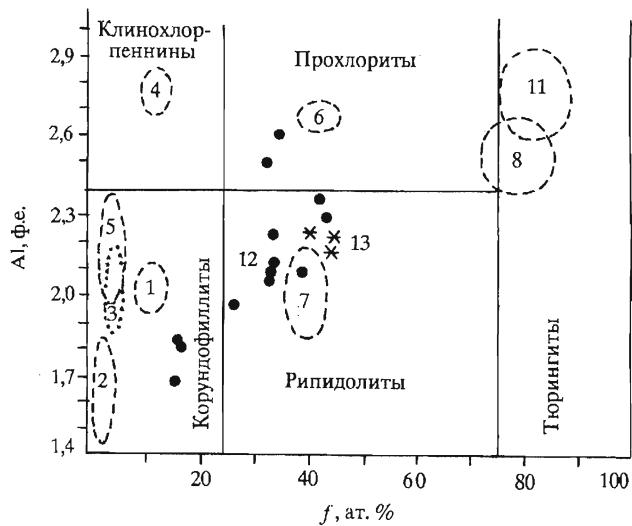


Рис. 4. Доверительные эллипсы средних значений Al и f для главных парагенетических типов хлоритов гидротермального и метасоматического генезиса по [34].

Хлориты: 1 — из серпентинитов и тальк-магнезиальных месторождений ( $n = 35$ ), 2 — из в различной степени измененных ультрабазитов ( $n = 17$ ), 3 — из никеленосной коры выветривания ( $n = 3$ ), 4 — из высокоглиноземистых десилицированных пород в гипербазитах ( $n = 19$ ), 5 — из контактово-метасоматических пород в ассоциации с гранатом и эпидотом ( $n = 16$ ), 6 — из хлоритовых сланцев, кварцевых жил и гранитов ( $n = 46$ ), 7 — из основных изверженных пород ( $n = 30$ ), 8 — из осадочных железных руд и песчаников ( $n = 15$ ), 11 — из сульфидно-касситеритовых месторождений ( $n = 9$ ), 12, 13 — фигуративные точки хлоритов: 12 — Селигдарского, 13 — Ошурковского месторождений.

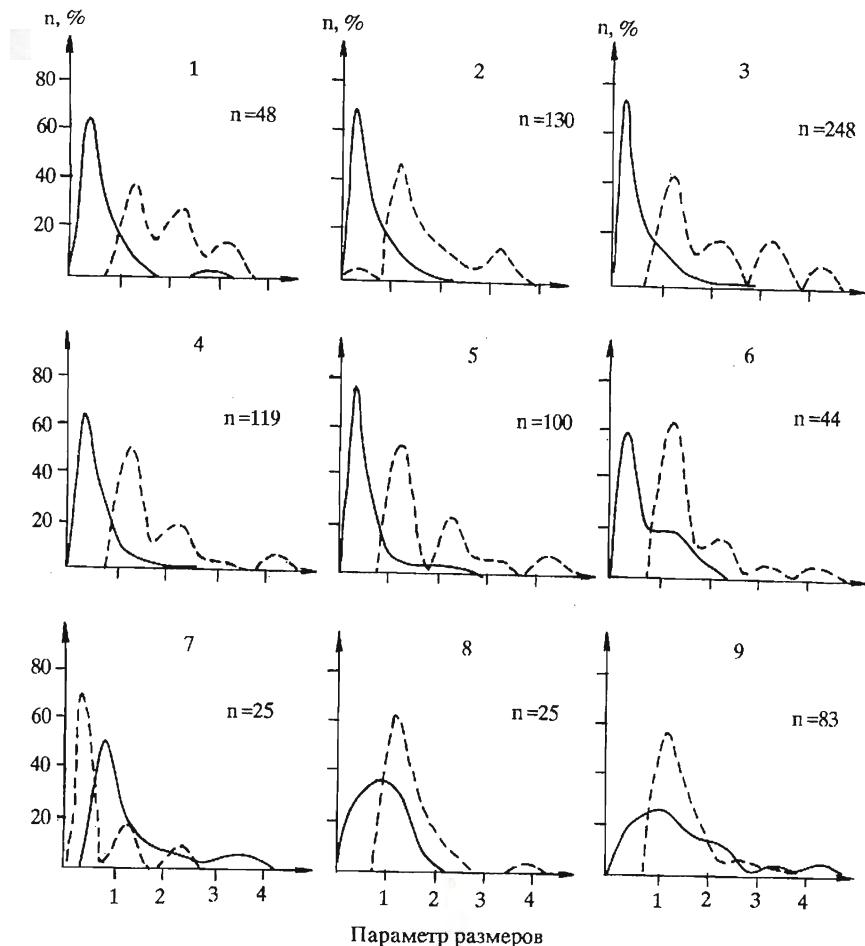


Рис. 5. Параметры размеров зерен апатита, включенного в породообразующие минералы:

1 — в моноклинный пироксен, 2 — в бурую роговую обманку, 3 — в красно-буруй биотит, 4 — в зелено-бурую роговую обманку, 5 — в зелено-буруй биотит, 6 — в актинолит, 7 — в хлорит, 8 — в сфен, 9 — в карбонат. Сплошная линия — длина зерна ( $l$ , мм), штриховая — удлинение ( $l/h$ ),  $n$  — число наблюдений.

*Apatit.* По данным И. В. Гордеева [4], по химическому составу апатит Ошурковского массива аналогичен апатитам из щелочных пород. В этой работе нами обращено внимание на изучение изменений гранулометрических характеристик апатита в разновидностях и минералах ошурковского комплекса.

При описании апатитовых пород Селидарского месторождения [29] были обсуждены системы содержательной интерпретации статистических характеристик величины и удлинения минеральных зерен. Полимодальность в распределении частот замеров удлинения может рассматриваться как свидетельство наличия нескольких температурных этапов генерации зерен, а модальные значения размеров интерпретируются в зависимости от их формы: сильно

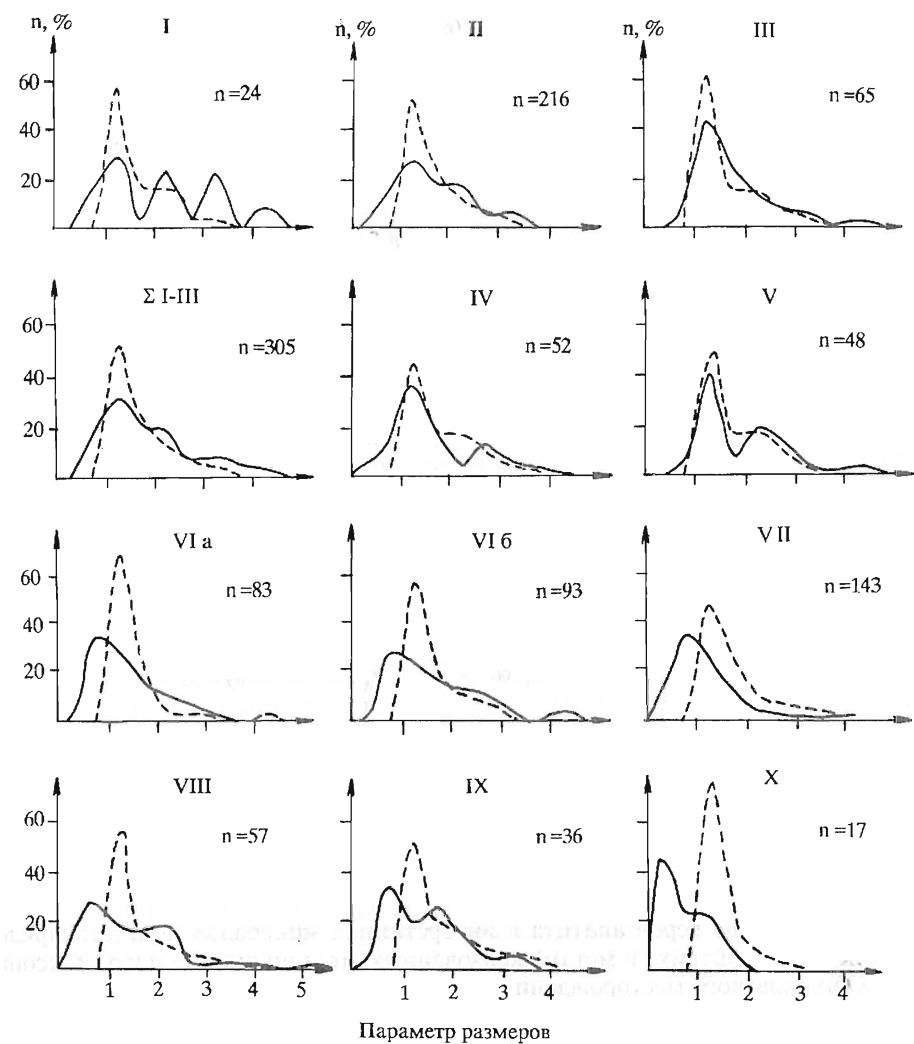


Рис. 6. Параметры размеров зерен апатита в интерстициях минералов пород таксоногрупп Ошурковского месторождения.  
Сплошная линия — длина зерен ( $l$ , мм), штриховая — удлинение зерен ( $l/h$ ),  $n$  — число наблюдений. I—X — составы таксоногрупп.

асимметричные с правосторонней асимметрией — первичные, симметричные или левоасимметричные — вторичные распределения, возникшие при трансформации первичных в процессах перекристаллизации.

Особенности распределения гранулометрических характеристик в минералах (рис. 5) позволяют сделать следующие выводы:

1. В моноклинном пироксене, бурой роговой обманке, в красном биотите, зелено-бурых роговой обманке и биотите распределение размеров пойкилитовых включений апатита свидетельствует об их первичном, неперекристаллизованном облике.

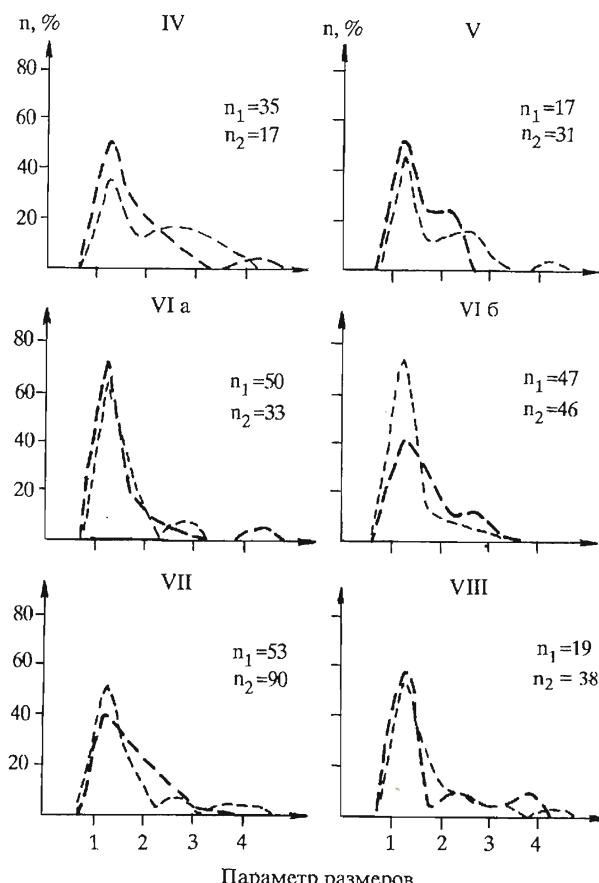


Рис. 7. Удлинение зерен апатита в интерстициях минералов неметаморфизованных (жирный штрих) и метаморфизованных (тонкий штрих) пород таксоногрупп Ошурковского месторождения.

$n_1$  — число наблюдений в неметаморфизованных,  $n_2$  — в метаморфизованных породах. IV—VIII — составы таксоногрупп.

Часть апатита, включенного в актинолит, уже подверглась перекристаллизации, еще характернее это для апатитов в хлорите, но наиболее отчетливо процессы перекристаллизации пойкилитового апатита проявились в сфене. Перекристаллизация такого апатита носила многократный характер с образованием достаточно крупных зерен.

2. По величине удлинения пойкилитового апатита во всех минералах, кроме сфена и карбоната, выделяются четыре фракции, которые можно считать четырьмя его температурными разновидностями.

Эмпирические закономерности гранулометрических особенностей пойкилитового апатита, представленные на рис. 5 более чем по 820 измеренным зернам, позволяют считать, что буро-зеленая роговая обманка и биотит являются магматическими минералами, возникшими на последних стадиях консолидации расплава.

Наиболее важное значение для понимания генезиса месторождения имеет выяснение способа образования апатита в интерстициях — именно этот апатит образует значительные скопления и обычно изучается в первую очередь. Естественно, по данным его изучения делаются важные генетические заключения.

Эмпирические данные по гранулометрии 1200 замеров (рис. 6) свидетельствуют о том, что для интерстиционального апатита характерны те же, но только менее четко выделяемые температурные фракции, зато значительно более четко проявленные следы процессов перекристаллизации. Если число температурных фракций отчетливо убывает от эсекситов к сиенитам, то степень перекристаллизации одинакова во всех группах.

С тем, чтобы выяснить возможность возникновения новых температурных фракций при метаморфизме, изучено распределение значений удлинения апатита в неметаморфизованных и метаморфизованных частях разновидностей (рис. 7). Как видно из рисунка, новые температурные фракции интерстиционального апатита при метаморфизме не возникают. Таким образом, метаморфизм вызывает интенсивную перекристаллизацию апатита в метаморфогенных минералах и почти всего интерстиционального апатита. Разница в поведении при метаморфизме пойкилитового апатита магматических минералов и апатита в интерстициях, возможно, объясняется большей доступностью для поровых растворов, облегчающей перекристаллизацию.

Ранее было отмечено [30, 31], что апатиты разных генетических типов характеризуются специфическими показателями микрокристалличности — размерами блоков когерентного рассеивания рентгеновских лучей и микроискажениями кристаллической решетки. Чем больше размер этих блоков и меньше микроискажения, тем выше степень микросовершенства кристаллов и тем выше температура образования апатита.

Данные табл. 5, нанесенные на рис. 8, свидетельствуют о том, что апатиты из шонкинитов и сиенитов ошурковского комплекса по параметрам микро-

Таблица 5. Величины блоков когерентного рассеивания и относительного микроискажения апатита из пород ошурковского комплекса

Номер обр.	Порода	Петрохимическая группа*	L, Å	$\sqrt{\Delta \varepsilon^2}$	$\varepsilon, \%$
41-77	Шонкинит	III	940	0,32	0,0003
76-77	»	IV	1550	0,38	0,0003
43-77	»	»	1175	0,43	0,0004
69-77	»	»	1265	0,28	0,0002
30-77	Шонкинито-сиенит	V	1175	0,44	0,0004
25-77	»	VIIa	1010	0,38	0,0004
34-77	»	»	1085	0,33	0,0003
16-77	»	»	990	0,46	0,0005
31-77	»	»	1230	0,34	0,0003
39-77	»	»	1100	0,48	0,0004
27-77	»	»	1040	0,40	0,0003
10-77	»	VIIb	985	0,51	0,0005
66-77	»	»	1380	0,35	0,0003
11-77	Сиенит	VIII	980	0,39	0,0004

Примечание. Номера петрохимических групп см. на рис. 6.

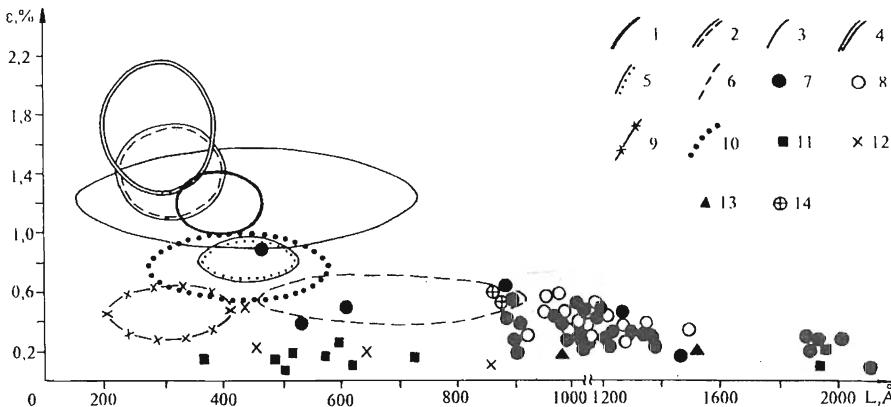


Рис. 8. Значения микроискажений разнотипных апатитов [30, 31].

Месторождение: 1 — Полпино, 2 — Егорьевское, 3 — Маарду, 4 — Кингисепп, 5 — Карагатай, 6 — Джугджур, 7 — Селигдарское, 8 — Ошурковское; 9 — карбонатиты, 10 — метаморфизованные фосфориты Слюдянки, 11 — кимберлиты, 12 — гранитоиды, 13 — эксплозивные породы (Олдоно-Ленгай, Танзания и Цаган-Субургинского месторождения), 14 — федоровская свита.

кристалличности идентичны более низкотемпературным перекристаллизованным апатитам Селигдарского месторождения и апатитам из карбонатитового вулкана Олдоно-Ленгай. По оценкам параметров микрокристалличности апатиты Ошурковского массива относительно более высокотемпературны, нежели апатиты из гранитоидов. Следовательно, они не могли быть генерированы при воздействии на массив баргузинских гранитоидов.

Изучение метаморфизующего воздействия баргузинских гранитоидов можно рассматривать в контексте гипотезы диоритизации щелочных габбро и связывать с ним определенный массообмен. Для выяснения реальности метаморфогенного или гранитоидного массопереноса все петрохимические разновидности комплекса были разделены на две части — неметаморфизованную и метаморфизованную — по наличию или отсутствию вторичных минеральных парагенезисов.

Статистическая проверка различий средних содержаний метаморфизованных и неметаморфизованных групп (рис. 9) показала их незначимость по всем породообразующим компонентам. Метаморфизм никак не сказался на составе апатитоносных пород, он имеет изохимический характер. Отсутствие сколько-нибудь значительного перемещения вещества подтверждается и неизменностью корреляций фосфора с другими породообразующими оксидами в неметаморфизованных и метаморфизованных разновидностях апатитоносных пород (рис. 10).

Изучение минералов Ошурковского массива показало, что нет признаков, свидетельствующих в пользу гипотезы его гранитизации. Метаморфизм шонкинит-сиенитов ошурковского интрузивного комплекса был, он протекал в условиях эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций и имел термальный характер. Признаков массопереноса, связанного с метаморфизмом, не обнаружено. В целом же характер породообразующих минералов ошурковской ассоциации свидетельствует о ее субщелочном базит-ультрабазитовом облике с участием карбонатитовой компоненты.

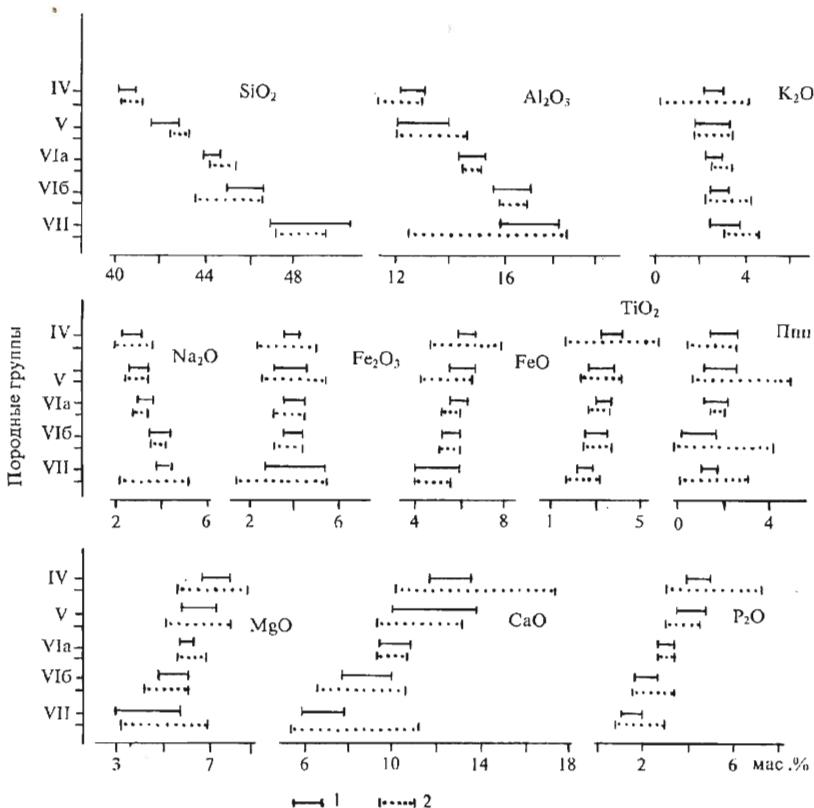


Рис. 9. Доверительные интервалы средних значений содержаний породообразующих оксидов в неметаморфизованных (1) и метаморфизованных (2) породах ошурковского комплекса.

Составы групп (IV—VII) соответствуют: IV — мелансфелинитам-мельтейгитам, V — мельтейгитам, VIa, VIb, VII — составам эсексит-шонкинитов.

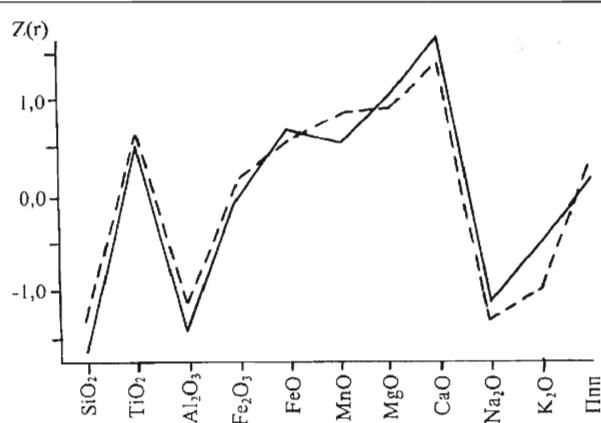


Рис. 10. Корреляционные профили фосфора с породообразующими оксидами.

Сплошная линия — в неметаморфизованных породах, число наблюдений 46; штриховая линия — в метаморфизованных породах, число наблюдений 57.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дворкин-Самарский В. А., Туговик В. И. О возрасте магматических формаций Саяно-Байкальской области // Магматические формации Бурятии и связанные с ними полезные ископаемые. — Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1969. — С. 16—28.
2. Костромин С. В., Ковальский Ф. И. Геолого-структурные особенности Ошурковского месторождения апатита и его народнохозяйственное значение // Вопросы тектоники Бурятской АССР и сопредельных территорий. — Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1966. — С. 119—120.
3. Андреев Г. В. Генетические особенности Ошурковского апатитового месторождения // Апатиты. — М.: Наука, 1968. — С. 300—304.
4. Андреев Г. В., Гордиенко И. В., Кузнецов А. Н., Кравченко А. И. Апатитоносные диориты Юго-Западного Забайкалья. — Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1972. — 157 с.
5. Тяжелов А. Г. Петрографическое своеобразие Ошурковского апатитоносного массива // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1986. — № 7. — С. 47—55.
6. Жолсабон Д. Ж., Лямина Л. А., Максимова Э. А. и др. Магматические формации Западного Забайкалья // Геология и металлогения Забайкалья. — Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1969. — С. 59—69.
7. Егорова Н. Н., Новикова А. Н. Петрографические особенности метасоматически измененных сиенито-диоритовых и диоритовых пород Ошурковского месторождения апатита // Материалы по геологии и полезным ископаемым Бурятской АССР. — Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1970. — С. 119—129.
8. Егорова Н. Н. Апатит в метасоматически измененных сиенитовых породах Ошурковского массива // Материалы по минералогии, геохимии и петрографии Забайкалья. — Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1970. — С. 22—24.
9. Егорова Н. Н. О некоторых особенностях апатитов Ошурковского месторождения Бурятии // Там же. — 1971. — С. 38—44.
10. Смирнов Ф. Л. Ошурковское месторождение апатита // Сов. геология. — 1971. — № 4. — С. 79—90.
11. Смирнов Ф. Л., Шабашев В. Я., Матвеенков В. В. Петрохимические особенности габбро-диоритовых пород Ошурковского месторождения // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1971. — № 12. — С. 56—65.
12. Яценко Г. М., Росихина А. И. О генетических особенностях Ошурковской апатитовой интрузии и некоторых близких ей массивах Западного Забайкалья // Геология и полезные ископаемые Сибири. Т. 2. Петрология. — Томск: Изд-во ТГУ, 1974. — С. 44—45.
13. Додин А. Л. Геология и минералогия Южной Сибири. — М.: Недра, 1979. — 235 с.
14. Кузнецов А. Н. Минералогия и геохимия апатитоносных диоритов. — Новосибирск: Наука, 1980. — 102 с.
15. Шабашев В. Я. Предпосылки прогнозирования и поисков апатитовых месторождений ошурковского типа // Месторождения аграрного сырья на юге Дальнего Востока. — Владивосток: Дальневост. кн. изд-во, 1989. — С. 35—44.
16. Василенко В. Б., Зинчук Н. Н., Кузнецова Л. Г., Серенко В. П. Петрохимия карбонатитсодержащих субшелочных комплексов Сибири (кимберлиты, кимберлитоподобные породы и месторождения апатита). — Новосибирск: Наука, 1994. — 235 с.

17. Гордиенко И. В. Апатитоносные диориты ошурковского типа — новый генетический тип апатитовых месторождений // V чтения памяти С. С. Смирнова. — Чита: Кн. изд-во, 1970. — С. 94—97.
18. Соболев В. С. Федоровский метод. — М.: Госгеолтехиздат, 1954. — 263 с.
19. Дир У. Х., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. — М.: Мир, 1966. — Т. I. — 371 с.; — Т. II. — 317 с.; — Т. V. — 408 с.
20. Поляков Г. В., Богнибов В. И., Кривенко А. П., Балыкин П. А. О происхождении, формах проявления и распространенности апатитовой минерализации ошурковского типа на юге Сибири // Геология и геофизика. — 1988. — № 6. — С. 19—28.
21. Добрцов Н. Л., Кочкин Ю. Н., Кривенко А. П., Кутолин В. А. Породообразующие пироксены. — М.: Наука, 1971. — 454 с.
22. Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. — М.: ИЛ, 1958. — 571 с.
23. Костов И. Минералогия. — М.: Мир, 1971. — 584 с.
24. Костюк Е. А. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. — Новосибирск: Наука, 1970. — 312 с.
25. Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — 479 с.
26. Василенко В. Б. Петрографо-минералогические особенности гибридизма в гранитоидах Ундинского массива (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. — 1963. — № 11. — С. 58—69.
27. Уонс Д. Р., Югстер Х. П. и др. Биотиты в разрезе флогопит-аннит // Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. — М.: ИЛ, 1963. — С. 23—43.
28. Василенко В. Б., Литвинов В. Л. Некоторые особенности биотитов гибридных пород // Геология и геофизика. — 1966. — № 6. — С. 116—120.
29. Василенко В. Б., Кузнецова Л. Г., Холодова Л. Д. и др. Апатитовые породы Селигдара. — Новосибирск: Наука. — 1982. — 215 с.
30. Василенко В. Б., Кривопуцкая Л. М., Пономарева Л. Г., Холодова Л. Д. Микрокристалличность как критерий оценки условий образования апатита Селигдарского месторождения // Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. — Новосибирск: Наука, 1978. — С. 356—363.
31. Василенко В. Б., Кузнецова Л. Г., Холодова Л. Д., Кривопуцкая Л. М. Оценка условий образования Селигдарского месторождения по некоторым особенностям апатита // Геология и геофизика. — 1983. — № 9. — С. 120—125.
32. Перчук Л. Л., Рябчиков И. Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. — М.: Недра, 1975. — 234 с.
33. Ушакова Е. Н. Биотиты магматических пород. — Новосибирск: Наука, 1980. — 327 с.
34. Кепежинскас К. Б. Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. — М.: Наука, 1965. — 135 с.

*В. М. Сонин, В. П. Афанасьев, А. И. Чепуров*

## УСТОЙЧИВОСТЬ АЛМАЗА В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ (НА УРОВНЕ БУФЕРА ССО) В ПРИСУТСТВИИ СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА

Приводятся экспериментальные данные по травлению кристаллов алмаза в контролируемых окислительно-восстановительных условиях (на уровне буфера ССО) в температурном интервале 1000—1200 °C.

Установлено, что скорость травления алмазов зависит от температуры, причем процесс окисления сопровождается поверхностной графитизацией кристаллов алмаза с образованием коррозионных скульптур травления. В условиях буфера ССО железосодержащий силикатный субстрат, как в твердом состоянии, так и в расплавленном восстанавливается, следствием чего является присутствие железа в свободном состоянии — очень активного реагента по отношению к алмазу. Поэтому в присутствии силикатного субстрата образующиеся на кристаллах алмаза фигуры травления определяются главным образом формой и количеством металлических выделений. Полученные скульптуры травления на кристаллах могут служить типоморфным признаком процесса окисления алмазов в сильно восстановительных условиях.

Кристалломорфология природного алмаза весьма разнообразна, однако многие проблемы его морфогенеза до сих пор не решены. Уже на протяжении более столетия продолжается дискуссия о происхождении округлых форм алмаза — кривогранных ромбододекаэдров. В 1876 г. Г. Розе и А. Задебек интерпретировали данную форму алмаза как продукт антискелетного роста [1]. В 1911 г. А. Е. Ферсман и В. Гольдшмит опубликовали противоположную точку зрения, объяснив кривогранность как следствие растворения алмаза [2]. С тех пор эта дискуссия продолжалась как на теоретическом, так и на экспериментальном уровне. При растворении алмаза в расплаве дунита в атмосфере воздуха были получены кривогранные ромбододекаэроиды, однако без важнейшего их морфологического атрибута — „гранного шва“, т. е. псевдоребра, преломляющего по короткой диагонали выпуклую псевдогрань ромбододекаэдра [3]. Аналогичные формы были получены и при каталитическом окислении алмаза при низких давлениях [4]. В результате эти эксперименты не дали однозначного ответа на вопрос о генезисе кривогранных форм алмаза. Вероятно, наиболее близкие к природным формы кривогранных алмазов были получены в экспериментах по растворению в силикатном расплаве при высоком давлении, что подтверждено гониометрическими исследованиями [5]. Однако остается огромное количество скульптур алмаза, происхождение которых не выяснено — это параллельная и спноповидная штриховка на ребрах октаэдрических кристаллов, желобообразные углубления вдоль ребер, полицентрическое строение граней, шагрень, дисковые и блоковые скульптуры и многие другие. Своим многообразием они отражают различия в условиях глубинного морфогенеза [6]. Вместе с тем, морфологический спектр алмазов из ксенолитов глубинных пород — эклогитов и перidotитов, являющихся источником алмазов в кимберлитах, более узок: в ультраосновных ксенолитах присутствуют алмазы октаэдрического габитуса [7, 8], в эклогитах — октаэдры, кубооктаэдры, кубоиды [9—15] без ярко выраженных выпуклогранных форм и свойственных им скульптур. Поэтому есть основание предполагать, что многие из перечисленных типов скульптур алмазов имеют эпигенетический характер и формировались в метастабильных для алмаза условиях, по всей вероятности, в процессе форми-

рования очага кимберлитовой магмы и последующей ее эволюции при продвижении к дневной поверхности.

Поскольку процессы эпигенетического морфогенеза сопровождаются частичным уничтожением алмаза, возникает вторая проблема — сохранность алмаза в кимберлите. Для алмазоносности кимберлита необходимо, чтобы алмазы не только попали в него при дезинтеграции глубинных алмазоносных пород, но и сохранились. Поэтому критерий сохранности алмаза является важнейшей составной частью комплекса критериев алмазоносности кимберлитов.

К сожалению, критерий сохранности алмаза рассматривается достаточно упрощенно и в отрыве от процессов его морфогенеза, т. е. преимущественно как функция фугитивности кислорода в системе, что достаточно очевидно, но отсутствуют количественные оценки этой зависимости. Однако устойчивость алмаза зависит также от давления, температуры, состава среды. Вариации данных параметров и определяют поведение алмазов в природных системах. В этом направлении проводится довольно много экспериментальных работ, однако в них, как правило, исследуются один-два характеристических параметра без контроля других. Известно несколько работ при высоком давлении [16—18], причем только в статье [17] контролировались окислительно-восстановительные условия. Поведение алмазов в силикатном расплаве при низких давлениях рассмотрено в работах [3, 19—22]; исследования проводились на воздухе [3, 20, 21], в вакууме [22] и в неконтролируемых окислительно-восстановительных условиях [19]. На химическом факультете МГУ продолжительное время проводятся работы по каталитическому влиянию различных элементов на скорость окисления алмазов (см., например [4, 23, 24]). Но несмотря на это, проблема сохранности и закономерностей морфогенеза алмазов весьма далека от решения. В значительной мере это обусловлено отсутствием серьезных теоретических подходов к ее решению, из-за чего экспериментами приходится закрывать обширное признаковое пространство. В данной работе изложены результаты наших экспериментов по одной из частей этой проблемы, а именно по изучению устойчивости и морфогенеза алмазов в восстановительной обстановке в условиях буфера ССО в силикатном расплаве при атмосферном давлении, в области существования самородного железа. Такие условия могли реализоваться в природе в присутствии водородно-метанового флюида или углерода в элементарной форме при небольших давлениях [25].

## МЕТОДИКА

Эксперименты проводили в проточной установке, созданной на базе электропечи СУОЛ. Температуру измеряли платиново-родиевой термопарой, откалиброванной по плавлению Ag, Au, Cu. Восстановительную обстановку создавали путем применения графитовых ампул, поэтому газовый режим в образцах был на уровне буфера ССО. Чтобы предохранить графитовые ампулы от окисления, установку продували инертным газом.

Для исследования использовали кристаллы природного алмаза. В первой серии экспериментов по определению скорости окисления в газовой среде в интервале 1000—1200 °С брали навеску 7 мг алмазов фракции 0,6—0,8 мм (30—35 кристаллов в опыте). В экспериментах по окислению алмазов в присутствии силикатной шихты применяли хорошо образованные, бесцветные кристаллы октаэдрического габитуса без видимых включений и трещин. Кристалл 1П — уплощенный по тройной оси симметрии октаэдр с параллельной штриховкой на некоторых ребрах, на одной из граней присутствовали две

треугольные впадины с плоским дном в отрицательной ориентировке относительно контуров октаэдрической грани. Исходный вес кристалла 12,63 мг. Кристалл 2П — уплощенный по тройной оси октаэдр с гладкими гранями, со слабо развитой сноповидной штриховкой на ребрах. Исходный вес 12,43 мг. Кристалл 3П — незначительно уплощенный по тройной оси октаэдр с гладкими блестящими гранями, на некоторых ребрах развиты крупные ступеньки, образующие вогнутый угол. Исходный вес 9,78 мг. Кристалл 4П — слабоудлиненный по двойной оси симметрии октаэдр с гладкими блестящими гранями, некоторые ребра осложнены ступеньками, на месте одной вершины — скол. Исходный вес 10,29 мг.

В качестве растворителя был выбран природный щелочная базальт состава (мас.%):  $\text{SiO}_2$  — 47,0;  $\text{TiO}_2$  — 2,20;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 16,30;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 3,89;  $\text{FeO}$  — 8,12;  $\text{MnO}$  — 0,15;  $\text{CaO}$  — 6,40;  $\text{MgO}$  — 4,55;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 5,69;  $\text{K}_2\text{O}$  — 5,0; Ппп — 0,54;  $\Sigma$  — 99,82. Он имеет низкую температуру плавления (1080 °C), легко закаливается в стекло, кроме того, базальт сходного состава уже использовался при проведении экспериментов по травлению алмаза [3, 19].

До и после экспериментов кристаллы взвешивали с точностью ±0,01 мг. Оптическое изучение проводили с помощью микроскопов МБС-10 и МБИ-15. Использовали также электронный сканирующий микроскоп JSM-35. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3,0 и на аппарате УРС-2,0 в камере РКД-57. Химические составы определяли на рентгеноспектральном микронализаторе с электронным зондом фирмы „Camebaх“.

Для удаления силикатов, металлов и графита кристаллы обрабатывали HF, HCl и окислительной смесью, состоящей из 10 % раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Потеря веса порошка алмазов фракции 0,6—0,8 мм в газовой атмосфере на уровне буфера ССО при температурах 1000, 1130 и 1200 °C представлена на рис. 1. Процесс окисления кристаллов сопровождался явлением поверхностной графитизации, наиболее интенсивно проходившей при 1200 °C. При более низких температурах пленка графита полностью алмазы не покрывала, даже за 15 ч естественные поверхности кристаллов частично сохранились. Интересно, что на гранях кристаллов отсутствовали геометрически правильные формы травления, а формировалась кавернозная поверхность, состоящая из углублений неправильной, серповидной и редко округлой формы. Дно каверн всегда было покрыто пленкой графита. На исходных сохранившихся от графитизации участках отсутствовали и каверны травления.

В опытах по плавлению базальта в графитовых ампулах установлено восстановление силикатного расплава и появление металлического расплава, не смешивающегося с силикатным. В этих условиях проводить исследования по растворению мелких алмазов нецелесообразно, поскольку активность металлов по отношению к алмазу выше, чем у силикатов, а размеры кристаллов и выделения металлов сопоставимы. Поэтому для проведения экспериментов по травлению алмазов в силикатном расплаве использовались крупные кристаллы октаэдрического габитуса. Предварительные данные опубликованы [26].

Первая серия опытов проведена при 1200 °C; изучалось взаимодействие кристаллов алмаза с насыщенной углеродом шихтой. После каждого опыта спек растирали в твердосплавной ступке и использовали для следующего эксперимента. Один опыт (№ Б7) проведен без алмазов, шихту из него добавляли в последующие эксперименты. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 1.

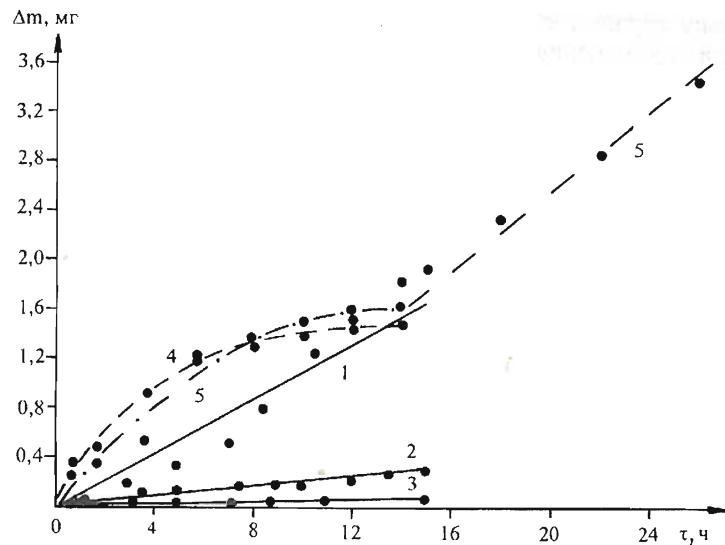


Рис. 1. Изменение веса кристаллов алмаза от времени:

1—3 — окисление порошка фракции 0,6—0,8 мм в газовой среде при 1200, 1130, 1000 °С соответственно; 4, 5 — травление кристаллов 1П и 2П в присутствии силикатного расплава при 1200 °С. Данные по травлению кристаллов 3П и 4П в присутствии твердого силикатного субстрата при 1000 °С приведены в табл. 4.

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов по травлению кристаллов 1П и 2П при 1200 °С

Номер опыта	$\tau$ , мин	Вес базальта, мг	Вес кристалла 1П, мг	Изменение веса кристалла 1П, мг	Вес кристалла 2П, мг		Изменение веса кристалла 2П, мг
					до растворения в кислотах	после растворения в кислотах	
Б1	40	189,04	12,27	0,36	12,21	12,20	0,23
Б2	60	110,27	12,16	0,11	12,09	12,07	0,13
Б3	120	114,02	11,70	0,46	11,92	11,91	0,16
Б4	120	121,92	11,46	0,24	11,32	11,26	0,65
Б5	140	145,53	11,35	0,11	11,10	11,07	0,15
Б7	120	187,36	—	—	—	—	—
Б8	120	176,21	11,24	0,11	10,95	10,93	0,17
Б9	120	168,65	11,19	0,05	10,88	10,84	0,11
Б10	120	150,99	11,16	0,03	10,83	10,81	0,03
Б11	240	186,92	—	—	10,21	10,11	0,70
Б12	240	188,37	—	—	9,77	9,60	0,51
Б13	240	175,95	—	—	9,14	9,01	0,59

Поскольку образцы охлаждали закалкой, то базальт после опытов представлял собой стекло коричневато-зеленого цвета. В силикатном стекле присутствовали газовые пустоты и металлические шарики. Наиболее крупные шарики металла концентрировались преимущественно на контактах с кристаллами алмаза, с поверхностью графитовой ампулы и на внутренних поверхностях газовых пустот. В объеме силикатного стекла прослеживались конвективные потоки, трассируемые металлическими выделениями, подобные описанным [27, 28], где изучали плавление железосодержащих силикатных расплавов под давлением водорода. Конвективные потоки обычно кончались в местах концентрации металлических шариков, размеры которых достигали 0,2—0,3 мм.

Начиная с опыта Б3 (220 мин) в металлических обособлениях ( $\alpha$ -железо) присутствовали черные гексагональные кристаллы с сильным блеском. Рентгенографически эту фазу диагностировали как графит. В последующих опытах перекристаллизованный графит стал проявляться в объеме и особенно часто на поверхности силикатного стекла.

В эксперименте Б8 (10 ч) металл присутствовал также в виде тонкой пленки на поверхности силикатного стекла. Силикатный расплав, не смачивавший ранее графит, растекался по внутренним стенкам ампулы. В последующих опытах наблюдалось увеличение объема металлической пленки и, соответственно, уменьшение количества шариков.

Химические составы восстановленного базальта и металлических выделений приведены в табл. 2 и 3. Составы силикатного стекла из опытов Б7 (2 ч) и Б10 (14 ч) различаются. Уже после 2 ч базальт в значительной степени обедняется железом (средний состав 1,721 мас.%) в сравнении с исходным составом (12,01 % в виде FeO и  $Fe_2O_3$ ). После 14 ч железа осталось в среднем 0,746 %, т. е. восстановление базальта со временем замедляется. Металлические выделения почти полностью состоят из железа, хотя в опыте Б10 в

Таблица 2. Химический состав силикатного стекла (мас.%)  
после опытов при 1200 °C

Номер опыта	FeO	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	$\Sigma$
Б7	2,48	5,52	4,86	49,48	16,36	5,06	9,79	2,88	96,44
	2,30	6,36	4,70	49,82	16,29	5,26	8,96	2,70	96,39
	2,40	6,21	5,07	49,12	15,97	4,94	9,65	2,54	95,91
	1,16	6,60	5,52	49,53	16,38	4,96	9,77	2,80	96,73
	0,755	6,37	4,68	52,21	17,16	5,39	8,89	2,78	98,25
	1,23	5,92	4,59	51,90	17,02	5,57	8,27	2,45	97,05
	1,721	6,163	4,903	50,343	16,53	5,213	9,221	2,691	96,795
Б10	1,72	5,27	2,61	54,17	20,57	5,91	6,02	1,76	98,02
	1,01	5,29	4,39	51,13	18,32	4,79	9,11	2,39	96,44
	0,076	6,41	3,13	53,21	20,53	5,39	7,28	2,03	98,05
	0,419	4,85	3,76	54,37	18,88	5,50	7,03	2,66	97,46
	0,199	5,85	4,55	53,92	17,79	4,80	10,0	2,98	100,10
	0,816	5,77	3,03	55,11	19,34	5,82	6,52	2,16	98,55
	0,985	5,65	3,75	54,13	20,05	5,40	7,06	1,72	98,74
Б10 <sub>ср.</sub>	0,746	5,573	3,603	53,72	19,354	5,373	7,717	2,243	98,194

П р и м е ч а н и е . Анализы получены на рентгеноспектральном микроанализаторе „Camebax“ в ОИГМ СО РАН.

Таблица 3. Химический состав металлических выделений (мас. %)  
после опытов при 1200 °С

Номер опыта	Fe	Na	Mg	Si	Al	K	Ca	Ti	Σ
Б7	99,705	0,221	0,043	0,000	0,000	0,031	0,000	0,000	100,0
	99,91	0,045	0,025	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	100,0
	99,948	0,012	0,032	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	100,0
Б10	96,77	0,018	0,058	0,000	0,015	0,009	0,017	3,113	100,0
	99,903	0,000	0,048	0,000	0,000	0,003	0,000	0,046	100,0
	91,13	0,022	0,045	8,748	0,000	0,022	0,000	0,023	100,0
	90,573	0,414	0,011	8,909	0,000	0,033	0,019	0,041	100,0
	98,902	0,052	0,058	0,751	0,000	0,029	0,017	0,191	100,0
	99,339	0,082	0,039	0,000	0,000	0,069	0,162	0,309	100,0

Примечание. Суммы содержаний элементов были приведены к 100 %, поскольку в качестве стандартов использовали силикатные минералы.

некоторых шариках установлено повышенное содержание кремния и в виде устойчивой примеси присутствует титан. Описанную серию экспериментов проводили с кристаллами 1П и 2П одновременно. Уже после 40 мин травления при 1200 °С оба кристалла оказались равномерно покрыты слоем тонкозернистого графита. На гранях появились многочисленные углубления округлой формы, вследствие чего поверхность кристаллов приобрела шероховатость. Линейные размеры углублений достигали 100—150 мкм. К кристаллам „прилипли“ мелкие металлические шарики размером до 40—50 мкм, после удаления которых на их месте оказались округлые ямки.

В последующем кристалл 2П после каждого эксперимента обрабатывали HCl и окислительной смесью для растворения металла и графита. Кристалл 1П помещали в силикатную шихту без такой обработки. Но эта операция не привела к различиям в характере травления кристаллов (см. рис. 1).

На начальной стадии травления масса кристаллов уменьшалась интенсивно, но со временем процесс замедлился (см. рис. 1). За 14 ч травления кристаллы 1П и 2П потеряли соответственно 11,65 % (в графитовой „рубашке“) и 13,03 % своего первоначального веса. Октаэдрический габитус сохранился, но грани и ребра корродированы до такой степени, что в графитовой „рубашке“ кристаллы имели шлакоподобный, а без нее — сахаровидный облик. Кристаллы густо усеяны углублениями различного размера и глубины. Форма углублений округлая, но если в одном месте несколько таких ямок, то углубления имеют сложный характер. Причина появления ямок стала наиболее понятной в последних опытах, где кристаллы были наименее графитизированы, и графит присутствовал преимущественно на дне углублений. Вероятно, размеры и облик ямок травления определялись размерами „прилипших“ металлических капель. Дно описываемых фигур травления сферическое, но обычно состоит из мельчайших ямок травления (менее 10 мкм) с плоским дном, на котором иногда проявляются тонкие „слой растворения“. Очертания таких элементарных ямок также округлые, редко тригональные или гексагональные.

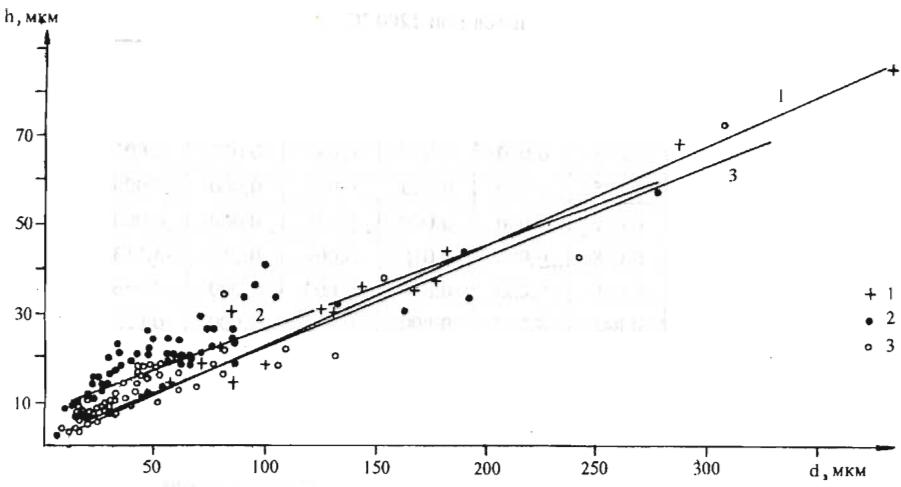


Рис. 2. Зависимость между глубиной и диаметром окружных ямок травления на кристаллах 1П (1) и 2П (2); 3 — кристалл 2П после травления в недосыщенном углеродом силикатном расплаве (2-я серия).

По результатам замеров отдельных окружных углублений — следов взаимодействия с металлическими каплями построен график (рис. 2). Большая часть углублений имеют линейные размеры до 100 мкм, максимальные — 380 мкм, глубина до 40 мкм, максимальная — 85 мкм. Обнаруживается зависимость между линейными размерами и глубиной фигур травления.

Кристалл 1П (в графитовой „рубашке“), изображенный на рис. 3, изучался рентгенографическим методом, но зафиксированы только алмазные рефлексы. То, что на кристалле есть пленка графита, подтвердил метод комбинационного рассеивания. Спектр КР образца, помещенного под углом 45° к падающему излучению Ar-лазера, снятый в геометрии 90° рассеивания, характеризуется наличием интенсивной полосы 1333 см<sup>-1</sup> алмаза [29] и полос 1355 см<sup>-1</sup>, 1575 см<sup>-1</sup> графита [30]. Полосы, отнесенные к колебаниям графита, широкие, что указывает на присутствие фазы в аморфизованном состоянии.

Вторая серия при 1200 °С состояла из трех опытов (Б11—Б13) по 4 ч, причем каждый раз использовалась новая навеска базальта (см. табл. 1). Опыты проведены с кристаллом 2П. Интенсивность травления в этой серии возросла. Кристалл за 12 ч (Б11—Б13) потерял 16,65 % веса (26,21 % от исходного). В абсолютных величинах за 14 ч первой серии кристалл потерял 1,62 мг, а за 12 ч второй серии — 1,8 мг, т. е. скорость взаимодействия определяется, главным образом, количеством восстановленного железа (см. рис. 1).

Общий габитус кристалла остался октаэдрическим, но гранная морфология значительно усложнена незакономерными формами травления. Характер травления кристалла не изменился в сравнении с первой серией (см. рис. 3).

Третья серия экспериментов проведена с кристаллами 3П и 4П при 1000 °С. После опытов кристалл 3П тщательно отмывали в кислотах, а 4П помещали в следующий опыт в неизмененном виде. Первый эксперимент (Б14)

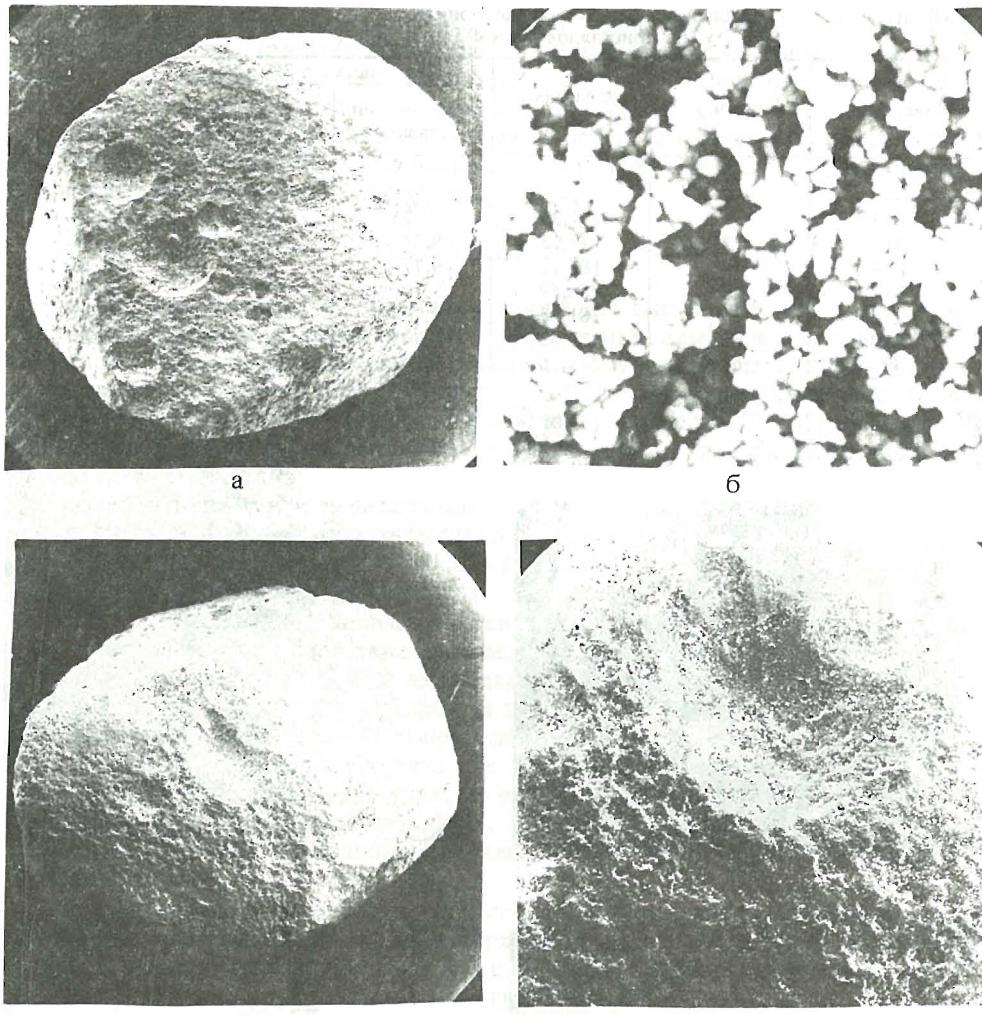


Рис. 3. Микрофотографии кристаллов алмаза, протравленных в силикатном расплаве при 1200 °С:  
 а — кристалл 1П после 14 ч травления, ув. 27; б — аморфизованный графит на поверхности кристалла 1П, ув. 5540; в — кристалл 2П после 26 ч травления, ув. 25; г — фрагмент корродированной октаэдрической грани кристалла 2П, ув. 91.

был длительностью 1 ч, длительность всех последующих увеличивали в 2 раза. Общая продолжительность серии составила 120 ч (табл. 4).

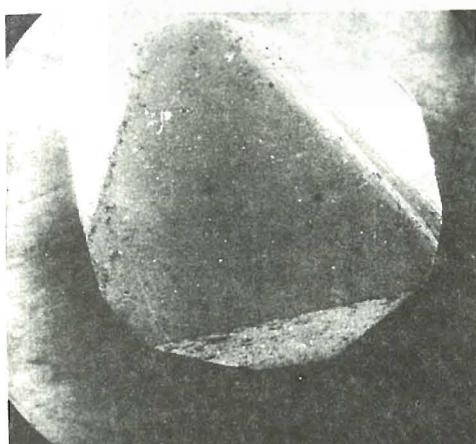
Базальт в опытах при 1000 °С оставался в твердом состоянии, в длительных опытах незначительно спекался и раскристаллизовывался. Рентгенографически установлено присутствие в нем клинопироксена, лейциита,  $\alpha$ -железа, возможно, нефелина и ильменита.

После первого опыта (1 ч) на кристаллах алмаза появилась тонкая матировка в виде неправильных пятен и отдельных точек. После 15 ч (Б17) на

Таблица 4.

Условия и результаты экспериментов по травлению  
кристаллов ЗП и 4П при 1000 °С

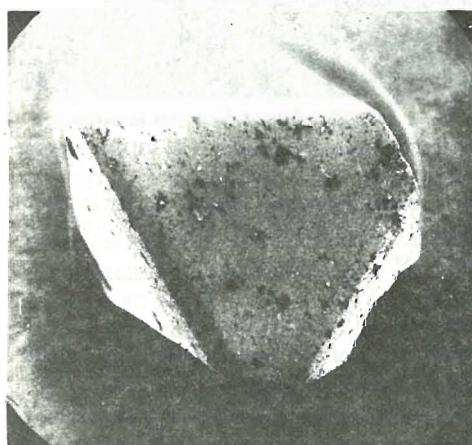
Номер опыта	$\tau$ , ч	Вес базальта, мг	Вес кристалла ЗП, мг		Вес кристалла 4П, мг
			до растворения в кислотах	после растворения в кислотах	
—	0	—	9,78	—	10,29
Б14	1	181,30	9,775	9,775	10,29
Б15	2	178,03	9,77	9,77	10,26
Б16	4	181,71	9,77	9,77	10,26
Б17	8	186,59	9,76	9,755	10,255
Б18	15	181,43	9,755	9,75	10,255
Б19	30	179,33	9,745	9,745	10,24
Б20	60	189,76	9,74	9,74	10,16



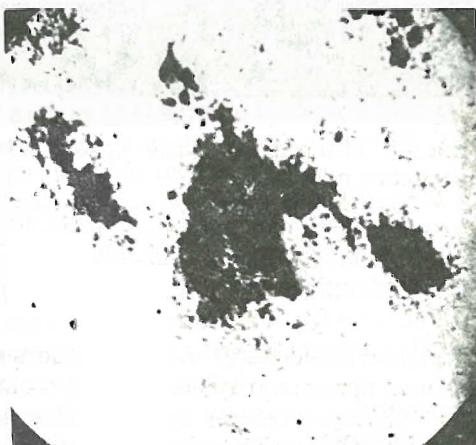
а



б



в



г

Рис. 4. Микрофотографии кристаллов алмаза ЗП (а, б) и 4П (в, г), проправленных при 1000 °С в течение 120 ч в присутствии твердого силикатного субстрата: а, в — ув. 23; б, г — ув. 230.

поверхности кристаллов образовались каверны неправильной формы, которые в следующих экспериментах стали более заметны. На дне каверны присутствовала тонкая пленка графита. Вследствие обработки в кислотах кристалл ЗП матирован в меньшей степени, чем 4П, что также устанавливается и по скоростям травления (см. табл. 4). Но даже после 120-часовой выдержки при 1000 °С алмазы сохранили в основном ровные грани и острые ребра. Фотографии кристаллов приведены на рис. 4.

## ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях недостатка кислорода окисление алмаза протекает по двухстадийному механизму: поверхностная графитизация алмаза и окисление образовавшегося графита. Если скорость окисления меньше скорости графитизации, то на алмазе появляется пленка графита [31]. Это явление наблюдалось нами при травлении алмазов в газовой среде в условиях буфера ССО. В присутствии силикатного расплава процесс протекал более интенсивно, вероятно, расплав выполнял роль катализатора. Но еще большей каталитической активностью в процессе поверхностной графитизации обладают переходные металлы в свободном состоянии [32], что подтверждается настоящим исследованием. И при 1000 °С, и при 1200 °С основной вклад в скорость травления алмаза обусловлен воздействием восстановленного железа.

Полученные данные наиболее близки к результатам работы [22], в которой авторы изучали взаимодействие расплавленного кимберлита с поверхностью алмаза в вакууме при 1600 °С и наблюдали появление металлического железа, образование ямок неправильной формы на алмазе и поверхностную графитизацию кристаллов. В работе [19] приведены результаты исследования травления алмазов в расплаве кимберлита при 1450 °С в неконтролируемых окисительно-восстановительных условиях, но вследствие использования графитового нагревателя, обстановка приближалась, вероятно, к буферу ССО, поскольку грани алмазов, контактировавшие с расплавом, были корродированы и графитизированы.

Таким образом, в условиях буфера ССО при высоких температурах происходит восстановление железосодержащего силикатного субстрата и обособление железа в свободном состоянии, которое активно взаимодействует с кристаллами алмаза с образованием фигур травления.

Восстановительные условия, как указывалось выше, могут быть следствием присутствия углерода в элементарной форме или воздействия водород-метанового флюида. С одной стороны, растворимость углерода в элементарной форме в силикатных системах крайне незначительна, с чем, вероятно, связано широкое распространение графита в ультраосновных и основных породах [33]. С другой — углерод является одним из основных компонентов природных флюидов и может поддерживать окисительно-восстановительную обстановку на низких значениях потенциала кислорода [25]. Следствием этого должна являться поверхностная графитизация алмазов. Действительно, среди природных алмазов встречаются графитизированные кристаллы, причем как в кимберлитах [34, 35], так и в ксенолитах [8]. Графит распространен также в форме эпигенетических включений в алмазах и развивается по трещинам или вокруг включений других минералов, которые могут инициировать превращение алмаза в графит [36] в метастабильных условиях.

Фигуры травления, полученные в наших экспериментах при взаимодействии алмазов с металлическим железом, находящимся в ликвационных отношениях с силикатным расплавом, по-видимому, не имеют аналогов среди

скульптур на природных алмазах; по крайней мере, нам неизвестно их описание в литературе. Поэтому подобные условия (восстановительная обстановка в сочетании с высокими температурами, достаточными для плавления алмаз-содержащих пород) если и существовали, то весьма ограниченно. Вероятно, формированию кимберлитов соответствовали окислительно-восстановительные условия, недостаточные для появления металлического железа, либо температура и давление соответствовали области термодинамической устойчивости алмаза.

Из экспериментов следует, что изученную область физико-химических параметров можно закрыть для поиска условий формирования наиболее распространенных типов эпигенетических скульптур на природных алмазах. Ясно также, что восстановительные условия, соответствующие буферу ССО, вне поля стабильности алмаза могут „проводить“ его уничтожение. Поэтому, обсуждая проблему сохранности алмаза, следует сузить диапазон восстановительных условий, как благоприятных для сохранения алмаза, исключив из него обстановку, соответствующую восстановлению железа до металлического состояния.

По всей видимости, путь экспериментального изучения проблемы морфогенеза и сохранности алмаза в природных условиях со строгим контролем условий эксперимента является на сегодняшний день единственным, так как теоретических решений в этом направлении пока нет. Работу следует продолжить, шаг за шагом переходя к более окислительным обстановкам, а также в сторону высоких давлений, постепенно закрывая область возможных физико-химических параметров существования алмаза.

Авторы благодарны Н. А. Пальчик за проведение диагностики поверхностного графита на кристаллах алмаза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Rose G., Sadebeck A. Über die Kristallisation des Diamanten // Abhandl. d. König. Akad. Wiss. - Berlin, 1876—1877. — S. 85—148.
2. Fersman A. E., Goldschmidt V. Der Diamant. — Heidelberg, 1911. — 347 s.
3. Кухаренко А. А., Титова В. М. Новые данные по растворению кристаллов алмаза // Уч. зап. ЛГУ. Сер. геол. наук. — 1957. — № 215, вып. 8. — С. 108—135.
4. Руденко А. П., Кулакова И. И., Штурман В. М. Окисление природного алмаза // Новые данные о минералах СССР. — М.: 1979. — Вып. 28. — С. 105—125.
5. Чепуров А. И., Хохряков А. Ф., Сонин В. М. и др. О формах растворения кристаллов алмаза в силикатных расплавах при высоком давлении // Докл. АН СССР. — 1985. — Т. 285, № 1. — С. 212—216.
6. Бартошинский З. В., Квасница В. Н. Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. — Киев: Наук. думка, 1991. — 172 с.
7. Соболев Н. В., Похilenko Н. П., Ефимова Э. С. Ксенолиты алмазоносных перидотитов в кимберлитах и проблема происхождения алмазов // Геология и геофизика. — 1984. — № 12. — С. 63—80.
8. Shee S. R., Gurney J. J., Robinson D. N. Two diamond-bearing periodotite xenoliths from the Finsch kimberlite, South Africa // Contribs. Mineral. and Petrol. — 1982. — V. 81, № 2. — P. 79—87.
9. Афанасьев В. П., Харьков А. Д. Ксенолиты алмазоносных эклогитов из кимберлитов Якутии // Геохимия и рудообразование. — М., 1980. — Вып. 8. — С. 87—98.

10. Бартошинский З. В., Харьков А. Д., Боткунов Н. И., Соболев Н. В. Новые данные об алмазах из эклогитов трубки „Мир“ // Геология и геофизика. — 1973. — № 5. — С. 108—112.
11. Квасница В. Н., Харьков А. Д., Зинчук Н. Н. и др. Кристаллы алмаза из новой находки эклогита трубки „Удачная“ // Минерал. журн. — 1989. — Т. 11, № 4. — С. 83—87.
12. Бескрованов В. В., Специус З. В., Мологоловец В. Г. и др. Морфология и физические свойства алмаза из мантийных ксенолитов // Минерал. журн. — 1991. — Т. 13, № 5. — С. 31—42.
13. Пономаренко А. И., Серенко В. П., Лазько Е. Е. Первые находки алмазоносных эклогитов в кимберлитовой трубке „Удачная“ // Докл. АН СССР. — 1973. — Т. 209, № 1. — С. 188—189.
14. Пономаренко А. И., Соболев Н. В., Похilenko Н. П. и др. Алмазоносный гроспидит и алмазоносные дистеновые эклогиты из кимберлитовой трубы „Удачная“, Якутия // Докл. АН СССР. — 1976. — Т. 226, № 4. — С. 927—930.
15. Пономаренко А. И., Специус З. В. Алмазоносные эклогиты из кимберлитовой трубы „Сытыканская“ // Геология и геофизика. — 1976. — № 6. — С. 103—106.
16. Kanda H., Yamaoka S., Setaka N. et al. Etching of diamond octahedrons by high pressure water // J. Cryst. Growth. — 1977. — V. 38, № 1. — P. 1—7.
17. Yamaoka S., Kanda H., Setaka N. Etching of diamond octahedrons at high temperatures and pressure with controlled oxygen partial pressure // J. Matter Sci. — 1980. — V. 15, № 2. — P. 332—336.
18. Хохряков А. Ф., Пальянов Ю. Н. Морфология кристаллов алмаза, растворенных в водосодержащих силикатных расплавах // Минерал. журн. — 1990. — Т. 12, № 1. — С. 14—23.
19. Frank F. C., Puttic K. E. Etch pits and trigons on diamond II // Phil. Mag. — 1958. — V. 3, № 35. — P. 1273—1279.
20. Титова В. М. Ромбический узор поверхностных трещин на окружных кристаллах алмаза // Материалы по изучению алмазов и алмазоносных районов СССР. — Л., 1960. — С. 113—123.
21. Титова В. М. Новые данные по растворению алмаза // ЗВМО. — 1962. — Ч. 91, вып. 3. — С. 334—337.
22. Harris J. W., Vance E. R. Studies of the reaction between diamond and heated kimberlite // Contribs. Mineral. and Petrol. — 1974. — V. 47, № 4. — P. 237—244.
23. Руденко А. П., Кулакова И. И., Баландин А. А. Роль гидроокисей и карбонатов щелочных металлов в окислительном растворении алмаза // Докл. АН СССР. — 1965. — Т. 163, № 5. — С. 1169—1172.
24. Кулакова И. И., Жданкина О. Ю., Руденко А. П., Надеждина Е. Д. Экспериментальное исследование скорости окисления алмаза водяным паром и изменения габитуса кристаллов // Минерал. журн. — 1989. — Т. 11, № 2. — С. 52—61.
25. Кадик А. А., Луканин О. А. Дегазация верхней мантии при плавлении. — М.: Наука, 1986. — 96 с.
26. Сонин В. М., Багрянцев Д. Г., Федоров И. И., Чепуров А. И. К вопросу об образовании коррозионных фигур на кристаллах алмаза // Геология и геофизика. — 1994. — № 6. — С. 67—72.
27. Персиков Э. С., Бухтияров П. Г., Польский С. Ф., Чехмир А. С. Взаимодействие водорода с магматическими расплавами // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. — М.: Наука, 1986. — С. 48—70.

28. Сокол А. Г., Федоров И. И. Взаимодействие силикатов с водородом при высоких Р—Т-параметрах // Геология и геофизика. — 1991. — № 88. — С. 90—95.
29. Применение спектров комбинационного рассеяния / Под ред. А. Андерсона. — М.: Наука, 1977. — 588 с.
30. Twinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. — 1970. — V. 53, № 3. — P. 1126—1130.
31. Phaal C. Surface studies of diamond // Industr. Diamond. Rev. — 1965. — V. 25, № 300. — P. 486—489.
32. Ножкина А. В. Каталитическое фазовое превращение алмаза в графит // Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. — Киев: Изд. ИСМ АН УССР, 1984. — С. 83—92.
33. Маракушев А. А. Минеральные ассоциации алмаза и проблема образования алмазоносных магм // Очерки физико-химической петрологии. — М.: Наука, 1985. — Вып. 13. — С. 5—52.
34. Williams A. F. The genesis of the diamond // Ernest Benn Limited. — London, 1932. — V. 1—2. — P. 636.
35. Tolansky S. Graphitized natural diamond // Diamond. Res. — 1968. — P. 8—10.
36. Harris J. W., Vance E. R. Induced graphitization around crystalline inclusions in diamond // Contribs. Mineral. and Petrol. — 1972. — V. 35. — P. 227—234.

УДК 539.26+548.4

*Г. М. Рылов, Е. В. Соболев*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ С ДЕФЕКТАМИ ТИПА В1 НА РЕНТГЕНОВСКОМ ДВУХКРИСТАЛЬНОМ СПЕКТРОМЕТРЕ

Исследованы природные бездислокационные алмазы с высоким содержанием азота в форме дефектов типа В1. Применен высокоразрешающий метод рентгеновского двухкристального спектрометра (511(Si)-асимметричный монохроматор, MoK $\alpha_1$ -излучение). Предварительно кристаллы алмаза проанализированы рентгеновской проекционной топографией и ИК-спектроскопией. Присутствие В1-дефектов очень сильно влияет на ширину, форму и интенсивность рентгеновских отражений, вызывая дополнительное диффузное рассеяние вблизи правильных бретговских рефлексов. Обнаружена прямая зависимость полуширины отражений ( $\Delta\theta_{1/2}$ ) от концентрации азота в В1-форме. Влияние примеси азота в форме А-дефектов в десятки раз меньше. Экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу азотных сегрегаций типа дислокационных петель (или кластеров).

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что основной примесью в природных кристаллах алмаза является азот [1], содержание которого в отдельных случаях может доходить до 0,5 %. Установлено также, что примесный азот может входить в состав различных по

строению и свойствам образований (центров): основные из них — пары замещающих атомов азота в соседних углеродных позициях, проявляющиеся системой полос А в ИК- и УФ-спектрах поглощения. Вторые по распространенности и максимальному содержанию азота — центры, проявляющиеся в спектрах ИК-поглощения системой полос В1. Относительно их структуры высказаны две точки зрения (см. обзор [2]): по одной из них центры В1 являются сегрегациями атомов азота, параллельными плоскостям октаэдра (центры  $N_{S(111)}$ , проявляющиеся на электронно-микроскопических снимках контрастом типа дислокационных петель (ДП)). По другой, более поздней, это комплексы четырех замещающих атомов с вакансией  $N_4V$ . Отметим, что основным структурным элементом в рамках обеих моделей служат трехвалентные замещающие атомы азота аминного типа с неподеленной парой 2s-электронов, так что интерпретация электронных переходов в рамках этих моделей оказывается идентичной — это разрешенные электронные переходы типа синглет-синглет на неподеленной паре 2s-электронов азота (система № 9), имеющие аналог в спектрах поглощения алкиламинов, и запрещенные переходы типа триплет-синглет на той же паре (полоса А в люминесценции). Поэтому для выбора между разными моделями центров необходимо привлечение дополнительных данных по их проявлениям в различных свойствах, в частности, рентгенодифракционных эффектах.

Рентгеновские исследования алмазов, содержащих дефекты типа В1, сводятся, в основном, к анализу диффузного рассеяния в виде экстраполексов („шипов“) при использовании белого рентгеновского излучения [3, 4] и прецизионному измерению параметров элементарной ячейки [5]. Из анализа распределения „шипов“ в обратном пространстве и их интенсивности одни авторы [3] приходят к выводу о существовании плоских сегрегаций азота в плоскостях {111} ( $N_{S(111)}$ -дефекты), другие — [4, 6] „шипы“ связывают со сферическими образованиями из азота диаметром около 45 Å. В работе [3] описано важное наблюдение, что для образцов, содержащих значительное количество В1-дефектов, интенсивность рентгеновских отражений значительно повышается, а ширина дифракционных кривых различных порядков отражений 111 увеличивается пропорционально  $1/\cos \theta$ . Такого типа зависимость свидетельствует о существовании в образце областей когерентного рассеяния размерами около 560 Å.

В кристаллах алмаза с В1-дефектами диффузное рассеяние концентрируется в непосредственной близости от брэгговских рефлексов, а „шипы“ очень слабо проявлены [6].

Отметим, что изучению субтопографических микродефектов в различных кристаллах методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей на двухкристальных спектрометрах (ДКС) посвящено значительное количество работ, например [7]. В связи с тем, что диффузное рассеяние в направлении, близком к брэгговскому, несет значительную информацию о точечных дефектах и их агрегатах, метод ДКС был применен для изучения алмазов, содержащих В1-дефекты.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Двухкристальный спектрометр.** Известно, что ДКС высоко чувствителен при исследованиях не только относительно крупных кристаллографических дефектов (дислокаций, дефектов упаковки, микродвойников и т. д.), но и точечных дефектов и их агрегатов (вакансии, интерстиции, кластеры, дислокации).

ционные петли и др.). С целью повышения чувствительности ДКС обычно применяют многокристальные монохроматоры или спектрометры с асимметричным отражением от кристалла-монохроматора. Для исследования точечных дефектов и их агрегатов к ДКС предъявляются повышенные требования, сводящиеся в основном к высокой монохроматизации рентгеновского излучения (до  $K_{\alpha_1}$ -компоненты) и к малой расходимости монохроматизированного пучка.

Кривые качания, полученные от совершенного монокристалла в геометрии  $(n, -n)$ , составляют обычно несколько угловых секунд.

В наших исследованиях применялись спектрометры двух типов.

1. ДКС, построенный на базе дифрактометра ДРОН-3М с использованием  $\text{Cu}K_{\alpha_1}$ -излучения. В качестве монохроматора использован совершенный кристалл германия с отражением 333 от поверхности, совпадающей с плоскостью (111). Источником рентгеновских лучей служила рентгеновская трубка типа БСВ-22 с фокусом  $0,4 \times 0,4$  мм. Перед монохроматором установлен коллиматор с апертурой 0,4 мм. Отраженный от монохроматора пучок коллимировался до 0,1 мм в горизонтальной и 0,5 мм в вертикальной плоскостях. Таким образом, был получен монохроматизированный  $\text{Cu}K_{\alpha_1}$ -луч с размерами  $0,1 \times 0,5$  мм, который затем применялся для зондирования исследуемых образцов алмаза. Использование отражения 333 от германия с углом дифракции  $2\theta \approx 90^\circ$  позволило, кроме того, получить  $\sigma$ -поляризованный пучок, способствующий уменьшению влияния нежелательных эффектов дифракции. Полученная от бездислокационного кристалла германия кривая качания в позиции (333, -333) составила полуширину (т. е. ширину кривой дифракционного отражения (КДО) на половине высоты пика) " 10 угл. сек, что может быть свидетельством правильной геометрии ДКС и хорошей юстировки кристаллов.

2. Другая схема ДКС собрана на базе рентгенотопографической установки УРТ-1 с использованием  $\text{Mo}K_{\alpha_1}$ -излучения. Монохроматором служила толстая пластина бездислокационного кристалла кремния, вырезанная по плоскости (100). В этом случае применена схема асимметричного монохроматора с использованием отражения 511. Малый угол падения на поверхность пластины обеспечивает расширение фронта отраженного луча до 4 мм и соответствующее уменьшение его расходимости (индекс асимметрии  $b = \sin(\theta - \alpha)/\sin(\theta + \alpha) = 0,12$ ). Коллиматор после монохроматора вырезал монохроматизированный  $\text{Mo}K_{\alpha_1}$ -луч размерами  $0,5 \times 1$  мм. Проверка правильности настройки всего спектрометра проводилась путем фотографирования пучка с диафрагмами 4 и 0,5 мм, а также по кривой качания отражения 511 от совершенного кристалла кремния по схеме (511, -511). Полуширина кривой качания при этом составила менее 5 угл. сек.

При помощи электронно-механического устройства УРТ-спектрометра вели запись КДО с очень малой скоростью (3,75 угл. сек/мин), что в сочетании с малой расходимостью зондирующего луча позволяло получать достаточно прецизионные КДО от исследуемых кристаллов. Схема УРТ ( $\text{Mo}K_{\alpha_1}$ )-спектрометра приведена на рис. 1.

Межплоскостные расстояния кристалла алмаза для отражений 222 ( $d/n = 1,03$  Å) и 311 ( $d/n = 1,07$  Å) близки к межплоскостным расстояниям монохроматоров Ge-333 ( $d/n = 1,08$  Å) и Si-511 ( $d/n = 1,04$  Å), поэтому при записи кривых качания 222 и 311 алмаза угловая дисперсия незначительна и оба эти отражения могут быть использованы для получения эталонных кривых качания, характеризующих общее совершенство образцов. Другие отражения

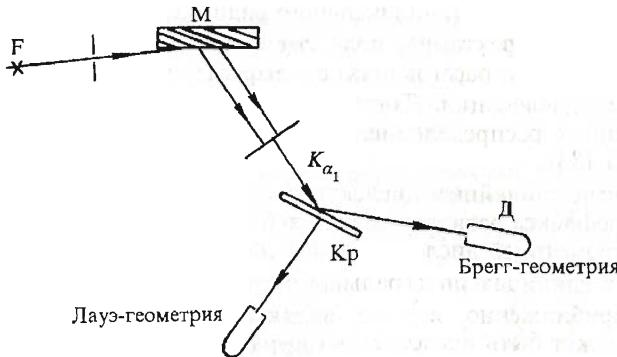


Рис. 1. Схематическое изображение хода лучей в двухкристальном спектрометре с использованием  $\text{MoK}_{\alpha_1}$ -излучения в брэгг- и лауз-геометрии (F — фокус, М — монохроматор, Кр — исследуемый кристалл, Д — детектор).

от алмаза, играющие важную роль в данном исследовании, такие как 111, 220, 333, 400, имели повышенную угловую дисперсию, вносящую вклад в уширение КДО. Тем не менее, как раз эти интенсивные отражения использованы для анализа диффузного рассеяния, вызванного В1-дефектами. Обоснование преимуществ наиболее интенсивных отражений типа 111 и 220 будет приведено ниже.

**Теоретические предпосылки.** Из теории и практики дифракции рентгеновских лучей известно, что кинематическое рассеяние больше на сильных рефлексах, у которых структурная амплитуда высокая, поэтому влияние таких дефектов, как дислокации, дислокационные петли, кластеры и т. д. на характеристики КДО (в первую очередь на ширину, интенсивность и форму), значительно ощущимее сказывается на сильных рефлексах. Этот эффект усиливается, если для исследования используются рефлексы с большой угловой дисперсией, т. е. когда межплоскостное расстояние монохроматора не соответствует межплоскостному расстоянию используемого отражения от образца. Рефлексы алмаза 111 ( $d/n = 2,06 \text{ \AA}$ ) и 220 ( $d/n = 1,26 \text{ \AA}$ ) как раз соответствуют упомянутым выше характеристикам. Поэтому в наших экспериментах основные результаты получены из анализа КДО рефлексов 111 и 220; а рефлексы типа 222, 333, 311, 400 играли вспомогательную роль. Особо можно обратить внимание на „запрещенный“ рефлекс 222, имеющий малую величину структурной амплитуды, и как следствие — малую теоретическую полуширину КДО. Иными словами, рефлекс 222 должен быть весьма чувствителен к небольшим нарушениям кристаллической решетки. Кроме того, этот рефлекс является отражением от той же системы плоскостей {111}, от которой формируется самый интенсивный в алмазе рефлекс 111.

Согласно теории дифракции рентгеновских лучей в неидеальных кристаллах [8, 9], дифракционные эффекты, вызываемые дислокационными петлями, в существенной степени зависят от их радиуса  $R_n$  и числа петель в единице объема  $n_L$ . При не очень высокой плотности петель малого радиуса они приводят к характерным для дефектов первого класса [8] эффектам диффузного рассеяния и ослабления интенсивности (но не уширения) правильных отражений (на фактор  $\exp(-2M)$ ). В этом случае получаем распределение интенсивности, характерное для дефектов кулоновского типа (с лоренцевской формой линии).

В случае петель достаточно большого радиуса, когда  $R_n > r_L$  (где  $r_L = n_L^{1/3}$  — расстояние между дефектами), поле смещений не описывается кулоновским законом, а на малых расстояниях от дефекта ( $\ll R_n$ ) оно близко к полю прямолинейной дислокации. Тогда интегральная интенсивность описывается колоколообразным распределением (как это наблюдается в случае дефектов второго класса [8]).

В отличие от линейных дислокаций влияние дислокационных петель на полуширину рефлекса разнится только небольшим изменением коэффициента, связанным с геометрией дислокационной линии в петлях.

В угловых единицах интегральная ширина  $\Delta\theta_{1/2}$  распределения интенсивности  $I(q)$  (приближенно, все же, являющегося гауссовским в центральной части КДО) может быть представлена выражением [8]

$$2\Delta\theta_{1/2} = [2\chi(mrp)]^{1/2} b\sqrt{n_L R_n} \cdot \operatorname{tg} \theta, \quad (1)$$

т. е. пропорциональна корню квадратному из плотности дислокаций  $N_d$  для данного выбранного рефлекса ( $b$  — вектор Бюргерса;  $\theta$  — угол дифракции;  $\chi \approx 1$  — ориентационный коэффициент).

Отличие от гауссовского распределения в случае достаточно крупных петель и больших плотностей  $n_L$  (когда выполняется условие  $R_n \gg r_L$ ) наблюдается на крыльях КДО. Однако при интенсивности  $I(q) > (0,3—0,5) I(q)_{\max}$  форма КДО также описывается гауссовой функцией. На крыльях же КДО зависимость другая и близка к  $I(q) \sim q^3$  или даже  $q^4$ , что дает еще одну возможность оценить размер  $R_n$ .

Некогерентное (диффузное) рассеяние, вызванное точечными дефектами или их агрегатами (например, дислокационными петлями, кластерами и т. д.), сосредоточено вокруг узла обратной решетки и может быть зарегистрировано с помощью высокочувствительного ДКС путем записи КДО различных рефлексов [7]. Распределение интенсивности диффузного рассеяния (т. е. форма КДО) зависит от количества дефектов, от их природы и поля смещения атомов кристалла вокруг дефекта. Отклонение вектора дифракции от ближайшего узла обратной решетки  $q = K - h$  ( $K$  — вектор рассеяния,  $h$  — вектор обратной решетки) характеризует поведение дальнодействующих полей смещения атомов вокруг дефекта. При малом значении  $q$  ( $q \ll h$ ,  $h \approx K$ ) распределение интенсивности диффузного рассеяния описывается законом  $1/q^2$ , и тогда теория [9, 10] позволяет связать действующий радиус рассеивающих частиц  $R_0$  с величиной  $q$ : для  $q < 1/R_0$  график зависимости  $I(q)$  от  $\ln(q)$  (или  $\ln(\Delta\theta)$ , где  $\Delta\theta$  — отклонение от центрального брэгговского положения пика) дает прямую линию, а пересечение ее с осью  $I(q) = 0$  показывает радиус частицы в обратном пространстве  $\sim 1/R_0$ :

$$q_0 = e^{1/2}/R_0; q_0 = |h| \cdot \cos \theta \cdot \Delta\theta. \quad (2)$$

Образцы исследованных природных алмазов с дефектами только типа В1 изготавливали в виде пластинки толщиной около 0,7 мм с ориентацией, не очень сильно отличающейся от (111) (AC-613), и ориентацией (100) (AC-779, AC-810). Образец АО-48 представлял собой уплощенный октаэдр толщиной  $t = 2,6$  мм.

Особенности ориентации пластинок налагали определенные ограничения на возможность получения набора рефлексов, используемых в экспериментах. Тем не менее, для всех образцов были получены отражения типа 111 и 220, наиболее значимые в данном исследовании. Для сравнения с основными был измерен еще один образец алмаза АС-581 с высоким содержанием азота преимущественно в А-форме.

Спектры поглощения в ИК-области получены на спектрометре UR-20. Пересчет на концентрацию азота в В1- и А-форме проводили по формулам:  $C_{N(B1)} = 7,6 \cdot 10^{18} \cdot K_{B1}$  ( $\text{см}^{-1}$ );  $C_{N(A)} = 5,8 \cdot 10^{18} \cdot K_A$  ( $\text{см}^{-1}$ ). Результаты пересчета приведены в таблице вместе с характеристиками рентгеновских линий.

Рентгеновские и ИК-данные для исследованных природных образцов алмаза

Номер обр.	$C_A \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (1282 $\text{см}^{-1}$ )	$C_{B1} \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (1175 $\text{см}^{-1}$ )	111		220		222
			$\Delta\theta_{1/2}$ , с	$I/I_0$ , отн.ед.	$\Delta\theta_{1/2}$ , с	$I/I_0$ , отн.ед.	$\Delta\theta_{1/2}$ , с
AO-48	—	2,5	74	—	48	8,5	11
AC-613	—	17	224	46	143	19	212
AC-810	—	35	232	48	199	—	—
AC-779	—	37	272	63	223	49	—
AC-581	20	—	17	1,4	10	0,5	4

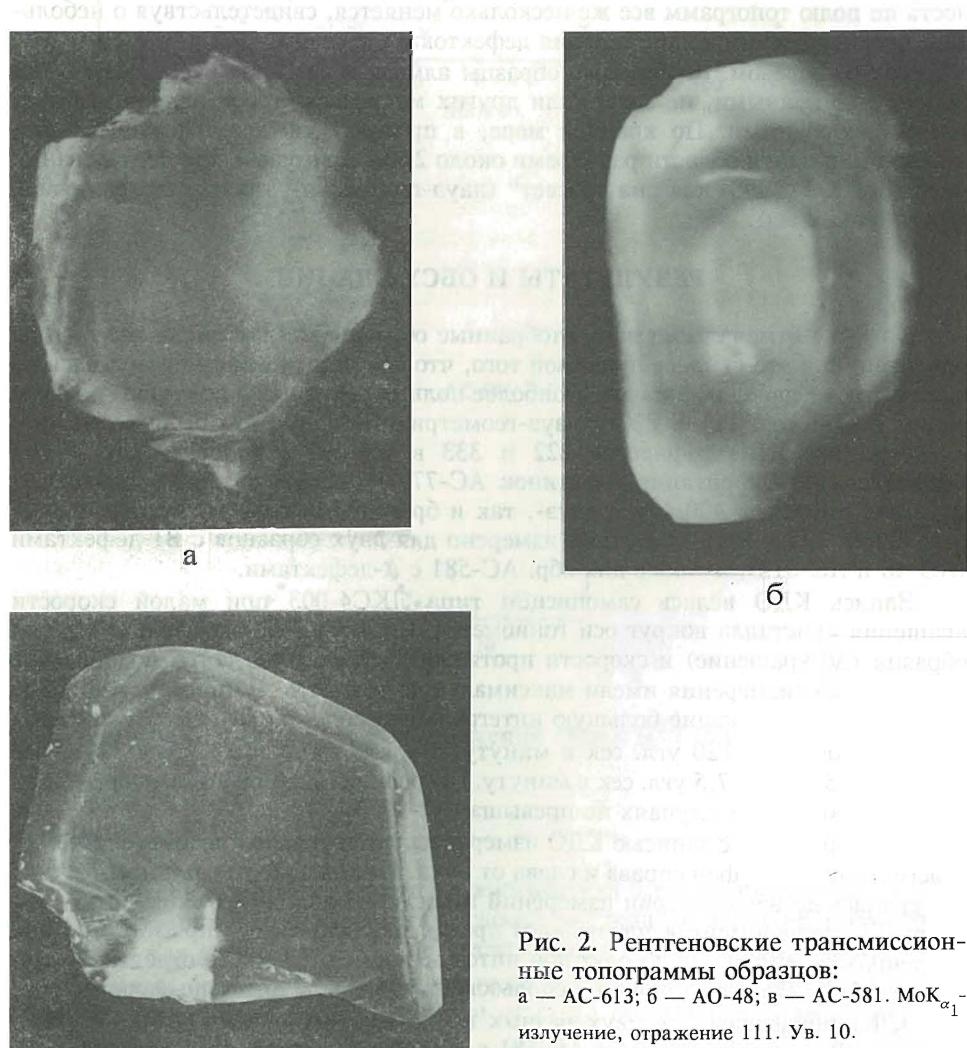


Рис. 2. Рентгеновские трансмиссионные топограммы образцов:  
а — AC-613; б — AO-48; в — AC-581.  $\text{MoK}_{\alpha_1}$ -излучение, отражение 111. Ув. 10.

**Рентгеновская топография.** В связи с тем, что на характеристики рентгеновских КДО существенно влияют не только дислокационные петли, но и многие другие дефекты, при отборе образцов с монодефектами В1 каждый из них изучался методом рентгеновской трансмиссионной топографии (метод Ланга,  $\text{Mo}K_{\alpha_1}$ -излучение). Годными для исследования считались те образцы, топограммы которых показывали отсутствие основных кристаллографических дефектов, таких как дислокаций, включений, дефектов упаковки, значительных разориентировок и т. д. Топограммы обр. АС-613, АО-48 и АС-581 приведены на рис. 2, на них отсутствует изображение макродефектов, однако на рис. 2б центральная часть топограммы показывает большую интенсивность, свидетельствующую, очевидно, о больших нарушениях кристаллической решетки за счет субтопографических дефектов, которыми в нашем случае являются, вероятно, дефекты типа В1 (см. таблицу). На топограммах обр. АС-810 и АС-779 также не обнаружено каких-либо макродефектов; однако интенсивность по полю топограмм все же несколько меняется, свидетельствуя о небольшой неоднородности распределения дефектов по образцу.

Таким образом, отобранные образцы алмаза в измеряемой области были бездислокационными, не содержали других макродефектов и являлись достаточно однородными. По крайней мере, в пределах каждого образца алмаза можно было найти области размерами около 2 мм, пригодные для исследования методом ДКС (КДО) как „на просвет“ (лауз-геометрия), так и „на отражение“ (брегг-геометрия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось выше, отобранные образцы алмаза имели различную ориентацию и это явилось причиной того, что для исследования применялся не один и тот же набор рефлексов. Наиболее полные результаты получены по двум типам рефлексов: 111 и 220 в лауз-геометрии. Там, где это было возможно, записывались КДО рефлексов 222 и 333 в той же установке, как и для рефлекса 111. Ориентация пластинок АС-779 и АС-810 по (100) позволила записать рефлексы 400 как в лауз-, так и брэгг-геометрии. Бездисперсионное отражение 222 в лауз-геометрии измерено для двух образцов с В1-дефектами (АО-48 и АС-613), а также для обр. АС-581 с А-дефектами.

Запись КДО велась самописцем типа ЛКС4-003 при малой скорости вращения кристалла вокруг оси гониометра. Соотношение скорости вращения образца ( $\Delta\theta$ -вращение) и скорости протяжки диаграммной ленты подбиралось таким, чтобы измерения имели максимальную точность. Например, рефлексы типа 111, 220, имеющие большую интегральную полуширину  $\Delta\theta_{1/2}$ , записывались со скоростью 120 угл. сек в минуту, а узкие пики типа 222 и 311 — со скоростью 3,75 или 7,5 угл. сек в минуту. Погрешность измерения интегральной полуширины в этих случаях не превышала 2—3 %.

Одновременно с записью КДО измерялась интегральная интенсивность ( $I_i$ ) и регистрировался фон справа и слева от пика. Интенсивность „прямого“ пучка измерялась до начала серии измерений и после окончания ее. Ввиду того, что во время экспериментов наблюдался дрейф интенсивности „прямого“ пучка, погрешность измерения абсолютной интенсивности доходила в отдельных случаях до 5 %. По этой причине использование  $I_i$  носило оценочный характер.

КДО приведены для двух разных по концентрации азота обр. АО-48 и АС-810 с В1-дефектами и обр. АС-581 с А-дефектами (рис. 3, см. таблицу).

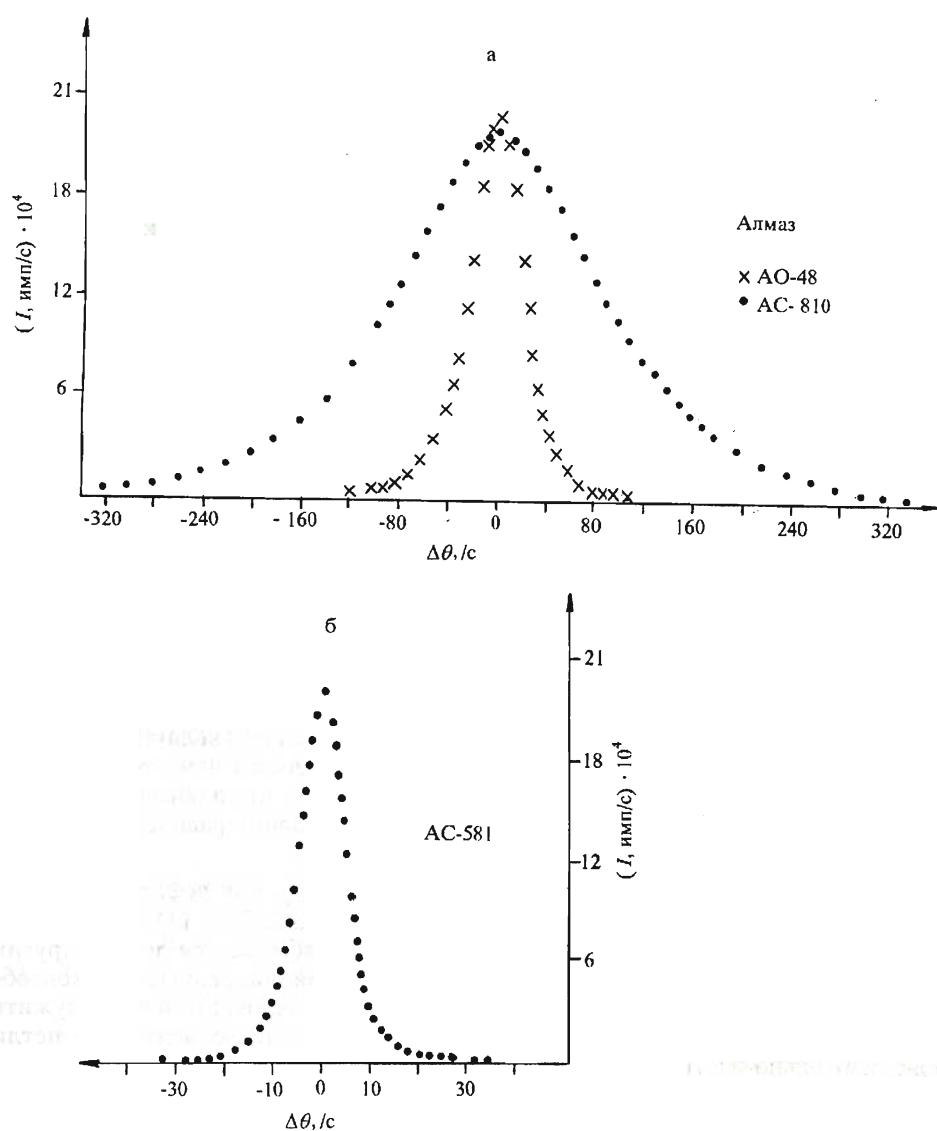


Рис. 3. Кривые дифракционного отражения (КДО) 220 ( $\text{Mo}K_{\alpha_1}$ ) в лауз-геометрии различных образцов:  
а — АС-810 и АО-48, б — АС-581.

Распределение интенсивности в зависимости от отклонения вектора  $q = K - h$  является плавным и подобным гауссовому, что создало хорошие предпосылки не только для измерения  $\Delta\theta_{1/2}$ , но и для анализа формы кривых КДО с целью определения средних значений радиусов дислокационных петель  $R_n$  (формула 2). Из графика зависимости  $I(q)$  от  $\ln(q_0)$  были определены  $R_n$  для трех образцов: АО-48 — 1300 Å, АС-613 — 300 Å, АС-810 — 230 Å. Эти значения

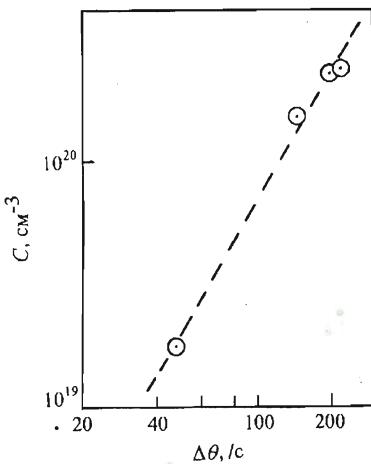


Рис. 4. График зависимости полуширины отражения ( $\Delta\theta_{1/2}$ ) 220 ( $\text{MoK}_{\alpha_1}$ ) от концентрации ( $C, \text{ см}^{-3}$ ) азота в форме В1-дефектов.

совпадают с литературными данными [2], полученными по электронно-микроскопическим снимкам. Используя приведенные выше результаты, для  $R_n$  по формуле (1) [8] можно оценить порядок концентрации петель, например, в обр. АС-613  $n_L = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (при  $R_n = 300 \text{ \AA}$ ;  $b = 2,52 \text{ \AA}$ ;  $\operatorname{tg}\theta = 0,3$ ;  $2\Delta\theta = 286$  угл. сек;  $\chi \sim 1$ ).

С увеличением концентрации азота в форме В1 интегральная полуширина ( $\Delta\theta_{1/2}$ ) закономерно возрастает. График зависимости

форме В1 ( $C, \text{ см}^{-3}$ ) можно использовать для оценки последней в исследуемом образце (рис. 4). Тот факт, что при повышенной концентрации В1 рост  $\Delta\theta_{1/2}$  ускоряется (по оси абсцисс отложен  $\ln(\Delta\theta_{1/2})$ ), согласуется с теоретическими представлениями влияния дефектов 2-го класса на КДО [8], а именно, общая деформация решетки увеличивается по логарифмическому закону, когда расстояние между дефектами сравнимо с радиусом последних.

Интегральная интенсивность КДО также закономерно увеличивается, свидетельствуя о возрастании искажений в решетке алмаза (см. таблицу), но количественная связь здесь сложнее; вероятно, потому, что в образцах имеется значительное количество дислокационных петель малого радиуса, мощность которых пропорциональна  $bR_n^2$  ( $b$  — вектор Бюргерса).

На графике (см. рис. 4) показано увеличение  $\Delta\theta_{1/2}$  для рефлекса 220, а в таблице — рентгеновские характеристики для рефлексов 220, 111, 222. Тем не менее, аналогичное возрастание этих величин наблюдается и для других рефлексов 333, 400, 311. Все КДО представляют собой уширенные колоколообразные распределения интенсивности симметричной формы, это может служить основанием того, что в исследованных кристаллах дислокационные петли приблизительно изотропно на макроуровне распределены по всем эквивалентным плоскостям 111, в которых они залегают.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для данной работы специально подобраны пластинки природных алмазов с высокой концентрацией азота (до  $3,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Рентгеновской трансмиссионной топографией установлено, что образцы не имеют линейных дислокаций и являются достаточно однородными по структуре. По ИК-спектрам примесный азот сосредоточен в так называемых В1-центрах — сегрегациях азота, залегающих в октаэдрических плоскостях, проявляющихся контрастом типа дислокационных петель. Рентгеновские данные, полученные нами, не противоречат модели ДП, так как последние вызывают в кристаллической решетке значительные деформации, аналогичные влиянию дислокационных линий, которые при достаточно большой их плотности  $N_d$  разбивают кристалл на малые области когерентного рассеяния, вызывающие уширение рентгеновских линий.

Из общих соображений [8], когда точечные дефекты с исходной концентрацией  $n_0 = 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  объединяются в ДП с  $R_n = 300 \text{ \AA}$ , плотность их составляет  $n_L = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  ( $n_L = n_0 d_0^2 / R_n$ , где  $d_0 \approx 1 \text{ \AA}$  — диаметр точечного дефекта). Согласно теоретическим представлениям, развитым М. А. Кривоглазом [8] (см. формулу 1), количественные данные, полученные нами, приводят к концентрации ДП  $n_L = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Линейная зависимость интегральной полуширины КДО от концентрации азота (см. рис. 4) свидетельствует о том, что весь (или почти весь) азот связан с сегрегациями в виде ДП, сильнейшим образом влияющих на ширину и интенсивность всех измеренных рефлексов. Распределение интенсивности диффузного рассеяния  $I(q)$ , создаваемого дефектами типа ДП, носит характер широких колоколообразных кривых (по форме близких к гауссовым). Наличие диффузного рассеяния (при малом отклонении  $q$  от вектора обратной решетки анализируемого узла), пропорционального  $\ln(q)$ , позволяет оценить средний размер рассеивающих дефектов.

По данным нашей работы,  $R_n$  укладываются в пределы (для разных образцов)  $230\text{--}1300 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями [2, 11]. Такая же высокая концентрация азота в форме А-дефектов значительно слабее влияет на характеристики рентгеновских рефлексов (см. таблицу). Например,  $\Delta\theta_{1/2}$  отражения 220 обр. АС-779 в 22 раза больше, чем для обр. АС-581 (см. рис. 3б).

Таким образом, метод высокоразрешающего двухкристального спектрометра в сочетании с рентгеновской топографией позволяет оценить концентрацию и средний размер В1-дефектов в кристаллах алмаза (причем без ограничения толщины измеряемых образцов).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kaiser W., Bond W. L. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond // Phys. Rev. — 1959. — V. 115. — P. 857—863.
2. Соболев Е. В. Тверже алмаза. — Новосибирск: Наука, 1989. — 190 с.
3. Лисойван В. И. Проявление в диффузном рассеянии рентгеновских лучей сегрегаций примесей по плоскостям октаэдра в алмазе // ФТТ. — 1979. — Т. 21, вып. 1. — С. 240—242.
4. Клюев Ю. А., Налетов А. М., Непша В. И. и др. Проявление оптически активных дефектов кристаллической решетки алмазов в аномальном рассеянии рентгеновских лучей // ФТТ. — 1977. — Т. 19, вып. 1. — С. 14—19.
5. Лисойван В. И. Измерения параметров элементарной ячейки на однокристальном спектрометре. — Новосибирск: Наука, 1982. — 125 с.
6. Налетов А. М. Оптически активные дефекты и их влияние на прочностные характеристики алмаза: Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук. — Киев, 1978. — 16 с.
7. Pimentel C. A., Brito Filho B. C. Point defect aggregates in boron doped dislocation - free Czochralski silicon crystals // J. Cryst. Growth. — 1983. — V. 62. — P. 129—140.
8. Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. — Киев: Наук. думка, 1983. — 407 с.
9. Dederichs P. H. Dynamical diffraction theory // Solid state physics. — 1972. — V. 27. — P. 135—236.

10. Larson B. C., Young F. W. A Comparison of diffuse scattering by defects measured in anomalous transmission and near Bragg reflections // Z. Naturforsch. — 1973. — Bd. 28a. — P. 626—632.
11. Physical properties of diamond / Ed. R. Berman. — Oxford: Clarendon press, 1965. — 443 p.

УДК 543.422.8.063

B. N. Королюк

## РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ АЗОТА В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ФАЗАХ

Разработана методика микрозондового определения азота. Выявлены и проанализированы факторы, влияющие на величину аналитического сигнала. Рассмотрены способы пересчета измеренных интенсивностей в концентрации.

В последние годы заметно возрос интерес петрологов к проблеме геохимической роли азота в природных процессах. Он обусловлен накопленными данными по анализу вулканических газов, флюидных фаз метаморфических пород высоких давлений, а также результатами определения азота в природных алмазах и существующих с ними минералах. Внимание азоту уделяется еще и в связи с тем, что на современном этапе материаловедения синтезируются азотсодержащие фазы, создаются разнообразные керамики, коррозионно-стойкие сплавы и другие соединения [1—5]. Следовательно, возникает потребность в изучении поведения этого элемента в системах, представляющих научный и практический интерес. Необходимость определения состава в микрообъемах вещества ставит задачу разработки и развития методик локального рентгеноспектрального микроанализа азота.

Исследования в ультрадлинноволновой области рентгеновского спектра, куда входит и характеристическая линия азота, являются наиболее сложной и малоизученной проблемой рентгеноспектрального микроанализа. Специфика работ в этом интервале длин волн предопределяет повышенные трудности в регистрации аналитического сигнала и характеризуется тем, что не имеется сколько-нибудь надежно опробированных методов пересчета измеренных интенсивностей в концентрации. В такой ситуации вполне естественно, что аналитические разработки проводятся не для всей группы легких элементов, а отдельно для каждого.

В данной работе обсуждаются некоторые методические вопросы, связанные с определением азота на микроанализаторе JXA-5A. Малая величина регистрируемой интенсивности и предположительно невысокие содержания этого элемента в пробах выдвигают жесткие требования к выбору рабочих условий, наиболее оптимальных с точки зрения генерации и регистрации рентгеновского излучения азота. Рассмотрим их подробнее.

Для подбора ускоряющего напряжения в качестве излучателей использовались природный нитрид гафния ( $\text{HfN}$ ) и синтетический сиалон состава (%): 96,9  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 2,8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Последний по своим абсорбционным свойствам и среднему атомному номеру близок к предполагаемым объектам исследования: оливинам, шпинелидам, стеклам и т. д. Результаты определения зависимости величины аналитического сигнала от ускоряющего потенциала показали, что максимум распределения находится между 7 и 9 кВ, поэтому в качестве рабочего выбрано напряжение в 8 кВ. Для него интенсивность линии азота, приведенная в 1 мкА тока поглощенных электронов, лежит в пределах 8000 имп/с в пересчете на 100 % содержания элемента в пробе. При этом отношение интенсивностей линия/фон (контрастность) достигает 40. Реально измеряемая интенсивность от 1 % азота в образце мала и колеблется в пределах 50—80 импульсов за 10 с счета. Из-за этого предел его обнаружения невелик и составляет около 0,2 мас.% по величине первого приближения к концентрации. Порог достаточно высок и достичь его дальнейшего существенного снижения до 0,01—0,001 % для группы легких элементов можно, применяя в микроанализаторах спектрометры с дифракционными решетками [6, 7] или с кристалл-анализаторами и многослойными интерференционными структурами улучшенных характеристик.

Проверка зависимости величины измеряемого сигнала от ускоряющего напряжения показала, что по мере его роста интенсивность падает и для 20 кВ уменьшается примерно в 2 раза, ухудшая и без того невысокие возможности прибора. Следовательно, определение азота целесообразно проводить отдельно от съемки других компонентов пробы, увеличивая этим общее время микронализа.

Малая энергия линии азота и, соответственно, небольшая амплитуда импульса на выходе счетчика затрудняют, а вернее, делают практически невозможным подбор условий работы счетно-регистрирующего канала, максимально эффективных для регистрации излучения. В частности, не удается полностью отделить амплитудное распределение полезного сигнала от шумов, из-за чего за порогом дискриминации в 0,3 В теряется около 10 % импульсов. По этой же причине предъявляются повышенные требования к стабильности работы усилительного тракта и дискриминатора сигналов, иначе во время съемки будет непредсказуемо обрезаться разная доля амплитудного распределения. Увеличение напряжения на счетчике, например, до 1790 В также не улучшает общей картины, а, наоборот, вызывает снижение энергетического разрешения. В итоге полная ширина амплитудного распределения на половине максимума линии достигает 135 % против 126 % при 1775 В. Для сравнения: в „идеальном“ счетчике применительно к  $\text{K}\alpha$  линии азота эта характеристика составляет 54 %. Таким образом, увеличение напряжения на счетчике из-за расплывания амплитудного распределения влечет за собой уменьшение регистрируемой интенсивности при неизменном окне дискриминатора. С точки зрения отделения полезного сигнала от шумов этот шаг не приводит к желаемым результатам, но возникает опасность выхода из режима пропорционального счета. При снижении потенциала характеристические импульсы все более теряются в шумах. В итоге рабочими выбраны значения 1775 В на нити счетчика и при усилении 16 порог дискриминатора 0,3 В. В качестве верхнего предела окна могут быть заданы интегральный или дифференциальный режимы. Для последнего выбраны 5 В (максимальное значение для данного прибора) и 3 В. Такое разбиение предусмотрено для того, чтобы отсечь возможную регистрацию сигнала от мешающих линий некоторых элементов анализируемого образца. Далее об этом эффекте будет сказано подробнее. Здесь же заметим, что

измеренная интенсивность при ширине окна дискриминатора в 5 В по отношению к интегральному режиму ниже примерно на 2 %, а при 3 В — на 15 %. В последнем случае общие потери в счетно-измерительном тракте микрозонда достигают одной четверти от величины регистрируемой лучистой энергии.

При анализе легких элементов возникают определенные трудности, связанные с представительностью аналитического сигнала. Для них характеристическое излучение образуется переходами электронов из валентных зон на К-уровни. Отсюда следует, что форма, ширина, положение эмиссионной полосы зависят от особенностей структуры и состава исследуемых объектов. Поэтому не ясно, достаточно или нет принимать за аналитический сигнал измерения на пике линии или необходимо регистрировать ее интегральную интенсивность. Проверить экспериментально взаимосоотношение этих величин, например, по полиморфам какого-либо соединения азота из-за отсутствия соответствующего материала невозможно. Также трудно при невысоких содержаниях элемента прописать профиль линии и воспользоваться ее спектральным распределением или определить положение пика с последующими замерами в этой позиции. Для разрешения такой ситуации предпочтительнее энергодисперсионные спектрометры с регистрацией по энергетическим интервалам, когда для анализа знание формы и положения максимума линии не так принципиально, или более светосильные квантометрические каналы, позволяющие выявлять тонкую структуру спектров эмиссии. Кроме того, низкая разрешающая способность спектрометрического тракта микроанализатора JXA-5A не позволяет зафиксировать различия в структуре и положении характеристических линий даже в образцах с высоким содержанием азота, что делает правомерной съемку аналитического сигнала на максимуме их интенсивностей. Например, были прописаны профили  $K\alpha$  полос в нитридах кремния, алюминия, гафния, бора и в синтетическом алюмосиликатном стекле. Для них не замечено сколько-нибудь значимых различий в положении пиков и форм линий, лишь для BN позиция оказалась смещенной на 0,4 мм в коротковолновую сторону по шкале спектрометра.

Измерения аналитического сигнала осложняются еще и тем, что в область регистрации азота попадают характеристические линии от ряда компонентов матрицы, искажая значения интенсивностей фона и искомого  $N K\alpha$  излучения. В нашем случае круг исследуемых проб ограничен синтетическими фазами простого состава и рядом природных породообразующих минералов: оливинов, гранатов и шпинелидов. В этих образцах наиболее тяжелым компонентом является никель. Он и служит ограничением сверху числа проверяемых элементов, спектры испускания которых разными порядками отражения возможно попадают в окрестность линии азота или налагаются на нее. Поиск этих мешающих линий осуществлялся с помощью справочно-информационной программы „БАНК“ [8]. Теоретические позиции рефлексов приведены в табл. 1. В ней, естественно, не отражены их реальные положения, интенсивности и структура применительно к конкретной аппаратуре и объектам анализа. Информация по этим характеристикам восполняется записью спектров испускания от соответствующих образцов. Результаты прописи линий с окном дискриминатора 5 В в достаточно схематичном виде показаны на рис. 1. Спектры, за исключением линии азота, получены от металлов. На рисунке видно, что когда в качестве аналитического сигнала используется интенсивность в пике, то влияния на него можно ожидать от линий разных порядков отражения Ti, Fe и Co. В случае интегральных измерений к ним добавится Ni и, возможно, Al. Вклад их в  $N K\alpha$  разный. Так, при регистрации на максимуме полосы завышение содержания азота на 1 % по массе дали бы измерения на чистом железе

Таблица 1.

Положение по шкале спектрометра линий элементов, попадающих в окрестность  $K\alpha$  излучения азота

Элемент	Радиационный переход	Линия	Длина волны, нм	Порядок отражения	Позиция спектра, мм
Mg	$K \rightarrow L_{2,3}$	$\alpha_{1,2}$	0,9890	3	103,85
Ti	$L_2 \rightarrow M_1$	$\eta$	3,0890	1	108,11
Co	$L_2 \rightarrow M_4$	$\beta_1$	1,5666	2	109,66
Ti	$L_3 \rightarrow M_1$	$\iota$	3,1360	1	109,76
Fe	$L_1 \rightarrow M_{2,3}$	$\beta_{3,4}$	1,5700	2	109,90
N	$K \rightarrow L_{2,3}$	$\alpha_{1,2}$	3,1600	1	110,60
Al	$K \rightarrow M_{2,3}$	$\beta_{1,3}$	0,7960	4	111,45
Co	$L_3 \rightarrow M_{4,5}$	$\alpha_{1,2}$	1,5972	2	111,80
Ni	$L_2 \rightarrow M_1$	$\eta$	1,6270	2	113,89
Al	$K \rightarrow L_3$	$\alpha_1$	0,8339	4	116,75
Al	$K \rightarrow L_2$	$\alpha_2$	0,8341	4	116,78
Ni	$L_3 \rightarrow M_1$	$\iota$	1,6693	2	116,85
Si	$K \rightarrow M_{2,3}$	$\beta_{1,3}$	0,6753	5	118,18

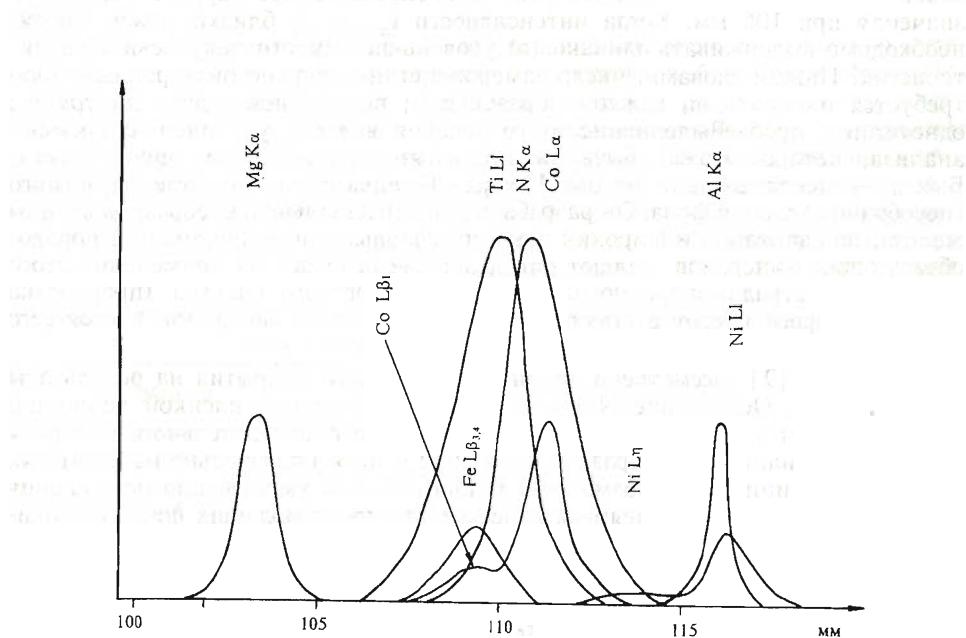


Рис. 1. Взаиморасположение мешающих линий элементов в области аналитического сигнала от азота.

или на образце с 10 % содержанием Ti. Еще меньше для этого потребуется кобальта — порядка 1 %. Полученные соотношения носят оценочный характер и зависят в конкретных ситуациях от объектов и аппаратуры исследования.

Свести к минимуму мешающий вклад от железа можно, уменьшив окно дискриминатора до 3 В. К сожалению, это приведет к снижению величины полезного сигнала. При разрешении вопроса о взаимоналожении предпочтительнее энергодисперсионные спектрометры, поскольку они фиксируют энергию, а не длины волн, а также микронализаторы с дифракционными решетками. В последних с помощью зеркал-фильтров отсекаются с коротковолновой стороны от исследуемой области спектра мешающие линии и фон от элементов матрицы. Относительно отделения L1 линии Ti от K $\alpha$  полосы азота ситуация сложнее. Расстояние между пиками для них составляет порядка 0,02—0,03 нм. Разрешить их полностью невозможно даже на спектрометрах с дифракционными решетками. Факт наложения линий затрудняет, а в некоторых случаях исключает возможность определений в титансодержащих фазах. На фоне значительных помех при невысоком уровне полезного сигнала использование градуировочной кривой, учитывающей вклад Ti в интенсивность азота — не эффективное средство выхода из такой ситуации.

Выбор места для измерения фона определяется участком спектра, свободным от мешающих линий. С длинноволновой стороны от излучения азота фон для ряда образцов измерять нельзя из-за достаточно интенсивной во втором порядке отражения K $\alpha$  линии Al. Единственно свободным для всего разнообразия составов проб остается интервал 105—107 мм. Для нахождения фона выбрано положение 106 мм и для определения его величины под линией азота измерялись интенсивности в обоих положениях по нескольким параллельным определениям на выборке из 20 образцов, близких по составу к исследуемым объектам. Расчеты показали, что фон под N K $\alpha$  составляет в среднем 0,9 от его значения при 106 мм. Когда интенсивности I $_{\text{L}+\text{ф}}$  и I $_{\text{ф}}$  близки между собой, необходимо выдерживать одинаковый уровень значимости получаемых характеристик. Иными словами, число замеров для них должно быть равным. Фон требуется измерять на каждом образце или, по крайней мере, для группы однотипных проб. Выполнение этого условия ведет к увеличению времени анализа, которое может быть значительным при массовых определениях. Выход — использование метода Бекера—Гегенкампа в качестве расчетного способа определения фона. Он разрабатывался изначально для образцов группы железа, но адаптация и широкий опыт его использования при анализе породообразующих минералов вселяют определенные надежды на применение этого метода в ультрадлинноволновой части рентгеновского спектра (проработка данного вопроса и соответствующие выводы остаются вне рамок настоящего сообщения).

В работе [9] рассмотрено влияние проводящего покрытия на результаты микронализа. Ослабление N K $\alpha$  излучения углеродной пленкой толщиной 20—30 нм достигает 13 %. Это обстоятельство требует тщательного контроля за процессом напыления образцов сравнения и проб (желательно напылять их вместе и до минимально возможной толщины). Для уменьшения поглощения возможно более эффективными в качестве электропроводящих покрытий окажутся Au или Al, в которых массовый коэффициент поглощения линии азота примерно в 2 раза ниже, чем в углероде.

Теперь, после разбора и учета факторов, влияющих на аналитический сигнал, перейдем к рассмотрению процедуры перевода измерений в содержание элемента в образцах. Пересчет интенсивностей в концентрации проводился с помощью программы „КАРАТ“. В ней реализовано пять способов и модификаций коррекции: ZAF, Сьюела—Лава-Скотта, Пушо и Пишуар, Панкратова и метод гауссiana, аппроксимирующий функцию распределения числа иони-

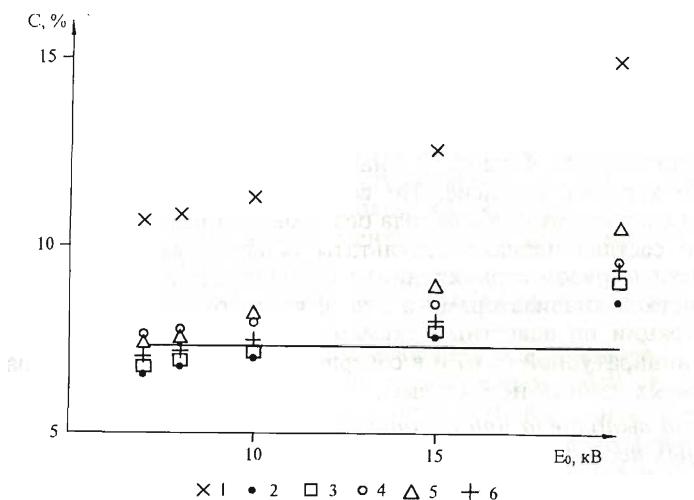


Рис. 2. Результаты пересчета экспериментальных данных (1) в концентрации для разных ускоряющих напряжений методами:

2 — ZAF, 3 — PAN, 4 — PAP, 5 — GAUSS, 6 — Sevell et al. Линия — содержание азота в HfN.

заций по глубине мишени смещенной кривой Гаусса. В расчетах для длинноволнового излучения использовались массовые коэффициенты поглощения по Хенке [10].

Проверить удовлетворительно и всесторонне возможности указанных методов исправления на представительной и аттестованной выборке образцов с известным содержанием азота невозможно из-за их отсутствия. Результаты расчетов по сиалону нитриду гафния для разных ускоряющих напряжений приведены на рис. 2. Полученные значения однозначно указывают на приемлемый диапазон рабочих напряжений в 7—10 кВ. Сравнение результатов, полученных микрозондированием и одним из вариантов метода окислительного сплавления [11] стекол системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , моделирующей природные основные—ультраосновные расплавы, дано в табл. 2. Суть последнего

Таблица 2. Результаты хроматографического и микрозондового определения азота в стеклах системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Образец	Анализ	
	хроматографический	микрозондовый
1	1,20	0,8
2	1,44	1,1
3	3,00	3,0
4	1,32	1,2
5	1,32	1,9
6	3,10	3,0
7	2,08	2,9
8	2,13	2,3
9	3,48	3,7
10	1,04	1,6

метода состоит в разложении стекла при его сплавлении с окислителями. Выделяющиеся в результате реакции газы анализируют на хроматографе. Правильность электронно-зондового микронализа оцениваем относительно данных хроматографических определений азота в этих стеклах, которые близки по составу к природным: оливину и шпинели.

Представленные в табл. 2 значения содержания азота демонстрируют достаточно хорошее согласие. Но встречаются и различия, которые трудно отнести на счет какого-либо метода без проверки их возможностей на образцах известного состава. Однако результаты обнадеживают и свидетельствуют о возможности (с рядом ограничений) микронализа азота на серийной аппаратуре с кристалл-анализаторами и с пересчетом относительных интенсивностей в концентрации по известным схемам. Тем не менее, дальнейшие поиски в развитии аппаратурной базы и в совершенствовании методов обработки экспериментальных данных необходимы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-05-16914).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рябчиков И. Д., Соловьева И. П., Соболев Н. В. и др. Азот в лампроитовых магмах // Докл. АН СССР. — 1986. — Т. 288, № 4. — С. 976—979.
2. Соболев Н. В., Шведенков Г. Ю., Королюк В. Н. и др. Азот в хромитах и оливинах, сосуществующих с алмазами // Докл. АН СССР. — 1989. — Т. 309, № 3. — С. 697—700.
3. Стрехлетов А. Н., Шведенков Г. Ю., Калинина В. В. Об устойчивости аммонийсодержащей слюды и баддингтонита при высоких температурах // Информация о новых экспериментальных работах в области геохимии глубинных процессов. — М.: ГЕОХИ АН СССР, 1988. — С. 59.
4. Шведенков Г. Ю., Калинин Д. В., Стрехлетов А. Н. и др. О взаимодействии минералов глубинных пород с азотом в присутствии углерода // Геология и геофизика. — 1989. — № 10. — С. 75—80.
5. Стрехлетов А. Н., Шведенков Г. Ю., Осоргин Н. Ю. и др. Растворимость азота в расплавах системы CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> // Геология и геофизика. — 1990. — № 1. — С. 81—85.
6. Козленков А. И., Шульгин А. И., Матвеева М. П. и др. Рентгеноспектральное определение азота в микровключениях сплавов // Завод. лаб. — 1986. — Т. 52, № 11. — С. 27—30.
7. Болохова Т. А. Развитие микрорентгеноспектрального метода в ультракоротковолновой области с применением ЭВМ: Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук. — М., 1991. — 30 с.
8. Королюк В. Н. Банк-справочник для рентгеноспектрального анализа // Журн. аналит. химии. — 1989. — Т. 44, № 9. — С. 1569—1572.
9. Лаврентьев Ю. Г., Усова Л. В. О роли проводящего покрытия при рентгеноспектральном микронализе минералов // Завод. лаб. — 1983. — Т. 49, № 6. — С. 37—40.
10. Лаврентьев Ю. Г., Усова Л. В. Новая версия программы „КАРАТ“ для количественного рентгеноспектрального микронализа // Журн. аналит. химии. — 1994. — Т. 49, № 5. — С. 462—468.
11. Чучмарев С. К., Камышев В. М. О применении метода Чижевского к определению азота в шлаках // Завод. лаб. — 1964. — Т. 30, № 9. — С. 1068—1069.

## СОДЕРЖАНИЕ

Толстых О. Н., Пожидаев Н. К. Природные и искусственные воло- сатики: условия образования и особенности окраски . . . . .	3
Кулик Н. А., Мельгунов С. В. Анкерит-кальцитовые ассоциации комплексных железо-редкоземельных месторождений юга Тувы (мине- ралого-геохимические особенности и условия образования) . . . . .	7
Дребущак В. А. Проблемы экспериментального определения пара- метров фазовых переходов в сульфидах . . . . .	18
Кляхин В. А. Выращивание кристаллов хризоберилла из гидро- термальных растворов . . . . .	24
Сурков Н. В. Экспериментальное исследование устойчивости и плавления дивариантных ассоциаций в форстеритнормативной части системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в связи с петрологией верхней мантии	27
Смирнов С. З., Ишков Ю. М. Рудообразующие компоненты флюи- дов остаточных гранитных пегматитов (на примере пегматитов массива Кент, Центральный Казахстан) . . . . .	44
Титов А. В., Кузьмин Д. В., Чупин В. П., Литвиновский Б. А., Занвилевич А. Н. Летучие компоненты и условия кристаллизации кислых, щелочных и субщелочных магм Брянского массива, Западное Забайкалье (по включениям в минералах) . . . . .	50
Агаашев А. М., Серенко В. П., Холодова Л. Д. Гранулометрический состав и некоторые аспекты генезиса оливинов из кимберлитовой трубки Молодость . . . . .	58
Осогрин Н. Ю., Федоров И. И., Сонин В. М., Багрянцев Д. Г. Изучение химического и молекулярного состава флюида системы $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ в экспериментах при Р—Т-параметрах синтеза алмаза . . . . .	74
Кузнецова Л. Г., Василенко В. Б., Холодова Л. Д. Особенности состава породообразующих минералов Ошурковского массива . . . . .	81
Сонин В. М., Афанасьев В. П., Чепуров А. И. Устойчивость алмаза в восстановительных условиях (на уровне буфера ССО) в присутствии силикатного расплава . . . . .	98
Рылов Г. М., Соболев Е. В. Исследование природных алмазов с дефектами типа В1 на рентгеновском двухкристальном спектрометре . . . . .	110
Королюк В. Н. Рентгеноспектральный микроанализ азота в при- родных и синтетических фазах . . . . .	120

Научное издание

**МАТЕРИАЛЫ ПО ГЕНЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ  
МИНЕРАЛОГИИ**  
**Т. 11.**

Сборник научных трудов

**Главный редактор**  
академик РАН *Николай Владимирович Соболев*

**Ответственный за выпуск**  
д-р геол.-мин. наук Геннадий Юрьевич Шведенков

Утверждено к печати  
Ученым советом Института минералогии и петрографии СО РАН

Редактор З. В. Белоусова  
Технический редактор О. М. Вараксина  
Оператор электронной верстки В. Д. Ахметова  
Наборщик Е. В. Кожухова

---

Подписано к печати 14.11.95  
Формат 70×100/16. Бумага тип. № 2. Гарнитура таймс. Офсетная печать.  
Печ. л. 10,32. Уч.-изд. л. 11,62. Тираж 400. Заказ № 425

---

Новосибирск, 90, Университетский просп., 3  
Научно-издательский центр ОИГГМ СО РАН