

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев А.В., Малахов И.А., Бурмако П.Л. Метаморфизм хромитовых руд Верблюжье-горского массива (Южный Урал) // Эволюция внутриконтинентальных подвижных поясов: Материалы научной конференции (IX чтения А.Н. Заварицкого). Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2003. С. 185-189.
2. Боликов В.Е., Беркович В.Х., Балек А.Е. Хромитовые месторождения Уральского региона // Изв. вузов. Горный журнал. Уральское горное обозрение. 1997. № 3-4. С. 36-48.
3. Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. Типоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб.: Наука, 1999. 252 с.
4. Малахов И.А. Положение различных типов хромитового оруденения в разрезе ультрамафитов Урала, их состав и особенности метаморфизма // Эволюция внутриконтинентальных подвижных поясов: Материалы научной конференции (IX чтения А.Н. Заварицкого). Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2003. С.185-189.
5. Малахов И.А., Алексеев А.В., Бурмако П.Л. Многостадийность формирования хромитов в гарцбургитах уральских массивов и влияние на их состав процессов метаморфизма // Известия УГТГА. Вып. 18. Серия: Геология и геофизика. Екатеринбург: Изд-во УГТГА, 2003. С. 78-85.
6. Малахов И.А., Бурмако П.Л., Алексеев А.В. Условия формирования разных формационных типов хромитового оруденения в альпинотипных массивах Урала // Современные проблемы формационного анализа, петрология и рудоносность магматических образований: Тезисы докладов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал "ГЕО" С. 209-210.
7. Малахов А.Е., Пуркина Т.А., Телегин Б.А. О хромитоносности ультрабазитовых массивов Среднего Урала // Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала, ч.II. Свердловск: УФАН СССР, 1969. С. 121-127.
8. Малахов И.А., Савохин И.В., Бурмако П.Л. и др. Влияние процессов метаморфизма и метасоматизма на состав хромшпинелидов в ультрамафитах и хромитах Урала // Известия УГТГА. Вып.13. Серия: Геология и геофизика, 2001. С. 66-73
9. Малахов И.А., Шилова Т.А., Телегин Б.А. Хромиты // Геология СССР. Том XII. Полезные ископаемые. М., 1973. С. 387-410.
10. Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И. Хромиты Кемпирсайского плутона. М.: Наука, 1968. 197 с.
11. Перевозчиков Б.В., Ситчихин О.В. Среднетемпературный метаморфизм хромитовых руд высокохромистого магнезиального типа (на примере массива Рай-Из на Полярном Урале) // Геология и полезные ископаемые Западного Урала: Мат-лы регион. научно-практической конференции. Пермь: Изд. Перм. университета, 2003. С. 65-70.
12. Полезные ископаемые: Учеб. для техникумов / Под. ред. И.Ф. Романовича. 2-е изд. М.: Недра, 1992. 543 с.: ил.
13. Реестр хромитопроявлений в альпинотипных ультрабазитах Урала / Перевозчиков Б.В., Булыкин Л.Д., Попов И.И. и др. Пермь: КамНИИКИГС, 2000. 474 с.

УДК 38.35.21+38.41.27 (470.5)

И.А. Малахов

### СОСТАВ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ АРМОЛКОЛИТА, ЕГО ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ И ВОЗМОЖНОСТЬ ОБНАРУЖЕНИЯ НА УРАЛЕ

Армолколлит, обладающий составом  $Fe_{0,3}Mg_{0,5}Ti_2O_5$ , принадлежит к сложным оксидам титана и был открыт в 1970 г А.Т.Андерсоном и др. [8]. Согласно их исследованиям, он относится к группе орторомбических-дипирамидальных минералов. У него был выявлен серый цвет зерен, плотность - 4, твердость - 6, параметры элементарной ячейки:  $a = 9,7762$ ,  $b = 10,0341$ ,  $c = 3,7504$ . Интенсивность рентгеновской дифракции ( $I / I_0$ ): 3,468(1), 1,958 (0,8), 2,763 (0,25). По расчетным молекулярным данным, в армолколлите содержится 14,54 % MgO, 8,64 % FeO и 76,82 %  $TiO_2$ . В дальнейшем он был установлен и изучен С. Хеггерти в лунном реголите, после экспедиций Аполло-11 и Аполло-12 на

Луну, а впоследствии им же обнаружен в материале лунного грунта экспедиции Луна-20 [10]. Несколько позднее он был им также выявлен и описан в кимберлитах Южной Африки [9].

Помимо кимберлитов армоколлит был встречен и описан Д. Вельде в флогопит-диопсид-лейцитовых лампроитах района Смоки-Бьютт в Монтане, США [12]. Во всех отмеченных парагенезисах армоколлит представляет минерал, во многом похожий на псевдобрукит. Здесь он образует идиоморфные мелкие кристаллы (0,03- 0,3 мм) со слабым двупреломлением. По химическому составу ( $\text{SiO}_2 - 0,96$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,88$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 7,45$ ,  $\text{FeO} - 12,65$ ,  $\text{MgO} - 10,53$ ,  $\text{MnO} - 0,02$ ,  $\text{TiO}_2 - 65,99$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0,67$  %) и параметрам ячейки ( $a = 9,749$ ,  $b = 10,026$ ,  $c = 3,735$  Å) армоколлит близок к подобному минералу Луны, но содержит существенную долю  $\text{Fe}^{3+}$ . Здесь он кристаллизовался до оливина и флогопита при низком общем давлении и температуре свыше  $1125^\circ\text{C}$ . Уместно отметить, что, судя по приведенным ниже в табл. 1 и 2 данным их состава, выявленный и описанный Д. Вельде армоколлит представляет собой измененную его разновидность, частично замещенную псевдобрукитом, о чем свидетельствует большое количество трехвалентного железа, которое в первичном армоколлите обычно отсутствует.

В бывшем СССР первая находка армоколлита и его детальное описание были сделаны С.Н. Цымбалом, В.И. Татаринцевым и др. [7], в обломках вулканических стекол взрывных структур Украины в парагенезисе с марганцевым ильменитом и самородным железом. Согласно их данным, сохранность армоколлита в стеклах, скелетный рост кристаллов и отсутствие в них структур распада указывают на его образование при быстром охлаждении, а парагенезис с самородным железом свидетельствует о кристаллизации его из силикатных высокотемпературных расплавов в резко восстановительной обстановке – при величине фугитивности кислорода менее  $10^{-11}$  атм. Позднее А.В. Осипенко и Е.Г. Сидоровым [6] среди ультрамафитов и мафитов Камчатки была обнаружена серия титанистых окисных минералов также четко выраженной марганцевой специализации, представленной пирофанитом, марганюильменитом и Mn-армоколлитом, причем последний в парагенезисе с самородным железом характеризовался своеобразной дендритовидной формой выделения.

Попытки обнаружить армоколлитовую минеральную фазу на Урале в конце прошлого столетия были предприняты сперва Л.И. Лукьяновой и др. [4], а затем и нами [5] при изучении ильменитов и пикроильменитов из терригенных пород Красновишерского алмазоносного района на Северном Урале, где он вероятно связан с кимберлитовыми телами вендского возраста. В.В. Жуков [2], изучавший состав пикроильменитов с Вольнского участка, установил четкие элементы зональности в изученных им индивидах – с существенным повышением содержания титана в периферической части изученных им с помощью микронзонда зерен пикроильменитов. Возможность присутствия армоколлитовой минеральной фазы нами было также установлена в продуктах изменения пикроильменита в составе глубинных перидотитовых включений среди пикритов в потенциально алмазоносном Благодатском субщелочном комплексе, расположенном в пределах обширного Каменногорско-Кваркушского поднятия на западном склоне Урала.

Для выяснения вопроса об условиях образования армоколлита, который может обладать переменным составом [4, 6, 7], рассмотрим вопрос о его термодинамических параметрах, включая характерную величину парциального давления кислорода при его образовании.

#### **Расчет величин изобарных потенциалов минералов из мафитов и ультрамафитов**

В настоящее время имеется весьма обширная литература по термодинамическим свойствам неорганических соединений, в том числе и по минералам из группы силикатов, простых и сложных оксидов [11]. Хорошо известно, что эти соединения значительно легче диссоциируют на простые оксиды, чем на элементы [3]. Следует, однако, заметить, что в условиях высоких температур, учитывая, скорее всего, ионную природу магматических расплавов (Ольшанский, 1950, Овчинников, 1967), а также фиксируемое относительно высокое парциальное давление газовой составляющей, для суждений о закономерностях кристаллизации минералов из магматических расплавов и их составе наиболее применимы расчеты величин изобарного потенциала  $\Delta Z_T$ , допуская образование минералов из элементарных соединений, что в принципе аналогично диссоциации подобных соединений на элементы. Совершенно ясно, что подобный тип диссоциации может относиться лишь к расплавам. В связи с этим полученные экспериментальные данные по диссоциации твердых фаз сложных оксидов в диапазоне температур от  $1000^\circ\text{C}$  и ниже вряд ли возможно распространять на природные магматические процессы, протекающие к тому же в условиях повышенных давлений.

Поэтому в основу всех расчетов положены величины изобарного потенциала, полученные при диссоциации соединений на элементы. Для подавляющего большинства минералов они нами заимствованы из работы П.А. Роби и В.А. Вальдаума [11], где величина  $\Delta Z_T$  рассчитана в зависимости от изменения температуры. Для некоторых из них значения  $\Delta Z_T$  были нами получены путем расчета по исходным величинам  $\Delta Z_{298}$  с учетом уравнений теплоемкости, согласно таблицам И.К. Карпова и др. (1968). Поскольку имеются данные для чисто магнезиальных и железистых разновидностей минералов из числа силикатов и простых и сложных оксидов, поэтому, учитывая их идеальную смесимость и аддитивное изменение физических свойств в Mg-Fe ряду, представляется возможным рассчитать величины  $\Delta Z_T$  также и для реальных составов минералов, характерных, в первую очередь, для ультраосновных пород.

#### Устойчивость минералов ультраосновных пород в условиях высоких температур

Хорошо известно, что с повышением температуры минералы – силикаты и оксиды становятся неустойчивыми и диссоциируют. Наиболее распространенный тип изменения – диссоциация на более простые по составу оксидные соединения, которые оказываются более устойчивыми в условиях высоких температур. В условиях еще более высоких температур происходит диссоциация простых оксидов на элементы.

В связи с тем, что константа равновесия любого соединения находится в прямой зависимости от величины изобарного потенциала и, по Р.М. Гаррелсу и Ч.Л. Крайсту (1968), выражается уравнением  $\ln K_p = - \Delta Z_T / RT$  или с учетом величины газовой постоянной  $R$ , и, переходя от натуральных к системе десятичных логарифмов, величина константы равновесия  $\lg K_p = - \Delta Z_T / 4,575 T$ . По константе равновесия, определяемой по величине изобарного потенциала, можно судить о “термодинамической прочности” и устойчивости различных минералов. Расчет констант равновесия для наиболее распространенных минералов в ультрамафитах – силикатов и оксидов - приводится в табл. 1.

Таблица 1

Величина изобарного потенциала  $\Delta Z_T$ , ккал/моль, в силикатах и в простых и сложных оксидах при изменении температуры

Минерал и формульный состав	Температура в градусах Кельвина						
	1800	1700	1600	1500	1400	1300	1200
Диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	-	-	539,84	555,80	571,82	586,51	600,45
Геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	-	-	487,19	499,95	512,72	525,48	538,25
Форстерит $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	327,79	342,39	356,41	370,41	384,49	395,83	405,57
Фаялит $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	218,20	224,79	230,82	236,83	244,27	251,89	259,57
Энстатит $\text{MgSiO}_3$	234,21	244,02	253,26	262,42	271,59	279,42	288,46
Ферросилит $\text{FeSiO}_3$	225,80	229,96	234,11	238,26	242,42	246,57	250,73
Шпинель $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	358,59	371,16	383,78	396,46	409,19	420,57	431,17
Магнезиохромит $\text{MgCr}_2\text{O}_4$	306,36	315,98	325,29	334,33	343,08	351,54	359,62
Корунд $\text{Al}_2\text{O}_3$	262,41	270,21	278,02	285,86	293,70	301,57	309,46
Хромит $\text{CrFe}_2\text{O}_4$	218,19	228,91	239,37	249,53	259,38	268,92	278,08
Магнезиоферрит $\text{MgFe}_2\text{O}_4$	177,53	188,20	198,87	209,57	220,31	229,67	238,23
Ильменит $\text{FeTiO}_3$	189,80	194,24	199,31	205,21	211,13	217,06	223,04
Эсколант $\text{Cr}_2\text{O}_3$	161,25	167,32	173,33	179,37	185,40	191,40	197,41
Магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4$	134,25	141,27	148,26	155,23	162,26	169,29	176,37
Рутил $\text{TiO}_2$	148,84	153,02	157,20	161,42	165,62	169,84	174,08
Кварц $\text{SiO}_2$	140,78	145,55	149,75	153,82	157,92	162,04	166,18
Гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3$	87,44	93,26	99,08	104,91	110,78	116,66	122,56
Периклаз $\text{MgO}$	86,22	91,14	96,06	101,02	106,01	109,59	112,39
Вюстит $\text{FeO}$	38,57	39,69	40,51	41,98	43,47	44,97	46,48
Вода $\text{H}_2\text{O}$	36,17	36,55	37,93	39,30	40,66	42,02	43,37

Выполненное нами сопоставление величин  $\Delta Z_T$  и  $K_p$  магнезиальных и железистых оливинов и пироксенов свидетельствует, что легче всего диссоциируют ромбические пироксены. Оливины по сравнению с ними более устойчивы. Моноклинные же пироксены диопсид-геденбергитового ряда характеризуются наиболее высокой устойчивостью. С другой стороны, магнезиальные разновидности отмеченных минералов обладают значительно более высокой термодинамической прочностью по сравнению с железистыми.

По сравнению с силикатами все сложные оксиды, судя по приведенным в табл. 2 расчетным величинам константы равновесия диссоциации минералов, обладают существенно более низкой термодинамической прочностью и меньшей устойчивостью. Поэтому встретить в пределах земной коры в щелочных породах высокотитанистые минералы, кристаллизующиеся в условиях больших глубин и в условиях низкого парциального давления кислорода, характерного для буфера самородное железо – вюстит, типичный армолколлит, удастся крайне редко.

Таблица 2

Изменение константы равновесия ( $-\lg K_p T$ ) минералов при изменении температуры

Тип	Минерал и формульный состав	Температура в градусах Кельвина						
		1800	1700	1600	1500	1400	1300	1200
Силикаты	Диопсид $f=12$ $\text{CaMg}_{0,88}\text{Fe}_{0,12}\text{Si}_2\text{O}_6$	-	-	72,877	80,004	88,158	97,371	108,00
	Оливин $f=8$ $\text{Mg}_{1,84}\text{Fe}_{0,16}\text{SiO}_4$	38,734	42,808	47,310	52,411	58,271	64,610	71,737
	Энстатит $f=7$ $\text{Mg}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{SiO}_3$	28,364	31,245	34,410	37,988	42,078	46,588	51,716
Сложные оксиды	Шпинель $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	43,538	47,715	52,422	57,764	63,877	70,704	78,526
	Магнезиохромит $\text{MgCr}_2\text{O}_4$	37,198	40,622	44,433	48,712	53,557	59,099	65,496
	Хромит $\text{FeCr}_2\text{O}_4$	26,491	29,428	32,697	36,357	40,491	45,209	50,646
	Ильменит $\text{FeTiO}_3$	23,045	24,971	27,225	29,898	32,958	36,491	40,622
	Магнетит $\text{FeFe}_2\text{O}_4$	16,300	18,162	20,251	22,617	25,330	28,461	32,121
Простые оксиды	Корунд $\text{Al}_2\text{O}_3$	31,861	34,738	37,974	41,649	45,849	50,698	56,359
	Эсколаит $\text{Cr}_2\text{O}_3$	19,578	21,511	23,676	26,134	28,942	32,178	35,953
	Рутил $\text{TiO}_2$	18,072	19,672	21,473	23,519	25,855	28,552	31,705
	Кварц $\text{SiO}_2$	17,093	18,712	20,454	22,412	24,652	27,241	30,264
	Известь $\text{CaO}$	12,825	14,029	15,257	16,651	18,248	20,088	22,243
	Гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3$	10,616	11,990	13,534	15,285	17,293	19,612	22,121
	Периклаз $\text{MgO}$	10,469	11,716	13,121	14,719	16,549	18,424	20,469
	Вюстит $\text{FeO}$	4,683	5,102	5,534	6,117	6,786	7,560	8,466
	Вода $\text{H}_2\text{O}$	4,270	4,699	5,181	5,726	6,348	7,065	7,899

Обращает на себя внимание весьма существенное влияние температуры на величину константы равновесия  $K_p$  диссоциации минералов, особенно в области высоких температур. Так, например, для оливина и энстатита в области температур близ точки их плавления при понижении температуры на  $100^\circ$  степень их диссоциации уменьшается примерно в 1200 раз. Еще более падает величина  $K_p$  для этих двух минералов в области более умеренных температур – почти в 10 тысяч раз на каждые  $100^\circ$  понижения температуры.

Так как абсолютная величина константы равновесия определяет степень термодинамической устойчивости минералов, можно легко оценить в породах, включая ультрамафиты, возможность присутствия в них ряда высокотемпературных минералов из числа простых оксидов. Характерно, что все природные минеральные соединения из числа силикатов и сложных оксидов обладают весьма слабой степенью диссоциации – даже в области повышенных температур, поскольку они энергетически являются более емкими. Вследствие этого такие минералы из группы простых оксидов, как корунд, эсколаит, периклаз, вюстит в присутствии оливина, ромбического и моноклинного пироксена, а также хромшпинелидов переменного состава, обычно являются неустойчивыми, чаще всего обладают метасоматической природой и в основном характерны для продуктов контактово-термального метаморфизма. Аналогичное заключение можно сделать в отношении магнетита и гематита, которые образуются при относительно повышенном парциальном давлении кислорода в условиях гидротермального метаморфизма пород, то есть уже совсем в иных физико-химических условиях, чем магматические расплавы или минералы глубинных парагенезисов, фиксируемых среди гранатовых перидотитов и мантийных эклогитов.

#### Парциальное давление кислорода как показатель условий формирования минералов

Полученные данные по константам равновесия минералов в зависимости от температуры позволяют рассчитать парциальное давление кислорода в случае диссоциации их на элементы. Так, например, для форстерита  $\lg P_{\text{O}_2}$  при температуре  $1200^\circ\text{C}$  будет составлять 36,932, поскольку  $\lg K_p$  в этом случае равен 73,864, имея в виду, что  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  диссоциирует на  $2\text{Mg} + \text{Si} + 2\text{O}_2$  и  $K_p_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = \frac{[\text{Mg}]^2[\text{Si}][\text{P}_{\text{O}_2}]^2}{[\text{Mg}_2\text{SiO}_4]}$ , а так как активности твердых веществ практически равны единице

(Кубашевский, Эванс, 1954; Гаррелс, Крайст, 1968), то  $K_p \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = [\text{P}_{\text{O}_2}]^2$ , откуда  $\lg K_p \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2 \lg \text{P}_{\text{O}_2}$  или  $\lg \text{P}_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \lg K_p$ .

Аналогичным образом для энстатита  $\lg \text{P}_{\text{O}_2} = \frac{2}{3} \lg K_p \text{MgSiO}_3$ , так как  $K_p \text{MgSiO}_3 = [\text{Mg}][\text{Si}][\text{P}_{\text{O}_2}]^{3/2} / [\text{MgSiO}_3]$ , для диоксида  $\lg \text{P}_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} \lg K_p \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , для периклаза  $\lg \text{P}_{\text{O}_2} = 2 \lg K_p \text{MgO}$ , для хромшпинелидов и составляющих их миналов  $\lg \text{P}_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \lg K_p \text{R}^m\text{R}^n\text{O}_4$  и т. д.

Очевидно, если принять во внимание данные по устойчивости этих минералов, исходя из полученных величин констант равновесия, то можно считать, что магнезиальные энстатиты в условиях относительно повышенного парциального давления кислорода будут более устойчивы – по сравнению с оливинами (форстеритами). Естественно, наибольший практический интерес представляет анализ термодинамических данных для сложных по составу оксидов, поскольку именно к ним принадлежат широко используемые в промышленности хромитовые, ильменитовые и магнетитовые руды. При этом расчетные значения величин  $\text{P}_{\text{O}_2}$  для сложных оксидов являются производными от составляющих их простых оксидов.

Обращает на себя внимание, что из всех главных минералов и минеральных составляющих Fe-Ti серии (табл. 3) лишь содержащий титан и железо ильменит, помимо чисто титановых минералов (рутил, брукит, анатаз) и минералов железа (магнетит, гематит), принадлежат к числу вполне устойчивых в пределах земной коры и образуется в условиях относительно повышенной фугитивности кислорода. Все же остальные минералы и минеральные разновидности, характеризующиеся широкими вариациями между титаном, железом и магнием, образуются лишь в мантийных условиях – при высокой температуре и в резко восстановительных условиях, что, в первую очередь, определяется относительно ограниченными возможностями их изоморфизма при относительно низкой температуре. При этом все железисто-магнезиальные титановые минералы характерны для более глубокой щелочной кимберлит (лампроит)–карбонатитовой серии, а чисто железистой – для основных пород более умеренной щелочности [1].

Таблица 3

Содержание основных компонентов (в мол.%) в наиболее распространенных минералах титана и железа с магнием, марганцем и свинцом и рассчитанная для них величина давления газовой фазы с учетом давления паров металлов при 1200 К

Минералы	Состав	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	PbO	-lg P <sub>гн</sub>
Армолколлит	Mg <sub>0,75</sub> Fe <sub>2,25</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	76,8	-	8,7	14,5	-	-	21,77
Рутил	TiO <sub>2</sub>	100,0	-	-	-	-	-	15,85
Гейкилит	MgTiO <sub>3</sub>	66,5	-	-	33,5	-	-	15,18
Аризонит	Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	60,0	40,0	-	-	-	-	12,09
Кеннедит	Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> MgTi <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	54,5	36,3	-	9,2	-	-	12,25
Пирофанит	MnTiO <sub>3</sub>	53,0	-	-	-	47,0	-	12,49
Ильменит	Fe <sup>3+</sup> TiO <sub>3</sub>	52,7	-	47,3	-	-	-	11,69
Сенаит [1]	(Mn <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,2</sub> Pb <sub>0,1</sub> )TiO <sub>3</sub>	48,0	-	8,7	-	29,9	13,4	11,55
Псевдобрукит	Fe <sup>3+</sup> <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	42,9	57,1	-	-	-	-	10,48
Псевдобрукит*	Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	33,3	66,7	-	-	-	-	9,58
Ульвошпинель	Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	35,7	-	64,3	-	-	-	9,42
Магнезиоферрит	MgFe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	79,85	-	20,15	-	-	8,81
Мангаозит	MnO	-	-	-	-	100,0	-	8,70
Магнетит	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	69,0	31,0	-	-	-	6,53
Гематит	Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	100,0	-	-	-	-	6,45
Вюстит	FeO	-	-	100,0	-	-	-	5,85
Массикот	PbO	-	-	-	-	-	100,0	3,10

\*По И. Костову (Справочник по минералогии, 1971).

Судя по составу минералов, принадлежащих к группе сложных оксидов титана, содержащих также железо и магний, и приведенных в табл. 3, расчетная величина  $\text{P}_{\text{O}_2}$ , уменьшается не только с увеличением в них количества магния, но и титана. Это хорошо видно при сопоставлении ее для определенной температуры в Fe-армолколлите и в ульвошпинели.

Отметим также, что все основные минералы титана с железом и магнием принадлежат к трем сингониям и кристаллизуются в кубической (ульвошпинель, магнетит и магнезиоферрит) или в тригональной (ильменит с гейкилитовой и пирофанитовой составляющими, армолколлит и гематит), обуславливающих хорошую их взаимную смесимость в области повышенных температур. Лишь рутил, а также брукит и анатаз кристаллизуются в тетрагональной сингонии.

Характерно, что избыточное количество титана, по сравнению с ильменитом или пикроильменитом, обычно пересчитывается на нормативный рутил или на его аналоги – брукит и анатаз. Однако необходимо иметь в виду, что в том случае, если железисто-магнезиальный пикроильменит обладает явно глубинным происхождением и образуется в условиях аномально низкого парциального давления кислорода, ему может сопутствовать и армоколлит. Поэтому большое значение имеет величина парциального давления кислорода, существенно влияющая на состав кристаллизующихся минеральных фаз. Аналогичным образом, при расчете на нормативный минеральный состав титаномагнетитов, обладающих также относительно глубинным происхождением, необходимо рассчитывать фиксируемое с помощью микрозонда переменное количество титана не на ильменит, а на образующуюся в более восстановительных условиях ульвошпинель. Следует также подчеркнуть, что как ульвошпинель, так и армоколлит принадлежат к минералам явно магматического происхождения и образуются в резко восстановительной обстановке, рутил же, а часто и ильменит обладают явно метаморфическим генезисом и кристаллизуются метасоматическим путем, причем явно в более окислительных условиях.

Как следует из многочисленных данных по расчетам  $P_{O_2}$  при диссоциации разнообразных по составу простых и сложных окислов, а также распространенных силикатов, слагающих мафиты и ультрамафиты, армоколлит образуется в наиболее восстановительных условиях. В целом же для минералов из числа силикатов и сложных по составу оксидов, образующихся в наиболее восстановительной среде, намечается определенный ряд по мере их кристаллизации в условиях последовательного повышения  $P_{O_2}$  - при их образовании или диссоциации: армоколлит - диопсид - оливин - энстатит - ульвошпинель - ильменит - хромит - магнезиоферрит - магнетит- гематит. Все эти минералы в составе глубинных ассоциаций образуются в зоне формирования пород, определяемой буфером вюстит - самородное железо, а при последующих метасоматических преобразованиях в пределах земной коры - в условиях магнетит-гематитового буфера. Результаты проведенного изучения влияния величины парциального давления кислорода на порядок кристаллизации породообразующих минералов (табл. 4) свидетельствуют, что его влияние является часто определяющим.

Таблица 4

Изменение расчетной величины парциального давления кислорода ( $-\lg P_{O_2}$ ) при диссоциации силикатов и окислов в условиях различных температур (без учета давления паров металлов)

Минерал и его состав	Температура в градусах Кельвина						
	1800	1700	1600	1500	1400	1300	1200
Армоколлит $Mg_{0,75}Fe_{0,25}Ti_2O_5$	23,935	26,580	29,156	32,098	35,460	39,224	43,550
Fe- Армоколлит $FeTi_2O_5$	22,756	24,774	27,007	29,637	32,641	36,112	40,171
Периклаз $MgO$ [11]	20,938	23,432	26,242	29,438	33,098	36,848	40,938
Диопсид $f = 12 CaMg_{0,38}Fe_{0,12}Si_2O_6$	-	-	24,29	26,67	29,39	32,46	36,00
Оливин $f = 8 Mg_{1,84}Fe_{0,16}SiO_4$	19,37	21,40	23,66	26,21	29,13	32,30	35,87
Энстатит $f = 7 Mg_{0,97}Fe_{0,07}SiO_3$	18,91	20,83	22,94	25,33	28,05	31,06	34,46
Магнезиохромит $MgCr_2O_4$ [11]	18,599	20,311	22,217	24,356	26,778	29,550	32,748
Ульвошпинель $Fe_2TiO_4 (FeO+1/2 TiO_2)$	18,40	20,04	21,80	23,79	26,50	29,40	32,78
Рутил $TiO_2$ [11]	18,072	19,672	21,473	23,519	25,855	28,552	31,705
Эсколант $Cr_2O_3$ [11]	13,052	14,341	15,784	17,423	19,295	21,452	23,969
Вюстит $FeO$ [11]	9,366	10,204	11,068	12,234	13,572	15,120	16,932
Магнетит $FeFe_2O_4$ [11]	8,150	9,081	10,125	11,308	12,665	14,230	16,060
Магнетит $(1/2 FeO+1/2 Fe_2O_3)$	8,222	9,099	10,046	11,212	12,551	14,098	15,907
Гематит $Fe_2O_3$ [11]	7,077	7,993	9,023	10,190	11,529	13,075	14,881

К сожалению, величины изобарных потенциалов и константы равновесий диссоциации многих сложных окислов, включая ульвошпинель и тем более армоколлит, в геологической литературе пока отсутствуют. Поэтому нами сделана попытка их расчета, исходя из величин диссоциации слагающих их простых окислов и на их основе проведения расчетов парциального давления кислорода. Для убедительности здесь же приведены подобные расчеты по этой методике для магнетита и магнезиохромита, сопоставленные с данными, полученными на основе экспериментальных данных и уравнения Чипмана и Самарина, используемого обычно металлургами, свидетельствующие о большом сходстве получаемых значений расчетных величин изменения парциального давления кислорода в широком диапазоне температур и о допустимости подобного методического подхода для оценки  $P_{O_2}$  в ульвошпинели и армоколлите, а также в предполагаемом

нами Fe-армолколите, являющемся продуктом метаморфизма Mg-Fe армолколита и в дальнейшем замещаемом рутилом, брукитом или анатазом.

Необходимо также иметь в виду, что в области высоких температур при расчете величины газовой фазы, которую обычно рассматривают равной парциальному давлению кислорода при кристаллизации минералов из магматических расплавов кристаллизующихся в области температур 1100-1500 °С или интервалу от 1370 до 1770 градусов Кельвина, в соответствии с экспериментальными данными О. Кубашевского и Э. Эванса [3], следует учитывать и летучесть самих металлов. Вследствие этого расчетная величина  $P_{O_2}$  может существенно возрастать, как следует из приведенных в табл. 3 расчетных данных. К сожалению, точно оценить величину влияния давления паров металлов пока невозможно. Поэтому приведенные в ней расчетные значения следует рассматривать как верхний предел расчетных величин  $P_{газ}$ .

В качестве примеров рассмотрим расчет величины парциального давления газовой фазы, с учетом давления паров металлов, при диссоциации различных минералов.

*Форстерит*  $Mg_2SiO_4$ . Константа равновесия его диссоциации, в соответствии с равновесием  $Mg_2SiO_4 \rightarrow 2Mg + Si + 2O_2$ , будет выражаться следующим образом:  $K_p = P_{Mg}^2 \cdot P_{Si} \cdot P_{O_2}^2$ . Так как  $P_{Mg} = 2P_{O_2}$ , а  $P_{Si} = P_{O_2}$ ,  $K_p = (2P_{O_2})^2 \cdot P_{O_2} \cdot P_{O_2}^2 = 4P_{O_2}^5$ , откуда  $lg P_{газ} = 1/5(lg K_p - 0,602)$

*Эстатит*  $MgSiO_3$ . Константа равновесия при диссоциации  $MgSiO_3 \rightarrow Mg + Si + 3/2 O_2$  будет выражаться:  $K_p = P_{Mg} \cdot P_{Si} \cdot P_{O_2}^{3/2}$ . Поскольку  $P_{Mg} = 2P_{O_2}$ , а  $P_{Si} = P_{O_2}$ ,  $K_p = 2P_{O_2} \cdot P_{O_2} \cdot P_{O_2}^{3/2} = 2P_{O_2}^{5/2}$ . Отсюда  $lg P_{газ} = 2/7(lg K_p - 0,301)$ .

*Шпинель*  $MgAl_2O_4$ . С учетом диссоциации на элементы константа равновесия будет выражаться следующим образом:  $K_p = P_{Mg} \cdot P_{Al}^2 \cdot P_{O_2}^2$ . При этом  $P_{Mg} = 2P_{O_2}$  и  $P_{Al} = 4/3 P_{O_2}$ . Таким образом,  $K_p = 2P_{O_2} \cdot (4/3 P_{O_2})^2 \cdot P_{O_2}^2 = 32/9 P_{O_2}^5$ . Откуда  $lg K_p = lg 32 - lg 9 + 5 lg P_{O_2}$  или  $lg P_{газ} = 1/5(lg K_p - 0,651)$ .

*Ильменит*  $FeTiO_3$ . Если выразить константу равновесия диссоциации через парциальное давление кислорода и давление паров металлов, то она будет иметь следующий вид:  $K_p = P_{Fe} \cdot P_{Ti} \cdot P_{O_2}^{3/2}$ . Но  $P_{Fe} = 2P_{O_2}$ , а  $P_{Ti} = P_{O_2}$ . Соответственно  $K_p = 2P_{O_2} \cdot P_{O_2} \cdot P_{O_2}^{3/2} = 2P_{O_2}^{5/2}$ , откуда  $lg P_{газ} = 2/7(lg K_p - 0,301)$ .

*Магнетит*  $Fe_3O_4$ . Константа равновесия диссоциации магнетита, выраженная через давление паров металла и кислорода, имеет вид:  $K_p = P_{Fe}^3 \cdot P_{O_2}^2$ , а так как  $P_{O_2} = 2/3 P_{Fe}$  или  $P_{Fe} = 3/2 P_{O_2}$ , то  $K_p = 27/8 P_{O_2}^5$ , откуда  $lg P_{газ} = 1/5(lg K_p + lg 8 - lg 27)$  или  $lg P_{газ} = 1/5(lg K_p - 0,528)$ .

Результаты выполненных многочисленных расчетов величин парциального давления кислорода и паров металлов в диапазоне повышенных температур для целой серии минералов из числа силикатов, простых и сложных оксидов приводятся в табл. 5

Таблица 5

Изменение давления газовой фазы ( $-lg P_{газ}$ ) при диссоциации оксидов титана, железа, магния, марганца и свинца в области высоких температур (с учетом давления паров металлов)

Минералы	Расчетное уравнение	В градусах Кельвина					
		1700	1600	1500	1400	1300	1200
Армолколлит	$lg P_{газ} = 0,375MgO + 0,125FeO + TiO_2$	13,29	14,58	16,05	17,73	19,61	21,77
Мп-Армолколлит	$lg P_{газ} = 0,25MnO + 0,25FeO + TiO_2$	12,24	13,31	14,55	15,96	17,59	19,49
Fe-Армолколлит	$lg P_{газ} = 0,5FeO + TiO_2$	11,64	12,68	13,90	15,29	16,90	18,77
Рутил $TiO_2$	$lg P_{газ} = 1/2 lg K_p$	9,836	10,74	11,76	12,93	14,28	15,85
Гейкилит $MgTiO_3$	$lg P_{газ} = 0,335MgO + 0,665TiO_2$	9,225	10,14	11,17	12,36	13,68	15,18
Периклаз $MgO$	$lg P_{газ} = 2/3(lg K_p - 0,301)$	8,011	8,948	10,01	11,23	12,48	13,85
Пирофанит $MnTiO_3$	$lg P_{газ} = 0,47MnO + 0,53TiO_2$	8,086	8,700	9,458	10,32	11,32	12,49
Кеннедит	$lg P_{газ} = 0,363Fe_2O_3 + 0,092 MgO + 0,545TiO_2$	7,367	8,103	8,941	9,897	10,99	12,25
Аризонит	$lg P_{газ} = 0,4Fe_2O_3 + 0,6TiO_2$	7,301	8,017	8,831	9,761	10,84	12,09
Ильменит $FeTiO_3$	$lg P_{газ} = 2/7(lg K_p - 0,301)$	7,221	7,865	8,628	9,503	10,51	11,69
Ильменит $FeTiO_3$	$lg P_{газ} = 0,473FeO + 0,527TiO_2$	6,884	7,494	8,217	9,043	9,998	11,11
Сенаит [1]	$lg P_{газ} = 0,364MnO + 0,087FeO + 0,134PbO + 0,48TiO_2$	7,372	7,993	8,703	9,515	10,66	11,55
Псевдобрукит	$lg P_{газ} = 0,57Fe_2O_3 + 0,43TiO_2$	6,218	6,855	7,580	8,408	9,364	10,48
Псевдобрукит*	$lg P_{газ} = 0,667Fe_2O_3 + 0,333TiO_2$	5,607	6,202	6,877	7,648	8,539	9,580
Манганозит $MnO$	$lg P_{газ} = 2/3(lg K_p - 0,301)$	5,999	6,404	6,864	7,390	7,996	8,704
Магнезиоферрит	$lg P_{газ} = 1/5(lg K_p - 0,528)$	4,969	5,563	6,237	7,009	7,852	8,807
Магнетит	$lg P_{газ} = 1/5(lg K_p - 0,528)$	3,738	4,156	4,629	5,172	5,798	6,530
Гематит	$lg P_{газ} = 2/7(lg K_p - 0,25)$	3,497	3,938	4,439	5,012	5,675	6,449
Вюстит	$lg P_{газ} = 2/3(lg K_p - 0,301)$	3,602	3,890	4,279	4,725	5,241	5,845
Водяной пар	$lg P_{газ} = 2/3(lg K_p - 0,301)$	3,327	3,648	4,014	4,432	4,914	5,461

В той же табл. 5 приводятся выведенные нами для всех рассмотренных минералов, принадлежащих к группе простых окислов, расчетные уравнения оценки величины газовой фазы. Судя по приведенным данным, понижение температуры магматического расплава на 500-600° сопровождается повышением парциального давления кислорода в 700-1000 раз, то есть на весьма существенную величину. При этом следует учитывать, что если силикаты, в первую очередь оливины и моноклинные пироксены, отличаются весьма стабильным составом, то простые и особенно сложные окислы обладают весьма умеренной термодинамической прочностью и легко замещаются вторичными минералам, более устойчивыми в условиях пониженных температур и более высокой фугитивности кислорода. Именно поэтому последние очень часто выступают в качестве индикаторов при оценке РТ условий кристаллизации различных пород и слагающих их типоморфных минералов. Соответственно присутствие армоколита, образующегося при аномально низком парциальном давлении кислорода, может рассматриваться в качестве одного из самых важных критериев при выявлении наиболее глубоких минеральных парагенезисов, которые изучаются, в частности, при поисках алмазов.

Из приведенных в недавно опубликованной нашей работе [5] систематизированных данных расчетных величин кислорода при кристаллизации крупных алмазов октаэдрического, ромбододекаэдрического и кубического габитуса в кимберлитах различных регионов мира, включая Якутию и Урал и область его обрамления, следует, что включения в них высокотемпературной барофильной ассоциации, включающей высокохромистые хромшпинелиды и пикроильмениты, не случайно и свидетельствует о весьма низком парциальном давлении кислорода при их кристаллизации (табл. 6), причем  $P_{O_2}$  образования алмазов ближе всего соответствует приведенным расчетным данным для сложных окислов с учетом давления паров металлов, приведенных в табл. 5, что объективно свидетельствует о кристаллизации последних из высокотемпературных расплавов.

Наличие в изучаемой минеральной ассоциации армоколита однозначно свидетельствует о наиболее восстановительных условиях при ее формировании и соответствует буферу вюстит – самородное железо. Поэтому неслучайно как С.Н. Цымбал с коллегами [7], так и А.В. Осипенко и В.Г. Сидоров [6] в парагенезисе с марганцовистым армоколлитом отмечали самородное железо.

Судя по приведенным значениям величин  $P_{O_2}$  для армоколита и для различных модификаций алмазов, последние образуются в условиях более высоких значений фугитивности кислорода, чем армоколлиты. Наличие их, таким образом, должно свидетельствовать об изначальном существовании аномально восстановительных условий и очень низком парциальном давлении кислорода – более низком, чем даже при образовании алмазов.

Таблица 6

Состав газовой фазы во включениях алмаза и расчет  $P_{O_2}$  в алмазах различного габитуса и происхождения

Местонахождение алмазов	Генетический тип алмаза и его габитус	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Расчетное $P_{O_2}$ , атм	Автор исследований
		Объемные %			
Различные регионы мира	Октаэдрический	33,3	20,6	$8,5 \cdot 10^{-12}$	С.Е. Melton, А.А. Giardini (1974)
	Кубический	3,1	68,7	$1,1 \cdot 10^{-8}$	
Якутские кимберлиты	Ультраосновного парагенезиса	5,97	14,82	$1,4 \cdot 10^{-10}$	Г.П. Буланова и др. (1993)
	Эклогитового	2,75	19,72	$1,15 \cdot 10^{-9}$	
Архангельские кимберлиты	Кривогранные октаэдры	1,21	34,14	$1,78 \cdot 10^{-8}$	З.В. Бартошинский и др. (1992)
	Ромбододекаэдры	1,03	69,82	$1,03 \cdot 10^{-7}$	

Первоочередным районом для поисков минералов армоколлитовой группы является Красновишерский район на западном склоне Северного Урала, кимберлиты Архангельской алмазоносной провинции, а также районы обрамления Башкирского поднятия на западном склоне Южного Урала. Опубликованные ранее Л.И. Лукьяновой [4] и нами [5] сведения об армоколлите среди продуктов метаморфизма ильменита и пикроильменита среди алмазоносных россыпей Красновишерского района пока следует рассматривать как предварительные. Результаты микроскопических исследований пикроильменитов этого района, полученные В.В. Жуковым [2], свидетельствуют, что краевые высокотитанистые зоны зерен пикроильменитов представлены вероятнее всего рутилом или широко распространенным здесь анатазом. Поэтому для надежной идентификации высокотитанистых зерен среди тяжелых шлихов и в протоlochках,



свидетельствующих о существовании в этих областях аномально восстановительных условий и подводящих флюиды по глубинным разломам, помимо микрозондовых анализов необходимы систематические рентгеноструктурные исследования, включающие замеры параметров элементарной ячейки исследуемых зерен и определение интенсивности их рентгеновской дифракции.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Езерский В.А.** Ильменит и продукты его замещения из алмазоносных отложений Красновишерского района // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Сб. науч. ст. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2001. С. 86-93.
2. **Жуков В.В.** Минералогические особенности туффзитов Волынского месторождения алмазов. // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Сб. науч. ст. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2001. С. 76-86.
3. **Кубашевский О., Эванс Э.** Термохимия в металлургии. М.: ИЛ, 1954.
4. **Лукьянова Л.И., Жуков В.В., Кириллов В.А. и др.** Субвулканические взрывчатые породы Урала – возможные коренные источники алмазных россыпей // Региональная геология и металлогения. 2000. № 12. С.134-157.
5. **Малахов И.А.** Расчет формул минералов и использование их типохимизма для выявления генетической природы и формационной принадлежности пород: Учебное пособие. Екатеринбург: Изд. УГТГА, 2002. 228 с.
6. **Осипенко А.В., Сидоров Е.Г.** Пирофанит, манганоильменит и Mn-армолколит из гипербазитовых массивов Камчатки // Зап. ВМО. 1999. № 6. С. 68-73
7. **Цымбал С.Н., Татаринцев В.И., Легкова Г.В., Егорова Л.Н.** Армолколит – первая находка в СССР // Минералогический журнал. 1980. № 2. С. 87-95.
8. **Anderson A.T., Bunch T.E., Cameron E.N. et al.** Armalcolite: A new mineral from the Apollo 11 samples. Proc. Apollo 11. Lunar Sci. Conf., 1970, 1, P. 55-63.
9. **Haggerty S.E.** The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlites. Abstr. Vol. Intern. Confer. on Kimberlites, 1973. P. 147-150.
10. **Haggerty S.E.** Luna 20: Mineral chemistry of spinel, pleonaste, chromite, ulvospinel, ilmenite and rutile. Geochim. et cosmochim Acta, 1973. 37. N 4. P. 857-867.
11. **Robie R.A. and Waldbaum D.R.** Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K (25°C) and one atmosphere pressure and at higher temperatures. Geol. Surv. Bull., No 1259, Wash., 1968.
12. **Velde Danielle.** Armalcolite-Ti-phlogopite-diopside-analcite-bearing lamproites from Smory Butte Garfielty Country, Montana. Amer. Miner. 1975, 60, N 7-8. P.566-573.

УДК 550.4: 551.31/35 (571.1)

**В.П. Алексеев, С.С. Газалеев, Л.И. Свечников**

#### **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОТЛОЖЕНИЙ ТЮМЕНСКОЙ СВИТЫ ШАЙМСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО РАЙОНА: ВЕРИФИКАЦИЯ ЛИТОЛОГО-ФАЦИАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

##### **Постановка проблемы**

Внедрение в геологическую практику изначально генетических исследований, одним из наиболее ярких примером которых является литолого-фациальный анализ, по-прежнему сдерживается ссылками на субъективность определения генезиса породы (фаии) уже на полевой стадии ее описания. Мы отдаем себе отчет в том, что неприятие этих работ не удалось преодолеть за всю более чем 50-летнюю историю изучения осадочных пород после проведения Первого Всесоюзного литологического совещания (1952 г.), хотя в его Решении подтверждена правомерность применения сравнительно-исторического метода при изучении осадочных отложений. Укажем на одну из причин, создающих трудности в использовании генетических работ, для чего в очередной раз