

ВА-ФЛОГОПИТ И SR- АПАТИТ КАК ПРОДУКТЫ ПОЗДНЕМАГМАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОСТАТОЧНЫХ РАСПЛАВОВ-РАСТВОРОВ С РАННИМИ ВКРАПЛЕННИКАМИ (УЛЬТРАКАЛИЕВЫЙ БАЗИТОИДНЫЙ КОМПЛЕКС, ЮГО-ВОСТОЧНЫЙ ПАМИР)

Соловова И.П., Гирнис А.В., Рябчиков И.Д.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ)
РАН, 119017 Москва, Старомонетный пер. 35, Россия girnis@igem.ru

В магматических процессах высокие концентрации ВаО и SrО в расплавах обычно реализуются на поздне- или постмагматических стадиях эволюции магм, характеризующихся преимущественно щелочной спецификацией. Эти элементы являются важной составляющей флогопита и апатита. Высокобариевые флогопиты и Sr-apatиты были нами обнаружены при изучении пород кайнозойского ультракалиевого базальтоидного комплекса Дункельдык (юго-восточный Памир). Комплекс состоит из системы даек, включающих карбонатитовые тела, субвулканического массива и ряда трубок взрыва. Фергусит одной из трубок взрыва пронизан тонкими прожилками (до 1 см) карбонатного состава. Основные вкрапленники этих прожилков, клинопироксен, флогопит и апатит, погружены в закристаллизованную карбонатную матрицу. В основной массе, помимо Sr-содержащего кальцита, присутствует 15-20 об.% силикатных, окисных и сульфидных минералов, среди которых диагностированы H₂O, CO₂, S, F и Cl - содержащие фазы (например, куспидин, канкринит, скаполит, цеолиты, джерфишерит). Вкрапленники распределены неравномерно и образуют скопления, что позволяет рассматривать структуру прожилков как гломерозернистую. Изучение первичных расплавных включений силикатного и карбонатного состава в клинопироксенах позволило подтвердить магматический генезис карбонатного вещества, отделившегося в результате ликвации от силикатной магмы (K₂O/Na₂O = 4) при температуре до 1200°C и давлении до 0.7 ГПа.

Идиоморфные кристаллы апатита и флогопита имеют четкие границы с карбонатной матрицей. Большинство зерен апатита обрамлено (в пределах границ зерен) удлиненными бесцветными кристаллами со значительно более высокими оптическими показателями преломления. Призмы флогопита бурого цвета слабо плеохроируют от светло - до темно-коричневого цвета.

При работе на микрозонде в апатите и флогопите обнаружены участки, заметно различающиеся по химическому составу (рис. 1, табл. 1). Центральные зоны апатита имеют слабо выраженную ритмичную зональность (рис. 1а): возрастание концентраций SrО положительно коррелирует с содержанием в них Ce₂O₃, La₂O₃, ВаО и SiO₂, и обратно – с СаО, что указывает на характер структурных замещений [1].

Детальное исследование Sr-содержащих апатита было проведено Шахмурадяном и др. [1]. Из приводимой ими сводной таблицы следует, что Sr-apatит входит в состав парагенезиса целого ряда высокощелочных магматических пород, а также связанных с ними пегматитов и карбонатитов. Кроме того, Sr-apatит является типоморфным минералом метасоматических образований.

Таблица 1. Представительные анализы апатитов, мас.%

	CaO	SrO	BaO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	Сумма
1	55.00	0.77	0.08	0.09	0.37	40.72	3.67	100.70
2	51.64	3.58	0.42	0.45	0.96	40.29	3.27	100.61
3	52.02	1.21	0.00	н.о.	н.о.	41.93	4.39	99.55
4	53.81	1.85	0.02	0.25	0.62	38.07	3.42	98.04
5	40.12	19.04	1.95	н.о.	н.о.	35.90	3.13	100.14
6	43.28	13.24	1.44	0.75	1.55	36.32	2.69	99.27
7	41.03	16.49	1.93	0.37	1.37	37.35	2.48	101.02

Образование оптически груборельефных бесцветных кристаллов Sr-апатита на краях умеренно стронциевых апатитов (рис. 1b) с сохранением исходного габитуса минерала свидетельствует о более позднем его появлении. Сравнение коэффициентов распределения Sr между апатитом, расплавом или флюидом показывает, что для пары апатит - расплав он варьирует в пределах 1.1 до 1.4 [2]. В этом случае кристаллизация апатита с 19 мас.% SrO потребовала бы наличия в исходном силикатном расплаве нереально высокой концентрации SrO (17-13 мас.%). Содержание SrO в карбонатном расплаве, равновесном с Sr-апатитом, должно быть порядка 7 мас.%, ($K = 0.4$, [3]), что также не отвечает реально определенной величине (0.15 мас.%). И, наконец, коэффициент распределения Sr между апатитом и водосодержащим флюидом варьирует от 20 до 50 [4]. Концентрация Sr в этом флюиде близка к 0.85 мол.%. Существование высоководных флюидов на поздних этапах эволюции магматической системы подтверждается присутствием в закристаллизованных карбонатных жилах межзерновых (пленочных) растворов, гомогенизация которых в жидкость наблюдалась в криокамере при 160°C [5]. Более того, во флюоритах карбонатных тел (даек) изучены солевые кальцит - содержащие включения с 10-20% H₂O (температура гомогенизации 740°C и 570 - 680°C). Накопление стронция в ходе эволюции магматической системы нашла отражение в фазовом составе включений в минералах наиболее дифференцированных пород комплекса (тингуаитов, лейцитовых фергусит-порфиров, сиенит-порфиров). Например, в силикатно-солевых включениях из апатитов по оптическим свойствам и методом сканирования в характеристических излучениях на электронном микронзонде был обнаружен стронцианит SrCO₃ [6].

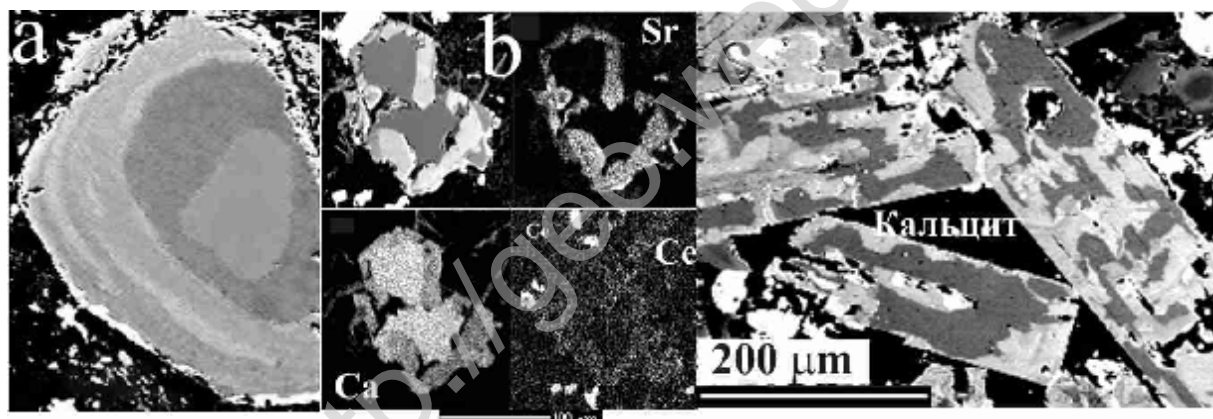


Рис. 1. Вид кристаллов апатита (а, b) и флогопита (с) в электронах. Для апатита дополнительно приведены фотографии в характеристических излучениях Sr, Ca и Ce (b).

Для вкрапленников флогопита методом электронного микронзондирования установлена резко выраженная неоднородность по составу, проявляющаяся в виде пятнистой структуры, бессистемном чередовании светлых и темных участков (рис 1с). Более светлые в отраженных электронах участки обогащены BaO, MgO и F, темные - SiO₂, K₂O и FeO при содержании F 1.2 – 3.8 мас. %. Количество BaO (таблица 2) во флогопитах варьирует в пределах 0.68 - 10.9 мас.%. Максимальная концентрация BaO отвечает присутствию в структуре флогопита высокой доли Ba-минерала – киношталита.

Условия кристаллизации Ba-флогопита могут быть оценены с использованием коэффициентов распределения Ba между флогопитом и расплавом. Согласно предложенной К. Райтером и И. Кармайклом [7] зависимости, для флогопитов с 0.68 – 1.6 мас.% давление составляет 0.69 ГПа при 1150°C, то есть он является одной из наиболее ранних фаз. Температура принята равной температуре гомогенизации расплавных включений в сосуществующих с флогопитом клинопироксенах (1150–1180°C).

Остается до конца неясным механизм образования участков флогопита, резко обогащенных BaO. Возможны следующие варианты: 1) распад флогопит – киношталитового

Таблица 2. Представительные анализы флогопитов, мас.%

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	BaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	F	Сумма
1	37.82	3.95	14.45	15.27	16.13	0.68	0.00	0.21	9.40	0.03	1.55	99.49
2	36.51	5.25	15.22	16.00	14.26	1.59	0.11	0.16	9.28	0.02	1.62	100.02
3	34.59	4.50	15.86	15.46	15.94	1.84	0.00	0.19	8.83	0.02	3.77	101.00
4	35.65	4.75	15.25	15.57	14.63	3.06	0.19	0.29	8.62	0.02	1.15	99.18
5	35.06	4.54	15.64	16.06	14.61	3.12	0.00	0.24	8.71	0.01	1.26	99.25
6	34.24	5.41	15.14	15.26	13.51	3.82	0.02	0.25	8.10	0.07	1.59	97.41
7	34.20	5.77	15.03	16.41	13.48	4.04	0.05	0.20	8.31	0.00	1.84	99.33
8	34.70	5.54	15.12	16.40	13.80	4.57	0.01	0.20	8.31	0.01	1.70	100.36
9	33.58	3.97	12.78	15.05	17.57	8.14	0.21	0.30	6.64	0.01	4.24	102.49
10	34.23	4.02	13.60	9.05	18.22	9.11	0.04	0.32	6.82	0.00	6.11	101.52
11	33.44	5.18	13.19	10.37	17.07	10.00	0.10	0.53	6.50	0.03	4.03	100.44
12	35.64	4.52	12.73	9.15	17.63	10.88	0.10	0.26	6.37	н.о.	н.о.	97.28

твердого раствора, 2) кристаллизация из расплава (раствора), 3) реакционное взаимодействие ранних кристаллов с остаточными расплавами (растворами).

1) *Распад флогопит – киноштиталитового твердого раствора.* Установлено, что при повышении давления распад Ba-содержащих слюд возможен из-за несколько большей элементарной ячейки киноштиталита по сравнению с биотитом [7]. Однако в изученных флогопитах типичные текстуры распада (закономерно ориентированные вросстки – ламелли) отсутствуют. Кроме того, при изучении пород Дункельдыкского комплекса признаки ретроградного повышения P-T параметров в магматической системе не зафиксированы. Отсутствуют следы расплава вокруг многочисленных кристаллических включений во вкрапленниках. Гомогенизация силикатных расплавных включений в минералах пород комплекса происходит при закономерно понижающихся температурах - от 1180°C в клинопироксенах до 970°C в санидинах. Этот ряд продолжают солевые расплавные включения – их гомогенизация наблюдалась при 940°C в поздних апатитах и 740-570°C во флюоритах. Кроме того, давление, оцененное для высокобариевого флогопит по [7], значительно ниже, чем при кристаллизации умереннобариевых слюд (60 - 160 МПа против 0.69 ГПа). В итоге можно утверждать, что появление участков флогопита с концентрацией BaO до 10 мас.% не связано с механизмом распада твердого раствора.

2) *Кристаллизация высокобариевых флогопитов из расплава (раствора).* Экспериментально показано, что во флогопит может входить по крайней мере 3 мас.% BaO при 800°C и 0.2-2 кб. [8]. В кимберлитах и карбонатитах Архангельской области обнаружены зональные флогопиты, в краевых зонах которых концентрация BaO достигала 11 мас.% [9], что близко к полученным нами значениям. Для слюд с 10-8.9 мас.% BaO коэффициент распределения $K^{\text{флогопит/расплав}}$ составляет 4 ± 1.5 [7]. При этом расплав должен содержать до 3 мас % BaO, что и было обнаружено в некоторых стеклах гомогенизированных включений из вкрапленников клинопироксена карбонатных жил. Факт накопления Ba (так же, как и Sr) в ходе кристаллизационной дифференциации магмы подтверждается присутствием витерита (BaCO₃) в качестве дочерней фазы силикатно-солевых включений в апатитах наиболее поздних пород комплекса. Эти факты не противоречат предположению о кристаллизации высокобариевых флогопитов из расплава (раствора).

Однако анализ химических составов изученных слюд показывает, что если на диаграммах в координатах BaO – K₂O (а также SiO₂, FeO, Al₂O₃) все флогопиты ложатся на «единый» эволюционный тренд (рис. 2), то для BaO - MgO этой закономерности подчиняются только слюды с содержанием BaO от 0.68 до 4.6 мас.%. Между 4.6% и 8.2%

BaO промежуточные составы отсутствуют (63 анализа). Флогопиты с 8-10% BaO и максимальным количеством MgO (и F) образуют компактное поле вдали от тренда. Исходя из этого, можно предположить, что на определенном этапе эволюции системы произошло

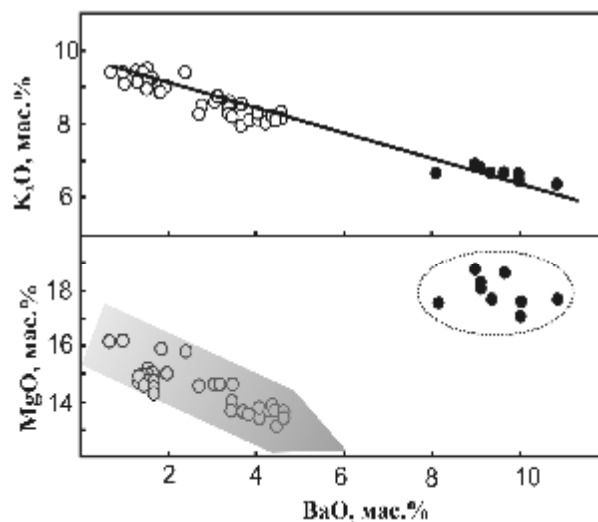


Рис. 2. Составы флогопитов в координатах ВаО-К₂О и ВаО-МgО. Белые кружки – флогопиты с 0.68 – 4.8% ВаО, черные - с 8 – 10% ВаО.

резкое изменение состава питающей среды, т.е. появление Ва-флогопитов не связано с кристаллизационной дифференциацией.

3) Реакционное замещение.

Флогопит является одним из наиболее ранних вкрапленников в карбонатитовых прожилках. Поскольку большинство фаз основной массы обогащены калием, например кальсилит, К-полевой шпат и другие, его кристаллизация на определенном этапе прекращается (возможно, при достижении концентрации 4.8% ВаО). При накоплении в остаточных расплавах летучих (в первую очередь Н₂О) и флюидомобильных компонентов формируется минералообразующая среда, неравновесная с ранним флогопитом. Это, в свою очередь, может приводить к его растворению (выщелачиванию) и переотложению с сохранением внешней формы кристалла [11]. Состав такого флогопита будет равновесен с новой позднемагматической минералообразующей средой, насыщенной Н₂О, F и обогащенной ВаО и MgO (для карбонатитового расплава). Поскольку на диаграмме (Ba+Ti+Al) – (K+(Mg+Fe)+Si) (рис. 3) [7] все изученные флогопиты попадают в область перекрытия

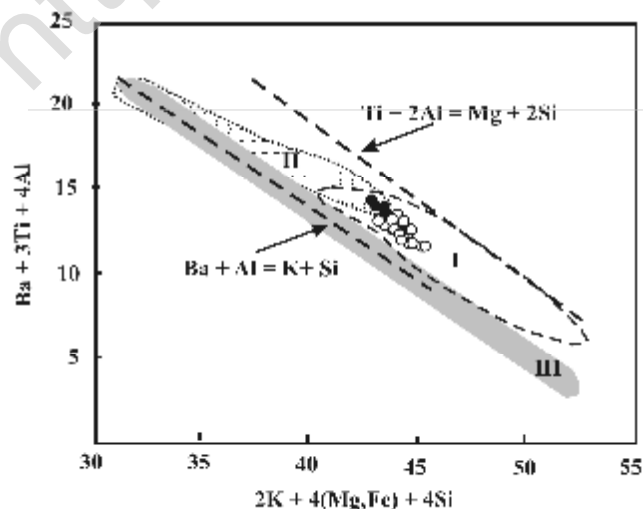


Рис. 3. Ковариации групп элементов в структуре флогопита. Показаны поля природных слюд: магматические флогопиты, вкрапленники (I) и микрокристаллы основной массы магматических пород (II); III – флогопиты скарнов и метаморфических пород.

полей кристаллизации фаз основной массы щелочных пород и вкрапленников, перекристаллизация флогопита, по-видимому, связана с поздне- или постмагматической стадией формирования Дункельдыкского комплекса.

Таким образом, зафиксированное изменение ранних вкрапленников флогопита и апатита отражает интенсивное накопление летучих и флюидомобильных компонентов (Ba, Sr) на поздних стадиях развития магматической системы. Можно предположить, что развитые в пределах комплекса Ba, флюоритовое и редкометальное оруденения генетически связаны с пролонгированной эволюцией первичных (мантийных) магм, вплоть до формирования расплав-растворов и гидротермальных сред.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и проекта Ведущих школ

Литература

1. Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Mitchell R.H. 2002. Can. Miner. V. 40. 121-136.
2. Watson E. B., Green T. H. 1981. Earth Planet. Sci. Lett. V. 56. 405-421.
3. Klemme S., Dalpe C. 2003. Am. Mineral. V. 88. 639– 646.
4. Ayers J. C., Watson E. B. 1993. Chem. Geol. V. 110, 299-314.
5. Соловова И.П., Гирнис А.В., Рябчиков И.Д. 1996.Петрология. Т. 4. № 4. 339-363.
6. Соловова И.П., Гирнис А.В., Гужова А.В., Наумов В.Б. 1992. Геохимия. № 1. с. 68-77.
7. Righter K., Carmichael I.S. 1996.Contrib. Mineral. Petrol. V. 123. P. 1–21.
8. Wunder B., Melzer S. 2002. Eur. J. Mineral. V.14. 1129–1138.
9. Beard A.D., Downes H., Hegner E., Sablukov S.M. 2000. Lithos. V. 51. 47–73
10. Годовиков А.А. Введение в минералогию. 1973. Изд. "Наука", Сиб. отд., 254 с.

ЯВЛЕНИЯ ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ РУДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Сук Н.И.

*Институт экспериментальной минералогии РАН, г.Черноголовка Московской обл.
sukni@iem.ac.ru*

Расслоенные интрузивные комплексы являются продуктами сложной эволюции гетерогенных флюидно-магматических систем, представленных как алюмосиликатным расплавом, так и флюидной фазой, которая может трансформироваться в высококонцентрированную солевую жидкость. В предшествующих работах на примере гранитных систем было показано, что роль гидротермальных растворов в формировании рудных месторождений недостаточно эффективна [7, 13], в то время как важную рудогенерирующую роль приобретают плотные солевые фазы, которые возникают при эволюции флюидных систем, отделяясь в результате развития в них жидкостной неоднородности.

Наиболее полно свойства водно-силикатно-солевых смесей описываются фазовыми диаграммами. В настоящее время выделяют так называемые системы I-го и II-го типов [10, 6]. Эти типы систем разделяются по относительному положению критических кривых и кривых трехфазных равновесий. Для первого типа систем характерно отсутствие пересечения критической кривой кривой трехфазного равновесия. Обычно такие соли имеют положительный температурный коэффициент растворимости. Для второго типа систем характерно пересечение указанных двух кривых в точках, называемых верхней (Q) и нижней (P) критическими точками. Особенности фазовых отношений для водных растворов солей II-го типа (NaF, LiF, Na₂Si₂O₅, Na₂CO₃, Na₂SO₄ и др.) позволяют считать их оптимальной средой для процессов концентрирования, транспортировки и отложения рудных компонентов при