

**НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРУКТУРАХ РАСПАДА ТИТАНОМАГНЕТИТА ИЗ
ПИРОКСЕНИТОВ КОКШАРОВСКОГО МАССИВА (ПРИМОРЬЕ)**

Л.Ф. Симаненко, О.И. Шарова, С.А. Щека

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку 159,
г. Владивосток, 690022, e-mail: ludmilasimanenko@yandex.ru*

Поступила в редакцию 1 октября 2010 г.

Изучены структуры распада твердого раствора титаномагнетита из рудных пироксенитов первой интрузивной фазы Кокшаровского массива ультраосновных щелочных пород в предполагаемой последовательности их возникновения и преобразования. Характер структурного рисунка и особенности состава ранних продуктов распада свидетельствуют о сравнительно высоких скоростях остывания породы. Показана общая тенденция изменения состава изученных оксидных фаз во времени. Рассчитанная температура начала распада твердого раствора титаномагнетита равна 650–600 °С.

Ключевые слова: титаномагнетит, ильменит, структуры распада, Кокшаровский массив, Приморье.

ВВЕДЕНИЕ

Явление распада твердых растворов минералов издавна привлекало внимание минералогов. Литературные сведения по проблемам фазовой неоднородности минералов достаточно многочисленны [1–4, 6, 9, 12–16, 21 и др.]. Многие исследователи обращались к изучению распада минеральных твердых растворов неоднократно, что служит свидетельством сложности и важности данной проблемы. На примере многих объектов было показано, что состав, морфология и пространственное распределение отдельных минеральных фаз распавшегося твердого раствора, и в частности, титаномагнетитового, могут отражать особенности геологической истории формирования и эволюции магматических пород, в том числе на постмагматическом этапе. Благодаря своеобразию химических и морфологических особенностей продуктов распада, обусловленному, главным образом, позднемагматическим этапом термально-флюидного преобразования рудного пироксенита, руды Кокшаровского массива представляют большой интерес в качестве объекта для детального изучения фазовой неоднородности титаномагнетита. Кроме того, полученные результаты могут быть востребованы при технологической переработке руд.

**КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
МАССИВА**

Геологическое строение и минералого-геохимические особенности ультраосновных щелочных пород Кокшаровского массива изложены в ряде работ [7, 8, 10, 11 и др.]. Краткая характеристика структур распада титаномагнетита и данные по химическому составу породообразующих и аксессуарных минералов рудных и биотитизированных пироксенитов Кокшаровского массива приведены в работе М.Г. Руб с соавторами [12]. Однако ряд вопросов, по нашему мнению, остались нерешенными. Поэтому авторы сосредоточили свое внимание на детальном изучении химизма Fe-Ti-оксидов и, в частности, минеральных микрофаз, образовавшихся при распаде титаномагнетитового твердого раствора.

Согласно цитированным работам, Кокшаровский массив относится к щелочно-ультраосновной вулcano-плутонической формации, в состав которой помимо концентрически-зональных габбро-перидотитовых интрузивов входят вулканические аналоги – пикриты, щелочные базальты, меймечиты [5, 18]. Массив представляет собой плитообразное тело протяженностью около 17 км при ширине выходов от 0.8 до 2 км, вытянутое в северо-восточном направлении в соответствии с простиранием вмещающих юрских отложений. Он имеет активные контакты с вмещаю-

щими породами и обнаруживает признаки близповерхностной кристаллизации. Основная часть массива сложена крупнозернистыми пироксенитами, включая апатитовые, сфеновые, рудные и перовскиновые разновидности. Поздние фазы сложены разнообразными щелочными породами, вплоть до нефелиновых сиенитов, и карбонатитами. Первичные породы подверглись интенсивной амфиболизации и биотитизации на позднемагматическом этапе с образованием высокотитанистых керсутита и титанобиотита. Титанобиотит в зоне гипергеза, мощность которой в массиве достигает 40 м, преобразован в вермикулит. Таким образом, Кокшаровский массив помимо быстрой кристаллизации испытал несколько этапов флюидно-термальной переработки.

МИНЕРАЛОГИЯ МИНЕРАЛОВ-ОКСИДОВ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУР РАСПАДА

Настоящее исследование проведено на образцах рудных пироксенитов, отобранных на участке водораздела ручьев Масленникова и Калугина (восточная окраина села Кокшаровка). Образцы для исследования были любезно предоставлены В.В. Голозубовым (ДВГИ ДВО РАН). Изученные нами образцы пироксенитов относятся к I интрузивной фазе, слагающей основную часть Кокшаровского массива [12]. Доля титаномагнетита и ильменита составляет в них первые десятки процентов от общего объема породы. Титаномагнетит совместно с ильменитом выделяется позднее силикатов в собственно магматическую стадию формирования пород. Ильменит-титаномагнетитовые сростки (размером от десятых долей мм до первых см) выполняют интерстиции между кристаллами титанистого авгита (60–80 % от объема породы), что обуславливает сидеронитовую структуру породы. Наиболее ранние генерации титаномагнетита устанавливаются в виде мелких округлых включений в клинопироксене. В отдельных образцах отмечается гематит, являющийся продуктом окисления магнетита и ильменита. Рудные акцессории представлены сульфидами Fe, Cu и Ni (пирротин, халькопирит, пентландит). Размер зерен сульфидов не превышает первые сотые доли мм.

В настоящем работе главное внимание уделено изучению химического состава первичных и вторичных (“распадных”) оксидных минералов и соотношения особенностей их химизма с главными типами структур распада титаномагнетита. Все анализы выполнены на микроанализаторе JXA-8100 в ДВГИ (аналитики Екимова Н.И., Молчанова Г.Б., Шарова О.И.). Соотношение закисного и окисного железа установлено расчетным путем исходя из ти-

повой кристаллохимической формулы минерала. Для удобства номера анализов в таблицах и номера точек на рисунках совпадают.

Титаномагнетит

Микроскопические исследования титаномагнетита показали, что все его зерна (в том числе и мелкие включения в Ti-авгите) характеризуются микронеоднородным строением. Размер и соотношение главных минеральных фаз распада (ильменита, магнетита и шпинели) весьма изменчивы. Спецификой кокшаровского титаномагнетита является большое разнообразие его структур распада.

По особенностям морфоструктурного строения матрицы титаномагнетита выделено несколько главных типов структур распада титаномагнетита. Для удобства особенности химизма титаномагнетита будут рассматриваться в “интерьере” этих выделенных типов структур распада, предположительно последовательно возникавших на разных стадиях становления и преобразования массива.

1 тип – структура распада наиболее ранних генераций титаномагнетита, образующих мелкие (20–100 мкм в поперечнике) включения в Ti-авгите (рис. 1).

Из-за малого размера зерен ранних генераций титаномагнетита конкретные фазы распада в его матрице в диапазоне оптической микроскопии не дифференцируются, в единичных случаях в неоднородном матриксе раннего титаномагнетита устанавливаются индивидуализированные пластинчатые выделения ильменита (рис. 1В). Растровый анализ наиболее раннего титаномагнетита показывает аномально высокие содержания титана (16.17–16.71 % TiO_2), а также повышенные концентрации магния (до 4.95 % MgO) и алюминия (до 2.66 % Al_2O_3) (табл. 1, ан. 1, 2).

2 тип – структура распада титаномагнетита, ассоциирующего с первичным ильменитом (рис. 2, 3).

Титаномагнетит образует зерна неправильной формы в сростании с соразмерными зернами ильменита, выполняя интерстиции между кристаллами титанаугита (рис. 1–3). Структура распада титаномагнетита в сростках с первичным ильменитом характеризуется весьма тонкой размерностью минеральных фаз распада. Продуктами распада являются магнетит, ильменит и шпинель. Характер структурного рисунка фаз распада (неориентированное, хаотичное их распределение) и их субмикроскопический размер (0.0n–0n мкм) предполагают условия повышенной температуры, быстрого ее падения и более высокой химической активности кислорода [17].

Содержание основных компонентов в титаномагнетите из парагенезиса с первичным ильменитом

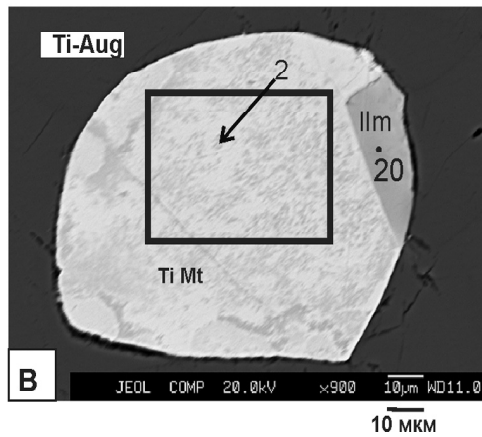
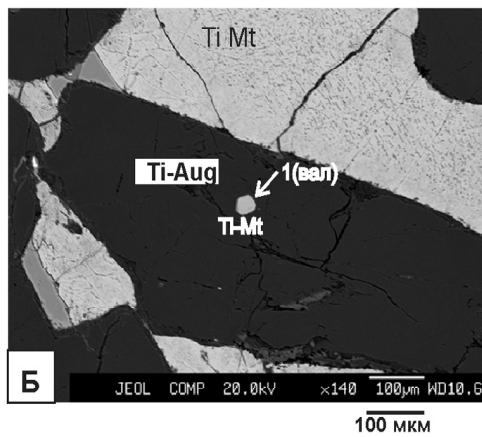
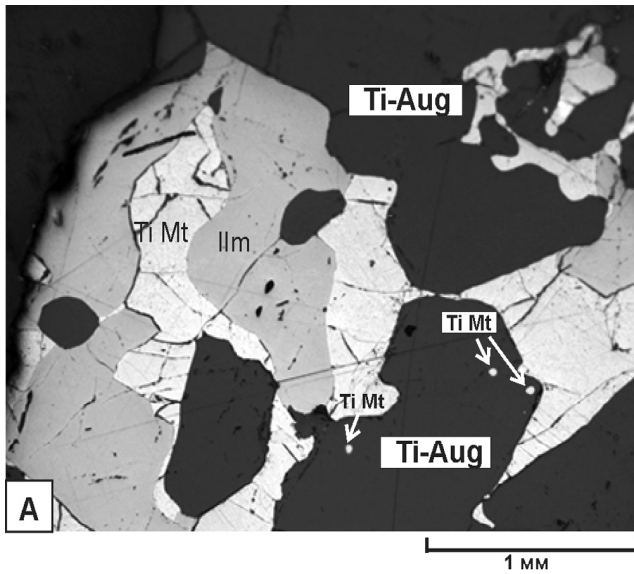


Рис. 1. Ильменит-титаномагнетитовый сросток в сидеронитовом цементе пироксенита в образце к-1.

А – общий вид сростка под микроскопом. Белыми стрелками отмечены мелкие включения титаномагнетита в авгите. Б, В – изученные включения раннего титаномагнетита в пироксене. Здесь и далее точками показаны места проведения анализа. В черной рамке – участки сканирования $\approx 40 \times 30$ мкм (валовый состав). Цифры при точках и рамках соответствуют номерам анализов в таблицах 1–3.

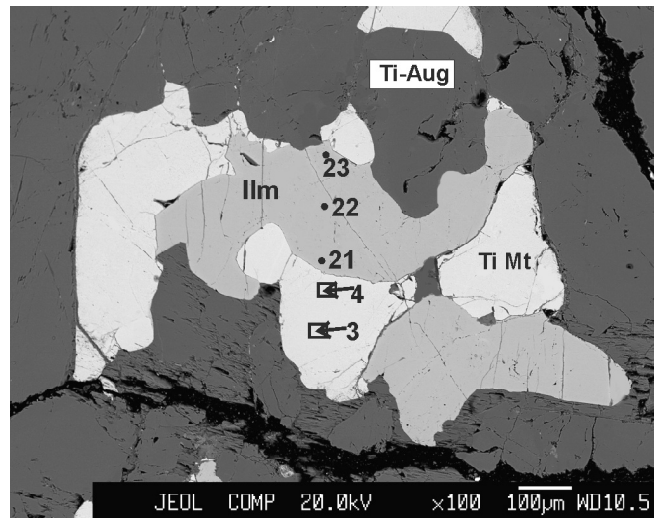


Рис. 2. Ильменит-титаномагнетитовый сросток в сидеронитовом цементе пироксенита в образце к-2. Изображение в отраженных электронах.

изучены в двух образцах (к-2 и к-3) и приведены в таблице 1 (ан. 3–6 – это валовые составы, полученные сканированием участков 40×30 мкм). Растровый анализ титаномагнетита показывает относительно низкие содержания титана в изученных ильменит-титаномагнетитовых сростках (до 4.98 % TiO_2), заметные примеси алюминия (до 2.49 % Al_2O_3), относительно низкие – магния (до 1.28 % MgO). Уровень примесей марганца и ванадия находится в диапазоне 0.21–0.61 % MnO и 0.45 и 0.59 % V_2O_5 , оставаясь практически постоянным для всех образцов.

Если в образце к-2 (рис. 2) размеры фаз распада в титаномагнетите оказались слишком малы для исследования их состава под микрозондом, то в образце к-3 в отдельных участках тонкого распада титаномагнетита были установлены мономинеральные обособления магнетита, достигавшие нескольких мкм в поперечнике) (табл. 1, ан. 7–9). Содержания TiO_2 и Al_2O_3 в гомогенных обособлениях магнетита низкие (0.94–1.63 и 0.57–0.77 мас. %, соответственно), примеси магния не обнаружены.

3 тип – структура распада, характеризующаяся наличием в тонкой негомогенной матрице титаномагнетита тонких ламелей ильменита (рис. 4).

Тонкая структура распада, устанавливаемая в матрице титаномагнетита, представлена тонкой магнетит-ильменитовой решеткой с примесью субмикронных зерен шпинели (рис. 4В, Г), обр. к-4. Растровый анализ титаномагнетита показывает высокие содержания титана (9.79–10.72 % TiO_2) и повышенные

Таблица 1. Химический состав титаномагнетита (вес. %).

Морфологический тип структур распада	1 тип		2 тип						3 тип				4 тип					5 тип		
	к-1		к-2		к-3				к-4				к-5					к-6		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
№ обр.	валовый		валовый						локальный (точка в магнетитовой фазе)				валовый					локальный (точка в магнетитовой фазе)		
	16.71	16.17	4.52	4.72	4.68	4.98	0.94	1.59	1.63	9.79	10.72	10.12	11.66	11.31	8.47	8.58	4.47	1.89	1.92	
TiO ₂	2.66	2.64	2.49	2.09	2.04	2.12	0.57	0.66	0.77	2.10	2.01	2.91	3.63	3.60	2.06	2.76	1.67	0.97	0.88	
Al ₂ O ₃	–	0.53	0.53	0.59	0.45	0.54	0.58	0.51	0.59	0.55	0.52	0.73	0.62	0.78	0.62	0.61	0.42	0.61	0.50	
V ₂ O ₃	35.69	35.37	56.61	56.45	56.46	56.77	65.64	64.60	64.28	46.79	44.82	47.43	42.69	42.75	50.25	49.35	61.72	64.25	64.36	
Fe ₂ O ₃	38.44	39.16	32.69	33.19	33.84	34.06	31.83	32.40	32.40	36.64	36.84	33.12	36.67	36.97	35.40	34.78	29.10	30.56	30.39	
FeO	0.65	0.53	0.61	0.51	0.20	0.21	0.16	0.12	0.18	0.43	0.41	0.42	0.38	0.37	0.20	0.29	0.15	0.17	0.21	
MnO	4.95	4.17	1.28	1.03	0.80	1.09	–	–	–	1.98	2.15	4.77	3.40	3.47	2.22	2.68	2.16	1.48	1.50	
MgO	99.10	98.57	98.73	98.58	98.47	99.77	99.72	99.88	99.85	98.28	97.47	99.50	99.05	98.25	99.22	99.05	99.69	99.93	99.76	
Сумма																				

Компонентный состав титаномагнетита, ильменита и шпинели (мол. %)

№№ анализов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	Fe ²⁺ TiO ₄	44.56	44.56	12.97	13.52	13.55	14.02	4.60	4.62	4.61	27.89	30.62	27.73	32.32	31.58	23.84	23.94	8.43	5.49
MnFe ⁺³ O ₄	1.96	1.54	2.06	1.60	0.69	0.68	0.69	0.46	0.69	1.36	1.37	1.31	0.74	1.11	0.67	0.89	0.45	0.46	0.68
Fe ²⁺ V ₂ O ₄	–	0.88	0.91	0.92	0.69	0.90	0.92	0.69	0.92	0.91	0.69	1.09	0.89	1.11	0.90	0.89	0.68	0.92	0.68
MgAl ₂ O ₄	5.67	5.73	5.46	4.58	4.60	4.75	–	–	–	4.76	4.57	6.33	7.97	7.78	4.50	6.04	3.61	2.29	2.05
FeAl ₂ O ₄	–	–	–	–	–	–	1.84	1.39	1.84	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
MgFe ⁺³ O ₄	21.16	16.99	1.82	1.38	–	1.36	–	–	–	6.35	7.54	19.43	10.63	11.34	7.87	8.73	8.58	6.18	6.38
Fe ²⁺ Fe ⁺³ O ₄	25.61	30.30	76.78	78.00	80.47	78.30	91.94	92.84	91.94	58.73	55.22	44.11	47.45	47.07	62.22	59.51	78.25	85.43	84.74
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
f'	81.31	84.10	93.43	94.67	95.93	94.61	100	100	100	91.23	90.64	79.62	85.86	85.35	89.96	88.00	88.23	91.99	91.96
f''	45.46	44.84	60.88	60.45	60.05	63.39	64.98	64.18	64.06	53.47	52.28	56.30	51.15	51.69	56.10	56.08	65.59	65.42	65.58

Примечание. f' = Fe/(Fe+Mg), ат. %; f'' = Fe⁺³/∑Fe, ат. %.

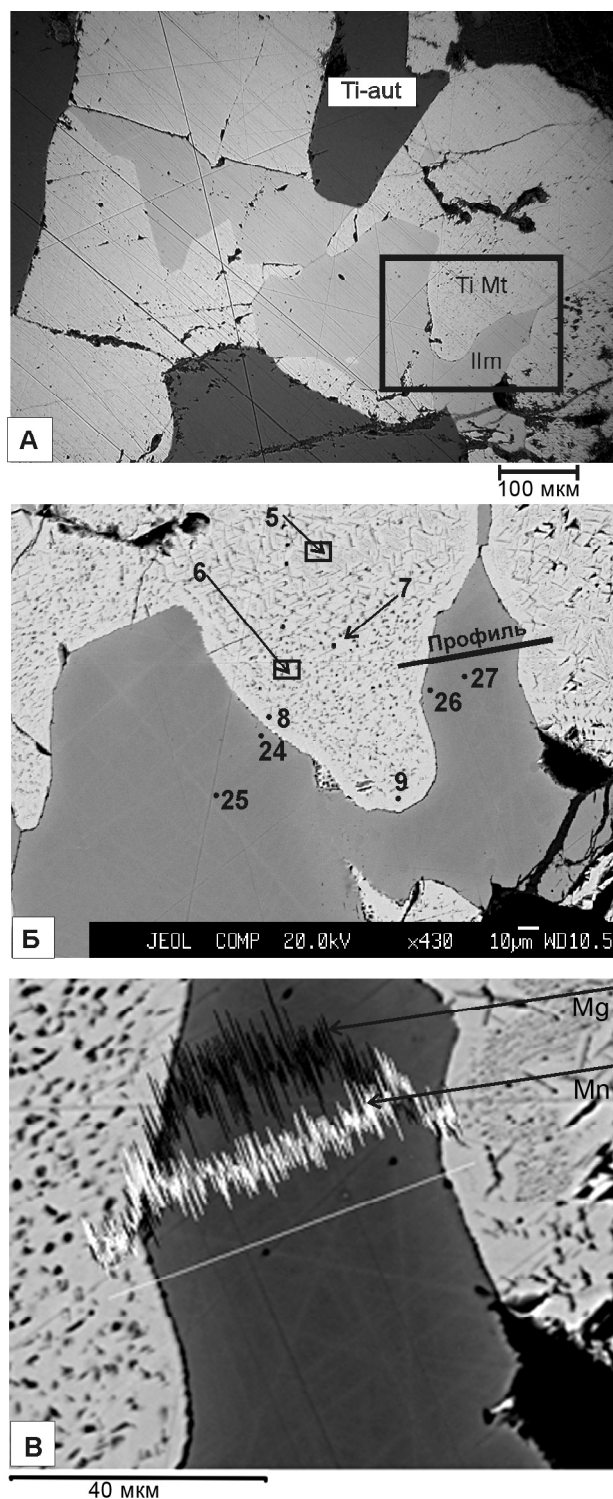


Рис. 3. Ильменит-титаномагнетитовый сросток в сидеронитовом цементе пироксенита в образце к-3.

А – общий вид ильменит-титаномагнетитового сростка под микроскопом. Выделена область детального исследования. Б, Б' – изображение в отраженных электронах: Б – 5–6 – участки сканирования 40×30 мкм; Б' – профиль изменения концентраций Mg и Mn в зоне сочленения зерен ильменита и титаномагнетита.

концентрации магния (до 2.15 % MgO) и алюминия (до 2.10 % Al_2O_3).

4 тип – структура распада, характеризующаяся обилием в негетерогенной матрице титаномагнетита относительно крупных выделений неправильной формы вторичного ильменита (рис. 5).

Краевые части укрупненных зерен вторичного ильменита практически всегда сопровождаются шпинелевыми оторочками субграфической (мирмекитовидной) структуры. В матрице титаномагнетита кроме “отороченных” шпинелью крупных зерен вторичного ильменита устанавливаются еще более тонкие структуры распада, представленные тонкой густой решеткой ильменитовых пластинок и сеткой микрокристаллов шпинели.

Согласно валовым анализам (табл. 1, ан. 12–14), титаномагнетит в характеризуемом образце, так же как и в образце к-4, высокотитанистый (до 11.66 % TiO_2). Даже в участках титаномагнетита, обедненных продуктами распада (это зоны шириной 5–7 мкм на контакте с ильменитом, отороченным шпинелью) (табл. 2, локальные анализы 15, 16), содержание TiO_2 остается относительно высоким (8.47–8.58 %).

5 тип – структура распада, характеризующаяся наиболее сложной неоднородностью в строении зерен титаномагнетита (рис. 6).

На фоне тонкой решетчато-вкрапленной структуры распада с субмикроскопическими фазами магнетита, ильменита и шпинели наблюдаются ориентированные укрупненные ламели ильменита, укрупненные мономинеральные обособления вторичного ильменита различной формы, участки мономинеральных обособлений магнетита, вкрапленность идиоморфных укрупненных зерен шпинели (рис. 6). Повсеместно ламели вторичного ильменита содержат “сквозную” субграфическую вкрапленность шпинели, подобную шпинели из оторочек вокруг крупных зерен вторичного ильменита в выше охарактеризованном типе структуры распада (рис. 5).

Согласно валовому анализу (табл. 1, ан. 17), титаномагнетит в характеризуемом образце относительно низкотитанистый (4.47 % TiO_2). Мономинеральные обособления магнетита (табл. 1, ан. 18, 19) характеризуются минимальной титанистостью (1.89–1.92 TiO_2).

По данным Э.А. Багдасарова [2], многообразие структур распада титаномагнетитового твердого раствора, а также повышенные содержания Mg, Ti, Al в титаномагнетите являются характерными типоморфными признаками титаномагнетитов из ультрабазитов формирования ультраосновных щелочных пород Ковдорского массива.

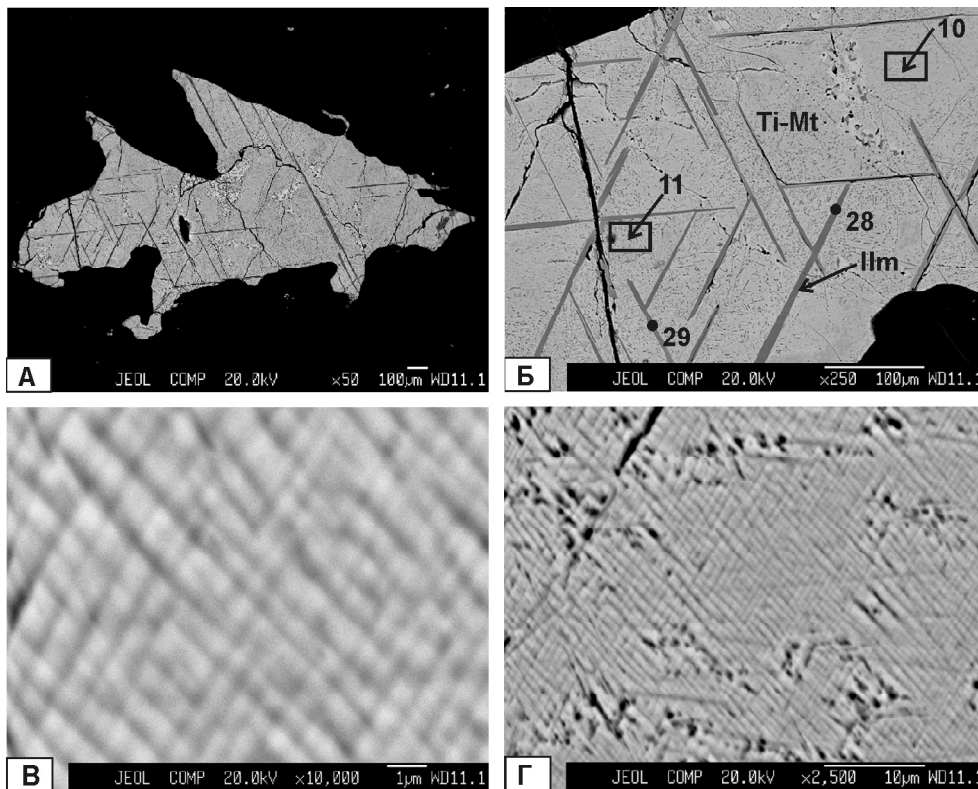


Рис. 4. Тонкие ориентированные ламели ильменита в зерне титаномагнетита (образец к-4).

А – общий вид зерна титаномагнетита. Окружающий черный фон – клинопироксен. Б – фрагмент того же зерна. Матрица титаномагнетита неоднородна, сложена мельчайшими фазами магнетита, ильменита и шпинели. В, Г – просканированные участки титаномагнетита, в которых оценивался его валовый состав.

Ильменит

Ильменит – второй по распространенности Fe-Ti оксид кокшаровских пироксенитов. По морфогенетическим особенностям можно выделить две группы ильменита. К первой группе относится первичный ильменит, наблюдаемый в сростках с титаномагнетитом в сидеронитовом цементе породы (рис. 1–3). В отличие от титаномагнетита, ранние генерации ильменита в виде мелких включений в силикатных минералах в изученных образцах не обнаружены.

Ко второй группе относится вторичный ильменит, наблюдаемый в структурах распада твердого раствора титаномагнетита. Среди “распадного” ильменита выделяется решетчатый тип (представлен пересекающимися ультратонкими (субмикроскопически) ильменитовыми пластинками), ламелевый тип (разноразмерные ламели ильменита, ориентированные по одному или нескольким кристаллографическим направлениям вмещающего титаномагнетита), сегрегационный тип (неправильные по форме мономинеральные обособления ильменита в неоднород-

ном матриксе титаномагнетита). Нередко в пределах одного и того же образца мы наблюдаем различные сочетания выделенных типов вторичного ильменита.

Некоторые особенности химизма первичного ильменита. Изучен химический состав 7 зерен первичного (близодновременного с титаномагнетитом) ильменита из ильменит-титаномагнетитовых сростков в сидеронитовом цементе породы. В отличие от титаномагнетита, подавляющее большинство зерен первичного ильменита характеризуется гомогенным строением, лишь в единичных случаях встречены зерна ильменита, содержащие редкие ориентированные иголки гематита.

Для первичного ильменита характерна умеренная магнезиальность и низкая степень окисления железа (Mn – 2.9–6.4 мол. %) (табл. 2, ан. 21–27). Примечательны заметные колебания в содержании примесей магния и марганца в пределах зерна. (рис. 2, 3; табл. 2, ан. 21–27). В распределении этих примесей в контакте с титаномагнетитом обнаруживается зональность – выявляется закономерное возрастание содержания Mn и снижение содержания

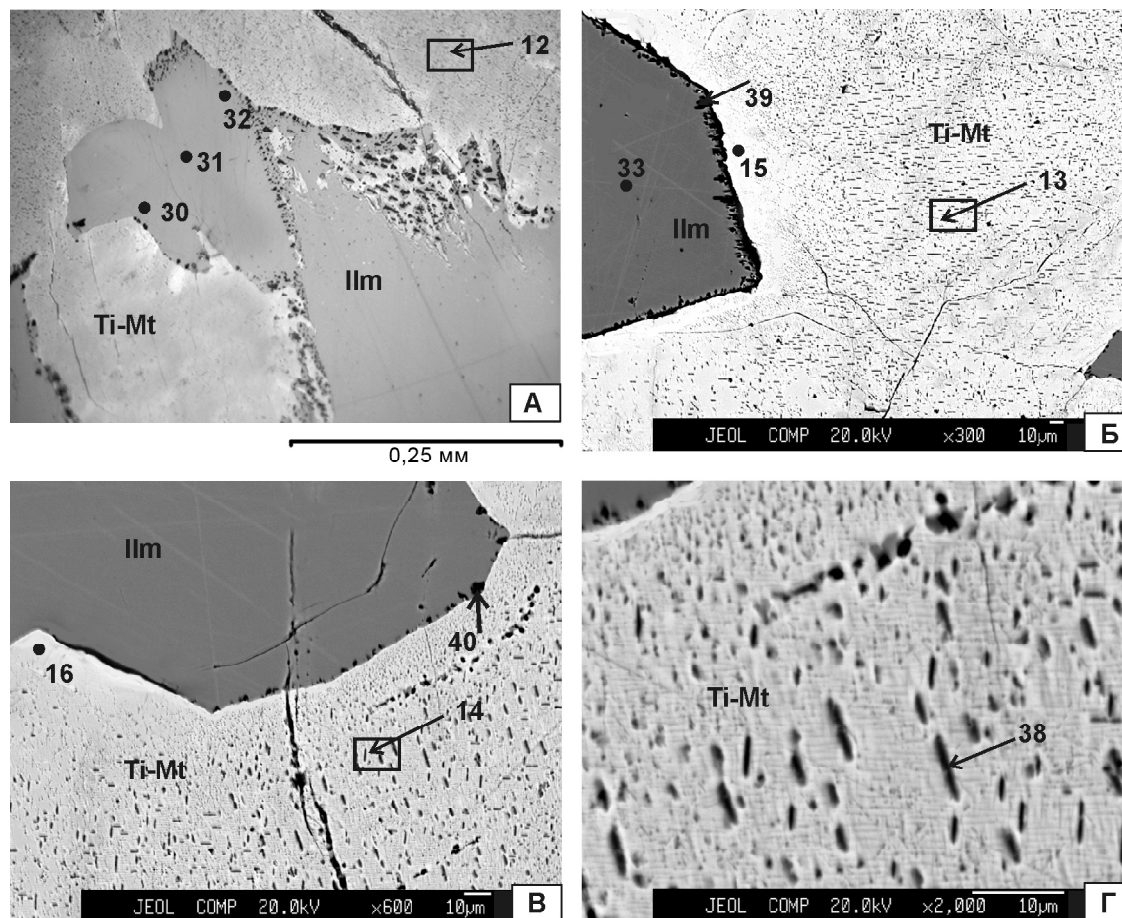


Рис. 5. Ильменит-титаномагнетитовые сростки в образце к-5.

А – рудный сросток 1; Б – рудный сросток 2; В, Г – рудный сросток 3.

Зерна ильменита окаймлены зернами реакционной (?) шпинели (каймы субграфической структуры). Матрица титаномагнетита представляет собой сетку из тончайших телец распада ильменита и шпинели.

Mg в эндоконтактной зоне ильменитовых зерен (табл. 2). Характер зональности наглядно иллюстрируется профилем изменения концентраций магния и марганца (рис. 3В).

Некоторые особенности химизма вторичного ильменита. Наиболее важной особенностью состава вторичного ильменита следует считать аномально высокие концентрации магния (до 9.61 % MgO), несвойственные ильменитам этого типа пород.

Наиболее детально были изучены особенности химического состава ильменита ламелевого и сегрегационного типов. Составы высокомагнезиального ильменита представлены в таблице 2 (ан. 20, 28–37). Приведенные анализы свидетельствуют об отсутствии зонального распределения Mg и Mn в направлении от центра зерен к краю в укрупненных (сегрегационных) выделениях высокомагнезиальных вторичных ильменитов. Образование укрупненных обо-

сблений вторичного ильменита предположительно происходило путем объединения в одно целое мелких рассеянных телец ильменита и может быть связано с тенденцией вещества к уменьшению общей поверхности, а следовательно, и к уменьшению общей поверхностной энергии. А.Г. Бетехтин [3] считает, что обособление компонента, выпадающего из раствора в твердом состоянии, вдоль границ между зернами вмещающего минерала является дальнейшей стадией эволюции распада твердых растворов. В условиях продолжительного постепенного падения температуры имела место перегруппировка вещества неомогенной матрицы титаномагнетита, в результате которой титаномагнетит становился все более железистым, а наиболее крупные обособления вторичного ильменита обогащались магнием. Примечательно, что в ранних структурах распада, характеризующихся наличием только тонких ламелей ильменита (при отсут-

Таблица 2. Химический состав ильменита.

№ обр.	к-2			к-3					к-4		к-5					к-6		
	Вторичный, ламель Ilm в зерне ранней генерации Ti-Mt		Первичный ильменит из Ilm-Ti-Mt сростков в сидеронитовом цементе		Вторичный, тонкие ламели		Вторичный, укрупненные выделения Ilm (сегрегационный тип)					Вторичный, укрупненные ламели						
№ анализа, местоположение в зерне	20 центр	21 край	22 центр	23 край	24 край	25 центр	26 край	27 центр	28 центр	29 центр	30 край	31 центр	32 край	33 центр	34 центр	35 центр	36 центр	37 центр
TiO ₂	53.71	51.63	51.49	51.10	49.91	51.77	51.18	52.32	51.18	50.77	55.25	55.22	55.08	54.22	52.85	53.37	55.09	55.30
FeO	33.55	40.16	38.30	42.10	38.30	37.79	40.81	37.94	34.27	35.49	32.98	34.13	32.62	33.48	32.12	31.76	30.75	31.33
Fe ₂ O ₃	1.44	3.11	4.79	3.03	7.35	5.59	4.71	4.55	6.55	6.87	0.72	0.32	1.92	3.11	5.99	4.47	2.32	1.84
MnO	0.72	1.34	1.01	1.59	1.70	1.13	1.81	1.33	1.23	1.12	0.97	0.67	0.79	0.84	0.82	0.78	1.64	1.48
MgO	7.85	2.75	3.91	1.31	2.73	4.29	1.89	4.37	5.91	5.05	8.78	8.49	9.03	8.11	8.14	8.67	9.61	9.47
Сумма	97.27	98.99	99.50	99.13	99.99	100.57	100.4	100.51	99.14	99.30	98.70	98.83	99.44	99.76	99.92	98.95	99.41	99.42

Компонентный состав титаномагнетита, ильменита и шпинели (мол. %)

Компоненты	№№ анализов																	
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
MgTiO ₃	28.63	10.22	14.39	4.86	10.13	15.52	7.01	15.80	21.55	18.44	31.34	30.50	31.95	28.78	28.92	30.89	33.83	33.40
MnTiO ₃	1.47	2.85	2.08	3.34	3.58	2.34	3.88	2.78	2.49	2.36	2.01	1.30	1.57	1.72	1.72	1.58	3.27	2.99
FeTiO ₃	68.58	84.00	79.08	88.92	79.43	77.02	84.71	77.25	69.95	72.86	66.00	67.97	64.76	66.71	63.99	63.51	60.84	61.98
Fe ⁺³ ₂ O ₃	1.32	2.93	4.45	2.88	6.86	5.12	4.40	4.17	6.01	6.34	0.65	0.29	1.71	2.79	5.37	4.02	2.06	1.63
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
f'	70.54	89.15	84.60	94.82	88.69	83.23	92.36	83.02	76.44	79.81	67.80	69.24	66.96	69.87	68.87	67.27	64.26	64.98
f''	3.71	6.36	10.12	6.09	14.72	11.74	9.41	9.74	14.67	14.83	2.13	0.84	5.02	7.54	14.37	11.24	6.55	5.22

Примечание. f' = Fe/(Fe+Mg), ат. %; f'' = Fe⁺³/∑Fe, ат. %

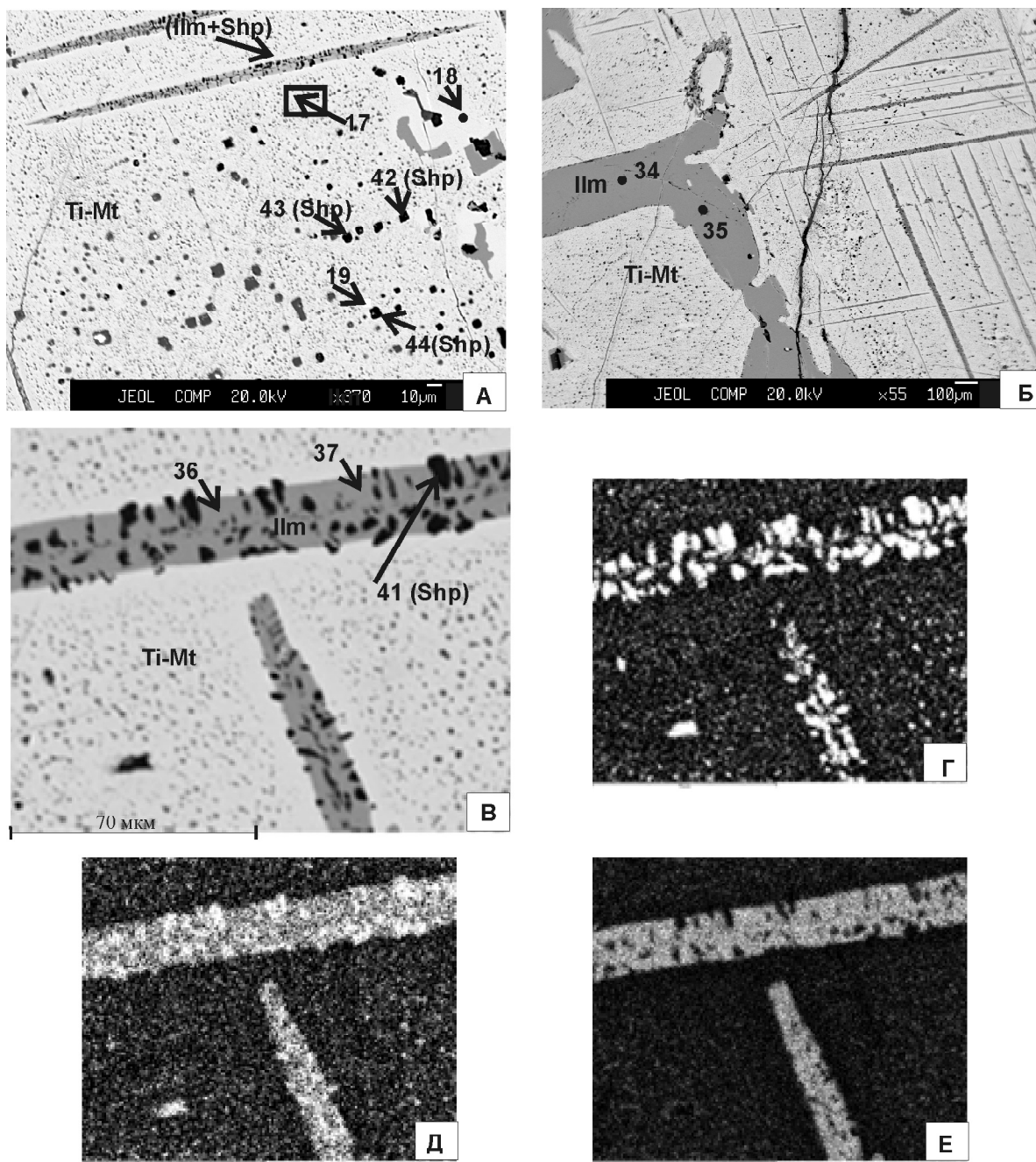


Рис. 6. Ильменит-титаномагнетитовый сросток в образце к-6.

А–В – в отраженных электронах; Г–Е – в характеристическом излучении Al K_{α} (Г), Mg K_{α} (Д), Ti K_{α} (Е).

ствии укрупненных обособлений вторичного ильменита), уровень примеси магния в ильменитовых lamелях (табл. 2, ан. 28, 29) характеризуется промежуточными (между первичным ильменитом и поздними генерациями вторичного) значениями.

Шпинель

Шпинель присутствует в подчиненном количестве в структурах распада титаномагнетита. Она по-

стоянно устанавливается в тонких структурах распада в виде субмикроскопических телец, размер которых (менее или около 1 мкм в поперечнике) не позволяет определить ее химический состав (рис. 2, 3, 4). Лишь в одном образце (к-5) в матрице титаномагнетита, характеризующейся решеткой ильменитовых пластинок и сеткой игольчатых (в данном сечении) микрокристаллов шпинели, проанализировано наиболее крупное ее выделение (рис. 5Г, точка 38).

Кроме того, как упоминалось выше, в краевых частях укрупненных зерен высокомагнезиального вторичного ильменита (сегрегационный тип и укрупненные ламели) в местах их сочленения с неоднородной матрицей титаномагнетита, в которую они заключены, наблюдаются оторочки из зерен шпинели субграфического строения (рис. 5, 6). Размер отдельных шпинелевых индивидов может достигать нескольких мкм в поперечнике. Причем, укрупненные ламели ильменита (обр. к-6) как бы насквозь “нафаршированы” зернами шпинели (рис. 6В). В этом же образце, характеризующемся наибольшим многообразием форм распадных минеральных фаз в титаномагнетите (см. 6-й тип структуры распада), присутствуют в матрице крупные (до 5 мкм) идиоморфные зерна шпинели кубического габитуса (рис. 6А).

По ряду признаков шпинель из оторочек – отложение ее в виде кайм на границе двух фаз, прилегающая к оторочкам со стороны титаномагнетита зона шириной 5–7 мкм, резко обедненная про-

дуктами распада – можно отнести к реакционным образованиям.

Было проведено изучение химического состава ранней генерации шпинели из неоднородного матрикса титаномагнетита (табл. 3, ан. 38 (см. <http://itig.as.khb.ru/POG/index.htm>)) и поздних ее генераций (как реакционных новообразований, ан. 39–41, так и крупных (испытывавших перекристаллизацию?) зерен шпинели из неоднородного титаномагнетитового матрикса, ан. 42–44).

Основной особенностью состава микровключения шпинели ранней генерации является большая доля магнетитовой и магнезиоферритовой составляющих и отсутствие примеси цинка. Не исключается, что в силу достаточно малых размеров шпинелевого зерна имел место некоторый захват железа из магнетитовой матрицы (из приведенного анализа видно, что даже при выполненном вычитании всего титана и соответствующего ильмениту количества железа доля окисного железа остается

Таблица 3. Химический состав шпинели.

№ обр. Характер анализируемого зерна	к-5			к-6			
	Зерно Shp из тонкой стр-ры распада Ti-Mt	Зерна Shp, образующие вкрапленность на контакте Ti-Mt и Ilm		Зерно Shp из укрупненной ламели Ilm	Идиоморфные перекристаллизованные зерна Shp в неоднородной матрице Ti-Mt		
№ анализа	38	39	40	41	42	43	44
Al ₂ O ₃	31.70	65.43	61.78	62.20	63.90	65.12	64.18
Fe ₂ O ₃	39.66	5.11	8.89	0.32	3.41	3.73	5.16
FeO	15.97	2.51	4.43	13.29	8.36	7.42	3.90
MgO	13.60	25.12	23.60	21.40	21.46	21.81	23.91
ZnO	–	1.31	1.21	1.50	1.49	1.44	1.22
Сумма	100.90	99.48	99.91	98.71	98.62	99.52	98.37

Компонентный состав шпинели (мол. %)

Компоненты	№№ анализов							
	38	39	40	41	42	43	44	
ZnAl ₂ O ₄	–	2.37	2.27	2.94	2.70	2.72	2.26	
MgAl ₂ O ₄	55.60	92.43	88.41	86.76	79.84	81.68	89.54	
FeAl ₂ O ₄	–	0.45	0.91	9.97	14.26	12.08	3.32	
MgFe ⁺³ ₂ O ₄	4.65	–	–	–	–	–	–	
Fe ⁺² Fe ⁺³ ₂ O ₄	39.75	4.75	8.41	0.33	3.20	3.52	4.88	
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	
f'	39.71	5.32	9.58	25.84	17.90	15.99	8.35	
f''	69.08	64.65	64.37	2.12	26.58	30.87	54.24	

Примечание. f' = Fe/(Fe+Mg), ат. %; f'' = Fe⁺³/ΣFe, ат. %

При расчетах из состава шпинели исключалась ильменитовая составляющая.

все-таки чрезмерно высокой). В шпинелях поздних генераций доминирующей компонентой является $MgAl_2O_4$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных данных позволяет установить ряд особенностей химизма титаномагнетита, ильменита и шпинели, указывающий на длительность и эволюционную направленность кристаллизации этих минералов.

Установлено изменение состава титаномагнетитов для разных его генераций в пределах одного и того же образца (к-2): включения титаномагнетитов в пироксенах, являющиеся более ранними и высокотемпературными в отличие от самостоятельных его выделений в сидеронитовом цементе породы, характеризуются повышенным содержанием ульвошпинелевой и магнезиоферритовой составляющих.

Как видно из таблицы 1, титаномагнетиты из сидеронитового цемента породы характеризуются достаточно большим колебанием титанистости (от 4.47 до 11.66 % TiO_2 по валу). Предполагается, что отобранные на поверхности массива образцы в первоначальном своем залегании отвечали несколько разным уровням глубинности. Предполагается, что в направлении к центру массива само-

стоятельные (сидеронитовые) выделения титаномагнетита более обогащены титаном, магнием и обеднены железом.

Охарактеризованные выше типы структур распада твердого раствора титаномагнетита отражают не только определенную последовательность их возникновения в условиях близповерхностной кристаллизации массива, но и особенности преобразования структур в позднемагматический этап термально-флюидной переработки пород (широкое развитие в пироксенитах керсутита и биотита). Общей закономерностью в эволюции морфоструктурных особенностей минеральных фаз распада титаномагнетита является их сегрегация, укрупнение и видоизменение. В последовательно образующихся структурах составы фаз сопряжено изменяются: титаномагнетит становится все более железистым (возрастает магнетитовый минал), а ильменит – все более магнезиальным (рис. 7). То есть, осуществляется реакция типа $(Mg)^\beta + (Fe)^\alpha = (Mg)^\alpha + (Fe)^\beta$, широко проявляемая в классе силикатов при понижении температуры [2].

Эволюция состава шпинели прослежена от тонкопластинчатой шпинелевой фазы из структур распада магматического этапа до реакционной шпинели и укрупненных (перекристаллизованных) идиоморфных зерен шпинели, образованных на этапе преобра-

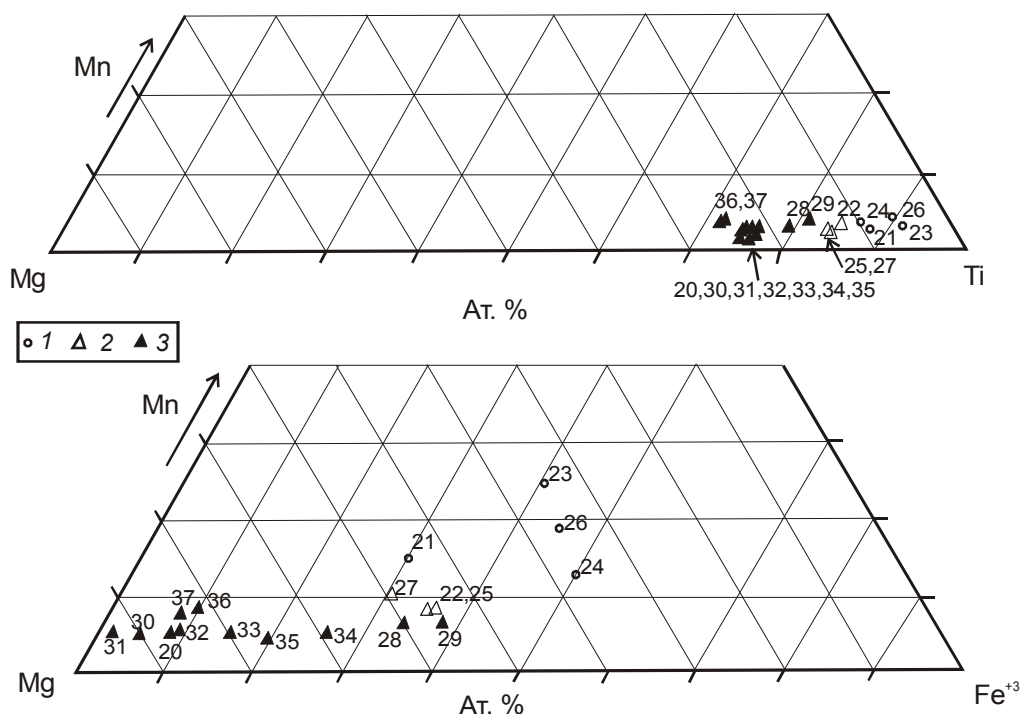


Рис. 7. Положение составов первичного и вторичного (распадного) ильменита на диаграммах Mg-Mn-Ti и Mg-Mn-Fe⁺³ (в ат. %)

1, 2 – первичный ильменит: 1 – край зерна, 2 – центр зерна; 3 – вторичный ильменит.

зования ранних структур распада. Предполагается, что реакционные каймы шпинели сформировались в позднемагматическую стадию автотитаномагнетитовой переработки пород. Имевшее место повышение температуры ускорило протекание твердофазных реакций. Направление диффузии компонентов при этом определялось не градиентом концентрации, а энергетической выгодностью скопления продуктов твердофазных реакций на границе двух разных фаз. За счет увеличения диффузионной подвижности алюминия и магния на границе минеральных фаз имело место внутрикристаллическое перераспределение изоморфных примесей, заключенных в высокомагнезиальном ильмените и магний-алюмо-содержащем титаномагнетите, с образованием локальных сегрегаций шпинели. По сравнению с ранними генерациями поздние генерации шпинелей характеризуются меньшей изоморфной смесимостью компонентов и все представлены Zn-содержащим плеонастом (рис. 8).

К сожалению, определение температуры начала кристаллизации Fe-Ti-оксидов по известной диаграмме А. Баддингтона и Д. Линдсли [20] оказалось невозможным – микровключений первичного ильменита в авгите не обнаружено. Кроме того, первичный ильменит из сидеронитового цемента породы наблюдается в сростании только с неоднородным титаномагнетитом. Проследить же сопряженное изменение равновесных фаз ильменита и магнетита в последовательно образованных и преобразованных на позднемагматическом этапе структурах распада титаномагнетитового твердого раствора в зависимости от изменения термодинамических параметров оказалось также невозможным в силу малых размеров их гомогенных обособлений.

Таким образом, диаграмма Баддингтона–Линдсли была применена лишь для приблизительной оценки начальной температуры распада титаномагнетитового твердого раствора. Для расчета были использованы состав краевой зоны первичного сидеронитового ильменита и валовый состав равновесного с ним титаномагнетита из ранних структур распада. При рассмотрении соотношений составов равновесных Fe-Ti оксидов содержание Ti в магнетите выражалось в мол. % ульвошпинели (Fe_2TiO_4), а избыток Fe в ильмените выражался в мол. % гематита. Расчет начальной температуры распада был любезно проведен З.Г. Бадрединовым с помощью программы QUILF, основанной на результатах экспериментальных исследований равновесно сосуществующих рудных фаз с учетом влияния всех элементов-примесей (всех миналов) на титаномагнетит-гемоильменитовое равновесие

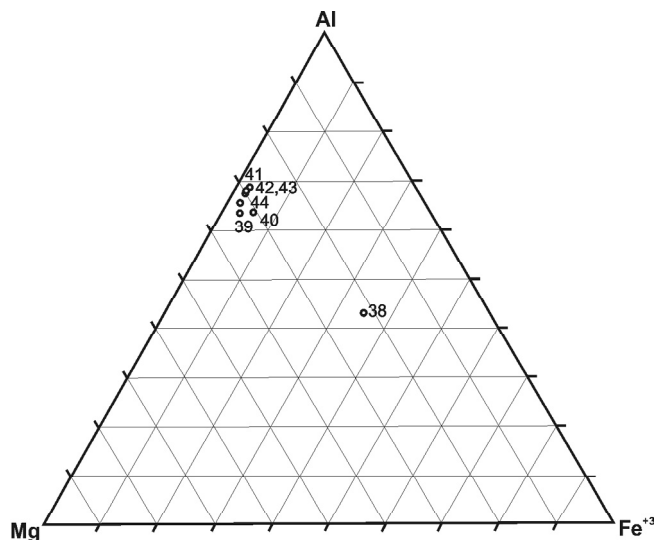


Рис. 8. Составы шпинелей (в ат. %) в координатах Mg-Al-Fe³⁺.

[19]. Учитывая близкповерхностное формирование массива, общее давление принималось равным 0.5 кбар. Полученные данные позволяют заключить, что начало распада титаномагнетитового твердого раствора приблизительно отвечало температуре 650–600 °С и фугитивности кислорода на уровне $\text{LgfO}_2 = -19.8$.

ВЫВОДЫ

1. Приведенный выше материал позволяет заключить, что наблюдаемая в диапазоне оптической микроскопии разнообразная гамма структур распада титаномагнетита отражает не только определенную последовательность их возникновения в условиях близкповерхностной кристаллизации массива, но и особенности преобразования структур распада в позднемагматический этап термально-флюидной переработки пород.

2. Показана общая тенденция изменения состава изученных минеральных фаз во времени. Титаномагнетит становится все более железистым (возрастает магнетитовый минал), а ильменит – все более магнезиальным, в шпинели увеличивается доля MgAl_2O_4 -компоненты.

3. Рассчитанная температура начала распада твердого раствора титаномагнетита – около 650–600 °С при фугитивности кислорода – $\text{PO}_2 \square 10^{-17} - 10^{-20}$ атм.

Выражаем глубокую признательность О.В. Авченко, З.Г. Бадрединову, В.О. Худоложкину и С.О. Максимова за полезные дискуссии и конструктивную помощь в процессе работы над статьей и искреннюю благодарность Г.Б. Молчановой и

Н.И. Екимовой, оказавшим огромную помощь в изучении химического состава минералов под электронным зондом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасаров Э.А. О структурных особенностях, элементарном и фазовом составех титаномагнетитов щелочно-ультраосновных пород Кольского полуострова // *Метасоматизм и рудообразование*. М.: Недра, 1975. С. 179–185.
2. Багдасаров Э.А. Микрозондовое изучение породообразующих и рудных минералов на примере щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова // *Материалы XI съезда ММА*, Новосибирск, 4-10 сентября 1978 г. Л.: Наука, 1980. С. 81–90.
3. Бетехтин А.Г., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Шадлун Т.Н. *Текстуры и структуры руд*. М.: Изд-во лит-ры по геологии и охране недр, 1958. 435 с.
4. Богатиков О.А., Боярская Р.В., Карпова О.В. Неоднородность титаномагнетита // *Вопросы однородности и неоднородности минералов*. М.: Недра, 1971.
5. *Вулканические пояса Востока Азии (геология и металлогения)* / Отв. ред. А.Д. Щеглов. М.: Наука, 1984. 504 с.
6. Гайдукова В.С., Соколова С.В., Дубинчук В.Т., Сидоренко Г.А. О многоступенчатом распаде магнетита из железных руд Ковдорского месторождения // *Минерал. журн.* 1984. Т. 8, № 1. С. 64–70.
7. Залищак Б.Л. Кокшаровский массив ультраосновных и щелочных пород. М.: Наука, 1969. 115 с.
8. Октябрьский Р.А., Вржосек А.А., Ленников А.М. и др. Геохимия магматических пород Кокшаровского щелочно-ультраосновного массива (Приморье) и результаты микроэлементного моделирования // *Тихоокеан. геология*. 2008. Т. 27, № 4. С. 50–62.
9. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во лит. на иностр. яз. 1962. 1132 с.
10. Руб М.Г., Левицкий В.В. Петрогеохимические особенности Кокшаровского массива ультраосновных и щелочных пород и сопровождающих их постмагматических образований // *Труды ИГЕМ АН СССР*. 1962. Вып. 76. С. 99–124.
11. Руб М.Г., Залищак Б.Л. Щелочные интрузивные породы Приморского края // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1964. № 10. С. 80–102.
12. Руб М.Г., Руб А.К., Чистякова Н.И. и др. Ультраосновные щелочные породы Кокшаровского массива (Приморье) как потенциальный источник титана // *Тихоокеан. геология*. 1995. Т. 14, № 5. С. 21–36.
13. Урусов В.С. Твердые растворы в мире минералов. Соросовский образовательный журн. 1996. № 11. С. 54–60.
14. Хисина Н.Р. Оценка скоростей субсолидусного остывания титаномагнетитов на основе параметров распада твердого раствора // *Геохимия*. 1979. № 5. С. 704–711.
15. Чернышова Л.В., Фоминых В.Г., Шевченко В.Н., Дубакина Л.С. О фазовом составе, структурах и свойствах магнетитов месторождения Малый Куйбас // *Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений*. Л.: Наука, 1975. С. 23–31.
16. Чернышова Л.В., Смелянская Г.А., Зайцева Г.М. Типоморфизм магнетита и его использование при поисках и оценке рудных месторождений. М.: Недра, 1981. 235 с.
17. Щека С.А. Петрология и рудоносность никеленосных дунито-троктолитовых интрузий Станового хребта. М.: Наука, 1969. 136 с.
18. Щека С.А. Меймечит-пикритовый комплекс Сихотэ-Алиня // *Докл. АН СССР*. 1977. Т. 234, № 2. С. 444–447.
19. Andersen D.J., Lindsley D.H., Davidson P.M. QUILF: Apascal program to assess equilibria among Fe-Mg-Mn-Ti oxides: Fe-Mg-Ti oxides, pyroxenes, olivine and quartz // *Computers & Geosciences*. 1993. V. 19. P. 1333–1350.
20. Buddington A.F., Lindsley D.H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents // *Journ. Petrology*. 1964. N 5. P. 310–357.
21. Ramdohr P. Beobachtungen an Magnetit, Ilmenit, Eisenglanz und Überlegungen über das System FeO-Fe₂O₃-TiO₂ // *Neues Jb. Min. Beil-Bd.* 1926. 54. P. 320–379.

Рекомендована к печати Н.А. Горячевым

L.F. Simanenko, O.I. Sharova, S.A. Shcheka

New data on titanomagnetite exsolution textures from pyroxenites of the Koksharovskiy massif (Primorye)

The exsolution textures in titanomagnetite grains recognized in ore pyroxenites, which belong to the first intrusive phase of the Koksharovskiy massif of ultrabasic alkaline rocks, have been studied in the assumed sequence of their origin and transformation. The structural-textural pattern and compositional features of the early exsolved phases are indicative of relatively high rock cooling rates. It was shown that the composition of the studied oxide phases tend to vary with time. An initial temperature of the exsolution process in titanomagnetite was estimated to be 650–600 °C.

Keywords: titanomagnetite, ilmenite, exsolution textures, Koksharovskiy massif.