

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Davydchenko, A. G.

ГЕОЛОГИЯ и ГЕОФИЗИКА

Отдельный оттиск

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

JUN 30 1971

10. Кочеткова А. Д. Схема стратиграфии третичных отложений восточного побережья Пенжинской губы от мыса Астрономического до мыса Карагытканан. Тр. Совещ. по стратиграфии Северо-Востока СССР. Магадан, 1959.
11. Маркин Н. М. Третичные отложения восточного побережья Пенжинской губы. Тр. ВНИГРИ. вып. 102, 1957.
12. Меннер В. В., Куликова В. Н. К вопросу о возможной детализации стратиграфии плиоценовых отложений Камчатки. В кн. Унифиц. стратиграф. схемы Северо-Востока СССР. Гостоптехиздат, 1961.
13. Печерский Д. М., Клюева В. Н., Казакова Г. П. Результаты палеомагнитного изучения разреза верхнекайнозойских вулканогенных образований в центральной части Камчатского Срединного хребта. Изв. АН СССР, сер. геол., 1965, № 7.
14. Решения Межведомственного совещания по разработке унифицированных стратиграфических схем для Сахалина, Камчатки, Курильских и Командорских островов. Гостоптехиздат, 1961.
15. Стратиграфический словарь СССР. М., 1956.
16. Храмов А. Н., Шолпо Л. Е. Палеомагнетизм. «Недра», 1967.
17. Чепалыга А. Л. К вопросу о возрасте эрмановских отложений Западной Камчатки (по данным фауны пресноводных моллюсков). В кн. Пробл. изуч. четвертич. периода (тезисы). Хабаровск, 1968.
18. Cox A., Dalgleish G. Geomagnetic polarity epochs: Nunivak Island, Alaska. Earth and Planet Sci. letters, v. 3, p. 173, 1967.
19. McDougall I., Chamalaun F. Geomagnetic polarity scale of time. Nature, v. 212, No. 5069, 1966.

СВКНИИ,
Магадан

Статья поступила в редакцию
20 января 1969 г.

УДК 550.89

А. Г. ДАВЫДЧЕНКО Е. Е. ЛИСИЦИНА, Г. Н. БЕЗРУКОВ,
С. С. ГОРОХОВ

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В КИМБЕРЛИТАХ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Экспериментальные исследования перекристаллизации кимберлитов и слагающих их минералов в условиях высоких давлений и температур могут способствовать решению проблемы стадийности минералообразования в кимберлитах, а также установить вероятные параметры кристаллизации тех или иных минералов и, в частности, алмаза. Как правило, кимберлиты характеризуются интенсивными вторичными изменениями минерального и химического состава в результате низкотемпературных постмагматических метасоматических процессов. В связи с этим установление первичного состава кимберлитов может быть осуществлено на основе комплексного, всестороннего учета всей истории становления кимберлитовых пород с привлечением данных экспериментов.

В качестве объекта для исследований использовался кимберлит трубки «Мир», состоящий из основной цементирующей массы с порфировидными выделениями (до 20–30%) округлой формы размером от 1–2 мм до 5 мм, редко 10 мм, замещенными серпентином, иногда в значительной степени (до 95%), кальцитом. Встречающиеся реликтовые выделения оливина среди серпентина и кальцита, характер вторичных

изменений, а также форма выделения позволяют утверждать, что первоначально эти порфировидные вкрапленники были представлены оливином. Менее 10% порфировидных образований представлено пиропом, как правило, заключенным в келифитовую оболочку, сложенную хлоритом и, возможно, ильменитом.

Основная масса состоит из тонкозернистого агрегата зерен серпентина, кальцита, рудных минералов.

Химический состав кимберлита приведен в табл. 1.

Таблица 1

Компоненты	Вес. %	Молекуляр. колич.	Молекулярное количество компонентов, приходящихся на						Соотношение компонентов за вычетом кальцита и воды	Числовые характеристики, по А. Н. Заварницкому	
			диопсид	форстерит	кальцит	пироп	титаномагнетит	остаток		кимберлит	горфунит
SiO ₂	28,06	467	172	250	—	45	—	—	40,61	s=37,9	38,4
TiO ₂	1,15	15	—	—	—	—	15	—	1,66	b=59,6	60,1
Al ₂ O ₃	3,15	30	—	—	—	30	—	—	4,56	c=2,4	1,5
Fe ₂ O ₃	5,98	37	—	—	—	—	36	1	8,66	c'=1,9	2,6
FeO	2,59	36	—	—	—	—	36	—	3,75	m'=83,5	86,9
MnO	0,13	2	—	—	—	—	—	2	0,19	f'=14,6	10,5
MgO	25,48	632	86	500	—	45	—	1	36,87	Q=−26,5	−24,7
CaO	12,56	224	86	—	178	—	—	—	3,70	φ=9,8	4,9
H ₂ O [−]	1,54	85	—	—	—	—	—	85	—	t=3,1	0,3
H ₂ O ⁺	10,61	556	—	—	—	—	—	556	—		
П. п. п.	8,47	193	—	—	178	—	—	15	—		
Сумма	99,72		348	750	356	120	87		100,00		
Количественные соотношения минералов, %			21,0 23,9 31,7	45,2 51,6 68,3	21,4 24,5	7,2	5,2				

Аналитик И. Сычкова (ИГЕМ АН СССР).

Тонко истертый материал кимберлита в присутствии воды был подвергнут воздействию высоких температур (до 1400–1500° С) при давлениях 10,25 кбар на установке высокого давления (Бутузов и др., 1967). В процессе опыта производилась выдержка в течение 5 мин при температуре плавления или близкой к ней, затем в течение 25–30 мин медленное снижение температуры до заданной с последующей закалкой.

В результате экспериментов при температурах ниже температуры плавления породы устанавливается образование за счет исходного кимберлита следующих четырех минералов: форстерита, диопсида, кальцита, титаномагнетита (табл. 2). При P=25 кбар возможно присутствие пиропа. Оптические характеристики форстерита: $Ng'=1,679$, $Np'=1,655$, $2V_{Ng}=86-88^\circ$ (рис. 1); диопсида: $Ng'=1,699-1,703$, $Np'=1,665-1,679$, $Ng' - Np' = 0,021-0,032$, $2V_{Ng}=56-57^\circ$, $cNg=37-38^\circ$ (рис. 2), результаты рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 3. Пересчет исходного химического состава кимберлита на данный минеральный состав — в табл. 1. Остаток представляет собой в основном воду.

Полученный минеральный парагенезис характерен для кальцифи-ров, испытавших высокотемпературный метаморфизм [6], что подтверж-

Таблица 2

Результаты экспериментов с кимберлитами трубы «Мир»

№ опыта	Давление, кбар	$T_1^0\text{C} - T_2^0\text{C}$	Продукты опыта
499	25	1100—900	Диопсид + кальцит + титаномагнетит (у нагревателя оливин + диопсид)
505	25	1030—800	Диопсид
506	25	1250—1100	Диопсид + кальцит
507	25	1100—950	» »
508	25	950—800	Диопсид
509	25	950—850	Диопсид + кальцит
513	25	1300—1200	» »
514	25	1300—1100	Диопсид
519	25	1100—950	»
522	25	1200—1100	»
802	10	1300—800	Диопсид + оливин
804	10	1300—900	Оливин + диопсид
805	10	1200—800	Диопсид + кальцит
806	10	1200—1100	Диопсид + оливин
807	25	1400—1300	Диопсид
808	25	1400—1200	»
810	25	1250—900	Оливин + стекло; диопсид

дается соответствующим расположением фигуративной точки состава на высокотемпературной диаграмме состав — парагенезис $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$ (рис. 3, точка 1).

Известно, что в кимберлитах и генетически близких им породах отсутствует достоверно первичный магматический кальцит. Последний всегда имеет признаки, указывающие на его вторичное происхождение в результате позднейших низкотемпературных метасоматических процессов карбонатизации [1]. Следовательно, для приближенного определения первичного химического состава кимберлита необходимо исключить CaO и CO_2 , идущие на образование кальцита, а также всю воду, связанную во вторичных минералах. В этом случае фигуративная точка состава породы на диаграмме состав — парагенезис сместится на кон~~ро~~ду диопсид — форстерит с соотношением этих минералов соответственно 31,7 и 68,3 %. Пересчет химического состава породы, за вычетом указанных компонентов, на числовые характеристики А. Н. Заварицкого (1960) (табл. 1) показал близость данного состава к составу горунита, т. е. гранатового перидотита.

В описываемых опытах для уменьшения вертикального градиента температуры с торцевых частей рабочей камеры накладывались пирофильтовые шайбы. В результате реакции кимберлита с пирофильтом в процессе опыта в зоне контакта при давлениях 25 кбар и более и температурах выше 800—900°С всегда устанавливается новообразование почти сплошной зоны медово-желтого граната с показателем преломления 1,747, очевидно, относящегося к пиропу ($N=1,705$) с незначительной примесью андрадитовой ($N=1,895$) и альмандиновой молекул ($N=1,830$). Принадлежность граната к пиропу подтверждается рентгенометрическими данными (табл. 3). При давлениях меньше 25 кбар гранат не образуется, что находится в соответствии с экспериментальными данными Бойда и Ингланда [2], согласно которым пироп при давлении ниже 21,6 кбар неустойчив.

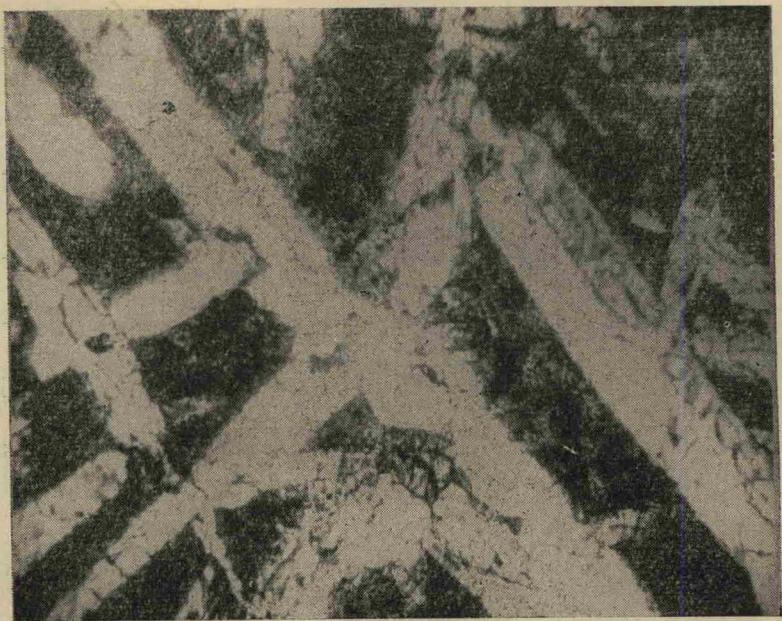


Рис. 1. Обр. № 804. Кристаллы форстерита в слабо измененной основной массе с мелкими зернами новообразованного пироксена.
 $P=10$ кбар, $T=1300-900^\circ\text{C}$, $\times 100$, ник. ||.



Рис. 2. Обр. 507. Кристаллы пироксена в слабо измененной основной массе с перекристаллизованным карбонатом. $P=25$ кбар, $T=1100-900^\circ\text{C}$, $\times 100$, ник. ||.

Таблица 3

Результаты рентгеноструктурного анализа новообразований, полученных в опытах с кимберлитами

№ п. п.	Диопсид, обр. № 522		Эталон диопсида 2-0656 [8]		Гранат, обр. № 506		Эталоны граната [4]			
	I	α/n	I	α/n	I	α/n	I	α/n	I	α/n
1	2	3,6	3,41	20	5	(3,3)	2	(3,15)	2	(3,17)
2	3	3,3	3,33	20	8	2,84	7	(2,857)	6	2,873
3	6	3,22	3,26	50	10	2,55	10	2,556	10	2,570
4	10	2,98	3,00	100	2	2,43	4	2,437	3	2,451
5	5	2,92	2,91	30	3	2,33	4	2,333	4	2,346
6	4	2,88	—	—	4	2,24	4	2,241	4	2,254
7	1	2,81	—	—	3	2,08	4	2,087	4	2,098
8	2	2,76	—	—	4	1,85	7	1,854	7	1,865
9	5	2,55	2,57	20	2	1,69	6	1,685	4	1,695
10	9	2,50	2,52	100	3	1,65	6	1,650	7	1,659
11	1	2,28	2,30	20	7	1,59	9	1,585	9	1,594
12	5	2,14	2,13	50	9	1,53	10	1,527	10	1,536
13	4	2,04	2,04	30	3	1,43	6	1,429	7	1,437
14	1	2,00	2,01	30	2	1,36	3	1,347	3	1,355
15	3	1,82	1,83	40	2	1,29	8	1,278	8	1,285
16	1	1,78	—	—	4	1,255	9	1,247	9	1,254
17	7	1,75	1,74	70	2	1,219	6	1,218	6	1,285
18	5	1,65	1,66	20	2	1,162	6	1,155	6	1,161
19	9	1,62	1,62	100	5	1,049	10	1,061	10	1,067
20	2	1,55	—	—	4	1,049	10	1,043	10	1,049
21	2	1,54	1,52	30	4	1,018	9	1,0102	9	1,0158
22	2	1,49	1,50	30	5	0,933	—	—	—	—
23	2	1,47	—	—	5	0,858	—	—	—	—
24	9	1,41	1,42	90	—	—	—	—	—	—
25	3	1,40	—	—	—	—	—	—	—	—
26	3	1,32	1,32	80	—	—	—	—	—	—
27	3	1,31	—	—	—	—	—	—	—	—
28	4	1,28	1,28	70	—	—	—	—	—	—
29	2	1,25	1,26	70	—	—	—	—	—	—
30	4	1,24	1,24	30	—	—	—	—	—	—
31	8	1,07	1,07	100	—	—	—	—	—	—
32	5	1,06	—	—	—	—	—	—	—	—
33	5	1,06	1,06	30	—	—	—	—	—	—
34	3	1,05	—	—	—	—	—	—	—	—
35	1	1,04	—	—	—	—	—	—	—	—
36	3	1,03	—	—	—	—	—	—	—	—
37	4	1,01	—	—	—	—	—	—	—	—

$$a_0 \text{ граната} = 11,49 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

(из линий 11—23)

Примечание. Съемка производилась в камере РКД диаметром 57,3 мм с образцом диаметром 0,5 мм; диопсид — на железном неотфильтрованном излучении; гранат — на медном, с никелевым фильтром. Параметр a_0 вычислен по нескольким линиям в области углов $\Theta=45-60^\circ$.

В образцах кимберлита, испытавших плавление ($T > 1300-1400^\circ\text{C}$) и медленное охлаждение, наблюдается образование в стекле крупных (до $0,5 \times 5$ мм) хорошо образованных шестоватых кристаллов форстерита ($Ng' = 1,688$; $Np' = 1,659$). Других минеральных фаз не устанавливается, что отвечает данным диаграммы плавкости соответствующего состава. Проекция химического состава исследуемого кимберлита на диаграмму плавкости системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ [7] показывает, что фигурационная точка располагается в поле форстерита на значительном удалении от поля пироксенов (рис. 4). Следовательно, диопсид мог бы, очевидно, образоваться только в случае полной или почти полной раскристаллизации расплава.

Форма кристаллов вновь образованных минералов в значительной мере определяется температурным режимом. В случае кристаллизации

в условиях быстрого снижения температуры даже форстерит образуется в виде резко удлиненных шестоватых или длинно-призматических кристаллов. Эти формы характерны для минералов, кристаллизующихся в условиях значительного пересыщения [5]. Удлиненные кристаллы и

их агрегаты ориентированы в направлении температурного градиента. Следовательно, условием образования удлиненных форм кристаллов является наличие значительных температурных градиентов и относительно быстрое снижение температуры (при этом происходит закалка). При кристаллизации в условиях медленного снижения температуры кристаллизации образующиеся минералы имеют изометричные кристаллографические формы.

Проведенное экспериментальное изучение явлений минералообразования в кимберлитах в условиях высоких температур и давлений позволяет сделать некоторые выводы относительно условий природного образования кимберлитов.

Рис. 3. Диаграмма состав — прагенезис для минеральных новообразований, возникших при перекристаллизации кимберлита в условиях высоких давлений и температур. (I — точка исходного состава кимберлита, II — точка состава кимберлита за вычетом кальцита).

го состава первичной магматической кимберлитовой породы к составу гранатового перидотита, по-видимому, может указывать на генетическую связь этих пород. Своебразие состава кимберлитовых пород, очевидно, в значительной мере обусловливается наложенными процес-

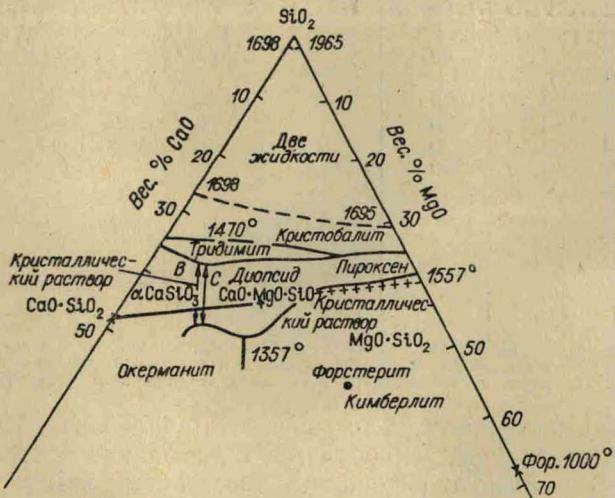


Рис. 4. Часть диаграммы $\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{CaO}$, по Осборну [7], с проекцией состава кимберлита, использованного в экспериментах.

сами метасоматоза с существенным привносом CaO , CO_2 , H_2O и, вероятно, щелочей. Образование гранатсодержащих разностей кимберлитов может быть отчасти связано с ассимиляцией ультраосновной магмой богатых глиноzemом метаморфических пород на ранних стадиях формирования кимберлитовых тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобриевич А. П., Мухин И. П., Козлов И. Т., Лебедева Л. И., Панкратова А. А., Смирнов Г. И., Харькив А. Д. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. «Недра», 1964.
2. Бойд Ф. Р., Инглант Дж. Л. Пироп. Сб. Вопр. теор. и эксперим. петрологии, ИЛ, 1963.
3. Бутузов В. П., Безруков Г. Н., Давыденко А. Г., Литвин Ю. А. Экспериментальное изучение распределения температуры в рабочей камере установок высокого давления. Сб. Физ.-мех. свойства горных пород верхней части земной коры. М., «Наука», 1968.
4. Гиллер Я. А. К рентгеновской диагностике гранатов. Сб. Рентгенография минерального сырья, вып. 1. М., 1962.
5. Раств Н. Образование центров кристаллизации и рост метаморфических минералов. Пробл. метаморфизма. М., «Мир», 1967.
6. Файф У., Тернер Ф., Фурхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. ИЛ, 1962.
7. Эйттель В. Физическая химия силикатов. ИЛ, 1962.
8. ASTM. Американская рентгенометрическая картотека.

ВНИИСИМС,
г. Александров

Статья поступила в редакцию
21 октября 1968 г.

УДК 549.07

Г. Г. ЛОХОВА

О МЕХАНИЗМЕ И КИНЕТИКЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗИСТОГО АМФИБОЛА РИБЕКИТАРФВЕДСОНИТОВОГО РЯДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 500° С

Эрнст [9] впервые установил равновесные соотношения рибекит-арфведсонита в координатах $P_{\text{H}_2\text{O}}$, T , P_{O_2} . Лапидес и др. [4] провели исследование превращений рибекита (природного) в гидротермальных условиях, получив кинетические характеристики разложения амфибола за пределами поля устойчивости на эгирина и другие фазы.

Однако механизм и кинетика реакций гидротермального синтеза амфиболов рибекитарфведсонитового ряда в литературе детально не рассматривались. Этим вопросам посвящена данная работа.

Опыты проводились в небольшого объема (12—13 см³) автоклавах из жаропрочного сплава ЭИ-835Б по описанной ранее Калининым [1—3] методике изучения кинетики гидротермальных реакций силикатообразования. Стехиометрическая шихта для опыта составлялась из NaF, Fe(OH)₃, Fe, SiO₂ марки ХЧ и ЧДА.

О скорости реакции можно было судить по выходу синтезированных фаз в молекулярных процентах за выбранное время опыта. Предварительно выход оценивался микроскопически, а затем более точно с помощью количественного рентгеноструктурного анализа на дифрактометре УРС-50 ИМ по интенсивностям отражений при углах 6°3', 15°45', 17°35', 19°45'. Для тех же дифракционных линий строились градуировочные графики зависимости интенсивностей линий от содержания исследуемых минералов в искусственных смесях с исходными и

промежуточными веществами. Ошибка оценки выхода при этом составляет не более 3—5%.

Эксперименты были проведены в поле устойчивости рибекит-арфведсонита при P_{H_2O} 200, 300, 400 атм. Результаты опытов отображены на графиках.

Механизм реакций синтеза амфиболов рибекитарфведсонитового ряда изучался при исходных составах шихты $2\text{NaF} - 5\text{Fe(OH)}_3 - 8\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{NaF} - 3\text{Fe} - 2\text{Fe(OH)}_3 - 8\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Микроскопическое и рентгенографическое изучение продуктов реакции первого состава показало, что накопление конечного продукта (амфибала) во времени происходит постепенно при уменьшении промежуточной фазы, которой является эгирин. В первые минуты синтеза (15—30 мин) его образуется до 70%, в то время как амфибала — не более 1—2%. Кинетическая характеристика накопления амфибала наглядно представлена на рис. 1. В процессе образования амфибала характер зерен эгирина изменяется, подвергаясь растворению. Эгирин из тонкоигольчатых и

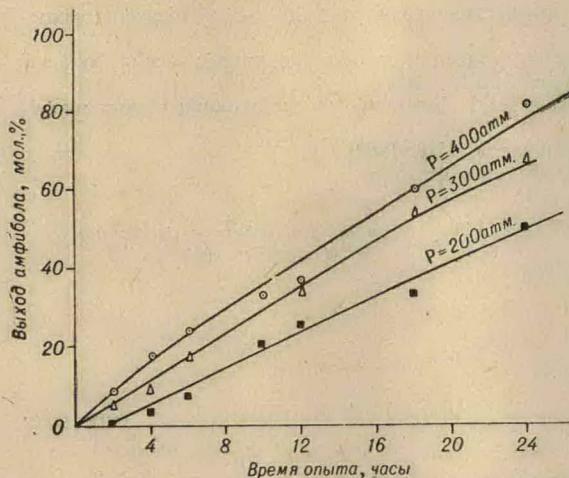
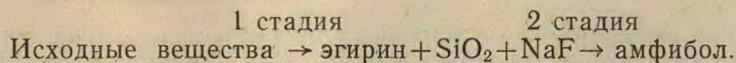


Рис. 1. Скорость нарастания выхода амфибала для состава $2\text{NaF} - 5\text{Fe(OH)}_3 - 8\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

призматических кристаллов переходит в короткопризматические, несколько оплавленные зерна с неровными изъеденными краями. Отсюда следует, что реакция образования амфибала протекает в две фиксированные последовательные стадии:



При использовании шихты второго состава эгирин не образуется, и в продуктах реакции присутствуют амфибол, кристобалит и магнетит. Количество их во времени изменяется. В этом случае реакция не является строго последовательной, поскольку наряду с образованием магнетита и кристобалита в системе синтезируется амфибол в довольно больших количествах (5—10% за 15—30 мин), и по полученным данным для второго состава механизм образования амфибала является параллельно-последовательным по схеме:

I. Исходные вещества \rightarrow амфибол.

II. Исходные вещества \rightarrow кристобалит + магнетит + NaF \rightarrow амфибол.

В связи с расходованием исходных веществ на образование промежуточных фаз, отличающихся высокой скоростью синтеза, продолжительность протекания прямой реакции незначительна. Так, в часовом опыте количество кристобалита достигает максимума (60%), а амфибала — 20%. В дальнейшем процесс образования амфибала идет за счет разложения магнетита и кристобалита, о чем наглядно показывает плавность нарастания выхода амфибала в последние часы синтеза (рис. 2).