

На правах рукописи

Зайцев Виктор Анатольевич

Особенности химического состава и условия образования титанита и минералов группы лампрофиллита в Ловозерском массиве, Кольский полуостров

25.00.09 – геохимия,  
геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

МОСКВА 2005

Работа выполнена в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

**Научный руководитель:**

Доктор геол.-мин. наук, академик РАН Когарко Л.Н.

**Официальные оппоненты:**

Доктор геол.-мин. наук, ст. н.с. Владыкин Н.В.

Доктор геол.-мин. наук Луканин О.А.

**Ведущая организация:**

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

Защита состоится 15 июня 2005 г. в 11<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 002.109.02 при Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
119991, Москва, ул. Косыгина, 19  
Факс (095) 938-20-54

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Автореферат разослан 13 мая 2005 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат геол.-мин. наук

Жидикова А.П.

### **Актуальность проблемы.**

Неослабевающий интерес к щелочным породам экономически обусловлен повышенным содержанием в них некогерентных редких элементов. С этими породами связаны суперкрупные месторождения редких металлов (Nb, Ta, REE) и фосфора. Концентрации многих редких элементов, в щелочных породах настолько высоки, что в будущем они, несомненно, будут представлять экономический интерес.

Одной из геохимических особенностей щелочных пород Кольского полуострова является повышенное содержание титана. Формирование минералов титана в щелочных магмах (ильменита, титанита, лопарита, мозандрита и др.) определяет геохимию многих редких элементов, одни из которых замещают титан в октаэдрах, другие – занимают собственные позиции в титанистых минералах. Минералогия титана в щелочных породах очень разнообразна. Это позволяет использовать формы нахождения титана как индикатор условий образования пород.

Наиболее ценным минералом – концентратором титана, а также Nb, Ta и REE в Ловозерском массиве является лопарит. Условия формирования лопарита и лопаритовых руд рассмотрены в работах (Kogarko et al., 2002, Векслер, 1989, Буссен, Сахаров, 1972, Елисеев, Федоров, 1953 и др.)

Настоящая работа посвящена исследованию других минералов – концентраторов титана: титанита и минералов группы лампрофиллита и их химической эволюции в процессе дифференциации Ловозерской щелочной интрузии. Выбор этих минералов обусловлен их широкой распространенностью в щелочных породах. В балансе титана в большинстве пород Ловозерского массива они являются главными минералами – концентраторами этого элемента. Однако состав этих минералов, условия их кристаллизации и особенности парагенетических ассоциаций исследованы недостаточно.

В ходе эволюции щелочной магмы Ловозерского массива, кристаллизация которого, по мнению ряда исследователей (Kogarko et al., 2002, Геохимия Ловозерского..., 1966), была направлена снизу вверх, титанит предшествует появлению промышленно важного минерала лопарита, а минералы группы лампрофиллита являются обычной частью замещающих лопарит агрегатов. Содержание лампрофиллита значительно увеличивается в самых верхних зонах массива.

### **Цель и задачи исследования.**

Целью работы являлось изучение главных минералов-концентраторов титана (титанита и минералов группы лампрофиллита) в Ловозерском массиве как индикаторов условий минералообразования в процессах, формирующих этот высокощелочной массив.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- создание банков данных по составу титанита и минералов группы лампрофиллита;

- изучение вариаций состава титановых минералов в природе и выявление факторов, контролирующих эту изменчивость;
- исследование форм выделения, парагенезисов и химической эволюции минералов в ходе дифференциации щелочной магмы Ловозерского массива;
- экспериментальные исследования равновесий титановых минералов в щелочных расплавах.

### **Фактический материал и методы исследования.**

В основу работы лег материал, собранный автором в ходе экспедиций на Ловозерский массив в 1999, 2000, 2001 и 2003 годах. В меньшей мере – материал из коллекций лаборатории геохимии щелочных пород ГЕОХИ РАН. Часть каменного материала, использованного в работе, была любезно предоставлена автору Н.В. Владыкиным, А.А. Арзамасцевым, Э.М. Спиридоновым и В.И. Фельдманом.

Основное внимание было сосредоточено на породах двух главных интрузий Ловозерского массива: дифференцированного комплекса и комплекса эвдиалитовых луявритов, а также порфириовидных луявритах Ловозерского массива. Эти породы находятся в массиве в ненарушенном залегании, поэтому возможен достоверный анализ как временных соотношений между различными геологическими телами, так и между породами одного интрузивного комплекса. Хорошо выраженная магматическая расслоенность массива позволяет рассмотреть эволюцию химического состава минералов-концентраторов титана в вертикальных разрезах различных интрузивных фаз и выявить тренды состава этих минералов в процессе дифференциации Ловозерского массива.

Материал изучался макроскопически, методами оптической петрографии на микроскопах ПОЛАМ Л-213 и Olympus BX-51, методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов. Химический состав минералов определялся методом электронно-зондового микроанализа на приборах Camebax microbeam при 15 kV и 40 nA (получено более 500 анализов). Рентгенограммы минералов были получены на дифрактометре ДРОН с фиксацией спектра на бумажном носителе. Условия съемки: Cu-антикатод, 1°/мин. Оцифровка рентгенограмм производилась вручную. Расчеты параметров элементарной ячейки были выполнены с использованием программ IND и Krist.

Проведено 62 закалочных эксперимента по плавлению в системах лампрофиллит-нефелин, лампрофиллит-кремнезем и лампрофиллит-баритолампрофиллит в диапазоне температур 778-1145°С.

Для изучения особенностей изоморфизма в структуре титанита и минералов группы лампрофиллита и исследования их типоморфизма автором были созданы банки данных по составам этих минералов. В банки данных были включены анализы, опубликованные в литературе и сети Internet, а также собственные данные. Несколько анализов было любезно пре-

доставлено А.А. Ярошевским, Н.В. Чукановым и Д.В. Лисициным. Кроме того, в банк данных были добавлены сведения о физических константах и параметрах элементарной ячейки лампрофиллитов из различных массивов мира, а также оценки температуры и давления формирования титанитов. Эти данные включались в банки только в том случае, если они приводились непосредственно вместе с анализами. Из полученной совокупности данных перед проведением статистического анализа были изъяты анализы, неудовлетворительно пересчитываемые на формулы. Объем банка данных по минералам группы лампрофиллита составляет около 430 анализов, он включает практически все опубликованные анализы этих минералов. Банк данных по титанитам включает более 1200 анализов.

### **Научная новизна.**

- 1) Создан банк данных по составу титанита различного генезиса. На основе статистического анализа этого банка данных выявлены главные черты изоморфизма в титаните различного генезиса и определены особенности химического состава титанита из различных пород. Предложены регрессионные уравнения для оценки условий образования титанита по содержанию в нем алюминия и фтора.
- 2) Создан банк данных по составу лампрофиллитов из щелочных массивов мира. Проведен его статистический анализ и сделаны выводы об особенностях изоморфизма в лампрофиллитах.
- 3) Предложены регрессионные уравнения для определения состава лампрофиллита по физическим константам и параметрам его элементарной ячейки. Они могут быть использованы для оценки состава минералов по данным, приводимым в работах «домикрозондовой эпохи».
- 4) Впервые систематически исследованы вариации состава титанита и лампрофиллита в разрезе дифференцированной серии, комплекса эвдиалитовых луювритов и крупного тела порфиroidных луювритов Ловозерского массива. Выявлены условия формирования этих минералов.
- 5) Впервые проведены исследования диаграмм плавкости с участием лампрофиллита: лампрофиллит-нефелин, лампрофиллит-кремнезем и лампрофиллит-баритолампрофиллит. Осуществлен синтез лампрофиллита и баритолампрофиллита. Оценены коэффициенты распределения калия, магния, марганца и железа и коэффициент сокристаллизации стронция и бария между лампрофиллитом и расплавом.
- 6) На основании полученных аналитических материалов по составам минералов-концентраторов титана в различных породах Ловозерского массива и проведенных экспериментов сделаны выводы об условиях формирования титанита и лампрофиллита в Ловозерском массиве.

**Практическая значимость:**

Систематически изучены вариации состава акцессорных минералов в породах дифференцированной серии и комплекса эвдиалитовых люавритов Ловозерского массива, представляющих экономический интерес (к ним приурочены редкометальные месторождения с лопаритовыми, лопарит-эвдиалитовыми и эвдиалитовыми рудами).

Результаты изучения эволюции состава титанита в вертикальном разрезе Ловозерского массива и генетические выводы об условиях формирования титанистых минералов могут быть использованы для построения численных моделей формирования массива и развития представлений об эволюции щелочной магмы и генезисе связанных с ней месторождений.

Полученные данные о фазовых соотношениях и коэффициентах распределения в экспериментально изученных системах являются справочным материалом.

Предложенные регрессионные уравнения связи между содержанием в минералах группы лампрофиллита ряда элементов и оптическими константами, плотностью и параметрами элементарной ячейки могут быть использованы для оценки состава этих минералов.

Проведенные исследования дали возможность оценить потенциальную рудоносность Ловозерской интрузии на титанит и лампрофиллит.

**Защищаемые положения:**

- 1) Анализ созданного нами банка данных по составу титанитов показал, что для титанитов из щелочных формаций характерно более низкое содержание алюминия и фтора по сравнению с титанитами гранитоидов. Для них характерны также высокие содержания натрия и ниобия. Эти особенности отмечаются и для пород Ловозерского массива.
- 2) В породах нижней части дифференцированной серии Ловозерского массива (800 м мощности) титанит является ранней, кумулятивной фазой, отражающей эволюцию щелочной магмы на ранних этапах. Установленные вариации состава титанита в вертикальном разрезе дифференцированного комплекса Ловозерского массива и зональность отдельных зерен указывают на увеличение в ходе эволюции расплава содержания Sr и уменьшения содержания Al, Fe, Ce и La. Ранняя насыщенность магмы дифференцированного комплекса в отношении титанита определяет его потенциальную рудоносность на этот минерал.
- 3) На основании созданного банка данных по составам минералов группы лампрофиллита и полученных аналитических материалов по составу минералов группы лампрофиллита из массивов: Ловозерского, Хибинского, Турьемысского, Нива, Одихинча, Мурунского, Кондер, Ылымах, Берпо и Гордон Бьют установлено существование полного ряда твердых растворов от почти чисто стронциевого лампрофиллита до почти чисто бариевого баритолампрофиллита. Зафиксирована линейная зависимость между параметрами элементарной ячейки и составом катионов в межслоевой позиции.

4) В ряду твердых растворов лампрофиллит-баритолампрофиллит в породах Ловозерского массива наблюдаются три дискретные группы, резко различающиеся по Sr/Ba отношению. Группы различаются между собой и по соотношению элементов, занимающих октаэдрические позиции (Mn, Fe, Ca, Mg). В зональных кристаллах лампрофиллита от центра к краю увеличиваются содержания K, Ba и Al, а содержания Na, Mg, Ca, Sr и Fe – уменьшаются. Для стронциевых лампрофиллитов из эвдиалитового комплекса обнаружено закономерное увеличение содержания Fe вверх по разрезу. Для стронциевых лампрофиллитов из порфирировидных лувритов г. Паргуайв вверх по разрезу обнаружено закономерное увеличение содержания Na и Mn и уменьшение содержания Mg и Fe.

5) Впервые исследованы диаграммы плавкости лампрофиллит-нефелин, лампрофиллит-баритолампрофиллит и лампрофиллит-кремнезем. Доказано, что лампрофиллит может кристаллизоваться из щелочного расплава. Лампрофиллит инконгруэнтно плавится при 875°C с образованием расплава, таусонита, фрейденбергита и рутила. Наиболее высокотемпературной титановой фазой является таусонит, при более низкой температуре кристаллизуются рутил и фрейденбергит и, наконец, лампрофиллит. Температура совместной кристаллизации лампрофиллита с нефелином оценена как 790°C. Бариевый лампрофиллит более легкоплавок, и в ходе эволюции расплава стронциевый лампрофиллит закономерно сменяется бариевым. В системе, содержащей 90 мас.% лампрофиллита и 10 мас.% кремнезема наиболее высокотемпературной фазой является рутил, при понижении температуры появляется таусонит. Ниже 900° вместо рутила присутствует титаносиликат стронция, близкий по составу к минералам группы лабунцовита. Показано, что ассоциация лампрофиллит+кварц в природе является запрещенной.

б) Сопоставление экспериментальных данных по диаграммам плавкости с участием лампрофиллита с литературными материалами по гомогенизации включений в породообразующих минералах и анализ закономерностей вариации состава лампрофиллита в породах массива в породах Ловозерского массива показывает, что этот минерал кристаллизовался главным образом из интерстициального расплава. Это говорит о том, что магма Ловозерского массива не была насыщена в отношении лампрофиллита на ранних стадиях и породы Ловозерского массива не перспективны на лампрофиллитовое оруднение.

**Апробация работы:** Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях и 15 тезисах на всероссийских и международных совещаниях и симпозиумах. Результаты исследования обсуждались на: годичной сессии Московского отделения ВМО (Москва, 2001 г.), Международном симпозиуме «Минералогические музеи в 21 веке» (Санкт-Петербург, 2002 г), годичных сессиях Научной школы «Щелочной магматизм Земли» (Москва, 2001, 2002, 2003 и 2005 гг), Ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохи-

мии (Москва, 2003 и 2004 гг), Международном симпозиуме EMPG-X (2004) Франкфурт, Германия и Международном совещании PERALK Tübingen, Germany, March 4-6, 2005.

**Объем и структура работы:** Работа состоит из введения, 5 глав и заключения. Общий объем - 138 стр., включая 41 таблицу, 54 рисунка, 2 приложения и список литературы из 106 наименований.

**Благодарности:** Автор глубоко благодарен д.г.-м.н. академику Л.Н. Когарко за сотрудничество и чуткое научное руководство, сотрудникам лаборатории геохимии щелочных пород за всестороннюю поддержку и внимание к работе. Автор искренне признателен А.А. Ярошевскому, Н.В. Чуканову, Н.В.Владыкину, А.А. Арзамасцеву, Э.М. Спиридонову, В.И.Фельдману и Д.В. Лисицину, предоставившим часть каменного материала и часть анализов, использованных при статистических расчетах. Автор благодарен И.В. Пекову за помощь в проведении полевых работ, Л.Д. Кригману за помощь в проведении экспериментов и осмыслении их результатов. Н.В. Сорохтиной, Р.К. Расцветаевой, Б.Е. Боруцкому, И.Т. Расс, А.А. Арискину - за совместное обсуждение результатов исследований. В.Г. Сенину, В.Н. Кореневой, Л.В. Мельчаковой, Е.Л. Белоконевой, Р.К. Расцветаевой, Т.С. Вильямсу (Музей естественной истории, Лондон), Т. Нтафлосу (каф. петрологии Венского университета) за сотрудничество в исследовании минералов и проведении аналитических работ. Работа была поддержана грантами РФФИ (05-05-64144-а, 04-05-64830-а, 03-05-06264-мас, 02-05-79060-к, 02-05-64122-а, 99-05-64835-а) и грантом по поддержке научных школ (НШ-00-15-98497).

## **Глава 1. Строение Ловозерского массива.**

Ловозерский массив площадью около 650 км<sup>2</sup> является крупнейшей агпаитовой интрузией мира. Он прорывает архейские гранито-гнейсы и эффузивно-осадочные породы Ловозерской свиты в центральной части Кольского полуострова. Форма массива близка к лополиту (Геохимия Ловозерского..., 1966) или трогу с подводящим каналом (Арзамасцев и др., 1998).

Породы массива сформированы в несколько интрузивных фаз, часть из которых представлена в ксенолитах. Породы ранних фаз известны только в ксенолитах. Автором изучались породы дифференцированного комплекса, комплекса эвдиалитовых люавритов и порфиридных люавритов.

Дифференцированный комплекс состоит из закономерно сменяющих друг друга в вертикальном разрезе уртитов, фойяитов и люавритов, а также переходных разновидностей. Мощность комплекса превышает 2400 м (Геохимия Ловозерского ..., 1966).

Главными минералами пород дифференцированной серии являются нефелин, полевой шпат и эгирин. Породы характеризуются  $K_{\text{агп}} > 1$  и присутствием характерных для агпаито-

вых пород аксессуарных минералов, таких как эвдиалит, ломоносовит, мурманит, лампрофиллит, рамзаит, виллиомит, лопарит и др., однако в нижней зоне дифференцированного комплекса ведущую роль играют такие аксессуарные минералы, как титанит, ильменит и апатит.

Породы комплекса эвдиалитовых луявритов прорывают и перекрывают дифференцированный комплекс. Видимая мощность пород комплекса составляет 450 м (Геохимия Ловзерского..., 1966). Они включают в себя лейко-, мезо- и меланократовые эвдиалитовые луявриты, ювиты и фойяиты, характеризующиеся еще большим, чем породы дифференцированного комплекса,  $K_{\text{агп}}$  и более широким развитием титано- и цирконосиликатов, которые начинают играть роль породообразующих минералов. Среди пород дифференцированного и эвдиалитового комплексов находятся округлые тела содалитовых сиенитов и тавитов. Поздние дифференциаты массива - порфировидные луявриты. Они залегают в виде секущих жил или согласных линзовидных тел, иногда достигающих мощности сотен метров, но, как правило, не превышающих первых метров. Формирование этих пород, по-видимому, связано с сегрегацией интерстициальной жидкости эвдиалитовых луявритов, ее перемещением в ослабленные зоны и последующей эволюцией *in situ*.

Наиболее поздними образованиями массива являются дайки щелочных лампрофиров, секущие все щелочные породы и породы рамы. Дайки имеют выдержанное северо-восточное простирание и крутые углы падения (Буссен, Сахаров, 1972, Герасимовский и др., 1966).

## Глава 2. Распространение, формы выделения и эволюция химического состава титанита в Ловозерском массиве.

Автором был создан банк данных по составу титанита в различных типах пород (около 1200 анализов).

Главными изоморфными примесями в титанитах являются Al, Fe, F и OH- группы. Содержание фтора в титанитах различного генезиса показано на рис. 1.

На рисунке видно, что кривые распределения, характеризующие титаниты из различных пород в средней своей части близки. Заметно меньшие содержания фтора характерны для титанита из гидротермалитов, заметно большие – для титанита гранитов. Очень высокие содержания фтора (до нескольких процентов) встре-

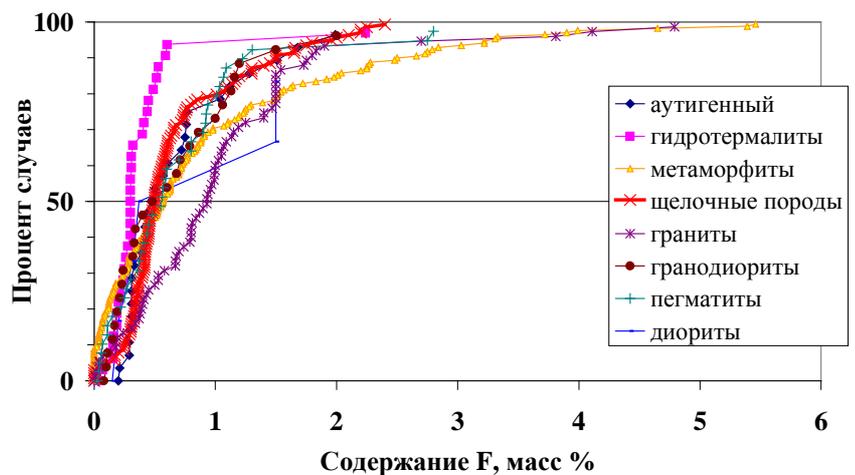


Рис. 1 Распределение содержаний фтора в титанитах различного генезиса.

чаются в титанитах гранитов и метаморфических пород. Для титанитов щелочных пород характерен очень узкий диапазон концентраций содержания фтора: 70% анализов попадают в

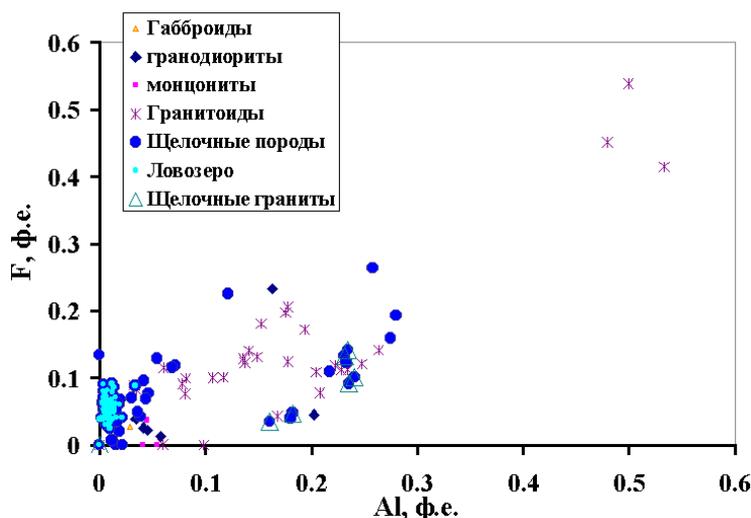


Рис. 2 Содержание алюминия и фтора в титанитах из магматических пород.

диапазон от 0.2 до 0.8 масс% F

Фтор, находящийся в титаните, связан главным образом с вьюаньяитовым компонентом ( $\text{CaAlSiO}_4\text{F}$ ). На рис. 2 видна положительная корреляция для содержаний алюминия и фтора в титанитах из различных магматических пород. Известно, что с повышением щелочности алюминий перераспределяется из октаэдрической координации в тетраэдрическую и начинает проявлять

исключительно анионные функции (Когарко, 1990). Для щелочных, особенно агапитовых, расплавов характерен низкий коэффициент активности F (Когарко, Кригман, 1981). Оба этих фактора понижают активность вьюаньяитового компонента в щелочной магме.

Типоморфное значение имеют и другие элементы примеси, содержащиеся в титаните:

-) для щелочных пород и их дериватов характерны титаниты, обогащенные Na – более 0.3 мас.%, для титанитов из других типов пород содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  крайне редко превышает 0.3 мас%.

-) богатые танталом и ниобием титаниты (> 0.3 % Ta и > 2% Nb) характерны для гранитных пегматитов, а титаниты, обогащенные ниобием (0.8-2% Nb) – для щелочных пород. Характерные Nb/Ta отношения в титанитах для гранитных пегматитов 0.15-1.5, для гранитов 4-8, для щелочных пород 6-20.

-) наиболее низкими содержаниями редкоземельных элементов (как правило, менее 0.7 %) характеризуются титаниты из метаморфитов и гидротермалитов, наибольшими (как правило от 1.5 до 3 %) – из гранодиоритов и гранитов. Щелочные породы и гранитные пегматиты в отношении содержания этих элементов занимают промежуточное положение.

В Ловозерском массиве титанит встречается в породах всех комплексов. Наиболее развит этот минерал в нижней зоне дифференцированной серии, где его содержание в отдельных случаях достигает 20-25%. Эволюция состава титанита была изучена в разрезе скважины № 904, вскрывающей дифференцированный комплекс более чем на 2 километра. Титанит выделяется в виде хорошо оформленных кристаллов, размером от 0.1 мм до 0.8 мм, либо встречается в виде ксероморфных зерен, цементирующих нефелин, КПШ и темноцветные минералы. Титанит дифференцированного комплекса содержит 0.7-2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.1-0.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

0.2-2.0% FeO, до 0.6 % SrO, до 1.1% ZrO<sub>2</sub>, 0.4-2.3 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.1-0.6 % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.2-2.1% Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.1-0.7% F. Установлено, что диапазоны колебаний составов интерстициального и кумулятивного титанита совпадают. Это позволяет рассматривать их эволюцию совместно.

В вертикальном разрезе наблюдается тенденция к росту содержаний Nb, Zr и Sr вверх по разрезу. Содержание Al, Fe, Ce и La в этом направлении уменьшается. Наиболее ярко эти закономерности проявлены в отношении редкоземельных элементов (см. рис. 3).

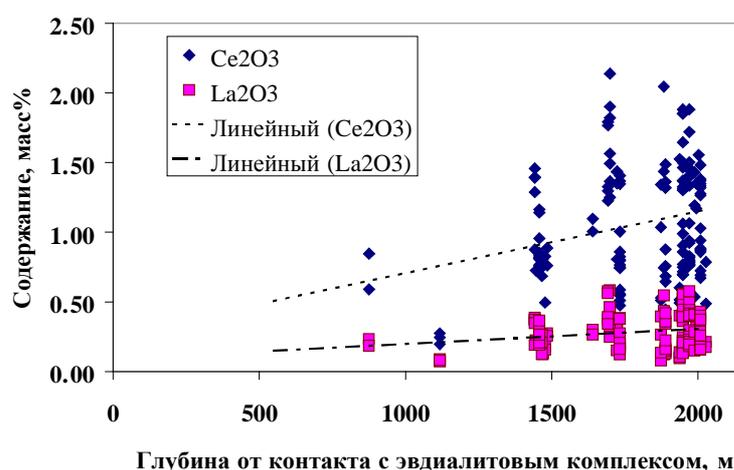


Рис. 3. Эволюция состава титанита в нижней части дифференцированного комплекса.

Таблица 1. Вариации состава в зональных кристаллах титанита дифференцированной серии Ловозерского массива.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	SrO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	-O=F2	Сумма
Центр	28.12	36.51	0.77	0.26	2.15	0.14	0.01	25.82	0	0.9	0.03	0.3	1.44	1.04	0.51	0.21	97.82
Край	28.84	38.98	0.15	0.15	0.64	0.14	0	24.73	0.02	1.52	0.01	0.15	0.81	1.03	0.59	0.25	97.55
Центр	29.44	36.53	0.87	0.34	1.88	0.11		24.94	0.12	0.91		0.4	1.41	1.09	0.34	0.14	98.24
Край	29.88	38.97	0.22	0.16	0.71	0.13		24.44	0.33	1.49		0.25	0.94	0.17	0.24	0.1	97.83
Центр	29.37	36.81	0.57	0.37	2.01	0.08		24.87	0.13	1.21		0.37	1.38	0.9	0.47	0.2	98.34
Край	30.18	39.4	0.21	0.13	0.54	0.16		24.32	0.21	1.69		0.16	0.67	1.05	0.46	0.19	98.99
Центр	28.47	36.84	0.48	0.28	1.6	0.07	0.01	25.71	0	0.81	0.01	0.42	1.63	1.02	0.32	0.13	97.56
Край	29.13	39.2	0.11	0.11	0.81	0.1	0.02	24.62	0.11	1.58	0	0.1	0.91	1.12	0.56	0.24	98.28

Для идиоморфных кристаллов титанита характерна зональность: края обогащаются относительно центральных зон Na и Sr и обедняются Zr, Al, Fe и REE (см. табл. 1).

Таким образом, как вариации состава титанита в вертикальном разрезе, так и зональность отдельных зерен указывают на увеличение в ходе эволюции расплава содержания Sr и уменьшения содержания Al, Fe, Ce и La. Вариации состава кристаллов на одной глубине сопоставимы с изменением состава в вертикальном разрезе. Это свидетельствует о том, что эволюция интеркумулусной жидкости проходит так же глубоко, как и эволюция магмы всего дифференцированного комплекса.

Л.Н. Когарко с соавторами (Kogarko et al., 2002) был детально исследован состав лопарита Ловозерского массива и закономерности его изменения в вертикальном разрезе. Ими было обнаружено, что содержание в лопарите Na, Sr, Nb и Th возрастает вверх по разрезу, а содержание редкоземельных элементов и титана – уменьшается. Таким образом, наблюдается одинаковая направленность изменения состава лопарита и титанита.

Идиоморфизм кристаллов титанита и наблюдаемые закономерности изменения состава титанита в вертикальном разрезе нижней зоны дифференцированного комплекса Ловозер-

ского массива свидетельствуют о кумулятивной природе титанита. Отсюда следует, что магма дифференцированного комплекса была насыщена в отношении титанита на ранних этапах. Принцип котектической насыщенности (Когарко, 1990) позволяет предполагать возможность концентрирования титанита, вплоть до образования титанитовых руд.

### Глава 3. Минералы группы лампрофиллита

В группу лампрофиллита входят минералы с формулой вида  $(M1)_2NaM2_2Ti_2[Ti_1(Si_2O_7)_2]O_2X_2$ , где  $M1 = Sr, Ba, K, Na$ ,  $M2 = Na, Fe, Mn, Mg, Ca, Zn$  и  $X = O, OH, F$ . Выделяются следующие минеральные виды: лампрофиллит, баритолампрофиллит, набалампрофиллит и разновидность баритолампрофиллита обогащенная калием - К-баритолампрофиллит. Для лампрофиллита и баритолампрофиллита могут быть выделены фтор- и гидроксил- доминантные члены.

Благодаря кристаллографическим работам (Woodrow, 1964, Сафьянов и др., 1983, Расцветаева и др., 1990, Расцветаева, Дорфман, 1995, Расцветаева и др., 1995, Расцветаева, Чуканов, 1999) в настоящее время имеется хорошее представление о структуре минералов группы лампрофиллита, однако некоторые вопросы изоморфизма в ней остаются нерешенными.

Минералы группы лампрофиллита входят в обширное семейство титаносиликатных слюд. Основу их структуры составляют трехслойные пакеты из центрального триоктаэдрического слоя, заключающего позиции Na, Ti(2) и M(2) и боковых сеток, построенных из диортогрупп  $Si_2O_7$ , объединенных пятивершинниками Ti(1). Все атомы кислорода триоктаэдрического слоя, за исключением O(1), входящего в OH-группу, замещаемую на F и Cl, обобществлены с титан-кремнекислородными сетками. Между этими пакетами находятся атомы, занимающие позицию M(1), в основном – стронций и барий.

Статистический анализ банка данных по составам минералов группы лампрофиллита позволил показать, что:

- 1) лампрофиллиты в подавляющем большинстве случаев являются стехиометричными минералами;
- 2) Al находится, в основном, в позиции Si, поэтому пересчет анализов минерала должен производиться на 4 формульные единицы Si+Al;
- 3) Ca находится в основном в позиции M(2), замещая в ней Na, а не в позиции M(1), как это предполагалось ранее (Беляевская, Боруцкий, 1993 и др.);
- 4) в природе имеется полная серия твердых растворов ряда лампрофиллит-баритолампрофиллит.

На основе анализа включенных в банк данных сведений о физических константах и параметрах ячейки минералов группы лампрофиллита из различных массивов нами предложены регрессионные уравнения для оценки состава этих минералов по оптическим константам,

удельному весу и параметрам ячейки в виде:  $Sr=12.315-3.3002*d$ ;  $Ba=4.2434*d-14.501$ ;  $Al=24.156-13.797*Np$ ;  $Ti=11.148*Ng-16.975$ ;  $Fe=14.695*Ng-25.661$ ;  $Fe_{Na}=22.145*Np-38.334$ ;  $Fe_{Na}=20,951*Ng-36.904$ ;  $Fe_{Ti}=0.1024*2V-2.9237$ ;  $K+Ba = 2.01431*a- 41.091$  и  $Ba= 17.764*b - 125.36$ .

Обнаружена прямолинейная зависимость параметра элементарной ячейки **a** от среднего радиуса катионов в межслоевой позиции. Это говорит об отсутствии объемных эффектов смешения в системе твердых растворов лампрофиллитов, что, в свою очередь, свидетельствует в пользу совершенства изоморфизма в этой системе.

Согласно наблюдениям автора и литературным данным минералы группы лампрофиллита встречаются в Хибинском, Ловозерском, Ковдорском массивах, массивах Африканда, Нива, щелочном комплексе Турьего мыса (Кольская щелочная провинция), массиве Одихинча (Маймеча-Котуйская провинция), Мурунском, Кондерском, Инаглинском, Ылымах, Стрелка, (Алданская провинция), Кокшаровском (Дальневосточная провинция), Бурпалинском (Байкальская провинция), Френчинг (Южно-Гобийская провинция) массивах, массиве Магнет Ков, в массивах Кордильерской щелочной провинции: Гордон Бьют, Берпо, в лампрофитовых дайках Северного Хайвуда, и комплексе Айс Ривер, в массиве Сент-Илер, в провинции Рэд Вайн, в щелочных комплексах Гардинер (Гренландия) и Сарамби (Бразилия), в массивах Тамазерт и Пилансберг, а также в лавах вулкана Олдонио-Ленгаи и Нижнерейнской провинции. Кроме того, лампрофиллит известен в жадеитите района Итогава (Япония).

Таким образом, минералы группы лампрофиллита обнаружены во всех крупных щелочных провинциях мира, в которых известны агпаитовые породы. Они обнаруживаются как в массивах с ярко выраженной калиевой (например, Мурунский массив), так и с яркой натровой спецификой, например Ловозерский массив. Анализ списка массивов говорит о том, что минералы группы лампрофиллита связаны с глубоко дифференцированными массивами и формируются в поздних магматических породах, пегматитах и метасоматитах. Породы, в которых встречается лампрофиллит, агпаитовые и недосыщенные кремнеземом. Как правило, главными породообразующими минералами в них являются нефелин и полевошпат, буферизирующие активность  $SiO_2$ .

Схожесть минеральных ассоциаций, в которых установлены минералы группы лампрофиллита в различных массивах, говорит о том, что минералы группы лампрофиллита закономерно возникают на позднемагматической, пегматитовой или гидротермальной стадиях процесса эволюции щелочной магмы. Глубинность, по-видимому, не является фактором, определяющим присутствие или отсутствие этих минералов. Обнаружение лампрофиллита в жадеитите района Итогава свидетельствует о том, что в процессах низкотемпературного метаморфизма он стабилен, по крайней мере, до фации голубых сланцев (т.е. до давления не ниже 7 кбар).

Несмотря на возможность совершенного изоморфизма между стронциевыми и бариевыми членами группы лампрофиллитов, в ряде массивов наблюдается контрастное распределение составов. Это деление не всегда совпадает с формальным делением на лампрофиллит и баритолампрофиллит по «правилу 50%».

Для различных массивов характерна смена стронциевых лампрофиллитов бариевыми от более ранних ассоциаций к более поздним. Такая эволюция состава, по видимому, обусловлена двумя причинами: с одной стороны накоплением бария в расплаве в ходе эволюции магмы, а с другой стороны – появлением на поздних этапах эволюции минеральных фаз, обладающих большим сродством к стронцию (фосфатов, карбонатов, минералов группы чевкениита).

Анализ вариаций химического состава лампрофиллитов из различных массивов на диаграмме в координатах **K-Sr-Ba** (рис. 4) показывает, что поля составов заметно перекрываются. Можно выделить три группы массивов (это деление надежно производится только по богатым Ba составам).

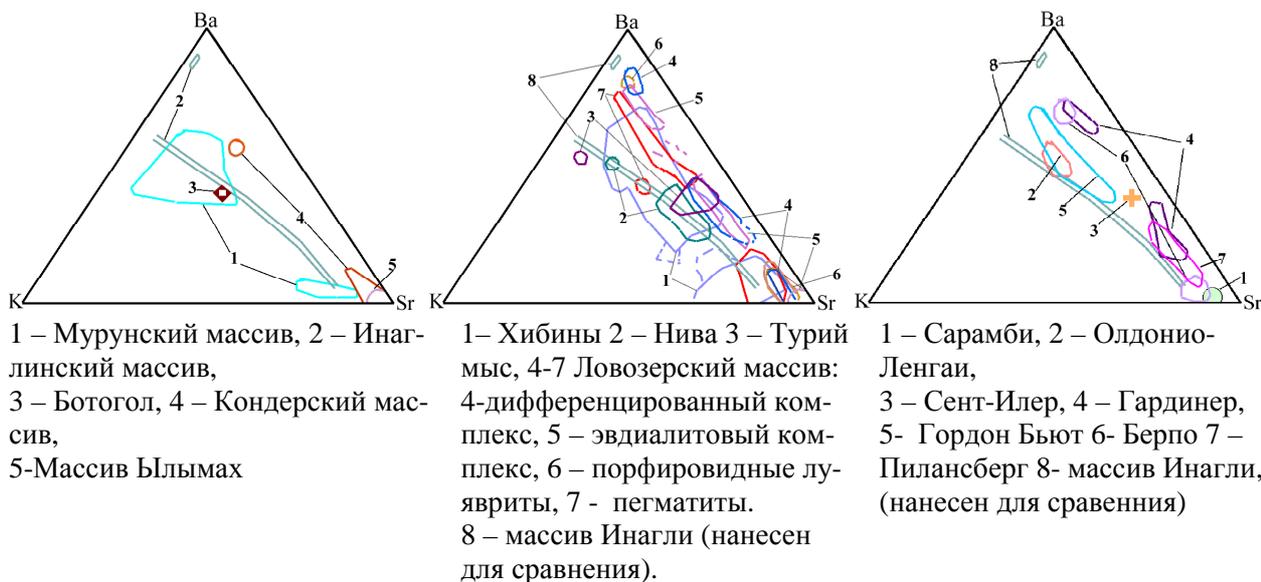


Рис. 4. Поля составов лампрофиллита из различных массивов мира.

Баритолампрофиллиты и бариевые лампрофиллиты массивов первой группы (Мурун, Инагли, Ботогол, Нива, Турий мыс, Олдонио-Ленгаи, Гордон Бьют) обогащены К. Во вторую группу входят массивы, бариевые лампрофиллиты и баритолампрофиллиты которых характеризуются низкими содержаниями К, например, Берпо, Ловозеро и Гардинер. Хибинский массив можно выделить в третью группу, он занимает промежуточное положение.

Существует связь между калиевой или натровой специализацией массивов и составом баритолампрофиллита в нем. Так, лампрофиллиты Мурунского массива характеризуются наиболее высоким содержанием К, что соответствует геохимической специфике этого массива. Однако эта закономерность проявляется не всегда. Например, содержание  $K_2O$  в нефелинитовых лавах Олдонио-Ленгаи (4.38-5.43) близко к содержанию  $K_2O$  в породах эвдиалитового комплекса Ловозерского массива (4.60). Однако для Олдонио-Ленгаи характерен вы-

сококалиевый Ва-лампрофиллит, в то время как для эвдиалитового комплекса – низкокалиевый.

По-видимому, состав лампрофиллитов определяется как исходным составом магматической системы, так и физико-химическими факторами - температурой, давлением и фугитивностями летучих компонентов, влияющими на термодинамические активности компонентов, слагающих лампрофиллит.

Вариации состава минералов группы лампрофиллита были детально изучены в породах дифференцированного комплекса, комплекса эвдиалитовых луавритов и порфириовидных луавритах. Представительные анализы минералов группы лампрофиллита приведены в табл.2

Таблица 2. Представительные составы минералов группы лампрофиллита Ловозерского массива.

Номер	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	SrO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	-O=F2	
LOVO 34	30.64	30.39	0.27	3.34	3.18	0.44	0.63	15.02	1.10	11.16	0.46	0.45	0.52	1.40	0.59	98.41
469-589	31.81	28.42	0.21	1.95	4.51	0.29	0.40	10.80	8.74	9.60	0.87	0.52	0.17	1.29	0.54	99.58
521-448	29.97	27.83	0.24	1.97	2.24	0.42	0.74	10.23	12.92	11.38	0.86	0.27	0.56	1.83	0.77	101.46
Л-00-30-ц	31.10	29.34	0.18	4.30	2.39	0.76	0.62	15.19	1.05	12.06	0.48	0.21	0.23	2.85	1.20	101.96
Л-00-30-п	32.89	29.13	0.21	3.27	3.64	0.51	0.56	14.49	2.04	11.98	0.55	0.28	0.56	2.56	1.08	103.75
Л-00-30-к	31.16	29.87	0.29	2.29	3.34	0.29	0.20	13.79	7.91	9.08	0.86	0.07	0.00	1.71	0.72	101.58
Lovo 163-ц	32.51	29.83	0.12	2.77	4.01	0.51	0.56	15.43	0.78	11.97	0.45	0.23	0.08	1.61	0.68	101.54
Lovo 163-п	31.09	27.61	0.20	1.83	3.30	0.19	0.20	9.53	13.04	11.01	0.87	0.30	0.04	1.41	0.59	101.21
Lovo 163-к	29.64	25.74	0.25	1.28	2.34	0.08	0.12	3.79	23.34	10.09	1.04	0.58	0.00	1.17	0.49	99.95
Л-01-547	34.90	27.36	0.25	2.80	2.44	0.68	0.66	16.52	0.86	12.24	0.59	0.20	0.24	0.10	0.04	99.84
Л-01-549	32.39	29.50	0.13	2.03	3.97	0.38	0.43	15.32	0.79	12.44	0.52	0.35	0.23	0.05	0.02	98.53
Л-01-551	30.95	29.77	0.12	2.37	3.39	0.20	0.35	16.91	0.98	12.87	0.53	0.63		1.71	0.72	100.78
	(Sr	Ba	K	Na)	(Na	Ca	Mg	Fe	Mn)	(Ti	Nb)	(Si	Al)	F		
Lovo34	1.22	0.06	0.08	0.64	2.15	0.1	0.1	0.41	0.39	2.95	0.03	3.96	0.04	0.64		
521-448	0.85	0.71	0.15	0.3	2.62	0.12	0.1	0.25	0.28	2.77	0.02	3.96	0.04	0.86		
469-589	0.85	0.45	0.14	0.56	1.76	0.06	0.07	0.23	0.54	2.67	0.03	3.97	0.03	0.57		
Л-00-30-ц	1.13	0.05	0.08	0.74	2.24	0.09	0.15	0.46	0.26	2.82	0.01	3.97	0.03	1.28		
Л-00-30-п	1.01	0.1	0.08	0.8	2	0.07	0.09	0.33	0.37	2.64	0.02	3.97	0.03	1.09		
Л-00-30-к	1.02	0.39	0.14	0.45	1.78	0.03	0.05	0.24	0.36	2.85	0	3.96	0.04	0.77		
Lovo 163-ц	1.1	0.04	0.07	0.8	2.05	0.07	0.09	0.28	0.42	2.75	0.01	3.98	0.02	0.7		
Lovo 163-п	0.71	0.65	0.14	0.5	2.23	0.03	0.04	0.2	0.36	2.65	0.02	3.97	0.03	0.64		
Lovo 163-к	0.29	1.22	0.18	0.31	2.31	0.02	0.02	0.14	0.26	2.59	0.04	3.96	0.04	0.55		
Л-01-551	1.24	0.05	0.09	0.62	2.53	0.05	0.04	0.25	0.36	2.74	0.04	3.98	0.02	0.68		
Л-01-547	1.21	0.06	0.08	0.65	2.06	0.05	0.07	0.2	0.31	2.51	0.01	3.97	0.03	0.16		
Л-01-549	1.13	0.04	0.08	0.74	2.31	0.06	0.07	0.21	0.43	2.86	0.02	3.98	0.02	0.02		

Примечание: LOVO 34, 469-589 и 521-448 – дифференцированный комплекс, Л-00-30 и Lovo-163 – эвдиалитовый комплекс, ц- центр, п- промежуточная зона, к-край, Л-01-551, Л-01-547 и Л-01-549 – порфириовидные луавриты.

В дифференцированном комплексе минералы группы лампрофиллита образуют главным образом ксеноморфные выделения между кристаллами породообразующих минералов или замещают лопарит. Реже, в крупных интерстициях, встречаются ограненные кристаллы лампрофиллита. По составу выделяется три группы лампрофиллитов: стронциевые лампрофиллиты, высокобариевые лампрофиллиты и баритолампрофиллиты (рис. 2). Эти различия отли-

чаются и по составу катионов, занимающих октаэдрические позиции: баритолампрофиллиты характеризуются значительно меньшим содержанием Ca, Mg и Mn, чем лампрофиллиты. В ряду низкобариевый лампрофиллит-высокобариевый лампрофиллит-баритолампрофиллит наблюдается понижение содержания Fe.

В псевдоморфозах по лопариту низкобариевые лампрофиллиты ассоциируют с монацитом, мозандритом и эгирином, а высокобариевые – с апатитом, витуситом, ломоносвитом, стенструпином, церитом, монацитом и беловитом (Kogarko et al., 2002). Первый тип псевдоморфоз можно назвать щелочным, а второй – ультращелочным. В первом случае стронций и барий входят в состав лампрофиллита, во втором - стронций концентрируется в минералах группы апатита, а барий – в лампрофиллите. В более общем виде аналогичный характер разделения Sr и Ba был показан И.В. Пековым (2002) на примере пегматитов Хибинского массива.

В эвдиалитовом комплексе лампрофиллит главным образом находится в интерстициях вместе с эгирином. Он образует небольшие идиоморфные кристаллы, либо корродирует эгирин. Среди лампрофиллитов эвдиалитового комплекса так же, как и среди лампрофиллитов дифференцированного комплекса, отчетливо выделяются низкобариевые и высокобариевые лампрофиллиты и баритолампрофиллиты (рис. 5б).

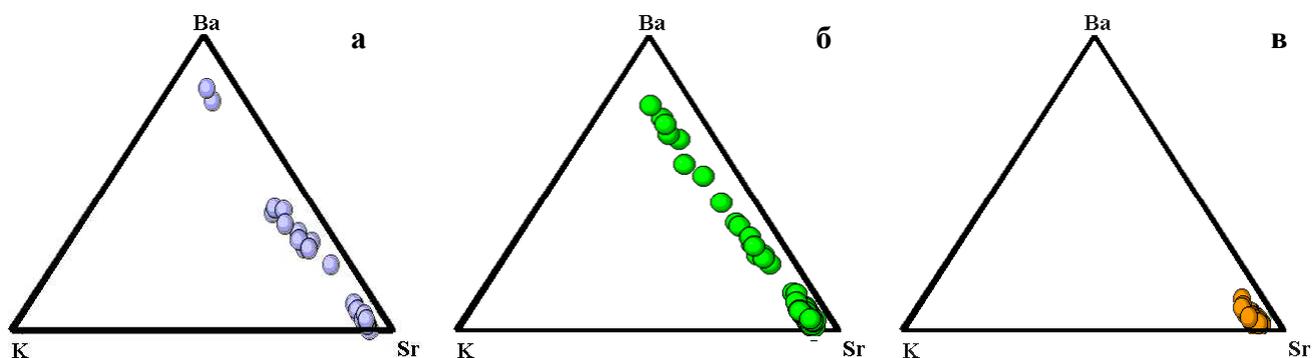


Рис 5. Вариации состава минералов группы лампрофиллита в породах дифференцированной серии (а), эвдиалитового комплекса (б) и порфиридных люавритов (в) Ловозерского массива.

От стронциевых лампрофиллитов к бариевым и дальше к баритолампрофиллитам в межслоевых позициях увеличивается содержание K и Ba и уменьшается содержание Sr и Na. В октаэдрических позициях содержание Na увеличивается, а содержание Ca, Mg, Fe и Mn – уменьшается.

В некоторых случаях встречаются зональные кристаллы лампрофиллита: высокобариевый лампрофиллит в виде каймы обрастает стронциевый лампрофиллит. Наблюдаются также кристаллы, в которых последовательно проявлены зоны стронциевого лампрофиллита, бариевого лампрофиллита и баритолампрофиллита. Смена в ходе минералообразующего про-

цесса стронциевого лампрофиллита бариевым является обычной, она фиксируется и в других щелочных массивах мира.

В зональных кристаллах от центра к краю увеличиваются содержания К, Ва и Al, а содержания Na, Mg, Ca, Sr и Fe – уменьшаются. Содержание Mn, как правило, уменьшается.

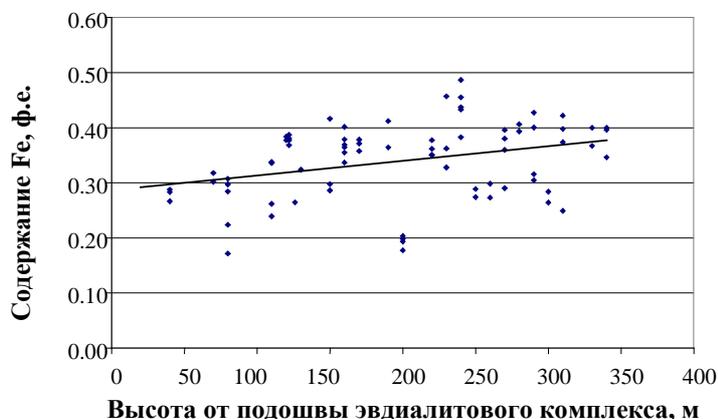


Рис. 6

Эволюция лампрофиллита в разрезе эвдиалитовых луювритов Ловозерского массива.

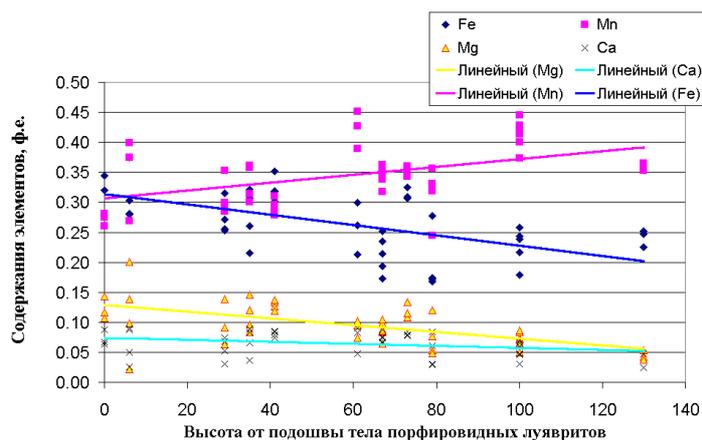


Рис 7

Эволюция лампрофиллита в разрезе залежи порфиридовидных луювритов г. Паргуайв.

содержание Mn и Na и уменьшается содержание Fe и Mg. Закономерного изменения содержания других элементов не обнаруживается.

Вверх по разрезу, эвдиалитового комплекса, мощность которого составляет 350 м, для стронциевых лампрофиллитов наблюдается увеличение содержания Fe (рис. 6). Закономерного изменения содержания других элементов не обнаруживается.

Состав лампрофиллитов из порфиридовидных луювритов был изучен на примере залежи порфиридовидных луювритов г. Паргуайв с привлечением данных по составу лампрофиллитов из других тел порфиридовидных луювритов Ловозерского массива. Лампрофиллит представлен стронциевой разностью (рис. 5в). Пределы колебаний состава этих лампрофиллитов аналогичны пределам колебания состава низкobarиевых лампрофиллитов эвдиалитового комплекса.

Были изучены закономерности изменения состава лампрофиллита в вертикальном разрезе (см. рис. 7). Вверх по разрезу увеличивается

#### Глава 4. Диаграммы плавкости с участием лампрофиллита

Для определения условий кристаллизации лампрофиллита в щелочной магме были выполнены эксперименты по изучению фазовых соотношений в системах лампрофиллит-нефелин, лампрофиллит-кремнезем и лампрофиллит-баритолампрофиллит.

Исходным веществом служили природные образцы лампрофиллита и баритолампрофиллита из пегматитов Маломурунского (Алдан), Ловозерского и Хибинского (Кольский полуостров) массивов, кремнезем и искусственное стекло, по составу отвечающее нефелину  $\text{NaAlSiO}_4$ .

Таблица 3. Составы исходных веществ, использованных в экспериментах.

	Lam	X-Lam	M-Lam	Ne
SiO <sub>2</sub>	31.78	33.32	29.72	42,30
TiO <sub>2</sub>	29.49	23.99	28.55	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.24	0.23	35,88
FeO	2.15	4.33	3.26	
MnO	4.02	0.89	2.23	
MgO	0.63	1.14	0.39	
CaO	0.87	1.09	1.29	
SrO	15.05	6.42	6.57	
BaO	1.05	13.88	16.15	
Na <sub>2</sub> O	12.07	10.87	8.60	21,81
K <sub>2</sub> O	0.49	1.40	2.48	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.21	0.12	0.07	
F	2.05	2.50	1.04	
Сумма	100.03	100.19	100.58	
Ba/Sr	0.05	1.46	1.66	

Примечание: Lam-лампрофиллит из пегматита г. Лепхе-Нельм, Ловозерский массив, X-Lam – лампрофиллит из пегматита, Хибины, M-Lam – лампрофиллит из пегматита, Мурунский массив, Ne – искусственное стекло нефелинового состава (состав по синтезу).

Эксперименты проводились закалочным методом в вертикальных электрических печах с нихромовым платиновым нагревателями. Шихты запаивались в платиновые капсулы. Выдержка составляла от 5 до 360 часов. Равновесие достигалось в ряде опытов «сверху» и «снизу», в других только «сверху». Результаты экспериментов изучались в иммерсионных препаратах и методом рентгеноспектрального микрозондового анализа. В препаратах наблюдались: стекло, лампрофиллит (Lam), нестехиометричный таусонит  $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{TiO}_{3-x/2}$  (Per), рутил (Ru), фрейденбергит (Freu), нефелин (Ne) и недиагностированная фаза. Состав фрейденбергита  $\text{Na}_{1.66}\text{Sr}_{0.04}\text{K}_{0.01}\text{Fe}_{0.68}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.16}\text{Ti}_{7.00}$  –  $\text{Na}_{1.95}\text{Sr}_{0.02}\text{K}_{0.01}\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.25}\text{Mg}_{0.17}\text{Ti}_{6.51}$  близок к высокотитанистому фрейденбергиту, описанному в дайках щелочных сиенитов Катценбукельского вулкана Штеле с соавторами (Stähle et al., 2002).

Фазовые соотношения в системе приведены на рисунке 8.

Чистый лампрофиллит инконгруэнтно плавится при температуре около 860-870°C с образованием расплава, таусонита, фрейденбергита и рутила. Полное плавление достигается при температуре около 1100°C. При охлаждении расплава первой среди титанистых фаз кристаллизуется таусонит, затем – рутил и фрейденбергит и, наконец, лампрофиллит. Ликвидусные кривые таусонита и фрейденбергита имеют форму пологого купола с вершинами при 1200° и 1050°C соответственно. Такая форма поверхностей связана с псевдобинарностью исследованной системы. Экстраполяция линий ликвидуса нефелина и лампрофиллита позво-

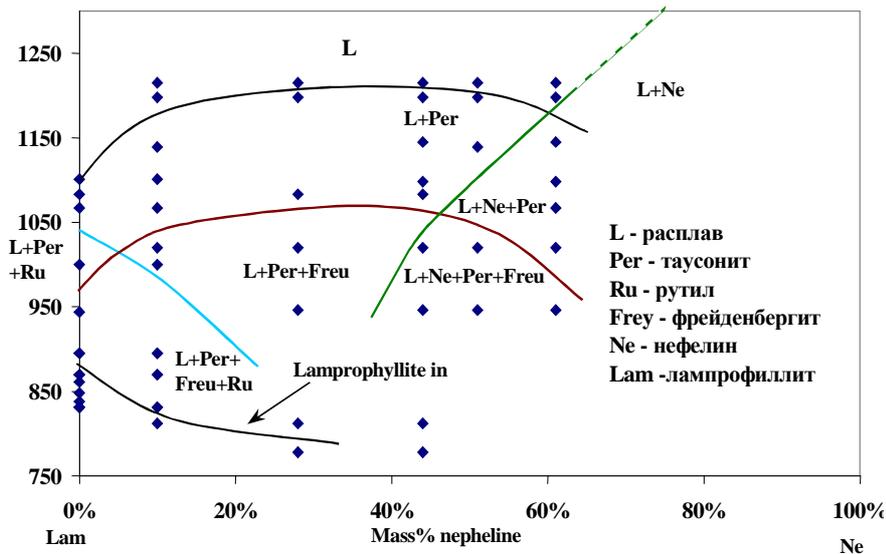


Рис. 8. Диаграмма плавкости лампрофиллит-нефелин.

ляет оценить температуру минимума совместной кристаллизации лампрофиллита и нефелина в исследованной системе в субликвидусной области как 790 °С.

На диаграмме плавкости выделяется 7 областей:

Поле L однофазное. Вещество представлено расплавом, при закалке

превращающемся в прозрачное стекло.

Область L+Per характеризуется двухфазным равновесием таусонит + расплав. Таусонит является первой кристаллизующейся фазой во всем исследованном диапазоне составов.

В области L+Per+Ru наблюдается трехфазное равновесие между расплавом, таусонитом и рутилом.

В области L+Per+Freu – трехфазное равновесие расплав-таусонит-фрейденбергит.

Поле L+Per+Ne характеризуется трехфазным равновесием расплав-таусонит-нефелин.

Четырехфазное поле L+Per+Freu+Ne отделено от поля L+Per+Ne линией появления фрейденбергита. Нижняя граница этого поля не определена из-за склонности богатых нефелиновым компонентом расплавов к стеклованию.

Четырехфазное поле L+Per+Freu+Ru характеризуется равновесием расплава с фрейденбергитом, таусонитом и рутилом. Оно отделяется от вышележащего поля L+Per+Ru линией появления фрейденбергита, а от поля L+Per+Freu – линией появления рутила. Снизу поле ограничено линией появления лампрофиллита, ниже которой расположено поле, где лампрофиллит сосуществует с расплавом.

Рассмотрение диаграммы плавкости показывает, что по мере снижения температуры титанаты и оксиды сменяются титаносиликатами. Аналогичная ситуация наблюдается в природе, например, в Ловозерском массиве, где наблюдается замещение лопарита лампрофиллитом и баритолампрофиллитом.

Добавление к лампрофиллиту 10 масс % кремнезема резко меняет порядок кристаллизации. Наиболее высокотемпературной фазой, кристаллизующейся из расплава, состав которого соответствует смеси 90 мас.% лампрофиллита с 10 мас.% кварца оказывается не таусонит, а рутил. Он остается единственной кристаллической фазой до температуры около 975°С, при которой начинает кристаллизоваться таусонит. При температуре ниже 900° вместо рутила

присутствует силикатная фаза, близкая по составу к минералам группы лабунцовита. Эта фаза образует вытянутые кристаллы, иногда – занимает промежутки между зернами лампрофиллита и кварца. Это позволяет объяснить отсутствие минералов группы лампрофиллита в щелочных гранитах и их производных тем, что в присутствии кварца более устойчивы другие титаносиликаты натрия и щелочноземельных металлов - минералы группы лабунцовита.

Опыты по плавлению бариевого лампрофиллита и баритолампрофилита показали, что они, так же как стронциевый лампрофиллит, плавятся инконгруэнтно. Инконгруэнтное плавление начинается при температуре около 800° С. Среди продуктов, инконгруэнтного плавления бариевого лампрофиллита и баритолампрофилита обнаруживаются таусонит, титанат бария и железа, два титаносиликата бария и стронция, один из которых близок к минералам группы лабунцовита, и стекло. Кроме того, присутствует лампрофиллит более стронциевого состава, чем исходный. Для исходного состава, соответствующего баритолампрофиллиту Мурунского массива (M-Lam), он исчезает при температуре 861°.

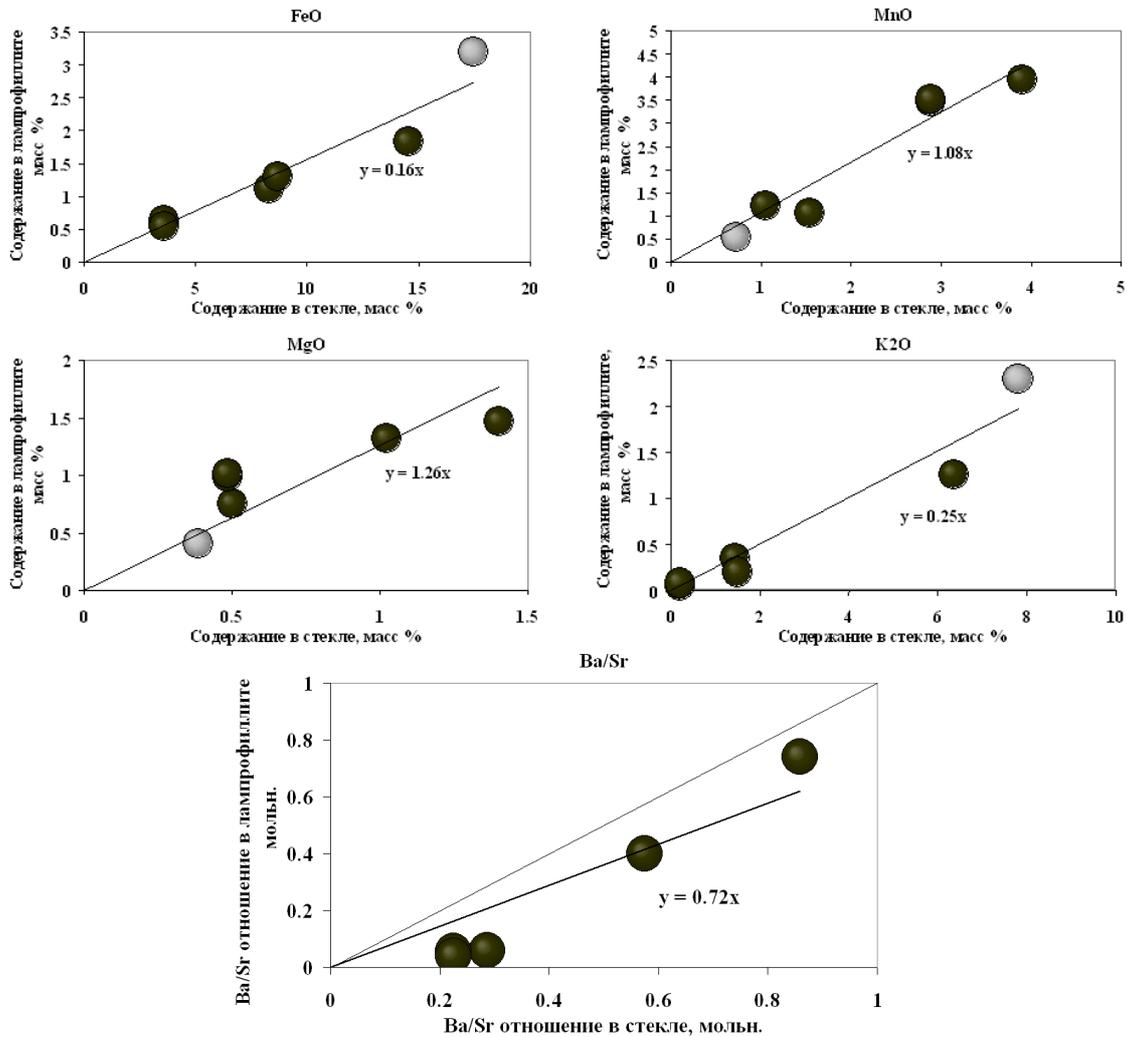


Рис.9. Зависимость состава лампрофиллита от состава равновесного с ним расплава. Размер значка пропорционален стронциевости лампрофиллита. Темно-серые значки – эксперимент, светло-серые – данные по Олдонио Ленгаи (Dawson, Hill, 1998).

В экспериментах с бариевым лампрофиллитом, смесями лампрофиллит-нефелин и лампрофиллит-кремнезем наблюдается равновесие между лампрофиллитом и расплавом. Это позволяет изучить распределение компонентов между лампрофиллитом и равновесным с ним расплавом. На рис. 9 показано соотношение между содержанием ряда компонентов в лампрофиллите и расплаве. Для сравнения на эти рисунки вынесены данные Давсона и Хилла (Dawson, Hill, 1998) для лампрофиллита и стекла из комбеитового нефеленита Олдонио Ленгаи. На графиках видно хорошее соответствие между природными и экспериментальными данными. Наклон прямых, наилучшим образом описывающих данные, представляет собой оценку коэффициента распределения между лампрофиллитом и расплавом. Величины этих коэффициентов показывают, что лампрофиллит обеднен относительно расплава K и Fe и обогащен Mg. Лампрофиллит характеризуется более низким отношением Ba/Sr, чем равновесный с ним расплав. Это находится в соответствии с большей легкоплавкостью баритолампрофиллита и с наблюдаемым в большинстве природных объектов направлением эволюции состава этой фазы: от лампрофиллита к баритолампрофиллиту.

## **Глава 5. Условия формирования титанита и минералов группы лампрофиллита в породах Ловозерского массива**

Механизм образования пород Ловозерского массива и причины формирования расщеленности, многократно обсуждались в литературе (Елисеев, Федоров, 1953, Буссен, Сахаров, 1972, Геохимия Ловозерского, 1979 и др.). На настоящий момент наиболее обоснованной точкой зрения является то, что формирование пород массива происходило путем гравитационной седиментации кристаллов из конвектирующей магмы на дно магматической камеры. Это позволяет выделять два принципиально различных этапа минералообразования в каждой из пород: на более раннем этапе минералы взвешены в конвектирующей магме. В этот момент их можно рассматривать как находящиеся в равновесии со всей массой конвектирующей магмы. Второй этап минералообразования начинается сразу после осаждения кристаллов на дне камеры и их перекрытия вышележащим слоем. При этом кристаллы уже не могут быть равновесны со всем объемом магматической камеры, а их рост продолжается за счет захваченной интерстициальной жидкости. Различие этих этапов является чрезвычайно важным с точки зрения рудообразования, поскольку согласно принципу котектической насыщенности, разработанному (Когарко, 1990) эффективная концентрация на магматическом этапе (кумуляция) минерала возможна только при условии его ранней кристаллизации, когда активны процессы конвекции и седиментации. Ранняя насыщенность магматического расплава в отношении рудной фазы определяет потенциальную рудоносность интрузивных пород.

Идиоморфный характер кристаллов титанита и наличие значительно обогащенных титанитом пород (содержащих до 20-25% титанита) свидетельствует о том, что магма, из которой

кристаллизовались породы нижней части дифференцированной серии была насыщена по отношению к титаниту.

Зональность кристаллов титанита говорит о том, что в ходе эволюции расплава титанит, равновесный с расплавом, обогащается Na и Sr и обедняется Zr, Al, Fe и REE. В вертикальном разрезе дифференцированной серии наблюдается тенденция к увеличению содержания в титаните Nb, Zr и Sr вверх по разрезу. Содержание Al, Fe, Ce и La в этом направлении уменьшается. Таким образом, в обоих случаях в ходе эволюции расплава происходит увеличение содержания в титаните Sr и уменьшения содержания Al, Fe, Ce и La. Такая аналогия эволюции состава титанита подтверждает, что магма дифференцированного комплекса Ловозерского массива была насыщена в отношении этого минерала на ранних этапах, что определяет его потенциальную перспективность на титанитовое оруденение.

Сопоставимость вариаций химического состава титанита на одной глубине с вариациями состава этого минерала в вертикальном разрезе свидетельствует о том, что эволюция интеркумулусной жидкости проходит так же глубоко, как и эволюция магмы дифференцированного комплекса в целом. Об этом же говорит и наличие в интерстициях пород нижней части дифференцированной серии таких минералов как эвдиалит и лопарит, становящихся кумулятивными фазами в породах, кристаллизовавшихся из более дифференцированной расплава.

Формы выделения лампрофиллита в породах Ловозерского массива (см. выше) указывают на его сравнительно позднюю кристаллизацию.

Зональность кристаллов лампрофиллита, проявлена в увеличении от центра к краю содержаний в K, Ba и Al, и уменьшении содержаний Na, Mg, Ca, Sr и Fe. Поведение главных для лампрофиллита компонентов: увеличение содержания в лампрофиллите Ba и уменьшение – Sr хорошо объясняется большей легкоплавкостью баритолампрофиллита по отношению к стронциевому лампрофиллиту. Данные В.И. Герасимовского с соавторами (Геохимия Ловозерского..., 1966) по количественному минеральному составу пород комплекса эвдиалитовых луявритов и порфиroidных луявритов и содержания в них Sr и Ba показывают, что для этих элементов лампрофиллит является главным минералом - концентратором. Поведение остальных элементов, очевидно, должно объясняться кристаллизацией породобразующих минералов, поскольку роль лампрофиллита в их балансе ничтожна. Таким образом, эволюция состава лампрофиллита в микромасштабе объясняется процессом кристаллизационной дифференциации.

Изучение вариаций состава лампрофиллита в вертикальных разрезах показало, что вверх по разрезу комплекса эвдиалитовых луявритов в лампрофиллите увеличивается содержание Fe, а в порфиroidных луявритах в лампрофиллите вверх по разрезу увеличивается содержание Mn и уменьшаются содержания Mg, Fe и Ca. Содержание Sr и Ba в лампрофиллите в обоих случаях остается постоянным. Таким образом, закономерности изменения со-

става лампрофиллита в вертикальном разрезе сложно объяснить процессом кристаллизационной дифференциации.

Слоистая структура лампрофиллита делает его непригодным для исследования расплавных и флюидных включений. Однако изучение первичных включений в породообразующих минералах дает косвенную информацию об условиях его образования.

Большой объем данных по гомогенизации расплавных включений в породообразующих минералах эвдиалитовых луявритов Ловозерского массива был получен Б.П. Романчевым, Л.Н. Лазуткиной и Л.Н. Когарко (Когарко и др., 1988, Романчев, 1974). Для полевого шпата интервал температур гомогенизации составляет 850-860°C, для нефелина - 830-850°C, для эвдиалита 800-850°C, а для эгирина - 800-820°C.

Проведенные эксперименты показывают, что при температуре ниже 875° лампрофиллит может кристаллизоваться из расплава. Его совместная кристаллизация с нефелином возможна при температуре не выше 790°. В более сложных природных системах с большим количеством компонентов лампрофиллит будет кристаллизоваться при еще более низких температурах.

Сопоставление данных по температуре гомогенизации включений в породообразующих минералах эвдиалитовых луявритах с результатами изучения диаграммы плавкости лампрофиллит-нефелин говорит о том, что лампрофиллит кристаллизовался позже кумулюсных минералов эвдиалитовых луявритов.

Использование полученных нами коэффициентов распределения ряда элементов между лампрофиллитом и расплавом позволяет оценить их содержание в расплаве, из которого лампрофиллит кристаллизовался. Из таблицы 4 видно, что рассчитанный расплав, из которого кристаллизовался лампрофиллит, более дифференцирован, по сравнению с составом порфиroidных луявритов. Это значит, что лампрофиллит не равновесен с исходным расплавом порфиroidных луявритов. Он мог кристаллизоваться в порфиroidных луявритах только после значительной кристаллизации породы.

Таким образом, по-видимому, лампрофиллит кристаллизовался после того, как магматическая камера была заполнена кристаллической массой, из интерстициального расплава. Это говорит о том, что Ловозерский массив не перспективен на лампрофиллитовое оруднение.

Таблица 4. Оценка содержания некоторых элементов в расплаве, из которого кристаллизовался лампрофиллит порфиroidных луявритов.

	Коэффициент распределения Лампрофиллит /расплав	Среднее содержание в лампрофиллите порфиroidных луявритов	Оценка содержания в расплаве	Среднее содержание в порфиroidных луявритах*
MgO	1.29	0.46	0.41	0.81
FeO	0.16	0.37	16.00	8.25**
MnO	1.08	2.05	3.05	1.06
K <sub>2</sub> O	0.25	0.51	2.08	4.20

\* По данным (Буссен, Сахаров, 1972) \*\* все железо пересчитано на FeO.

Систематическое изучение кумулятивных минералов в масштабе расслоенных комплексов Ловозерского массива показывает закономерное изменение их состава, отражающее эволюцию конвектирующей магмы. Помимо изучения состава титанита, предпринятого в этой работе, можно отметить работы, показавшие: для лопарита - увеличение концентраций в Na, Sr, Nb и Th и уменьшение содержаний REE и Ti вверх по разрезу (Kogarko et al., 2002), для эгирина - увеличение содержания Na, Fe<sup>3+</sup> и Ti и уменьшение содержания Ca (Когарко, 2002), для эвдиалита – увеличение содержаний Mn, Na, Sr и Cl и уменьшение концентраций Fe и S (Kogarko, 2005). Таким образом, к моменту формирования лампрофиллита процесс кристаллизационной дифференциации сформировал закономерно изменяющийся по вертикали состав твердой фазы.

Известно, что в расслоенных массивах, в том числе в Ловозерском, широко развиты процессы перекристаллизации и переуравновешивания первично сформированных минералов с интерстициальным расплавом. Эти процессы являются следствием того, что при остывании кристаллического осадка первичные кумулятивные фазы становятся неравновесными с эволюционировавшим интерстициальным расплавом. Это приводит также к развитию по эгирину амфибола, к пертитовому распаду полевых шпатов, к развитию по нефелину и полевому шпату содалита, анальцима и альбита. Результатом этого процесса является локальное перераспределение компонентов, фиксирующееся в вариациях состава минералов, в пределах ритма, не объясняющихся с позиций простой конвективно-седиментационной модели (Векслер, 1989). Очевидно, что состав минералов, образующихся в этом процессе или кристаллизующихся из интерстициального расплава во время этого процесса должен зависеть от состава ранних твердых фаз. Таким образом, поскольку формирование лампрофиллита происходило из интерстициального расплава на фоне переуравновешивания раннемагматических минералов с остаточным расплавом, можно предположить, что первичная гетерогенность их состава должна была фиксироваться в составе лампрофиллита. Это может быть объяснением того факта, что состав лампрофиллита закономерен вверх по разрезу.

Различное направление изменения состава лампрофиллита в эвдиалитовых и в порфировидных луювритах может быть объяснено разницей в пропорции кумулятивных фаз. Известно, что по мере дифференциации магмы Ловозерского массива происходило накопление темноцветной составляющей: об этом говорят как данные по среднему химическому составу, так и данные по среднему модальному составу пород (Геохимия Ловозерского..., 1966, Буссен, Сахаров, 1972). Поэтому доля эгирина в общей массе кумулятивных фаз в порфировидных луювритах существенно больше, чем в эвдиалитовых. Если в эвдиалитовых луювритах происходит постепенное накопление темноцветной составляющей и содержание железа увеличивается вверх по разрезу, то в порфировидных луювритах доля эгирина среди кумулятивных фаз велика и эволюция расплава выражается не в накоплении железа, а в изменении

пропорций элементов, изоморфно входящих в эгирине в позиции, занимаемые натрием и железом.

Петрографические наблюдения показывают, что преобразование первичных минералов проходило в несколько стадий. Наиболее ранним минералом, развивающимся по полевому шпату, является альбит, сначала шахматный, потом – лейстовый. Альбит и нефелин замещается содалитом, содалит, альбит и нефелин – анальцимом, а анальцит, и перечисленные ранее минералы – цеолитами. Такой ступенчатый характер процессов изменения полевых шпатов приводит к сложной эволюции содержания стронция и бария в минералообразующей среде. Это позволяет объяснить резкую смену состава минералов группы лампрофиллита в ходе формирования пород.

### **Заключение**

Цель проведенных исследований состояла в изучении условий образования минералов титана (титанита и минералов группы лампрофиллита) в щелочных породах. В качестве природного полигона для исследований был выбран Ловозерский щелочной массив. Он является классическим объектом для изучения геохимии щелочных пород, поскольку этот высокодифференцированный массив представляет пример прекрасной магматической расслоенности.

Для того, чтобы исследовать закономерности изоморфных замещений в изучаемых минералах, были созданы банки данных по составам титанита и минералов группы лампрофиллита и проведен их детальный корреляционный анализ. Помимо уточнения изоморфизма этот анализ позволил показать связь состава этих минералов с их физическими константами и условиями образования.

В ходе проведенных работ был детально изучен состав титанита и минералов группы лампрофиллита в породах Ловозерского массива и проведен анализ зависимости их состава от положения в вертикальном разрезе, являющегося в данном случае показателем степени дифференцированности породы.

Были проведены экспериментальные исследования, в ходе которых впервые изучены диаграммы плавкости с участием лампрофиллита: лампрофиллит-нефелин, лампрофиллит-баритолампрофиллит и лампрофиллит-кремнезем. Хотя эти системы являются упрощенными, модельными, их изучение позволило доказать возможность кристаллизации лампрофиллита из расплава, оценить важные реперные температуры фазовых переходов, показать зависимость состава лампрофиллита от состава расплава и объяснить отсутствие лампрофиллита в щелочных гранитах.

Рассмотрение полученных данных в рамках седиментационно-конвекционной модели формирования Ловозерского массива и имеющихся в литературе оценок параметров формирования его пород позволило показать отличие в условиях образования этих минералов: ти-

танита, являющегося ранним, ликвидусным минералом, участвующим в процессах седиментации и образующим кумулятивные скопления, и лампрофиллита, не являющимся ликвидусным минералом в породах массива. Щелочная магма Ловозерского массива становится насыщенной в отношении лампрофиллита на поздних стадиях, когда процессы гравитационной дифференциации и конвекции затруднены. Таким образом, Ловозерский массив, по видимому, перспективен на титанитовое оруденение, но не перспективен на лампрофиллитовое оруденение.

Результаты работы могут быть использованы для построения численных моделей формирования массива и разработки комплексной модели эволюции щелочной магмы.

### **Публикации по теме диссертации:**

1. Зайцев В.А., Когарко Л.Н. Составы минералов группы лампрофиллита из щелочных массивов мира. Геохимия, 2002, № 4 с. 355-364.
2. Зайцев В.А., Кригман Л.Д., Когарко Л.Н. Плавление лампрофиллита при атмосферном давлении. Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(21).2003  
URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-3.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-3.pdf)  
URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-3e.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-3e.pdf)
3. Зайцев В.А., Кригман Л.Д., Когарко Л.Н. Экспериментальное изучение диаграммы плавления лампрофиллит-нефелин. Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» 2004
4. Зайцев В.А., Кригман Л.Д., Когарко Л.Н. Сенин В.Г. Плавление минералов группы лампрофиллита: зависимость температуры плавления от состава и распределение компонентов между лампрофиллитом и расплавом. Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» 2004
5. Зайцев В.А. О численной зависимости параметров элементарной ячейки минералов группы лампрофиллита от состава в межслоевой позиции.// Кристаллография, 2005, №2 сс. 240-242.
6. Зайцев В.А., Когарко Л.Н., Чуканов Н.В. Банк данных по составам лампрофиллита из щелочных массивов Мира. Труды научной школы Щелочной магматизм Земли., М. 2001 сс. 32-33.
7. Зайцев В.А., Когарко Л.Н. О взаимосвязи между составом и свойствами лампрофиллитов. Труды научной школы Щелочной магматизм Земли., М. 2001. С. 33-34.
8. Зайцев В.А., Когарко Л.Н. О типоморфизме химического состава минералов группы лампрофиллита. Тезисы докладов годичной сессии ВМО, М. 2001, сс. 67-68.
9. Зайцев В.А., Сенин В.Г., Когарко Л.Н. Эволюция состава лампрофиллита в разрезе эвдиалитового комплекса Ловозерского массива. Материалы годичной сессии школы Щелочной

магматизм Земли и Всероссийского семинара с участием стран СНГ Геохимия магматических пород. М., 2002 сс. 42-43.

10. Зайцев В.А., Вильямс Т.С., Когарко Л.Н. Эволюция состава сфена в вертикальном разрезе дифференцированного комплекса Ловозерского массива. Материалы годичной сессии школы Щелочной магматизм Земли и Всероссийского семинара с участием стран СНГ Геохимия магматических пород. М., 2002 сс. 43-44.

11. Зайцев В.А. О численной зависимости параметров элементарной ячейки минералов группы лампрофиллита от состава в межслоевой позиции.// Минералогические музеи. Материалы IV Международного симпозиума по истории минералогии и минералогических музеев, минералогии, геммологии, кристаллохимии и кристаллогенезису. СПб.: НИИЗК СПбГУ, 2002 сс. 245-246

12. Зайцев В.А., Кригман Л.Д., Когарко Л.Н. Плавление лампрофиллита при атмосферном давлении. Тезисы докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 22-23 апреля 2003 г. с. 22

13. Зайцев В.А., Сенин В.Г., Когарко Л.Н. Эволюция состава лампрофиллита в разрезе залежи порфиридных люкявритов г. Паргуайв (Ловозерский массив)// Геохимия магматических пород. Труды XXI Всероссийского семинара и школы Щелочной магматизм Земли. 3-3 сентября 2003 г. Апатиты. сс. 60-61

14. Zaitsev V.A. Krigman L.D. Kogarko L.N. Pseudobinary phase diagram lamprophyllite – nepheline.// EMPG-X Symposium Abstracts/Lithos 73 (2004) s. 122

15. Зайцев В.А., Кригман Л.Д., Когарко Л.Н. Экспериментальное исследование диаграммы плавкости лампрофиллит-нефелин. Тезисы докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 20-21 апреля 2004 г. с. 25

16. Зайцев В.А., Кригман Л.Д., Когарко Л.Н. Экспериментальное исследование плавления минералов группы лампрофиллита. Тезисы докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 20-21 апреля 2004 г. с. 26

17. Zaitsev V.A. Krigman L.D. Kogarko L.N. Melting of lamprophyllite group minerals: experimental data and natural applications// Pre-Print Micro- and Mesoporous Minerals Phases, Academia Nazionale dei Lincei, Rome, December 6-7, 2004, pp.317-320

18. Zaitsev V.A. Krigman L.D. Kogarko L.N. Phase relationship in systems with lamprophyllite group minerals: evidence from experimental data.// Peralkaline rocks: Sources, economic potential and evolution from alkaline melts. Abstract Volume of PERALK workshop. Tübingen, Germany, March 4-6, 2005.

19. Зайцев В.А. О парагенезисе кварц+лампрофилит.// Труды Всероссийского семинара «Геохимия магматических пород» и школы «Щелочной магматизм Земли, Москва, 26-27 апреля 2005, сс. 55-57.