

УДК 549.642:552.323.5

МИНЕРАЛОГИЯ

А. С. ОСТРОУМОВА, И. Я. ЦЕНТЕР, Е. П. СОКОЛОВА

# О ДВУХ ГЕНЕРАЦИЯХ ПИРОКСЕНА В ТЕФРИТ-БАЗАЛЬТЕ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 7 X 1974)

Изменение состава пироксена в ходе кристаллизации силикатного расплава — факт, сам по себе широко известный. Однако возможность детального изучения такого изменения на конкретном природном объекте представляется не часто. В отечественной литературе подобные исследования практически отсутствуют. Таким объектом оказался горизонт юрских шаровых лав, мощностью около 20 м, обнажающийся в левом борту ущелья р. Тертер (АзербССР) в 2 км к юго-востоку от сел. Чарекдар. От широко известных в литературе (<sup>1, 2</sup>) одновозрастных афировых спилитовых и кератофировых лав этого района отмеченный нами поток отличается

Таблица 1

Состав и свойства двух генераций пироксена из тефрит-базальта \*

|                                | 1       | 2       | 3      |
|--------------------------------|---------|---------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 51,40   | 48,60   | 42,82  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,98    | 2,17    | 3,54   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,60    | 7,00    | 13,09  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,33    | 2,92    | 6,20   |
| FeO                            | 2,54    | 4,58    | 6,80   |
| MnO                            | 0,09    | 0,13    | 0,19   |
| MgO                            | 16,00   | 12,80   | 5,57   |
| CaO                            | 22,20   | 21,00   | 9,46   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,50    | 0,56    | 3,44   |
| K <sub>2</sub> O               | 0,23    | 0,23    | 2,26   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | —       | —       | 0,59   |
| H <sub>2</sub> O               | 0,42    | 0,20    | 0,61   |
| П. п. п.                       | Не опр. | Не опр. | 3,70   |
| CO <sub>2</sub>                | » »     | » »     | 2,22   |
| Σ                              | 100,29  | 100,19  | 100,49 |
| n <sub>g</sub>                 | 1,711   | 1,729   |        |
| n <sub>m</sub>                 | 1,690   | 1,705   |        |
| n <sub>p</sub>                 | 1,684   | 1,699   |        |

\* 1 — светло-зеленый пироксен, 2 — темный буровато-зеленый пироксен, 3 — тефрит-базальт. Аналитики Г. В. Щербович и В. И. Скрижинская. Показатели преломления измерены М. И. Хотиной теодолитно-иммерсионным методом.

присутствием хорошо заметных, довольно крупных (1—5 мм) порфировых выделений моноклинного пироксена. Химический анализ породы (табл. 1) подтвердил резкое отличие его от упомянутых выше существенно натровых шаровых лав высоким содержанием K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> и суммарного Fe при весьма низком содержании SiO<sub>2</sub>.

Подушки в потоке этого порфирового пироксенового тефрит-базальта размером 0,4—1 м имеют шарообразную или слегка уплощенную форму и лежат плотно друг к другу без цемента или гялокластита. В них хорошо видна концентрическая зональность за счет количества и размера пор, уменьшающихся от центра к периферии.

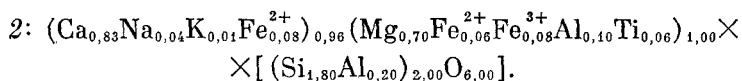
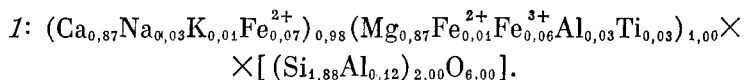
Под микроскопом видно, что кроме фенокристаллов пироксена (~1%) порода содержит более мелкие (1—1,5 мм) вкрапленники плагиоклаза (~10%). Последний полностью изменен, по нему образуются скаполит,

карбонат, анальцим. Пироксен остается идеально свежим. Поры, обычно округлые, заполнены карбонатом, хлоритом, анальцимом. Степень раскристаллизации основной массы заметно меняется от центра подушек к краю. В средней части структура близка к микродиабазовой, участками — к микропризматически-зернистой. По направлению к периферии подушки лейсты плагиоклаза приобретают игловидную форму с раздвоенными торцовыми окончаниями, призмочки пироксена исчезают, ко-

личество плотного темно-серого стекловатого базиса, буквально пронизанного скелетными выделениями магнетита, сильно возрастает. Стекловатая корка подушек сложена темно-серым, почти непрозрачным стеклом с редкими микролитами плагиоклаза и обилием тончайших скелетных форм магнетита.

Фенокристаллы пироксена в шлифе имеют едва заметный буроватый оттенок и слабо плеохроируют. В благоприятных сечениях в них удается наблюдать более темную, буроватую, с отчетливым плеохроизмом краевую кайму шириной от 0,01 до 0,1 мм. Такой же разновидностью представлен пироксен основной массы. Таким образом, изученная порода содержит две последовательно кристаллизовавшиеся пироксеновые генерации — более светлую, представленную вкрапленниками, формировавшимися в интрателлурических условиях, и более темную, слагающую узкую краевую кайму вкрапленников и микролиты основной массы, образовавшиеся во время кристаллизации лавы на поверхности.

При выделении мономинеральной фракции пироксена из этой породы удалось получить отдельно концентраты двух названных разновидностей, благодаря отличию их электромагнитных свойств, и далее произвести доочистку концентратов вручную, используя более отчетливое, чем в шлифе, различие цвета пироксенов (светло-зеленый и темный зеленовато-бурый). Выделенные разновидности отличаются показателями преломления (табл. 1), что подтверждено и замерами в шлифах:  $n_g$  в ядре фенокристалла равно 1,713, в его краевой зоне 1,727, пироксена из основной массы 1,728. Рентгеноструктурный анализ показал лишь незначительную примесь в каждой из фракций второй разновидности, что дает возможность рассматривать их как мономинеральные. Состав и свойства пироксена обеих генераций приведены в табл. 1. Химические анализы рассчитаны на кристаллохимические формулы:



Для того чтобы определить место изученных нами разновидностей в группе клинопироксенов, приведем пределы колебаний атомных количеств основных компонентов, выявленные аналитически, и соответствующие им пределы колебаний параметров элементарной ячейки, полученные Е. П. Соколовой для больших выборок наиболее распространенных разновидностей авгитов, субкальциевых авгитов и диопсидов (табл. 2). Представленные пределы колебаний параметров и атомных количеств катионов, несомненно, имеют условный характер и в отдельных случаях могут перекрываться, что и естественно для минералов, образующих непрерывные изоморфные смеси. Однако выделение этих серий в соответствии с тем содержанием, которое оговорено для них в ряде минералогических справочников (<sup>3-5</sup>), в данном случае обосновано еще и кристаллохимически. Сравнение результатов рентгеноструктурного и химического исследования наших пироксенов с приведенными статистическими данными (табл. 2) позволяет считать первый клинопироксен авгит-диопсидом, а второй — типичным авгитом.

Таким образом, установлено, что в рассмотренном случае на интрателлурической стадии кристаллизации базальтового расплава выделялся авгит-диопсид, который затем на эффузивной стадии сменялся авгитом. При этом в пироксене заметно возрастало количество алюминия в тетраэдрической позиции и титана — в октаэдрической; несколько увеличивалась и железистость ( $\text{Fe}^{2+}$ ) авгита; замещение происходило главным образом за счет магния.

Таблица 2

Основные кристаллохимические параметры диопсидов, авгитов, субкальциевых авгитов и изученных клинопироксенов \*

|                             | Диопсиды                        | Авгиты                          | Субкальциевые<br>авгиты         | Изученные клино-<br>пироксены ** |                 |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|
|                             |                                 |                                 |                                 | 1                                | 2               |
| $a \sin \beta, \text{ \AA}$ | 9,385—9,360                     | 9,380—9,355                     | 9,354—9,330                     | 9,364                            | 9,359           |
| $a, \text{ \AA}$            | 9,765—9,745                     | 9,760—9,735                     | 9,745—9,730                     | 9,745                            | 9,738           |
| $b, \text{ \AA}$            | 8,940—8,910                     | 8,930—8,890                     | 8,925—8,890                     | 8,910                            | 8,892           |
| $c, \text{ \AA}$            | 5,250—5,240                     | 5,280—5,256                     | 5,270—5,256                     | 5,249                            | 5,266           |
| $\angle \beta$              | $106^\circ 05' - 105^\circ 45'$ | $106^\circ 10' - 105^\circ 55'$ | $106^\circ 30' - 106^\circ 10'$ | $106^\circ 05'$                  | $106^\circ 04'$ |
| $\text{Ca}^{2+}$ , ат. кол. | 1,00—0,93                       | 0,93—0,83                       | 0,82—0,70                       | 0,87                             | 0,83            |
| $\text{Fe}^{2+}$ , ат. кол. | 0,00—0,25                       | 0,00—0,25                       | 0,00—0,25                       | 0,08                             | 0,14            |
| $\text{Si}^{4+}$ , ат. кол. | 2,00—1,90                       | 1,89—1,70                       | 1,89—1,80                       | 1,88                             | 1,80            |

\* Рентгенометрическое исследование клинопироксенов проведено на установках ДРОН-0.5 и УРС-50ИМ в Си- и Со-отфильтрованных излучениях с внутренним стандартом и скоростью записи 0,5/мин. Расчет элементарной ячейки произведен по отражениям: 021, 311, 311, 002, 011, 510, 150, 531, 600, 060 и 531 со среднеарифметической точностью, не превышающей  $\pm 0,006 \text{ \AA}$  в линейных параметрах и  $\pm 5'$  в значениях величины  $\angle \beta$ .

\*\* 1 и 2 см. в табл. 1.

Известно, что изменения в составе пироксенов определяются следующими главными изоморфными замещениями \*:  $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Al}_2^{3+} + (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})_y^{3+}$ ,  $3\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow 2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})_y^{3+}$ . Рассмотрим отдельно. I — увеличение железистости пироксена в процессе кристаллизации (при понижении температуры) за счет обеднения магнием или кальцием ( $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ); II — сложные гетеровалентные изоморфные замещения, приводящие к обогащению пироксена алюминием и титаном за счет обеднения кремнием и магнием ( $\text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Al}_2^{3+} + (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})_y^{3+}$ ,  $3\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow 2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})_y^{3+}$ ).

I. Все исследования, от самых общих до самых детальных, в породах разного состава приводят к одному и тому же выводу: обогащение пироксенов железом за счет магния при постоянном содержании кальция или его слабом падении — это равновесный (интрателлурический) тренд. Он проявляется в интрузивных сериях и дифференцированных силлах <sup>(5-7)</sup>, в средней части мощных лавовых потоков <sup>(8)</sup>. При этом пироксены, кристаллизовавшиеся в более равновесных условиях, вообще богаче кальцием, чем в метастабильных, например: 1) в глубине лавового озера по сравнению с пироксеном в зоне закалки того же озера <sup>(9)</sup>, 2) в средней части лавового потока по сравнению с пироксеном в зоне закалки того же потока или в маломощных потоках.

Обогащение клинопироксена железом за счет кальция — так называемый тренд закалки — характерно для вулканических серий <sup>(11, 7)</sup> и зон закалки лавовых потоков <sup>(8)</sup> и происходит на фоне более низкого содержания кальция в пироксене, как это следует из приведенных выше примеров.

В изученном нами случае наблюдается обогащение более позднего пироксена железом, главным образом за счет магния, что вместе с сравнительно высоким содержанием кальция в авгите \*\* (см. табл. 2) указывает на общую относительную равновесность процесса кристаллизации.

II. Вопрос об изменении состава пироксена в связи с гетеровалентными замещениями значительно более сложен и менее изучен; во многих работах пироксеновый тренд рассматривается лишь в координатах  $\text{Ca-Mg-Fe}$ . Известно увеличение содержания алюминия в пироксенах при повы-

\* Здесь и далее:  $\text{Al}_2$  — Al в тетраэдре,  $(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})_y^{3+}$  — трехвалентные ионы в октаэдре.

\*\* Типичные для метастабильных условий субкальциевые авгиты характеризуются заметно меньшим содержанием кальция (см. табл. 2), а в отдельных случаях оно уменьшается до 0,66—0,54 в атомных количествах на 6 атомов кислорода <sup>(7)</sup>.

шении давления (<sup>12</sup>). Однако большинство исследователей ((<sup>13-15</sup>) и др.), учитывая весьма широкую распространенность авгитов в эффузивных образованиях, склоняются к тому, что содержание алюминия в пироксене зависит от температуры кристаллизации и изменения состава расплава, в частности, и от последовательности кристаллизации минералов. Понижение температур кристаллизации диопсида с примесью  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  и  $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$  установлено экспериментально (<sup>16, 17</sup>).

Анализируя условия возникновения изученной нами последовательности кристаллизации пироксенов в тефрит-базальте, попытаемся из всего многообразия факторов, влияющих на изменение их состава (изменение состава расплава и последовательности кристаллизации минералов; изменение общего давления и парциального давления кислорода, температуры и степени равновесности процесса кристаллизации) выделить главные для нашего случая. Влияние первого из указанных факторов может быть отвергнуто достаточно уверенно, так как простой расчет позволяет убедиться в незначительном изменении состава расплава после выделения из него наблюдающихся малых количеств фенокристаллов. Роль второй группы факторов совершенно исключить не представляется возможным, так как некоторый перепад давлений при переходе расплава даже из неглубоко залегающей промежуточной камеры, в которой (предположительно) происходит кристаллизация вкрапленников, к открытой системе лавового потока, безусловно, происходит. Однако величина перепада, по-видимому, невелика, и влияние этого фактора, вероятно, не может быть определяющим, так же как и парциального давления кислорода (<sup>14</sup>). Подтверждением этого предположения служит также известный нам случай последовательного образования двух пироксенов с различным содержанием алюминия в течение только эффузивной стадии кристаллизации базальтового потока (<sup>10</sup>).

Все сказанное приводит авторов к выводу, что главным фактором, определяющим возрастание содержания как железа, так и алюминия от одной генерации пироксена к другой, является падение температуры. Содержание же кальция в обеих разновидностях пироксена, а также тот факт, что увеличение железа происходит главным образом за счет магния (при слабом падении кальция), указывают на относительную равновесность процесса кристаллизации в изученном потоке.

Авторы выражают глубокую благодарность К. П. Капраловой, под руководством которой извлечены из тефрит-базальта пироксены двух генераций, М. И. Хотиной, определившей показатели преломления, и названным в статье химикам-аналитикам.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт  
Ленинград

Поступило  
30 IX 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. М. Абдуллаев, Т. Г. Гаджиев, Ф. А. Мустафаев, Изв. АН АзербССР, сер. наук о Земле, № 5 (1967).
- <sup>2</sup> М. А. Кашкай, Р. К. Гасанов, И. А. Бабаев, там же, № 3-4 (1970).
- <sup>3</sup> А. К. Болдырев, Курс минералогии, Л.-М., 1936.
- <sup>4</sup> А. Г. Бетехтин, там же, М., 1966.
- <sup>5</sup> У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман, Пороодообразующие минералы, т. 2, 1965.
- <sup>6</sup> J. F. G. Wilkinson, Geol. Mag., v. 94, 123, 2, 123 (1957).
- <sup>7</sup> J. G. Muir, C. E. Tilley, Geol. J., v. 4, 1, 143 (1964).
- <sup>8</sup> D. Smith, P. H. Lindsley, Am. Mineral., v. 56, 1-2, 225 (1971).
- <sup>9</sup> S. W. Evans, J. G. Moore, Contr. Mineral. Petrol., v. 17, 2, 85 (1968).
- <sup>10</sup> И. Я. Центер, Изв. АН АрмССР, Науки о Земле, № 4, 22 (1974).
- <sup>11</sup> T. F. W. Barth, Am. Mineral., v. 16, 195 (1931).
- <sup>12</sup> И. Л. Добрецов, Ю. Н. Кочкин и др., Пороодообразующие пироксены, М., 1971.
- <sup>13</sup> J. Kushiro, Am. J. Sci., v. 258, 8, 548 (1960).
- <sup>14</sup> M. J. Le-Bas, Am. J. Sci., v. 260, 4, 267 (1962).
- <sup>15</sup> G. Schörrer, Chem. d. Erde, v. 29, 2, 69 (1970).
- <sup>16</sup> J. Neufville, J. F. Schairer, Geophys. Lab. Carneg. Inst., № 1390, 56 (1962).
- <sup>17</sup> K. Yagi, K. Onuma, J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser. IV (Geol. and Mineral.), v. 13, 463 (1967).