

УДК 549.761.34+549.1:548.5(571.53)

МИНЕРАЛОГИЯ

Л. З. РЕЗНИЦКИЙ, Е. И. ВОРОБЬЕВ

ЗАКОНОМЕРНЫЕ МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ БАРИТА В КАЛЬЦИТАХ ФЛОГОПИТОВЫХ ЖИЛ СЛЮДЯНКИ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 12 VII 1974)

При исследовании газовой-жидких включений в кальцитах флогопитовых жил * наше внимание привлекли постоянно присутствующие твердые включения, имеющие вид идиоморфных кристаллов, закономерно ориентированных относительно структуры кальцита. Выяснилось, что они представлены двумя минералами — ангидритом и баритом **. Впервые обнаруженный здесь ангидрит, по нашим представлениям сингенетичный с минералами флогопитовых жил, заслуживает особого рассмотрения. В настоящей работе обсуждается возможный механизм образования весьма необычной баритовой минерализации.

Укажем, что барит в районе Слюдянской флогопитовых месторождений обнаружен еще в 30-х гг. П. В. Калининым ⁽¹⁾, но в виде крупнозернистых агрегатов в небольших редких гнездах и прожилках среди диопсидовых метасоматитов и флогопит-кальцитовых жил. Крупнозернистый барит содержит обильные мелкие (1–50 мкм) неправильной формы включения, жидкие (однофазовые) и газовой-жидкие. Последние гомогенизируются в жидкость при T 180–230° С (статистический максимум 190–210°). С баритом ассоциирует волокнистый амфибол (тремолит — актинолит), развивающийся по диопсиду магнезиальных скарнов. Эти данные свидетельствуют о принадлежности крупнозернистого барита к поздним низкотемпературным образованиям.

Барит микровключений представлен кристаллами двух основных таблитчатых типов — длиннопризматическими (игольчатыми) по b [010], размером 20–120×1,5–5 мкм и таблитчатыми по a [100], с удлинением по b [010], размером от 5×7 до 15×20 мкм, реже крупнее (рис. 1А). По ориентировке длинных осей кристаллы сгруппированы в три системы, параллельные ребрам $[r_1:e_2]$, $[r_1:e_3]$, $[e_1:r_2]$ кальцита-хозяина (т. е. по линиям пересечения двойников по ромбоэдру {0112} с гранями спайного ромбоэдра {1011}). В разрезах кальцита параллельно спайности {1011} лежат по две системы игольчатых и таблитчатых вростков барита, дающих впечатление правильной графической структуры: одновременно просветляются при установке кальцита на погасание (рис. 1Б).

Распределение Ва и барита в кальцитах изучено различными методами на большой серии образцов. Количество микровключений барита определено путем сравнения общего содержания Ва в монофракциях кальцита (с микросростками) с количеством Ва, содержащегося в виде изоморфной примеси в структуре кальцита. Последнее устанавливалось по анализу экстракта уксуснокислых или солянокислых вытяжек ($M+\sigma$) ***:

* Геолого-минералогическая характеристика магнезиальных скарнов и флогопитовых жил Слюдянки приведена в работах ^(1,2) и др.).

** Барит и ангидрит микровключений первоначально были диагностированы А. А. Коневым в иммерсионном препарате из нерастворимого остатка кальцитов.

*** Определение Ва произведено эмиссионным количественным спектральным анализом в Институте геохимии (20 определений).

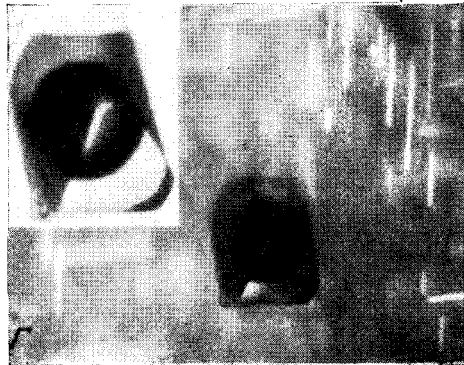
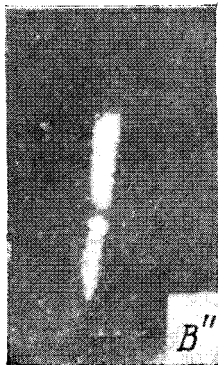
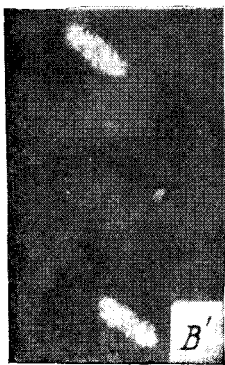
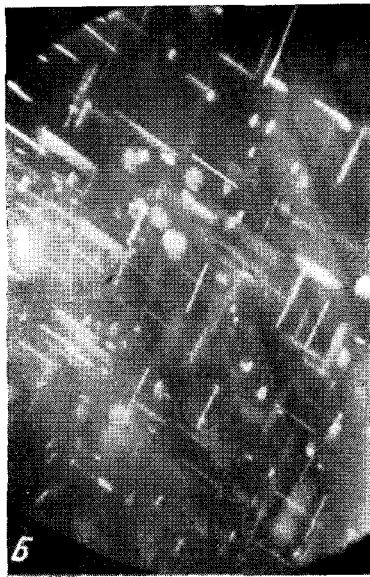
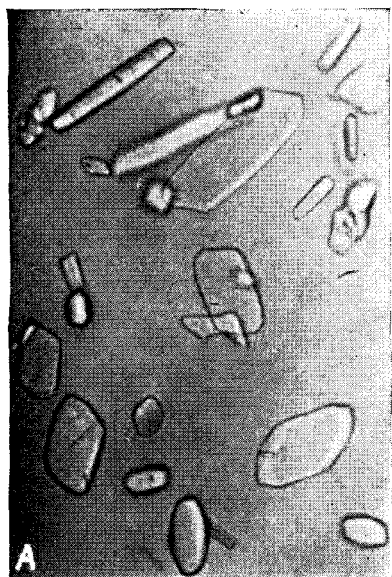


Рис. 1. А — таблитчатые микрокристаллы барита: тлиф из монофракции барита в канадском бальзаме, без анализаторов; поле зрения $0,16 \times 0,1$ мм (монофракция при очистке обогащена крупными кристаллами). Б — закономерно ориентированное расположение барита в кальците; прозрачная полированная пластинка; разрез по одной из систем спайности $\{10\bar{1}1\}$; кальцит установлен на погасание; диаметр поля ~ 1 мм. В — распределение Ва в кальците; микрозонд MS-46, BaL_{α} -излучение; полированный толстый шлиф; площадка: В' — 300 мкм, В'' — 150 мкм (по вертикали). Г — первичное газожидкостное включение и вросстки барита в кальците; кальцит установлен на погасание; на врезке — то же включение без анализатора, его размер 150×250 мкм; прозрачная полированная пластинка

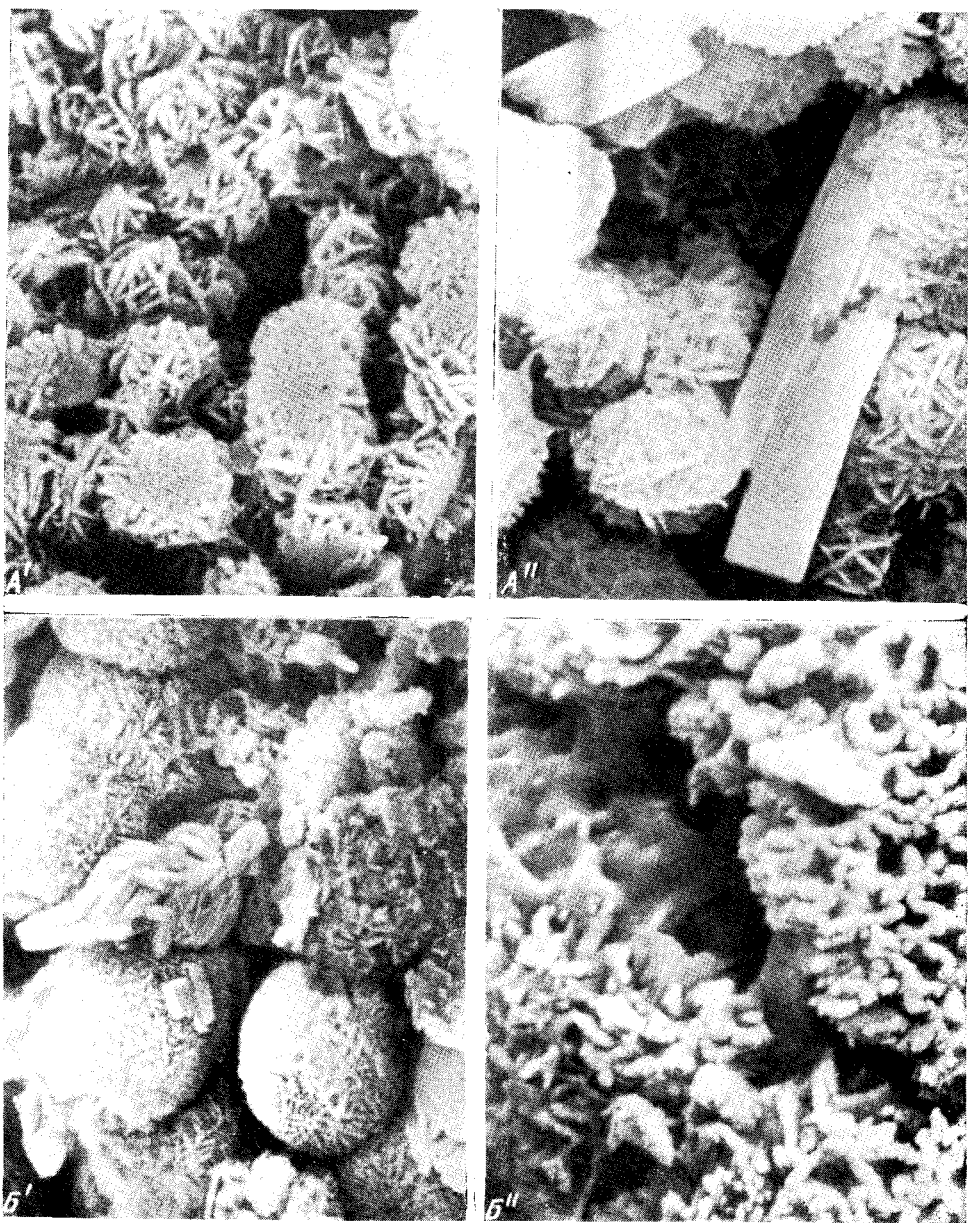


Рис. 1. Глобулярные опал-кристобалитовые зерна опок (А) и трепелов (Б). Сканирующий электронный микроскоп. А' — Артемовск, зоопен (10 000×); А'' — Фокино, турон — копыак (10 000×); Б' — Могилев-Подольский, сепоман (3000×); Б'' — глобулярное зерно, рассеченное трещиной спнерезиса (1000×)

Валовое содержание Ва в кальците ($n=20$)	$0,044 \pm 0,002$ (от 0,040 до 0,048)
Количество Ва, находящееся в виде изоморфной примеси в кальците (экстракт УК-вытяжек в пересчете на CaCO_3)	$0,0044 \pm 0,0017$ (от 0,0022 до 0,0072)
Ва, находящийся в виде барита (в пересчете на BaSO_4)	$0,067 \pm 0,004$ (от 0,061 до 0,075)

Результаты проконтролировали взвешиванием мономинеральных фракций микрокристаллов барита, выделенных растворением в HCl крупных (0,5–6 кг) проб кальцита и последующим обогащением. Изучение на электронном микрозонде установило постоянное присутствие Ва-фазы с содержанием 60% Ва и 1–2% Sr в виде двух морфологических типов (рис. 1В). Эти исследования и просмотр десятков шлифов и прозрачных полированных пластинок из кальцитов показали, что микровростки барита в них присутствуют постоянно и в очень выдержанном количестве: крайние значения 0,05–0,1%. В сосуществующих с кальцитом минералах — апатите, скаполите, флогопите и др. — барит не обнаружен.

Кальциты флогопитовых жил содержат частые первичные газово-жидкие включения зонального и агонального видов, двух морфологических типов: трубчатые и относительно изометричные — правильные отрицательные кристаллы ромбоэдрической или сложной формы. Характерно, что по размеру (0,15–1,2 мм) газово-жидкие включения на 1–3 порядка крупнее соответствующих по морфологии вростков барита. Среди включений многие несут четкие следы вскрытия в низкотемпературных условиях (перенаполнены жидкой фазой, T -гомогенизации от 120 до 250°). Встречены также включения хорошей сохранности, без следов разгерметизации, стабильно гомогенизирующиеся в жидкость при 350–380°. Более полные результаты получены по сосуществующим с кальцитами апатитам. Л. Ш. Базаров⁽³⁾ для первичных включений приводит интервал T -гомогенизации 330–395° (в жидкость), а температурный интервал кристаллизации апатита с учетом возможной поправки на давление оценивает в 410–570°.

Таблица 1

Рентгенометрические данные для барита микровключений

I	$d, \text{\AA}$	hkl	I	$d, \text{\AA}$	hkl	I	$d, \text{\AA}$	hkl
3	3,84	111	1	2,45	122	2	1,673	214
2	3,72	012	3	2,19	212	3	1,659	141
5	3,39	102	10	2,09	131	1	1,587	321
4	3,27	021	2	2,03	104	4	1,527	233
5	3,06	112	1	1,910	213	2	1,514	125
4	2,80	131	3	1,838	033	2	1,466	006
4	2,70	200	2	1,741	041	4дв	1,415	035

Примечание. FeK_α -излучение (неотфильтрованное), $D=57,3$ мм, $d=0,3$ мм. Аналитик З. Ф. Ушаповская (Институт Земной коры). Параметры элементарной ячейки: $a=5,40$; $b=7,11$; $c=8,80$ Å (для расчета использовались рефлексы 200; 006; 041).

Наши наблюдения по апатитам дают близкие результаты для T -гомогенизации (резкий статистический пик 375–385°); максимумы массовой декрепитации (термозвуковой метод) 440–550°. Эти данные, а также ассоциация баритсодержащего кальцита с флогопитом, Ва-ортотлазом, диопсидом и скаполитом свидетельствуют об относительно высокой температуре его образования и принадлежности к первичному парагенезису флогопитовых жил, в отличие от позднего крупнозернистого барита.

Некоторые типохимические и рентгеноструктурные отличия баритов обеих генераций *:

	Sr, %	Ce, %	La, %	d_{104} , Å
Барит микровключений	1,95	0,003	0,013	2,046
Барит крупнозернистый	0,93—1,08	Не обн.	Не обн.	2,050

Ниже рассмотрены три основных теоретически возможных способа образования микровключений барита.

1. Кристаллизация из растворов близко- одновременно с кальцитом (образование прото- или сингенетических эпитапических включений). Этот вариант практически исключается из-за приуроченности барита только к кальцитам и по T -условиям кристаллизации последних. Оптимальный T -интервал кристаллизации природных гипогенных баритов 200—50° (^{5, 11}). По экспериментальным данным, барит неустойчив в высокотемпературных растворах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, особенно Ca (⁵⁻⁷). В кальцитах и других минералах флогопитовых жил Слюдянки по водным вытяжкам установлено присутствие Cl^- в количестве от 1,3 до 15,2 г на 1 кг H_2O включений (что условно может соответствовать 0,015—0,2 M раствору CaCl_2). При минимальной температуре образования кальцита ($T_{\text{гом}}$ 350—375°) достаточно $5 \cdot 10^{-5} M$ концентрации CaCl_2 в растворах, чтобы предотвратить осаждение барита (⁶), стр. 1199).

2. Выпадение барита из растворов в низкотемпературную стадию — образование эпитапических эпигенетических вrostков. Этому предположению противоречат, однако, форма и весьма равномерный характер распределения микровключений, отсутствие скоплений по сквозным трещинам в кальците и в других минералах жил, типохимические различия с низкотемпературным поздним баритом.

3. Образование микровключений барита за счет первоначально изоморфной примеси Ba в кальцитах. Известно, что Ba и Sr являются характерными типоморфными элементами-примесями эндогенных кальцитов (⁸). Каждый тип кальцитов Слюдянки характеризуется определенными содержаниями и соотношениями Ba и Sr; кальциты флогопитоносных жил по пределам колебания этих параметров (с учетом общего содержания Ba) четко выделяются как особая генерация (^{9, 10}). Это можно объяснить изначально изоморфным вхождением Ba, как и Sr, в решетку кальцитов, при котором степень изоморфного замещения регулировалась условиями кристаллизации и потому была вполне определенной для каждой генерации кальцита. Возможны два следующих способа перехода изоморфного Ba в самостоятельную фазу. I. Экстракция Ba из решетки кальцита низкотемпературными растворами, содержащими сульфат-ион. При наблюдаемом характере распределения барита потребовалась бы весьма равномерная и сплошная проработка кальцита поздними растворами, что, несомненно, привело бы к полному стиранию первичных типоморфных черт. Однако кальциты сохранили часть первичных неповрежденных газовой-жидких включений среди вrostков барита (рис. 1Г); по расположению и характеру последних и прото- и сингенетических твердых включений нередко фиксируются элементы первичного зонального или секториального роста. II. Необходимое для образования барита количество SO_4^{2-} первоначально находилось в кальците в виде твердого раствора $\text{CaSO}_4 - \text{CaCO}_3$. Сведения о возможной смесимости в этой системе авторам неизвестны, но, очевидно, можно предположить растворение CaSO_4 в кальците в количестве 0,002—0,06 молек.%, необходимым для образования 0,05—0,1 вес.% барита.

Таким образом, мы приходим к выводу об экссолуционном происхождении микровключений барита за счет когерентного распада сложной си-

* Содержание Sr определено рентгеноспектральным методом, TR — количественным спектральным методом в Институте геохимии, рентгеноструктурные данные — по методике (⁴) в Институте Земной коры. Кристаллооптические константы обеих генераций не отличаются от стандартных в пределах ошибки измерения.

стемы твердых растворов $\text{BaCO}_3 - \text{CaCO}_3$, $\text{CaCO}_3 - \text{CaSO}_4$. Нарушение первичного равновесия в структуре кальцита и выделение барита в самостоятельную фазу в виде барита, по-видимому, инициировалось механическими деформациями кальцитов, сопровождавшимися двойникованием (подовление двойников) по тупому ромбоэдру $\{01\bar{1}2\}$ и трансляционным скольжением по спайному ромбоэдру $\{10\bar{1}1\}$. Крупные ионы Ba^{2+} вытеснялись и диффундировали вдоль указанных плоскостей скольжения. Эти же направления (особенно их пересечения) наиболее благоприятны для роста твердой фазы: большая неупорядоченность решетки, более легкое изыскание резервов объема. Выделение именно барита, а не целестина, хотя Sr в кальцитах больше (0,17—0,25%), обусловлено большей неустойчивостью изоморфной примеси Ba из-за значительной разницы с Ca в размере ионов (сильнее, чем Sr, искажает решетку кальцита) и относительно слабой геохимической связи.

Институт Земной коры и
Институт геохимии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Иркутск

Поступило
4 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Калинин, Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та мин. сырья, в. 150 (1939). ² Д. С. Коржинский, Тр. Инст. геол. наук, в. 29, петрографич. сер., № 10 (1947). ³ Л. Ш. Базаров, Тр. Инст. геол. и геофиз., в. 30 (1964). ⁴ В. Г. Кривовичев, Зап. Всесоюз. мин. общ., ч. 100, в. 4, вторая сер., 462 (1971). ⁵ Н. Е. Учайев, В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур, «Наука», 1965. ⁶ Н. Е. Учайев, С. Д. Малинин, Н. И. Хитаров, Геохимия, № 10, 1193 (1966). ⁷ Н. Е. Учайев, В кн.: I Международный геохимический конгресс, т. 2, М., 1973. ⁸ Е. И. Воробьев, Ин-т геохимии, Иркутск, Ежегодник по работам 1972, Иркутск, 1973, стр. 252. ⁹ Е. И. Воробьев, Л. З. Резницкий, Ин-т геохимии, Иркутск, Ежегодник по работам 1971, Новосибирск, 1972. ¹⁰ Е. И. Воробьев, В кн.: Стронций и барий в эндогенных образованиях, «Наука», 1973. ¹¹ А. И. Тугаринов, В. Б. Наумов, В кн.: I Международный геохимич. конгресс, т. 2, М., 1973.