

УДК 550.84+552.113+549.641

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ Fe-Ti ОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ "БАЗАЛТ-ИЛЬМЕНИТ" ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

© 1999 г. Ю. С. Геншафт, В. А. Цельмович, А. К. Гапеев

Объединенный институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, г. Москва

Геофизическая обсерватория "Борок"

Поступила в редакцию 23.12.97 г.

Проведено изучение кристаллизации из расплава минеральных фаз в системе "пикритобазальт—пикроильменит" в интервале давления 20–50 кбар при температурах от 1470 до 1150°С. Показано, что титаномагнетитовая феррошпинель кристаллизуется при $P < 25$ кбар в системе с добавкой 10% поташа ($fO_2 < 10^{-9}$). При всех давлениях наряду с силикатными фазами кристаллизуется высокомагнезиальный микроильменит, содержащий более 40% гейкилита в твердом растворе, обедненный гематитом (как правило, $Fe_{0.2}$). С увеличением давления расширяется поле кристаллизации рутила. Установлен нелинейный характер изменения состава пикроильменита с увеличением PT параметров кристаллизации системы. Обсуждается возможное влияние fO_2 на состав и тип кристаллизующихся фаз.

Fe-Ti оксидные минералы, принадлежащие к группам шпинели, ильменита и рутила, чрезвычайно информативны при решении фундаментальных задач глубинной геофизики и геологии. В самом деле, минералы серии "титаномагнетит-гемоильменит" являются основными носителями земного магнетизма [Печерский и др., 1975; Петромагнитная модель..., 1994], и выявление физико-химических условий их образования и дальнейшего субсолидусного существования (и преобразования) важно при рассмотрении источников региональных магнитных аномалий и палеомагнетизма [Петромагнитная модель..., 1994]. Состав сосуществующих фаз "титаномагнетит-гемоильменит" используется в качестве геотермометров [Печерский и др., 1975], а отдельные минералы этого типа при знании температуры их кристаллизации (по независимым данным анализа парагенетичных им силикатов) позволяют судить о окислительно-восстановительных условиях (fO_2), оценивать фугитивность или парциальное давление кислорода. Магнезиальные ильмениты (пикроильмениты), распространенные в таких глубинных магматических породах как кимберлиты и щелочные базальты, по мнению ряда исследователей [Green, Sobolev, 1975; Bakun-Czubarow, 1976], служат в основном в качестве геобарометров, так как содержание Mg в твердом растворе (гейкилитового компонента) увеличивается с глубиной, или с возрастанием давления кристаллизации. Содержание ульвошпинели в твердом растворе в магнетите (или концентрация Ti) в изверженных породах использовалось также в ка-

честве эмпирического индикатора глубинности магматического очага [Печерский и др., 1975].

Однако остается много нерешенных вопросов относительно условий кристаллизации Fe-Ti-оксидных минералов. К их числу относятся следующие:

- какова зависимость состава кристаллизующихся в силикатных расплавах ферришпинелей от давления, как это было впервые показано в работах [Osborn et al., 1979; Геншафт, Саттаров, 1981];
- каково влияние состава расплава на состав кристаллизующихся Fe-Ti оксидных минералов при данных P, T, fO_2 ;
- каково возможное влияние состава расплава и физико-химических условий (флюидного режима) на P, T пределы кристаллизации титаномагнетита (замкнутое $P-T$ поле кристаллизации этого типа было установлено в работе [Лыков, Печерский, 1976]);
- действительно ли ограничено $P-T$ поле кристаллизации ильменита в силикатных системах, как это было предложено одним из авторов [Геншафт, Илупин 1982];
- какие факторы определяют магнезиальность кристаллизующегося ильменита, так как решающая роль давления, судя по ряду публикаций [Imsland, 1980; Геншафт и др., 1983; Sawthorn et al., 1989], не очевидна.

Исходя из этого, авторы предприняли настоящее исследование, сконцентрировав внимание на следующих задачах:

Таблица 1. Условия экспериментов при высоких P - T

№ опыта	Давление (P), кбар	Температура (T), °C	Время, мин
80% базальт + 20% пикроильменит			
1	20	1250	20
2	20	1250–1200	20 + 30
3	20	1250–1175	20 + 40
4	20	1350–1250	20 + 30
5	20	1350–1200	20 + 40
6	20	1350–1175	20 + 50
7	20	1250–1225	20 + 30
8	20	1350–1250	20 + 30
25	25	1350–1250	20 + 30
26	30	Максимальный нагрев	20
27	25	1350–1225	20 + 30
28	25	1350–1200	20 + 40
29	25	1350–1175	20 + 60
34	25	1400	30
35	30–25	1640–1400	+30
36	37	1400	40
39	50	1470	30
40	25	1350	30
70% базальт + 20% пикроильменит + 10% K_2CO_3			
9	20	1350–1200	20 + 30
10	20	1200	
11	20	1350–1175	20 + 50
12	20	1350–1225	20 + 30
13	20	1350–1200	20 + 40
14	20	Максимальный нагрев	20
23	25	1350–1250	20 + 30
30	25	Максимальный нагрев	20
31	25	1350–1225	20 + 30
32	25	1350–1175	20 + 60
33	25	1350–1200	20 + 40
37	37	1400	30
38	50	1470	30
Базальт № 349			
15	20	1350–1200	20 + 40
16	20	1350–1250	20 + 30
17	25	1800	

Примечание. В графах температура и время первые цифры относятся к начальным значениям температуры и времени ее выдержки, вторые цифры – к последующей температуре и времени ее выдержки, после чего следовала закалка путем отключения от нагревателя электрического тока. Максимальный нагрев – нагрев при максимальной мощности электрического нагрева без измерения температуры при помощи термопары.

– установить возможное влияние состава силикатной системы, давления и температуры на кристаллизацию Fe–Ti оксидных минералов;

– оценить предельные P – T параметры кристаллизации ильменита в силикатных системах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились на аппаратуре типа “наковальни с лункой” [Геншафт, 1977] при P от 20 до 50 кбар и T от 1470 до 1150°C. Графитовый нагреватель, окруженный плотным известняком, из которого изготавливался чечевицеобразный контейнер высокого давления, служил реакционной ячейкой, заполненной порошкообразной шихтой. Температура измерялась вольфрам–рениевой термопарой BP5/BP20 со стандартной градуировкой на стенке нагревателя в средней части по оси последнего (“горячая зона”). Размер реакционной ячейки (диаметр $\times$ высота) составлял 5 $\times$ 5 мм. Как известно, в такого рода ячейках существует значительный перепад температуры между “горячей зоной” и “холодной” – у графитовых крышек, запирающих ячейку сверху и снизу [Геншафт, 1977]. Для уменьшения температурных перепадов в ряде опытов под графитовые крышки помещались прокладки из вольфрамовой фольги. Так как перепад температуры в центральном сечении перпендикулярно оси ячейки практически не менялся, большая часть опытов проводилась без этих прокладок.

Давление, как обычно, оценивалось по калибровке при комнатной температуре по точкам фазовых переходов в висмуте – 25 и 27 кбар – и в таллии – 37 кбар.

Эксперименты проводились по схемам подхода к заданным P – T условиям “сверху” (то есть через плавление при более высокой температуре) и с непосредственной выдержкой при данных P – T параметрах. Время выдержки обычно не превышало 60 минут при минимальной температуре 1150°C и не превышало 20 минут при максимальных температурах. С учетом оцененных ранее температурных градиентов [Геншафт, 1977] проводился анализ минеральных фаз в разных зонах ячейки методом рентгеноспектрального микроанализа на микроанализаторе “Camebax” по описанной методике [Геншафт и др., 1995]. Условия проведенных экспериментов приведены в табл. 1.

Исходные образцы представляли собой тонкоистертые порошковые смеси пикритобазальта из Исландии, пикроильменита из Якутского кимберлита и поташа.

Пикритобазальт (№ 349) взят из обнажения шаровых лав на берегу озера Тингвадлавати в юго-западной части современной неовулканической зоны Исландии. Это одна из наиболее магматических разновидностей вулканитов острова, описанная в [Hardardóttir, 1986]. Порода практически не содержит Fe–Ti оксидных минералов, в крайне незначительных количествах встречается титаномagnetит. Значительно чаще встречается Cr–Al шпинель.

Порода содержит включения кумулятивного типа, состоящие из оливина, клинопироксена,

Таблица 2. Химические составы исходных базальта № 349, пикроильменита № 1858 и смесей, использованных в экспериментах при высоких РТ, а также характерные составы новообразованных пикроильменита и титаномagnetита

Оксид	Базальт № 349 (стекло)	Пикроильменит № 1858	Смесь II (стекло)	Смесь III (стекло)	Ti-Mt из базальта № 349	Ti-Mt из опыта № 9	Пикроильменит из опыта № 4
SiO ₂	49.10	—	38.07	29.35	0.12	—	0.02
TiO ₂	0.86	54.1	9.53	9.82	14.27	27.9	54.61
Al ₂ O ₃	15.77	0.7	12.86	7.98	5.12	2.1	1.24
FeO*	9.46	36.1	15.45	15.20	75.17	63.8	29.64
MnO	0.14	0.2	0.15	0.27	0.41	0.6	0.24
MgO	9.07	11.0	8.64	7.94	2.62	3.7	11.87
CaO	14.22	0.01	8.38	12.94	0.48	0.4	0.51
Na ₂ O	1.69	—	2.83	1.95	—	—	—
K ₂ O	0.01	—	0.34	4.20	—	—	—
Cr ₂ O ₃	0.12	0.03	0.03	0.12	0.14	0.1	1.23

Примечание. Смесь II – 80% базальт + 20% пикроильменит; стекло из опыта, горячая зона.

Смесь III – 70% базальт + 20% пикроильменит + 10% K₂CO₃; стекло из опыта, горячая зона.

* – все железо в виде FeO

основного плагиоклаза, Cr-Al шпинели и стекла, а также мегакристаллы плагиоклаза и клинопироксена. Среди вкрапленников преобладает магнезиальный оливин. Шарообразные отдельности покрыты стекловатой коркой. К центру шара нарастает количество вкрапленников оливина. В ядрах обычны скопления упомянутых включений и увеличиваются размеры газовых полостей (пустот). В табл. 1 приведены химические составы пикритобазальта в виде стекла из внешней части шаровой отдельности и титаномagnetита из зоны плавления включения.

Зерна пикроильменита (образец № 1858) размером до нескольких мм характеризуются выдержанным составом и содержат в среднем 38 мол. % гейкилита и 7 мол. % гематита в твердом растворе при незначительном количестве примесей Al₂O₃, Cr₂O₃ (сумма оксидов менее 1 мас. %). Поташ – K₂CO₃ – химический реактив марки чда. Сухой химический состав пикроильменита приведен в табл. 2.

В экспериментах использовалась шихта трех типов:

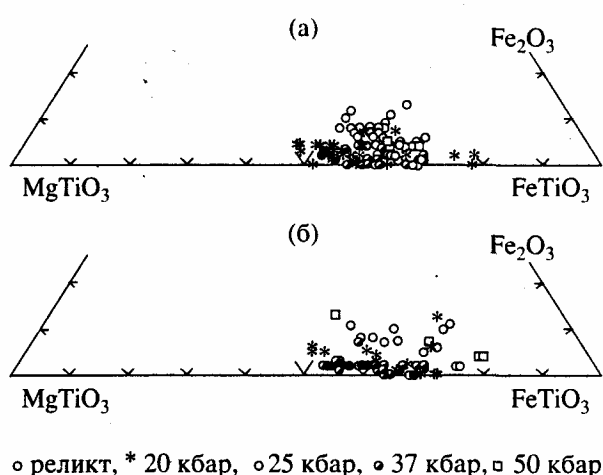


Рис. 1. Составы пикроильменитов, образованных при различных давлениях, на тройной диаграмме твердых растворов "ильменит-гейкилит-гематит". (а) – система II, (б) – система III.

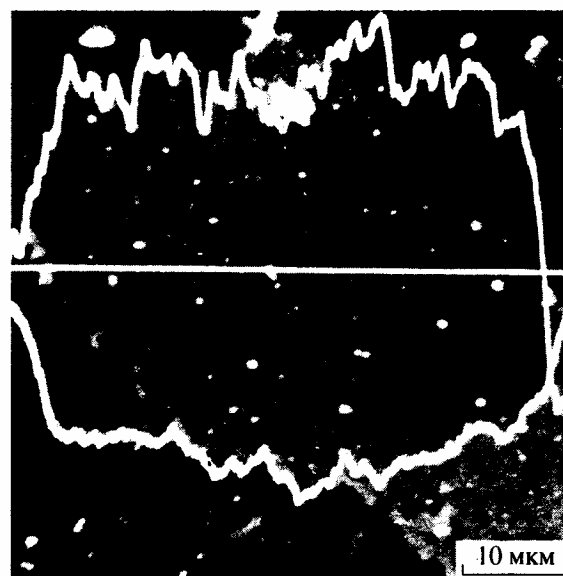


Рис. 2. Неоднородное распределение железа (верх) и магния (низ) по реликтовому зерну пикроильменита.

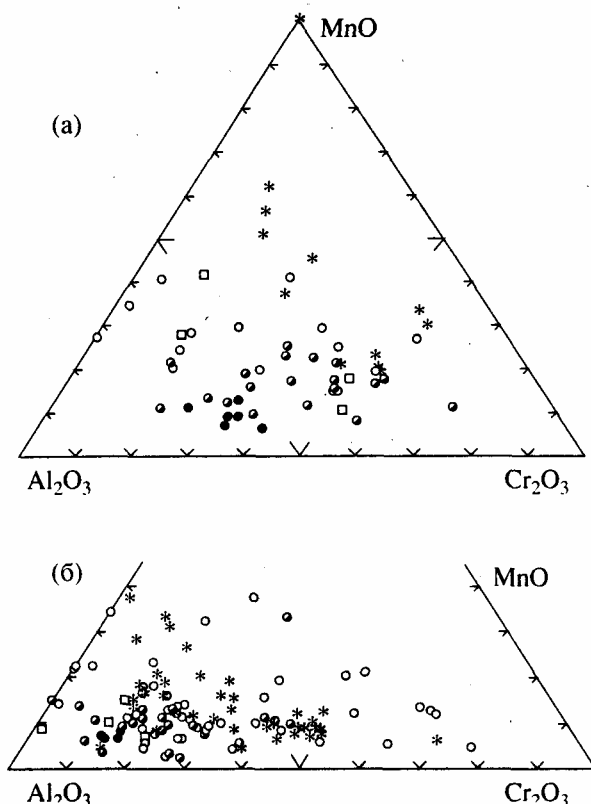


Рис. 3. Содержания MnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 в пикроильменитах, образованных при различных давлениях: (а) – система II, (б) – система III. Обозначения см. рис. 1.



Рис. 4. Симплектитовые сростания новообразованных пикроильменита (светлые зерна) и клинопироксена при $P = 25$ кбар.

- 1) истертый порошок пикроильменита (I);
- 2) смесь порошков (по весу) 80% пикритобазальт + 20% ильменит (II);

3) смесь порошков (по весу) 70% пикритобазальт + 20% ильменит + 10% K_2CO_3 (III).

Химические составы смесей, определенные методом рентгеноспектрального микроанализа для стекол из области полного плавления образцов в горячей зоне, приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходный пикритобазальт, перекристаллизованный при давлении 20 кбар, не содержит Fe–Ti оксидных минералов, и поэтому при более высоких давлениях он не изучался. В системах II и III при всех заданных давлениях (20, 25, 37 и 50 кбар) были обнаружены новообразованные Fe–Ti оксидные фазы.

Система “пикритобазальт – 20% ильменит”
($P = 20\text{--}50$ кбар, $T > 1100^\circ\text{C}$)

Во всем изученном пространстве P – T поле кристаллизации титаномagnetита не установлено. В указанном диапазоне P – T кристаллизуется пикроильменит. Новообразованный пикроильменит содержит в твердом растворе крайне малые количества гематита и больше гейкилита, чем пикроильменит, добавленный к базальту (рис. 1а).

Рассмотрение рис. 1а показывает, что значительная часть реликтов исходного пикроильменита, сохранившие обломочную форму, по составу перекрывается с новообразованными зернами, явно отличающимися от первых морфологий (игольчатые, четкие призматические и дендритные формы против обломочных у реликтов) и меньшими размерами. Это свидетельствует о высокой подвижности хотя бы одного химического компонента (прежде всего Fe) в ильмените. Последнее подтверждается четким зональным строением, выявленным у ряда реликтовых зерен в относительно “холодных” зонах образца (рис. 2): краевые части зоны по составу подобны новообразованным, тогда как в ядрах сохраняется состав, близкий к исходному.

По нашему мнению, это является одним из свидетельств относительно быстрого достижения равновесного состояния оксидных фаз в измененных образцах за достаточно короткое время эксперимента.

Увеличение давления приводит к явному возрастанию в составе пикроильменита количества MnO Cr_2O_3 (рис. 3а), причем по сравнению с исходным пикроильменитом содержание суммы этих оксидов повышается почти на порядок.

Рассмотрим подробнее кристаллизацию данной системы. При давлении 20 кбар кристаллизация расплава начинается при температуре около 1225°C с выделением оливина (Fa_{15-20}) и ильменита (Geik_{40} Hem_{1-2}). При температуре примерно 1175°C , кроме оливина и пикроильменита, начи-



Рис. 5. PT фазовая диаграмма системы "базальт-ильменит" (II). Линиями ограничены поля кристаллизации указанных на диаграмме минералов.

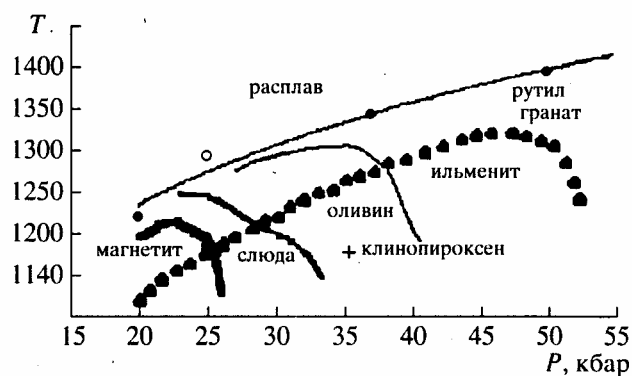


Рис. 6. PT фазовая диаграмма системы "базальта-ильменит-K₂CO₃" (III).

нает, по-видимому, кристаллизоваться клинопироксен.

При давлении 25 кбар вблизи ликвидуса ($T < 1300^{\circ}\text{C}$) кристаллизуется оливин, клинопироксен и шпинель, к которым при чуть более низкой температуре присоединяется пикроильменит (Geik₄₂₋₄₇ Hem₀₋₃). Ниже 1250°C кристаллизация оливина не наблюдается. Среди новообразованных фаз — клинопироксен, пикроильменит, гранат, шпинель. Клинопироксен и пикроильменит встречаются в виде симплектитовых сростаний (рис. 4). В относительно холодных зонах диагностирован рутил. При давлении 37 кбар изучена кристаллизация клинопироксена (при ликвидусной температуре 1350°), к которому по мере снижения температуры присоединяется шпинель и пикроильменит (Geik₄₀ Hem₀₋₂ Al₂O₃ 7).

При давлении 50 кбар вблизи ликвидуса ($\sim 1400^{\circ}\text{C}$) последовательно кристаллизуются клинопироксен, гранат, пикроильменит + рутил. Обращает на себя внимание резкое снижение в твердом растворе ильменита содержание гейкилита (Geik₂₈₋₃₀) и повышение доли гематита (Hem₄₋₅). P-T фазовая диаграмма системы представлена на рис. 5.

Система "пикритобазальт" + 20% ильменит + 10% K₂CO₃

Особенностью кристаллизации этой системы при высоких P-T условиях является появление в относительно холодных зонах новообразованного титаномагнетита при давлении 20 кбар и смещение кристаллизации пикроильменита относительно системы II в более низкотемпературную область. Как и в предыдущей системе, пикроильменит образуется во всем изученном интервале давлений — от 20 до 50 кбар. Основные особенности изменения состава пикроильменита те же, что и в системе II. Рутил установлен только при давлении 50 кбар, причем он начинает кристаллизоваться при более высокой температуре, чем пик-

роильменит. Содержание примесей Al₂O₃, Cr₂O₃, MnO в новообразованных пикроильменитах как будто подчиняется тому же тренду, который установлен для системы II (рис. 36). Однако можно только говорить о значительно меньшем содержании Al₂O₃ относительно Cr₂O₃ и MnO при давлении 20 кбар по сравнению с более высокими давлениями. В обеих системах увеличение давления приводит к обеднению пикроильменитов марганцем. Как и в предыдущем случае, рассмотрим подробно кристаллизацию системы III. Положение ликвидуса точно не установлено, и с погрешностью в несколько десятков градусов он принят аналогичным таковому для системы II.

При давлении 20 кбар близиквидусной фазой является слюда, по составу близкая к флогопиту. По мере снижения температуры кристаллизуются пикроильменит (Geik₄₃₋₄₅ Hem₃₋₄), клинопироксен и оливин. При температурах ниже 1200°C пикроильменит обедняется магнием (Gek₂₅₋₃₃ Hem₄₋₅) и появляется высокотитанистый титаномагнетит (TiO₂ ~ 28 мас. %). В низкотемпературных зонах диагностированы сфен, замещающий реликтовые зерна пикроильменита, и кальцит. При давлении 25 кбар кристаллизация расплава начинается с клинопироксена; понижение температуры вызывает совместную кристаллизацию клинопироксена и пикроильменита (Geik₃₄₋₄₀ Hem₀₋₂), затем к этой минеральной фазе присоединяется слюда. В относительно низкотемпературной области ($T < 1200^{\circ}\text{C}$) кристаллизующийся минеральный ансамбль дополняется оливином и, возможно, Cr-Al шпинелью. Магнезиальность пикроильменита меняется незначительно (Geik₄₀₋₄₄ Hem₀₋₂). Существенной особенностью кристаллизации системы при давлении 37 кбар является образование в близиквидусной области оливина (Fa₁₆₋₁₈) и пикроильменита (Geik₃₇₋₄₃ Hem₁₋₂).

При давлении 50 кбар в узком температурном интервале вблизи ликвидуса последовательно кристаллизуется гранат, клинопироксен, рутил,

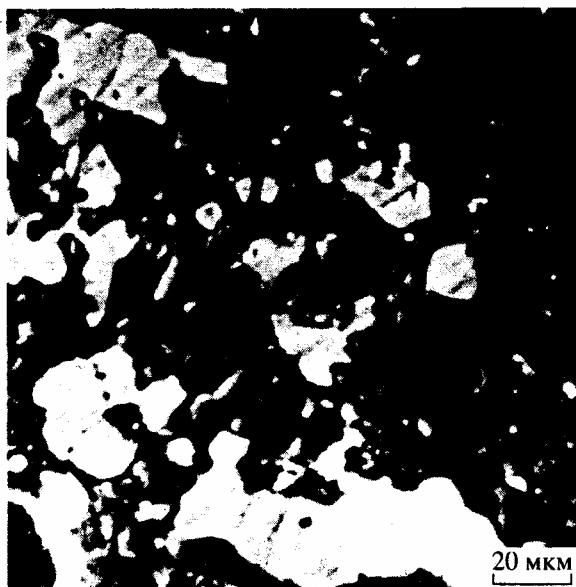


Рис. 7. Выделения шеелита.

Cr-Al шпинель, перовскит и пикроильменит ($\text{Geik}_{17-38} \text{Hem}_{4-14}$). Последующие три фазы образуют агрегаты сростков.

Фазовая PT диаграмма системы “пикритобазальт” + 20% ильменит + 10% K_2CO_3 приведена на рис. 6.

Поскольку основное внимание в настоящей работе уделялось анализу и диагностике Fe-Ti оксидных фаз, положение границ на фазовых диаграммах на рис. 5 и рис. 6 дано с известным прибли-

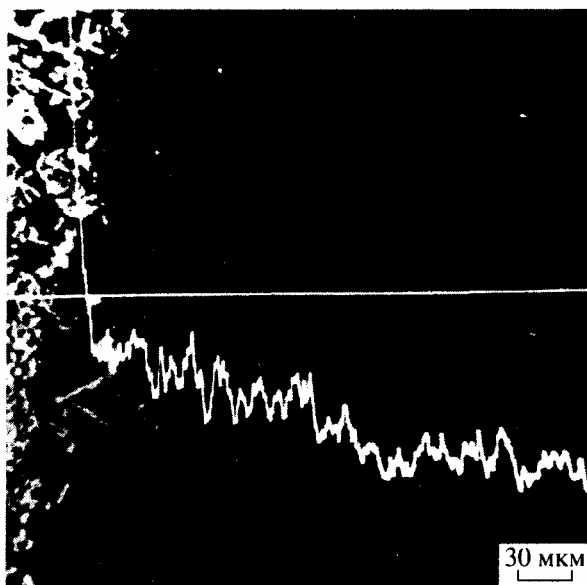


Рис. 8. Диффузное распределение вольфрама в стекле вокруг термопары.

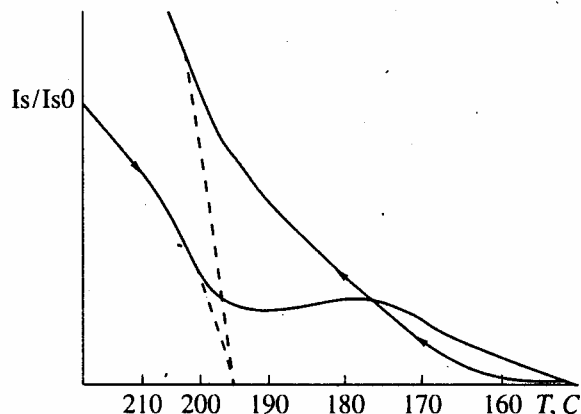


Рис. 9. Термомагнитные кривые $I_s(T)$ образца из опыта № 31. Стрелками показаны относительные изменения намагниченности насыщения при нагреве и охлаждении образца. Пунктир – экстраполяция кривых в точке перегиба к оси температуры, указывающая на точки Кюри ферромагнитной фазы (титаномагнетит).

жением и отражает, скорее всего, качественную картину поведения (кристаллизации) изученных систем.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ШЕЕЛИТА

Как отмечалось, измерение температуры осуществлялось при помощи вольфрам-рениевой термопары, введенной в “горячую” зону образца. Кроме того, в ряде опытов использовались прокладки в “холодных” зонах из вольфрамовой фольги. Во всех без исключения опытах наблюдалась вокруг вольфрамового “источника” (проволока термопары и прокладка) зона интенсивной кристаллизации шеелита. Морфология и размеры кристаллов разнообразны (рис. 7). Микронзондовые исследования показали исключительно высокую подвижность вольфрама в расплаве и инертность рения. От термопары наблюдается диффузионный фронт изменения концентрации вольфрама на расстоянии 200 мкм. При этом содержание вольфрама меняется от ~11–4 мас. % до уровня фона. Фрагмент диффузионного распределения вольфрама в стекле вблизи термопары показан на рис. 8. Шеелит легко диагностируется оптически в сканирующем микроскопе по исключительно яркой голубой флюоресценции. Эти результаты важно учитывать при использовании в ячейках высокого давления и температуры различных металлических прокладок и ампул.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РЕКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

После проведения экспериментов при высоких PT параметрах проводились измерения намагниченности насыщения I_s , остаточной намагниченности насыщения I_r и коэрцитивной силы H_c извлеченных из реакционной ячейки рекристаллизованных образцов. Измерения проводились на вибромагнитометре с максимальным полем 17000 Э. Термокривые намагниченности снимались в поле 3500 Э. На основной части образцов регистрировались термокривые парамагнитного типа. Обращают на себя внимание данные, свидетельствующие об образовании ферромагнитных зерен в условиях высоких PT . В образце из опыта 31 (шихта III, $P = 25$ кбар) на термокривой $I_s(T)$ легко диагностируется фаза с $T_c \sim 250^\circ\text{C}$ (рис. 9). Эта фаза, которую судя по данным микронзондового анализа можно идентифицировать как титаносодержащую ферришпинель, наиболее отчетливо видную при первом нагреве образца в термомагнитометре. Вероятно, в процессе охлаждения при закалке титаномagnetит претерпевает окисление. С другой стороны, в образце присутствуют ферришпинели с различным содержанием титана. Так как термокривые являются интегральной характеристикой изучаемых образцов, не вызывает большого удивления несоответствие измеряемой точки Кюри с расчетной по приведенному анализу. На рис. 9 показаны кривые I_s , снятые в первом цикле нагрев-охлаждение образца. Повышение намагниченности при охлаждении образца обусловлено дополнительным гетерофазным окислением ферришпинелей в процессе нагрева.

В ряде образцов, представляющих продукты кристаллизации шихты II и III при $P = 25$ кбар, обнаружены аномально высокие значения коэрцитивной силы H_c — от 1125 до 7875 Э. Можно предположить, что это вызвано кристаллизацией крайне мелких анизотропных частиц ферритмагнетика в градиентном температурном поле (возможно, дендритов), которые из-за малых размеров не могут быть обнаружены при помощи микронзонда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные эксперименты показали, что высокожелезистые и высокотитанистые силикатные системы содержат высокомагнезиальный пикроильменит в широком диапазоне давлений (20–50 кбар) при кристаллизации расплава. В отличие от большинства природных пикроильменитов [Геншафт и др., 1983] выкристаллизованные в опытах фазы практически не содержат окисного железа (гематита). Такие же пикроильмениты были найдены в докембрийских пикритах Лебомбо (Южная Африка), что было объяснено низкой

фугитивностью кислорода при кристаллизации пикритовой магмы [Cawthorn et al., 1989]. Оксометры [Печерский и др., 1975; Gawthorn et al., 1989, рис. 5] позволяют оценить кислородный режим в реакционной ячейке при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$, при которой кристаллизуются пикроильмениты состава $\text{Geik}_{>40}\text{Hem}_{0-2}$. Фугитивность кислорода должна быть не выше 10^{-10} бар, то есть окислительный потенциал ниже, чем для буферных систем NNO или QFM. Следует учесть также данные [Борисов и др., 1991], согласно которым увеличение общего давления приводит к уменьшению доли окисного железа в силикатных железосодержащих системах. Вместе с тем, добавление к пикритобазальту поташа значительно увеличивает щелочность (кальевоcть) породы и повышает окислительный потенциал. Это приводит к кристаллизации при давлениях 20 кбар титаномagnetита, состав которого соответствует $f\text{O}_2 \sim 10^{-9}$. Близкому к этому значению фугитивности кислорода отвечает и состав пикроильменита ($\text{Geik}_{25-33}\text{Hem}_{4-5}$). В целом кристаллизующийся в обеих системах II и III пикроильменит беднее гематитом, чем используемый в качестве добавки природный минерал. По данным [Геншафт и др., 1983; Haggerty, 1975] природные пикроильмениты в кимберлитах содержат не менее 5% Hem и концентрация окисного железа не зависит от степени карбонатизации кимберлита (содержания CO_2). Однако это может быть справедливо для относительно низких температур карбонатизации $< 1200^\circ\text{C}$. В ряде высокотемпературных опытов с значительным перегревом расплава (на $150\text{--}250^\circ\text{C}$ выше температуры ликвидуса) при подходе к заданной температуре сверху через нарушения в стенке графитового нагревателя внутрь реакционной ячейки прорывался карбонатный расплав, смешивавшийся с силикатным расплавом. В этих случаях можно ожидать значительного повышения летучести кислорода по сравнению с “чистым” экспериментом. Вероятно, кристаллизация природного пикроильменита в кимберлитах происходила в более окислительных условиях по сравнению с существовавшими в реакционной ячейке во время “чистых” экспериментов. С другой стороны, некоторые природные базальтовые расплавы кристаллизовались в сходных с экспериментами условиях $f\text{O}_2$.

Независимо от состава исходной шихты устанавливаются общие закономерности изменения состава кристаллизующегося пикроильменита в зависимости от P – T условий. До давления 37 кбар содержание гейкилита в твердом растворе увеличивается с ростом P – T . Однако при давлении 50 кбар наблюдается явное снижение содержания Mg и увеличение гематитового минала. Таким образом, можно говорить о нелинейной P – T зависимости содержания гейкилита в пикроильмените с

экстремумом (максимумом содержания) около $\text{Ge}_{\text{K}_{45}} 49$ при $P \sim 30\text{--}35$ кбар и $T \sim 1300\text{--}1380^\circ\text{C}$. Это отчетливо видно из сплайн-диаграмм проекции содержания гейкилита в пикроильмените на P - T плоскость (рис. 10); сглаживание производилось по методу наименьших квадратов.

Возможно, увеличение железистости пикро-ильменита при давлении 50 кбар обусловлено кристаллизацией рутила, поле которого явно расширяется с увеличением давления от 25 до 50 кбар. При $P = 50$ кбар рутил становится близкидус-

ной фазой. Эти результаты указывают на высокую барофильность рутилсодержащих глубинных пород (в частности, рутиловых эклогитов и перидотитов), в которых рутил встречается как включение в силикатных минералах и в виде самостоятельной фазы. Следовательно, рутил следует рассматривать как типоморфный минерал глубинных минеральных парагенезисов. С большой вероятностью можно предположить и влияние на состав и тип кристаллизующихся фаз внедряющегося в реакционную ячейку карбонатного расплава. Возможно, что связанное с этим распла-

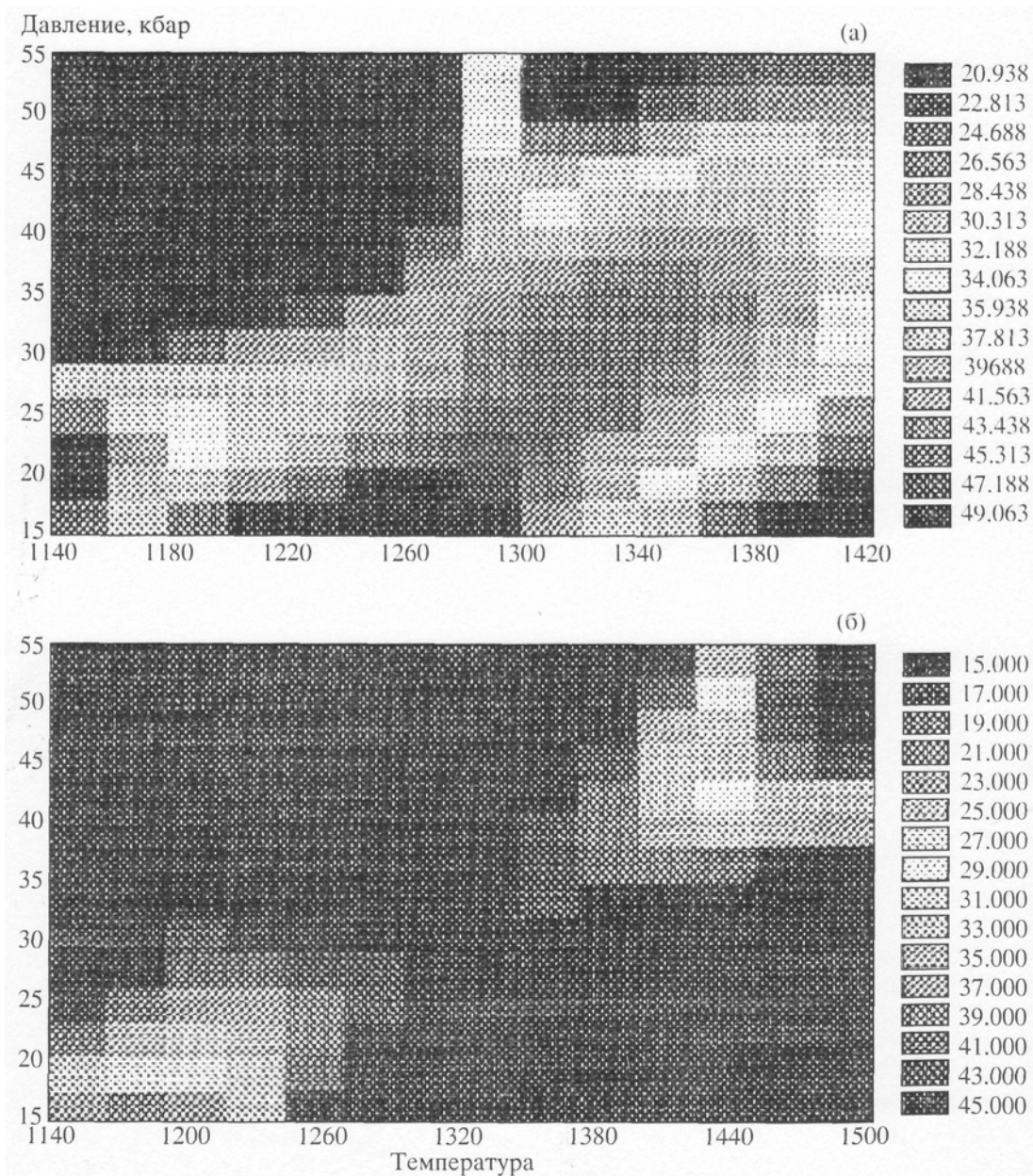


Рис. 10. Сплайн-диаграммы изменения содержания гейкилита в твердом растворе пикроильменита в проекции на PT плоскость. Справа показано содержание гейкилита в твердом растворе пикроильменита. Сглаживание произведено по методу наименьших квадратов, (а) - система II, (б) - система III.

вом повышение летучести кислорода и обусловленное этим снижение содержания гейкилита и повышение концентрации гематита в твердом растворе пикроильменита наиболее сильно проявляется при давлениях более 35 кбар. Эта проблема требует специального рассмотрения.

Несмотря на отмеченный качественный характер P — T фазовых диаграмм изученных систем (рис. 5, рис. 6) они отчетливо показывают, что наряду с расширением поля кристаллизации рутила с увеличением давления поле образования пикроильменита сужается. По-видимому, справедливо утверждение, что с увеличением давления в ряду Fe-Ti оксидных фаз происходит смена полей кристаллизации "титаномагнетит — пикроильменит — рутил". Важный петрогенетический результат состоит в том, что увеличение калиевого состава системы приводит к расширению поля кристаллизации оливина до более высоких давлений и повышает величину давления, начиная с которой кристаллизуется гранат. Образованные при 50 кбар и температуре $\sim 1400^\circ\text{C}$ гранат и клинопироксен были использованы для оценки равновесности составов этой пары минералов. По большинству распространенных гранат-клинопироксеновых геотермометров (Raheim A., Green D.H., 1974; Ryburn R.J., Raheim A., Green D.H., 1976; Janguly, 1979; Ellis D.J., Green D.H., 1979; Powell R., 1985) рассчитанная температура равновесия этих минералов (опыт № 39) отличается от оцененной температуры их кристаллизации в пределах нескольких десятков градусов.

ВЫВОДЫ

1. В базальтовых системах переменной железистости, титанистости и щелочности (калиевого состава) при давлении O_2 - Ю⁹ температуре $> 1150^\circ\text{C}$ и $P > 20$ кбар титаномагнетит не кристаллизуется.
2. В базальтовых системах повышенной железистости и титанистости при давлениях 20-50 кбар наряду с силикатными фазами кристаллизуется пикроильменит, содержащий более 40% гейкилита в твердом растворе.
3. В условиях эксперимента $f\text{O}_2 < 10^{-9}$ кристаллизующийся при $P = 20-37$ кбар пикроильменит обеднен гематитом ($\text{Fe}_{\text{M} < 4}$, как правило $\text{Fe}_{\text{M} 0-2}$).
4. Состав кристаллизующегося пикроильменита зависит от P - T условий в интервале 20-50 кбар $1150-1400^\circ\text{C}$.
5. Увеличение давления кристаллизации базальтовой системы приводит к расширению поля кристаллизации рутила. При $P = 50$ кбар рутил может быть близиквидусной фазой.
6. Высококалиевые базальты характеризуются расширением поля кристаллизации оливина (до $P > 35$ кбар) и по сравнению с низкокалиевыми - кристаллизацией граната при более высоких

давления. При повышенном содержании флюидных фаз (H_2O , CO_2) в близиквидусных условиях кристаллизуется флогопит до давлений, по крайней мере, 25 кбар.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы приносят благодарность И.П. Илупи-ну за образец ильменита № 1858, использованный в настоящем исследовании, а также В.И. Вагину, взявшему на себя труд рецензирования данной статьи и сделавшему полезные замечания. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 96-05-64249 и 97-05-64148).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисов А.А., Жаркова Е.В., Кадик А.А. и др. Флюиды и окислительно-восстановительное равновесие в магматических системах. М.: Наука. 1991. 255 с.
- Гениафт Ю.С. Экспериментальные исследования в области глубинной минералогии и петрологии. М.: Наука. 1977. 208 с.
- Гениафт Ю.С., Илупин И.П. Каймы изменения ильменитов в кимберлитах // Мин. журнал. 1982. Т. 4. № 4. С. 79-94.
- Гениафт Ю.С., Илупин И.П., Кулигин В.М., Вито-женц Г.Ч. Типоморфизм ильменитов глубинных магматических пород // Состав и свойства глубинных пород земной коры и верхней мантии платформ. М.: Наука. 1983. С. 95-190.
- Гениафт Ю.С., Печерский Д.М., Шаронова З.В. и др. Магнито-петрологическое изучение условий формирования недр континентальной земной коры // Физика Земли. 1995, №3. С. 1-20.
- Гениафт Ю.С., Саттаров М.М. Влияние давления на состав магнетитов в базальтах // Докл. АН АзССР. 1981. №4. С. 69-71.
- Лыков А.В., Печерский Д.М. Область устойчивости ферромагнитных минералов в базальтах по магнетрическим данным // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1976. № 12. С. 58-63.
- Петромагнитная модель литосферы / Отв. ред. Д.М. Печерский. Киев: Ин-т геофизики АН Украины. 1994. 175 с.
- Печерский Д.М., Вагин В.И., Бродская С.Ю. и др. Магнетизм и условия образования изверженных горных пород. М.: Наука. 1975. 288 с.
- Bakun-Czubarow N. Geochemical-mineralogical indices their role in ultramafic rock geothermometry and geochemistry // Publs. Inst. Geopsh. Pol. Ac. Sci. 1976. V. A-2. № 101.
- Cawthorn R.G., Bristow J.W., Groves D.L. Magnesian ilmenite in picritic basalts from the Karoo Province, South Africa // Min. Mag. 1989. V. 53. № 2. P. 245-252. -
- Green D.H., Sobolev N.V. Coexisting garnets and ilmenites synthesised at high pressure from pyrolite and olivine basan-