

НЕПРЕРЫВНЫЙ ИЗОМОРФНЫЙ РЯД ДИОПСИД—КОСМОХЛОР $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ СЛЮДЯНСКОГО КОМПЛЕКСА (Южное Прибайкалье)

Л.З. Резницкий, Е.В. Скляр, Е.В. Галускин*

Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

**Силезский университет, 41-200, Сосновец, ул. Бенджинска, 60, Польша*

В составе слюдянского кристаллического (гранулитового) комплекса Южного Прибайкалья присутствуют Cr-V-содержащие породы — метаморфические производные кремнисто-карбонатных осадков. Широкий спектр содержащихся в них минералов хрома и ванадия всегда включает клинопироксены серии диопсид—космохлор—наталит ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ — NaVSi_2O_6). В пределах тройной серии выделен бинарный изоморфный ряд от диопсида до космохлора (94 мол.% Kos). На основе реакционных взаимоотношений диопсида с эсколаитом сделан вывод об образовании космохлора и высокохромистых пироксенов ряда за счет метаморфогенного эсколаита. Разрыва смесимости твердого раствора в ряду диопсид—космохлор не устанавливается.

Космохлор, диопсид, эсколаит, твердый раствор

COMPLETE ISOMORPHIC JOIN DIOPSIDE–KOSMOCHLOR $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ IN METAMORPHIC ROCKS OF THE SLUDYANKA COMPLEX (*southern Baikal region*)

L.Z. Reznitsky, E.V. Sklyarov, and E.V. Galuskin

Chromium- and vanadium-bearing metamorphic derivatives of siliceous-carbonate sediments in the Sludyanka granulite-facies complex, southern Baikal, contain high-Cr clinopyroxenes that belong to the diopside–kosmochlor–nataelite join ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ – NaVSi_2O_6). The ternary join includes isomorphous binary joins of which the diopside–kosmochlor join with 94% kosmochlor (Kos) end-member has been studied in detail and found to be virtually complete. As indicated by signature of diopside–eskolait reactions in the minerals, kosmochlor and high-Cr members of the join formed at the expense of metamorphic eskolait as a result of Na input after progressive metamorphism. There is no miscibility gap along the diopside–kosmochlor join; the incompleteness of the kosmochlor formation reaction and the coexistence of its compositionally different members are rather due to kinetic factors associated with low mobility of Cr. Thus, the mechanism of Cr incorporation in clinopyroxenes does not depend on *PT*-conditions of metamorphism.

Kosmochlor, diopside, eskolait, solid solution

ВВЕДЕНИЕ

Хром — типоморфный элемент метеоритов, лунных пород и мантийных дериватов. Главный его концентратор — хромит, но в определенных условиях хром может быть важным компонентом силикатов, включая клинопироксены [Соболев, Соболев, 1967]. Хромсодержащие клинопироксены всегда привлекали внимание исследователей в связи с предполагавшейся возможностью их использования для оценок термодинамических условий образования космических объектов и ультраосновных пород Земли, состояния верхней мантии. Особое место среди хромсодержащих пироксенов занимают хромдиопсиды, характерные для метеоритов, кимберлитов, нодулей. Именно хромдиопсиды рекомендуются для геодинамической идентификации ультрабазитов [Kornprobst et al., 1981] как термобарометры и индикаторы алмазонасности [Nimis, Taylor, 2000; Nimis, 1998, 2002; Nimis et al., 2009]. В то же время среди серий клинопироксеновых твердых растворов наиболее проблемным оказался бинарный ряд диопсид—космохлор, так как его многолетние экспериментальные исследования не дали однозначных результатов. В этой связи представляют интерес приводимые в настоящей статье сведения о полном непрерывном ряде диопсид—космохлор, установленном в параметаморфических породах слюдянского комплекса.

ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ И ХРОМОВЫЙ КЛИНОПИРОКСЕНЫ В ПРИРОДЕ И ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Хромсодержащие клинопироксены с невысокими содержаниями хрома в природе нередки. В известной монографии Н.Л. Добрецова с соавторами [Добрецов и др., 1971] собрано порядка 1300 химических анализов клинопироксенов, из которых не менее 200 с содержаниями Cr_2O_3 от десятых долей до 1 % или чуть более и единичные до 3—4 %. Большинство таких пироксенов из основных и ультраосновных магматических пород. Более высокохромистые пироксены были позже обнаружены в ксенолитах глубинных пород в кимберлитах, во включениях в гранатах и алмазах [Соболев, 1974; Sobolev et al.,

1975; Соболев и др., 2009]. Максимальный по содержанию Cr_2O_3 (15.6 мас.%) пироксен находился среди сростков с алмазами. Второй источник высокохромистых клинопироксенов — высокобарные метаморфические и метасоматические породы по ультрабазитам, преимущественно жадеитовые, рассматривается во многих работах. В частности, одна из первых находок высокохромистого пироксена (Cr_2O_3 до 12.8 мас.%) была в жадеититах Западного Саяна [Кизияров и др., 1978].

Собственно хромовый клинопироксен был открыт еще в конце XIX в. Х. Ласпейресом в составе железного метеорита (октаэдрита) Tolusa и назван космохлором [Laspeyres, 1897]. Название было дано по происхождению и окраске, дословно «космический зеленый», т.е. минерал зеленого цвета из космического объекта. Несколько десятилетий спустя космохлор был обнаружен еще в двух железных метеоритах (гексаэдритах) Coahuila и Hex River Mountains и детально исследован [Fronde!, Klein, 1965]. Авторы работы определили пироксен как хромовый аналог жадеита $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и сочли, что данные Х. Ласпейреса не позволяют однозначно идентифицировать минерал (не был определен натрий), а название «космохлор» неудачно, так как наводит на мысль о присутствии хлора в составе, и дали минералу новое название «юриит». Некоторое время в литературе сосуществовали оба названия. Но последующие исследования голотипа показали полную идентичность космохлора и юриита [Neuhaus, 1966; Cooper et al., 1981], и в настоящее время принято название «космохлор» как приоритетное.

Долгое время космохлор был исключительно метеоритным минералом. Более того, образование его в земных условиях считалось маловероятным, поскольку ультраосновные магматиты, для которых хром — типоморфный элемент, бедны натрием, а одновременное накопление Cr и Na в каком-то из дифференциатов исключалось как типичных совместимого и несовместимого элементов. Тем не менее космохлор в земных породах был обнаружен, но не непосредственно в магматических породах, а в развитых по ним метаморфитах и метасоматитах, главным образом в жадеититах.

Впервые о присутствии космохлора в жадеититах заявлено в статье Д.В. Мэнсона [Manson, 1979], где кратко описаны знаменитые жадеитовые породы Бирмы, так называемого типа «maw-sit-sit». Д.В. Мэнсон сообщал, что диагностировал космохлор на электронном микроскопе с ЭДС приставкой, но никаких доказательств (химических, рентгеноструктурных анализов, оптических параметров) не привел. Поэтому первой достоверной находкой земного космохлора, т.е. клинопироксена с содержанием космохлорового минала (Kos) более 50 мол.%, следует считать находку Н.Л. Добрецова и А.В. Татаринова [Добрецов, Татаринов, 1983] в жадеитизированных апоэктолитовых амфиболитах Борусского офиолитового пояса, Западный Саян. Зафиксированное максимальное содержание Cr_2O_3 в пироксене составило 19.7 мас.% (или порядка 60—63 мол.% Kos). Через год появилось сообщение о присутствии космохлора (86 мол.% Kos) в коллекционном образце бирманского жадеитита [Yang, 1984]. Большинство последующих находок и исследований земного космохлора были связаны с жадеитовыми породами maw-sit-sit и taumawite, провинции Мьянма (Myanmar, Бирма), где уже известен практически чистый космохлор — 32 мас.% Cr_2O_3 или 97 мол.% Kos [Mével, Kienast, 1986; Harlow, Olds, 1987; Htein, Naing, 1995; Shi et al., 2005]. Кроме того, Г. Харлоу и У. Олдс [Harlow, Olds, 1987] обнаружили космохлор в жадеитовых породах Итальянских Альп и жадеитовом артефакте из Мексики. Космохлор (до 54 мол.% Kos) также открыт в актинолит-тремолитовых породах ультраосновного массива Осаеяма (Osayama, Япония) [Takasu, Sakamoto, 1996; Sakamoto, Takasu, 1996]. В параметаморфических породах слюдянского комплекса первоначально был открыт существенно ванадиевый клинопироксен — наталиит [Резницкий и др., 1985]. Поскольку наталиит представлял высокованадиевую часть изоморфного ряда наталиит—космохлор $\text{Na}(\text{V},\text{Cr})\text{Si}_2\text{O}_6$, можно было ожидать и присутствия собственно космохлора. Действительно, вскоре космохлор (70 мол.%) был обнаружен [Резницкий и др., 1988].

Для природных высокохромистых клинопироксенов характерен сложный компонентный состав, включающий жадеитовый, эгириновый, авгитовый и другие миналы. Распространенные хромдиопсиды в подавляющем большинстве содержат небольшие, до 3—6 мас.%, количества Cr_2O_3 . Наиболее высокохромистые пироксены кимберлитов (до 42 мол.% Kos) не относятся к бинарному ряду, так как кроме диопсидового (Di) включают до 20—30 мол.% других компонентов. Более того, намечается прямая корреляция между содержаниями космохлорового и жадеитового компонентов (см. fig. 10 [Nimis et al., 2009]) Космохлоры жадеититов принадлежат к жадеитовой серии с примесью эгирина или авгита. Ряд Kos—Di представлен пироксенами метеоритов; близок к нему и первый обнаруженный в слюдянских породах космохлор — $\text{Kos}_{70}\text{Di}_{16}$ [Резницкий и др., 1988]. Непрерывный ряд от Di_{100} до Kos_{53-54} был впервые установлен среди пироксенов массива Осаеяма [Sakamoto, Takasu, 1996] и затем в породах слюдянского комплекса [Резницкий и др., 1999]. Позже, для последнего ряд был расширен [Sesso et al., 2002] и затем установлен практически полный непрерывный переход Di—Kos между конечными членами.

Таким образом, к настоящему времени, если исключить мексиканский артефакт, известно только четыре местонахождения космохлора на земном шаре, три из которых связаны с высокобарными апо-ультрабазитовыми метаморфитами и одно — с осадочно-метаморфическими породами умеренных давлений. И только в последних известен полный изоморфный ряд диопсид—космохлор. Космохлор по-

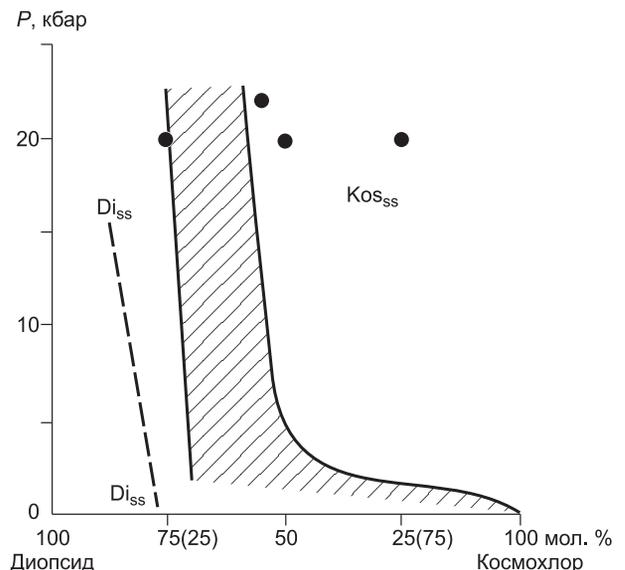
прежнему остается преимущественно метеоритным минералом, известным сейчас не только в железных метеоритах, но и в составе хондритов.

Космохлор и пироксеновые твердые растворы с космохлором неоднократно синтезировались. Сам космохлор с начала XX в. был десятки раз успешно синтезирован в сухих и гидротермальных условиях, в широчайшем диапазоне температур (от 500—600 до 1300—1400 °C) и давлений (от 1 атм до 15—20 кбар) [Weyberg, 1908; Coes, 1955; Schüller, 1958; Frondel, Klein, 1965; Yoder, Kullerud, 1971; Ikeda, Yagi, 1972; Vredevoogd, Forbes, 1975; Ohashi, 1977; Bondi et al., 1981; Harlow, 1997; Origlieri et al., 2003; Ballaran, 2009]. Многие экспериментаторы отмечали, что синтезировать космохлор удастся только при избытке Na_2O и SiO_2 относительно стехиометрического состава. В продуктах синтеза обычно фиксировались эсколаит Cr_2O_3 и магнезиохромит MgCr_2O_4 . При определенных P - T -параметрах удалось синтезировать полные серии твердых растворов с другими щелочными пироксенами — эгирином и жадеитом. Что касается бинарного ряда диопсид—космохлор, то результаты многочисленных экспериментов неоднозначны. Х. Йодер и Г. Куллеруд [Yoder, Kullerud, 1971] сообщили о получении непрерывной серии твердых растворов диопсид—космохлор при 700 °C и 2 кбар. Вывод был сделан по рентгеноструктурным данным без микрохимического контроля и последующими экспериментами не подтвердился. К. Икеда и К. Яги [Ikeda, Yagi, 1972] исследовали фазовые равновесия в системе диопсид—космохлор при атмосферном давлении и температуре до 1500 °C. Максимальная растворимость космохлора в диопсиде составила 24 мас.% при 1400 °C, тогда как диопсид в космохлор практически не входил. К. Икеда и Х. Охашаи [Ikeda, Ohashi, 1974] в эксперименте при $P = 15$ кбар и $T = 1100$ °C установили лимит растворимости космохлора в диопсиде в 19.5 мас.%, а диопсида в космохлоре до 55 мас.%. Практически одновременно исследовалась диопсидовая сторона системы при давлениях от 1 атм до 20 кбар и T до 1300 °C [Vredevoogd, Forbes, 1975]. Показано, что растворимость космохлора в диопсиде (в сухих условиях) значительно уменьшается с ростом давления с 24 мас.% при 1 атм до 13 мас.% при 20 кбар. Исходя из этих данных предполагалось, что на глубине более 140 км при 45 ± 5 кбар диопсид не должен содержать космохлорового компонента. С ростом температуры растворимость космохлора растет до ~900 °C, а в интервале 900—1300 °C практически не меняется, следовательно, хромовый диопсид не может служить индикатором температуры образования глубинных пород. Наконец, Х. Охашаи [Ohashi, 1977] твердофазовыми реакциями при $P = 20$ кбар и $T = 1200$ °C удалось получить метастабильные составы $\text{Kos}_{25}\text{Di}_{25}$, $\text{Kos}_{25}\text{Di}_{50}$ и $\text{Kos}_{25}\text{Di}_{75}$ и максимально сузить разрыв смесимости, который тем не менее сохранился. В последующем тоже не удалось получить полную серию твердых растворов Di—Kos [Bondi et al., 1981]. Феномен несмесимости, отличающий систему Di—Kos, специально исследовался, и предлагались разные варианты объяснений [Ohashi, Fujita, 1979, 1987; Ohashi, 1979; Tribaudino et al., 2005]. Они сводились к тому, что с ростом концентрации ионов Cr^{3+} в пироксене изменяется характер упорядоченности ионов, занимающих октаэдрическую позицию M(1). Возможность появления групп $\text{Cr}^{3+}\text{—O—Cr}^{3+}$ со значительно меньшими межатомными расстояниями M(1)—O по сравнению с диопсидом приводит к разделению кластеров NaCr^{3+} и CaMg , что в конечном итоге приводит к разрыву смесимости. Г. Харлоу [Harlow, 1997] предположил, что полная смесимость Di—Kos достигается только при давлениях порядка 100 кбар и T более 1500 °C.

Нетрудно заметить, что экспериментальные данные не согласуются с природными (массивы Оса-яма, Слюдянка) и отчасти между собой (рис. 1). Выводы Г. Харлоу обратны заключению Дж. Вредевуа и В. Форбса. На основе экспериментов неоднократно высказывалось мнение, что в глубинных породах хром должен входить в пироксены не в форме космохлора по жадеит-эгириновой схеме $\text{NaR}^{3+} \rightarrow \text{CaMg}$, а в виде чермакитовых миналов $\text{Cr}_{\text{VI}}\text{Cr}_{\text{IV}} \rightarrow \text{MgSi}$ и $\text{Cr}_{\text{VI}}\text{Al}_{\text{IV}} \rightarrow \text{MgSi}$. Между тем во всех природных объектах, включая ксенолиты глубинных пород, форма вхождения хрома в клинопироксены связана почти исключительно с космохлоровым миналом.

Рис. 1. Схематичная диаграмма состав—давление для системы космохлор—диопсид.

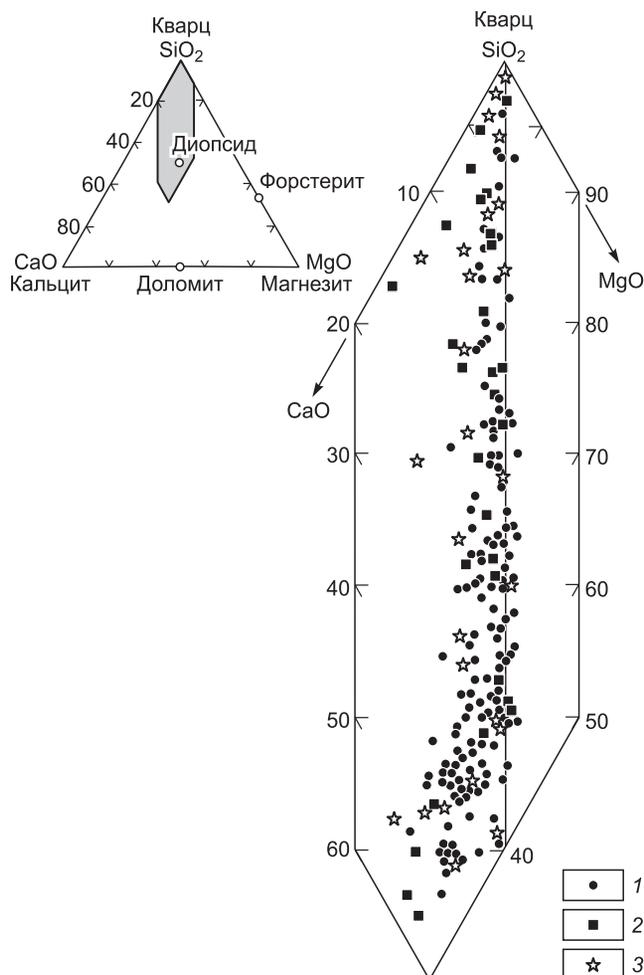
Сплошные линии — границы области разрыва твердых растворов (заштрихована); точки — метастабильные составы, синтезированные при $P = 20$ —22 кбар [Ikeda, Ohashi, 1974; Ohashi, 1977]. Штриховая линия — граница несмесимости со стороны диопсида, по [Vredevoogd, Forbes, 1975]. Di_{ss} и Kos_{ss} твердые растворы на основе диопсида и космохлора соответственно. Цифры в скобках — мас.% космохлора.



СЛЮДЯНСКИЙ КОМПЛЕКС И МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ С МИНЕРАЛАМИ ВАНАДИЯ И ХРОМА

Слюдянский кристаллический комплекс расположен в Южном Прибайкалье, на границе с Шарыжалгайским выступом фундамента Сибирской платформы. К комплексу отнесена наиболее высокоградная часть Хамардабанского метаморфического террейна, входящего в Центрально-Азиатский складчатый пояс [Беличенко и др., 1994]. В составе комплекса выделяются две серии осадочно-метаморфических пород — слюдянская и хангарульская, сложенные разнообразными гнейсами (метатерригенные породы), карбонатными и карбонатно-силикатными породами и кристаллосланцами основного состава (метабазиты). Толщи испытали региональный метаморфизм преимущественно в условиях гиперстен-кордиерит-ортоклазовой субфации гранулитовой фации при температуре около 800 °С и давлении порядка 6—8 кбар, постгранулитовую структурно-метаморфическую перестройку, сопровождавшуюся слабым—умеренным диафторезом в условиях амфиболитовой фации [Васильев и др., 1981]. Время проявления регионального метаморфизма датируется ранним ордовиком [Котов и др., 1997], а возраст протолита оценивается как рифейский, возможно, кембрийский [Ковач и др., 2009].

Ванадиево-хромовая минерализация связана с определенными типами метаморфитов слюдянской серии, которые принято выделять в так называемую группу кварц-диопсидовых пород [Васильев и др., 1981]. Они занимают 7—8 % объема серии и встречаются во всем диапазоне ее разреза в виде слоев, пластов и сложных горизонтов мощностью от первых до 100—200 м и более. У всех разновидностей пород группы простой химический состав, практически полностью определяемый четырьмя компонентами — SiO_2 , MgO , CaO и CO_2 , при широких вариациях только первых двух (рис. 2). Содержания Al_2O_3 обычно в пределах 0.2—1.0 мас. %, редко больше, а прочих компонентов — оксидов Ti , Fe , Mn , K , Na — в сумме не превышают 0.н%. Минеральный состав тесно связан с химическим. По соотношению SiO_2 — MgO группа разделяется на две подгруппы — насыщенные и пересыщенные SiO_2 (со свободным кварцем) объемно резко преобладающие, и недосыщенные бескварцевые породы. Главные минералы первой подгруппы — кварц и белый безжелезистый диопсид, при постоянной примеси кальцита до 10—15 %. По количественным вариациям минералов выделяется большая серия петротипов от анхимономинеральных диопсидитов до кварцитов и составляющих основной объем собственно кварц-диопсидовых слоисто-полосчатых пород, по которым названа группа. В магnezиальной подгруппе нет кварца, а в дополнение к диопсиду и кальциту присутствуют форстерит и доломит.



По соотношению SiO_2 — MgO группа разделяется на две подгруппы — насыщенные и пересыщенные SiO_2 (со свободным кварцем) объемно резко преобладающие, и недосыщенные бескварцевые породы. Главные минералы первой подгруппы — кварц и белый безжелезистый диопсид, при постоянной примеси кальцита до 10—15 %. По количественным вариациям минералов выделяется большая серия петротипов от анхимономинеральных диопсидитов до кварцитов и составляющих основной объем собственно кварц-диопсидовых слоисто-полосчатых пород, по которым названа группа. В магnezиальной подгруппе нет кварца, а в дополнение к диопсиду и кальциту присутствуют форстерит и доломит.

Характерная особенность группы кварц-диопсидовых пород — нередкое присутствие среди них метафосфоритов, т.е. разновидностей, обогащенных фосфором (от 0.5—1 до 21—26 мас. % P_2O_5) и, соответственно, с породообразующим апатитом (от 1—2 до 50—60 %). Другая постоянная особенность — локально повышенные концентрации Cr и V и присутствие специфичной Cr-V минерализации. Она гораздо более спорадична, чем фосфатная, но столь же постоянна, т.е. встречается по всей площади развития слюдянской серии и во всех петротипах и пластах кварц-диопсидовых пород. Обычные валовые концентрации Cr и V в таких разновидностях составляют сотые—десятые доли процента, но в отдельных тонких слоях могут достигать первых процентов. Соотношения $\text{Cr}:\text{V}$ варьируют очень широко — от 15:1 до 1:6, что влияет на состав минералов. Спектр

Рис. 2. Диаграмма SiO_2 — CaO — MgO для группы кварц-диопсидовых пород (мол. %).

1 — разновидности с аксессуарным апатитом; 2 — метафосфориты; 3 — разновидности с Cr-V -минерализацией.

минералов хрома и ванадия и Cr-V-содержащих (с учетом аксессуарных) очень широк и включает силикаты (клинопироксены, амфиболы, гранаты, ди- и триоктаэдрические слюды, хлориты, клиноцоизит-эпидотовый ряд, турмалины), простые и сложные оксиды Cr-V, Cr-V-Fe, Cr-V-Ti, Ba-Cr-V, Mg-Fe-Cr-V, такие как эсколаит-карелианит, рутил, шпинелиды и другие, а также сульфошпинели. Для большинства минеральных видов характерны широкие или полные изоморфные ряды по замещению $\text{Cr} \leftrightarrow \text{V}$, $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Cr, V}$ или $\text{Al} \leftrightarrow \text{Cr, V}$. Также типична значительная неоднородность состава минералов не только в масштабах штуфа, но и в микромаштабах, в пределах мелких зерен.

ХРОМОВО-ВАНАДИЕВЫЕ КЛИНОПИРОКСЕНЫ И БИНАРНЫЙ РЯД ДИОПСИД—КОСМОХЛОР

Клинопироксены присутствуют во всех без исключения разновидностях пород с Cr-V минерализацией, прежде всего, как ведущий породообразующий минерал. В обычных типах кварц-диопсидовых пород с фоновыми концентрациями Cr и V (2—3 и 4—30 г/т соответственно) диопсид бесцветный, белый в массе вследствие отсутствия хромофоров (Fe, Mn, Ti). Поэтому уже при концентрациях Cr и (или) V 0.10—0.15 % порода приобретает специфичный бледно-травянисто-зеленый цвет, а при 0.3—0.4 % — окраска уже достаточно яркая, что позволяет видеть характер распределения хром-ванадиевой минерализации. Она может локализоваться в виде рассеянной вкрапленности, гнезд и линз, тонких полосок. Реже встречаются слои кварц-диопсидовых пород мощностью до нескольких метров, в которых чередующиеся с кварцевыми полосы диопсидитов почти целиком состоят из Cr-V-содержащего диопсида (рис. 3, А). Чаше ярко-зеленый пироксен концентрируется по границам кварцевых полос и линз (будин), а в карбонатно-диопсидовых бескварцевых породах скоплений магнезиохромита (см. рис. 3, Б). Содержание Cr и V в таких диопсидах не превышает 3—4 мас. %, обычно составляя 0.п%.

Клинопироксены с высокими содержаниями Cr и V, включая собственно хромовые и ванадиевые космохлор и наталиит, встречаются в двух морфологических типах: каймы-ореолы вокруг эсколаита или карелианита-эсколаита и как аксессуарные зерна в кварцевых полосах-слоях.

Включения эсколаита в клинопироксенах обычно сопровождаются ореолами с повышенными содержаниями Cr или V и Cr. В бесцветных и умеренно-окрашенных диопсидах ореолы ярко-зеленые, видимые под бинокулярным микроскопом и в прозрачных шлифах (рис. 4), с характерным для космохлора сильным плеохроизмом от изумрудно- до желто-зеленого. Обычно интенсивность окраски заметно снижается от контакта с эсколаитом к краю ореола. Если зерно-хозяин ярко окрашено, ореол визуально не виден, но устанавливается по распределению хрома (рис. 5). Объемная форма ореолов грубо приближается к трехосному эллипсоиду с размерами от первых десятков до 200—500 мкм по длинной оси, причем расположение ореолов относительно включений эсколаита нередко асимметрично. Включения оксида ксеноморфны, с округлыми, как бы оплавленными ограничениями, создающими впечатление, что эсколаит растворяется в пироксене. Такой характер процесса подчеркивается нередким присутствием в ореолах нескольких микровключений эсколаита, похожих на реликты дезинтегрированных, не полностью растворенных первичных кристаллов. Заметим, что в отличие от включений в диопсиде, включения эсколаита в кварце субидиоморфны и идиоморфны. Количественный анализ распределения хрома в зернах клинопироксена показал, что концентрация Cr_2O_3 очень быстро на расстоянии от 30—50 до 100 мкм от границы с эсколаитом снижается в несколько раз, вплоть до нулевой [Резницкий и др., 1998]. А общий перепад составов пироксена в зернах с включениями эсколаита достигает 15—19 мас. % Cr_2O_3 (до 40—55 мол. % Kос).

Второй тип — аксессуарные, существенно хромово-ванадиевые пироксены в кварце, обнаруживаются в породах, наиболее обогащенных Cr и V, в которых кварцевые полосы-линзы окаймлены ярко-зеленым пироксеном. Включения пироксена в кварце представлены гипидиоморфными кристалликами размером от десятков до первых сотен микрометров, редко до 1 мм. Внутреннее строение их очень разнообразно. Подчеркнем, прежде всего, что для аксессуарного пироксена также обычны срастания с эсколаитом (или карелианит-эсколаитом) и включения последнего; иногда микрокристаллы пироксена буквально переполнены включениями оксида. Но распределение хрома в высокохромистых пироксенах относительно включений эсколаита неоднозначно; иногда оно совершенно не зависит от границ с оксидом, иногда, в отличие от «ореольного» типа, вблизи включений эсколаита концентрации Cr_2O_3 в пироксене даже ниже, чем в удалении.

Среди чистых (без включений) микрокристаллов встречаются довольно однородные, пригодные для монокристалльных рентгеноструктурных исследований [Secco et al., 2002]. Чаше зерна пироксена неоднородны по составу, причем типы распределения Cr (или Cr + V) и, соответственно, Ca, Na и Mg очень разнообразны. Концентрации Cr_2O_3 могут меняться плавно, без определенных закономерностей и без четких границ между областями разного состава в зерне. Встречаются также зональные микрокристаллы с пульсационной или однонаправленной зональностью и фиксируемыми четкими границами зон



Рис. 3. Разновидности пород с Cr-V-содержащими пироксенами.

A — полосчатая кварц-диопсидовая порода; *B* — скопления Cr-V-содержащего диопсида вокруг линзы кварца (слева) и магнетит-охромита (справа).

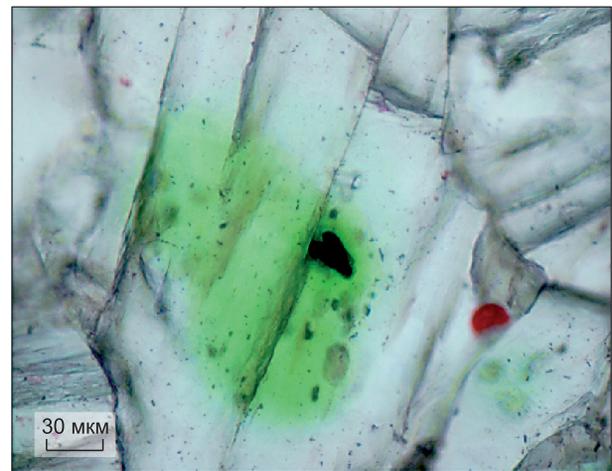
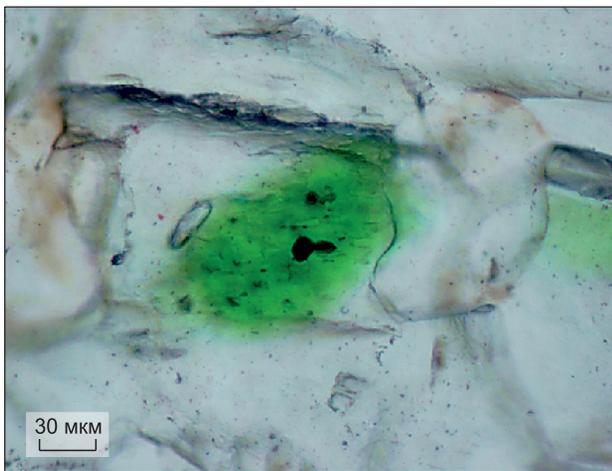


Рис. 4. Ореолы космохлора вокруг включений эсколаита в диопсиде.

Прозрачные шлифы, без анализатора.

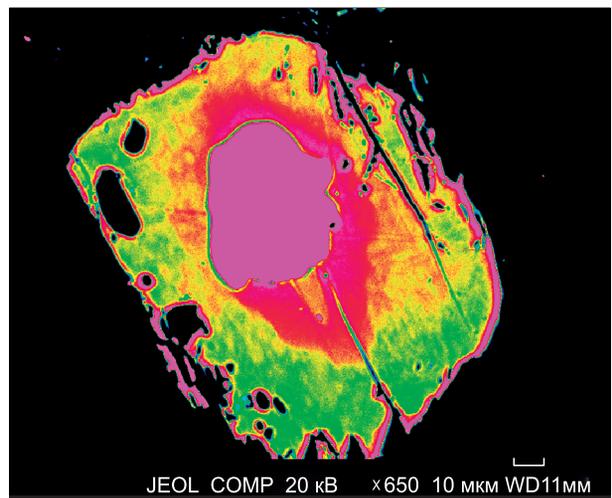
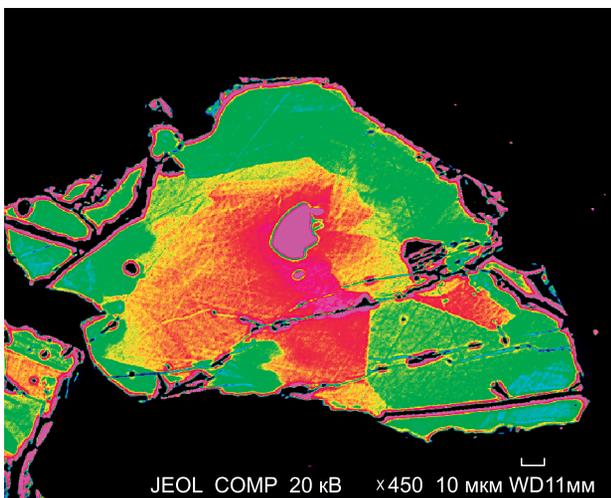


Рис. 5. Распределение хрома вокруг включений эсколаита в хромдиопсиде.

Снимки в обратнорассеянных электронах.

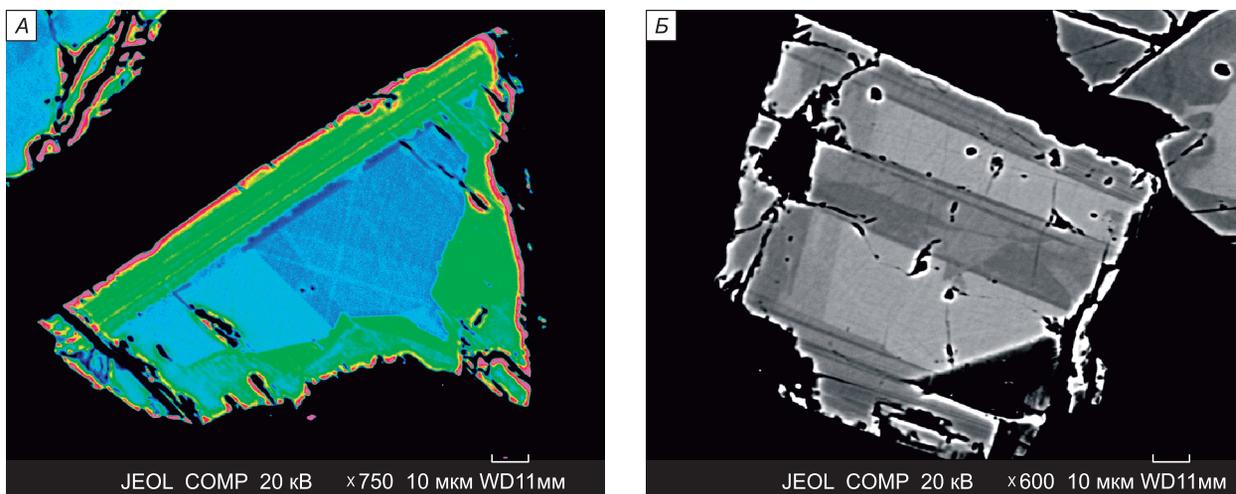


Рис. 6. Типы зональности по хрому зерен диопсида—космохлора.

А — зерно с однонаправленной зональностью (увеличение хромистости от центра). *Б* — фрагмент зерна с ритмичной зональностью. Снимки в обратнорассеянных электронах.

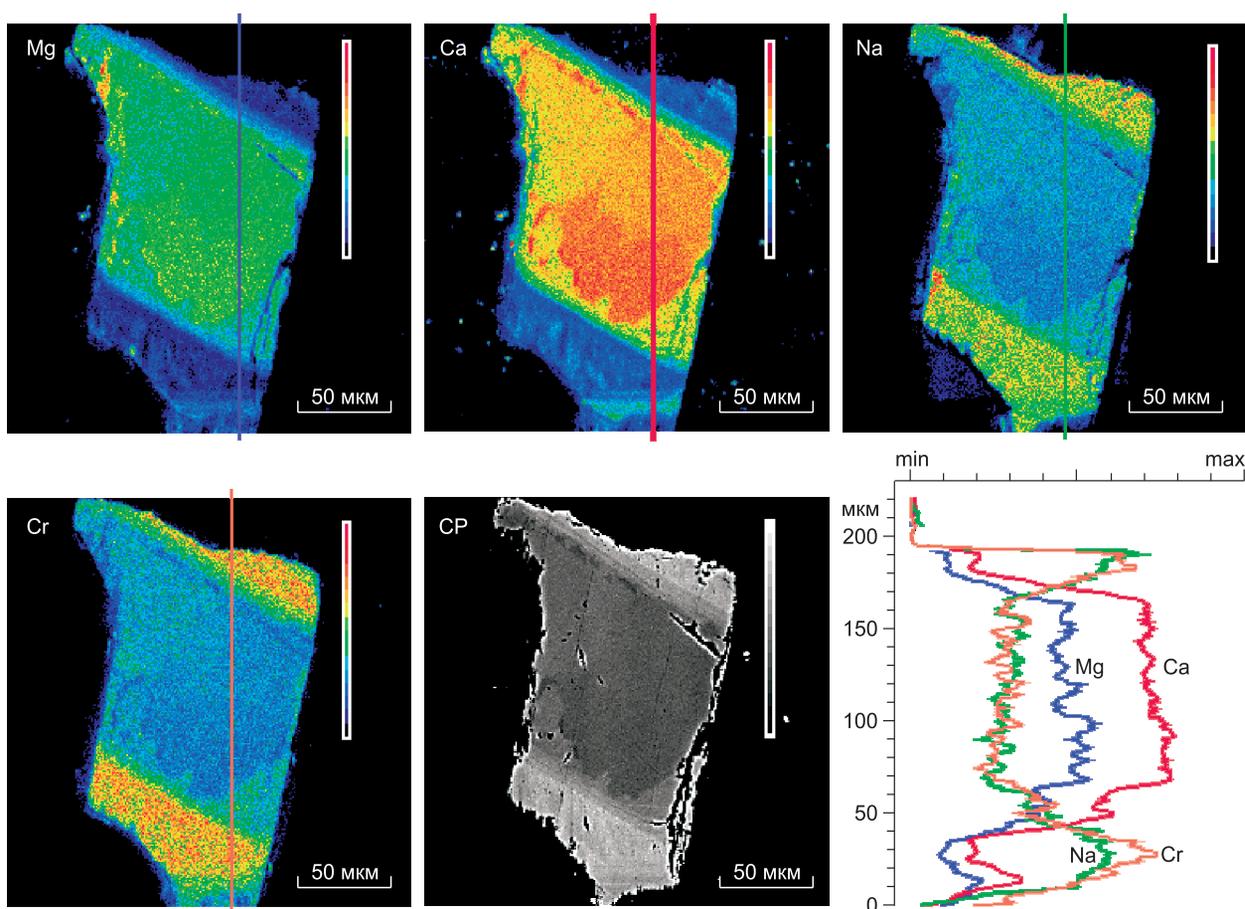


Рис. 7. Сложное зерно диопсид-космохлора (плавные изменения концентрации Cr в центре и контрастная зональность в краях).

Снимки в характеристических лучах Mg, Ca, Na и Cr, в обратнорассеянных электронах и концентрационный профиль по линии. Диапазон содержания Cr_2O_3 в зерне 7—26 мас. %.

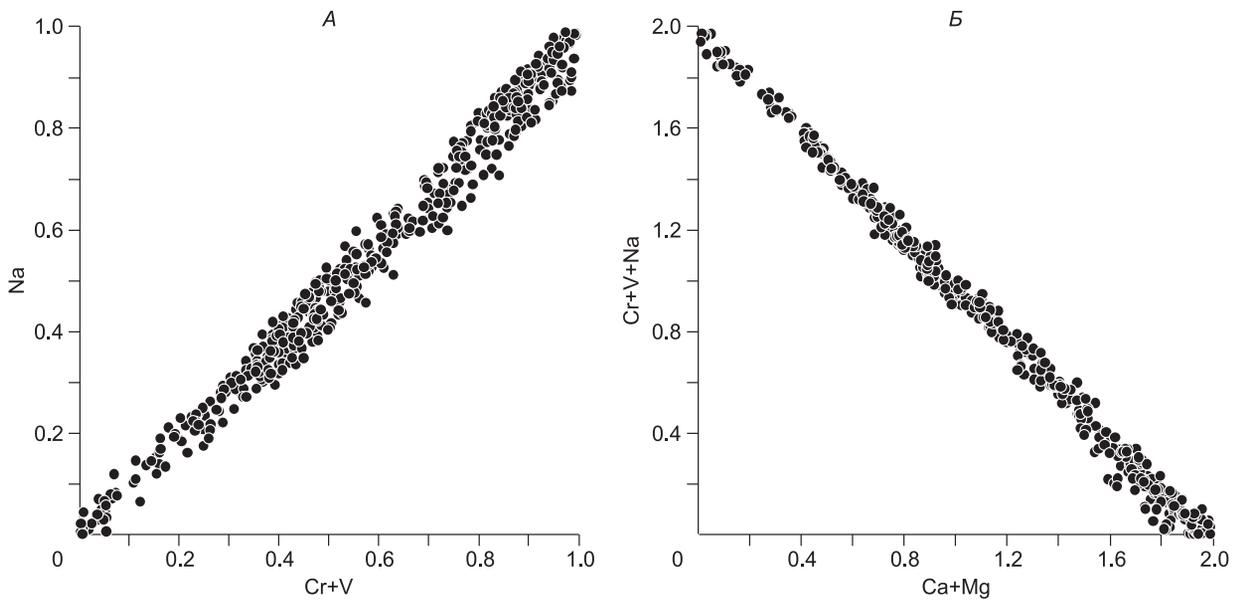


Рис. 8. Соотношение Na с (Cr + V) (А) и (Na + Cr + V) с (Ca + Mg) (Б) в Cr-V-содержащих и Cr-V-клинопироксенах (форм. ед.).

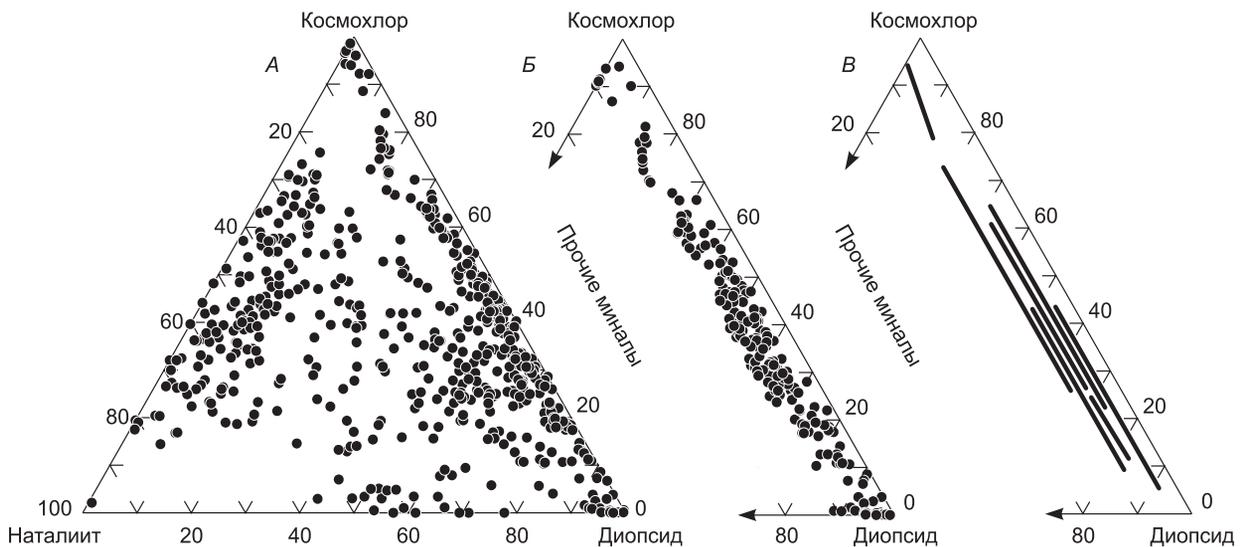


Рис. 9. Компонентный состав Cr-V-содержащих клинопироксенов слюдянского комплекса (мол. %).

А — соотношение наталлитового, космохлорового и диопсидового миналов. Б — ряд диопсид—космохлор. В — диапазоны диопсид—космохлор, установленные в отдельных монокристаллических зернах.

(рис. 6, А, Б). При однонаправленной зональности концентрации Cr_2O_3 могут возрастать от центра к периферии зерен, но могут иметь и обратный характер. Наконец, встречаются зерна с очень сложным характером распределения хрома, сочетающим разные типы (рис. 7).

Состав клинопироксенов определяется шестью оксидами — SiO_2 , CaO , MgO , Cr_2O_3 , V_2O_3 и Na_2O , что за исключением Na_2O согласуется с составом вмещающих пород. Концентрации TiO_2 , FeO и MnO ничтожно малы, часто ниже достоверно определяемых микрозондовым анализом, а Al_2O_3 редко достигают или превышают 1 %. По расчетам, тетраэдрические позиции практически полностью заняты кремнием, и весь V и Cr должны оккупировать октаэдры. Последнее подтверждается очень четкой корреляцией (даже без учета алюминия) Na с (Cr + V) и «диопсидовых компонентов» (Ca + Mg) с

Выборочные микрондовые анализы (1—17) клинопироксенов ряда диопсид—космохлор из метаморфических пород слюдянского комплекса

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	55.06	55.55	55.16	54.54	53.09	54.43	54.20	54.02	54.51	53.48	54.22	53.53	53.35	53.39	52.68	53.69	53.67
TiO ₂	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.20	0.00	0.00	0.02	0.07	0.00	0.11	0.11	0.04	0.10	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.27	0.80	0.61	1.21	1.02	0.82	0.41	0.45	0.47	0.50	0.64	0.47	0.75	0.54	1.25	1.66
Cr ₂ O ₃	1.38	3.03	4.48	6.17	8.06	9.77	11.33	13.04	15.75	17.24	19.65	21.17	23.24	24.45	26.39	29.37	30.54
V ₂ O ₃	0.15	0.10	0.55	0.53	1.14	0.96	1.01	1.25	0.67	1.94	0.79	1.76	2.53	1.94	1.65	0.92	0.83
FeO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.08	0.00
MnO	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	He опр.	He опр.	0.00	0.00	0.00	0.00	He опр.	He опр.
MgO	18.41	17.09	15.50	14.55	13.92	11.83	11.53	10.74	8.88	7.87	6.98	5.25	3.56	2.92	2.53	0.83	0.00
CaO	25.53	23.74	21.57	20.18	19.55	16.40	15.99	14.07	12.30	10.88	9.91	7.08	4.59	4.04	3.37	0.95	0.11
Na ₂ O	0.10	1.09	2.27	3.10	2.99	5.05	5.81	5.98	7.03	7.84	8.04	10.39	11.83	11.96	12.50	12.96	13.64
Сумма	100.63	100.87	100.37	99.76	100.01	99.66	100.74	99.51	99.63	99.79	100.08	99.93	99.71	99.49	99.76	100.04	100.45

Коэффициенты атомов в формуле (на 6 атомов O)

Si	1.980	1.993	1.992	1.989	1.944	1.994	1.977	1.993	2.010	1.985	2.003	1.994	2.000	2.005	1.985	2.008	2.002
Ti	—	—	0.001	—	—	0.006	—	—	—	0.002	—	0.003	0.003	0.001	0.003	—	—
Al _{IV}	—	0.007	0.008	0.011	0.052	0.006	0.023	0.007	—	0.013	—	0.003	0.000	0.000	0.012	—	—
Al _{VI}	—	0.004	0.026	0.015	—	0.038	0.012	0.011	0.019	0.008	0.022	0.025	0.021	0.033	0.012	0.055	0.073
Cr	0.039	0.086	0.128	0.178	0.233	0.283	0.327	0.380	0.459	0.506	0.574	0.624	0.689	0.726	0.786	0.869	0.901
V	0.004	0.003	0.016	0.016	0.033	0.028	0.030	0.037	0.019	0.058	0.023	0.053	0.076	0.058	0.050	0.027	0.025
Fe	—	—	—	0.001	0.001	—	0.001	—	0.001	—	—	—	0.001	—	—	0.003	—
Mn	—	—	—	0.002	—	—	0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0.987	0.914	0.834	0.791	0.760	0.646	0.627	0.591	0.488	0.435	0.385	0.292	0.199	0.163	0.142	0.046	—
Ca	0.984	0.913	0.834	0.789	0.767	0.644	0.625	0.556	0.486	0.433	0.392	0.283	0.184	0.163	0.136	0.038	0.005
Na	0.007	0.076	0.159	0.219	0.212	0.359	0.411	0.428	0.503	0.564	0.576	0.750	0.860	0.871	0.913	0.940	0.987
Сумма	4.001	3.996	3.998	4.011	4.002	4.004	4.034	4.003	3.985	4.004	3.975	4.026	4.034	4.021	4.039	3.986	3.993

Компонентные составы

Диопсид	95.8	90.8	83.1	78.9	74.0	64.8	62.8	58.0	49.5	43.2	38.3	29.4	20.2	16.6	14.3	4.6	0.0
Космохлор	3.8	8.5	12.7	17.7	22.7	28.4	32.8	37.3	46.6	50.2	57.2	62.8	69.9	74.1	79.4	86.9	90.2
Наталит	0.4	0.3	1.6	1.6	3.2	2.8	3.0	3.6	1.9	5.8	2.3	5.3	7.7	5.9	5.1	2.7	2.5
Прочие	0.0	0.4	2.6	1.8	0.1	4.0	1.4	1.1	2.0	0.8	2.2	2.5	2.2	3.4	1.2	5.8	7.3

Примечание. Анализы выполнялись на приборах Superprobe-733 «Jeol», Superprobe JXA-820 «Jeol» и MAP-3 в Институте геохимии и Геологическом институте СО РАН. Аналитики Л.Ф. Суворова и Н.С. Карманов. Все железо принято как FeO. Жадентовый и чермакитовый минералы не рассчитывались по причине, указанной в тексте. Прочерк — компонент отсутствует.

«наталит-космохлоровыми» (Na + Cr + V) (рис. 8, А, Б). Таким образом, вхождение Cr (и V) в структуру пироксена происходит по жадеит-эгириновой гетеровалентной схеме изоморфизма $\text{NaR}^{3+} \rightarrow \text{CaMg}$, и три минала — диопсид, наталит и космохлор — в сумме обычно составляют более 90 мол. %. Постоянна небольшая примесь жадеитового компонента, а присутствие чермакитовых миналов $\text{CaR}^{3+}\text{AlSiO}_6$ проблематично, поскольку при таких невысоких содержаниях Al_2O_3 и высоких SiO_2 расчет алюминия по позициям в большей степени зависит от погрешностей в определении кремния, чем отражает реальное соотношение Al_{IV} и Al_{VI} (чермакитового и жадеитового миналов).

В целом три компонента образуют серию непрерывных твердых растворов (рис. 9, А), но в ее пределах можно выделить бинарные или близкие к бинарным ряды (менее 5—10 мол. % других компонентов). Из них наиболее детально задокументирован бинарный ряд диопсид—космохлор в диапазоне от Di_{100} до Kos_{94} , с содержанием Cr_2O_3 30.83 мас. % (см. рис. 9, Б, В, таблица). Признаков разрыва смеси в изоморфном бинарном ряду не фиксируется. Непрерывность ряда подчеркивается еще и тем обстоятельством, что он полностью перекрывается сочетанием диапазонов вариаций Di—Kos, установленных в отдельных неоднородных по составу монокристаллических зернах (см. рис. 9, В).

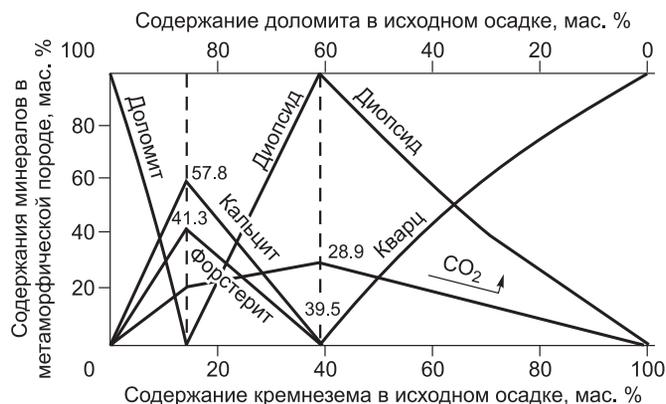
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Морфология и строение тел, согласное переслаивание с карбонатными породами, как и слоистополосчатые текстуры кварц-диопсидовых пород не оставляют сомнения в первично-осадочной природе группы. Судя по петрохимическим особенностям, таким как низкие содержания глинозема и практическому отсутствию Ti, Fe, Mn, Na, K, доля кластических и пелитоморфных примесей в протолите была незначительной, и ведущим механизмом его накопления должно было быть химическое осаждение. Химический и минеральный составы всех разновидностей пород группы легко выводятся из осадочного ряда доломит—силицит (рис. 10) с варьирующей примесью кальцита. Метафосфоритовая подгруппа соответствует кремнисто-карбонатным осадочным фосфоритам.

Хромово-ванадиевая минерализация, как подчеркивалось, присутствует только в одном определенном литологическом сообществе пород слюдянской серии, причем встречается систематически и во всем диапазоне разреза по вертикали и латерали. Можно уверенно заключить, что Cr (и V) присутствовали в дометаморфическом субстрате (протолите), а не привносились в процессе метаморфических преобразований. Проблемой остается источник и механизм накопления этих элементов в протолите.

Основным источником поступления хрома (в меньшей мере ванадия) в седиментационные циклы принято считать дезинтеграцию кристаллических пород, преимущественно базит-гипербазитов, а механизмом накопления (особенно для хрома) — кластогенный, в форме тяжелой обломочной фракции. В таком случае осадочная порода сохраняет некоторые геохимические признаки источника, в частности, заметную прямую корреляцию Cr с Ni и Co. Другой обычно предлагающийся способ концентрации Cr и V в осадке — сорбция глинистыми минералами типа иллит-сметкитов или органическим веществом. Соответственно, вмещающие метаморфические породы представлены глиноземистыми и графитсодержащими гнейсами. Особенности состава группы кварц-диопсидовых пород исключают традиционно рассматриваемые механизмы аккумуляции Cr и V, что вынуждает искать альтернативные варианты.

При палеорекострукциях протолитов метаморфических пород слюдянской серии обосновывался комплексный терригенно-хемогенно-вулканогенный механизм накопления [Васильев и др., 1981]. Для фосфатоносных кварц-диопсидовых пород предполагалось, что поступление фосфора и кремния в бассейн осуществлялось подводными газогидротермами при криптовулканизме, преимущественно между вспышками активного вулканизма — излияниями магм. Последние в разрезе серии фиксируются пластовыми телами основных кристаллосланцев — метабазальтов. Можно предположить тот же источник для Cr и V. Для ванадия такое предположение вполне оправданно, поскольку в эксгалтах современных вулканов открыта целая серия ванадиевых минералов. В отношении хрома аналогичных ярких примеров нет, хотя известны случаи повышенных содержаний хрома в отложениях вулканогенных гидротерм. Можно также предположить, что хром и ванадий осаждались сов-



вулканов открыта целая серия ванадиевых минералов. В отношении хрома аналогичных ярких примеров нет, хотя известны случаи повышенных содержаний хрома в отложениях вулканогенных гидротерм. Можно также предположить, что хром и ванадий осаждались сов-

Рис. 10. Связь минерального состава метаморфических пород с составом исходного осадка для группы кварц-диопсидовых пород (без учета примеси кальцита в осадке).

местно с карбонатами и кремнеземом в форме гидроксидов, в высоковалентном состоянии. Подчеркнем, что в метаморфитах гранулитовой фации многие особенности протолитов стерты и для предлагаемой схемы нет прямых доказательств. Она основана преимущественно на исключении других возможных механизмов.

По экспериментальным данным, дегидратация оксидов хрома (все нижесказанное относится и к Cr-V составам) с восстановлением хрома до трехвалентного состояния происходит при относительно низких температурах — до 340—360 °C [White, Roy, 1975]. Следовательно, ранним метаморфическим минералом хрома должен быть эсколаит Cr_2O_3 , что согласуется с видимыми в шлифах взаимоотношениями. Диопсид по реакции доломита с кварцем образуется при температурах, начиная с 400—500 °C, в зависимости от $P_{\text{общ}} - P_{\text{CO}_2}$. Теоретически возможное уже при таких параметрах образование космохлора или диопсида с заметной долей (более 5—10 мол. %) космохлорового минала блокировалось дефицитом натрия в породе. Вхождение хрома в структуру пироксена по чермакитовой изоморфной схеме в виде миналов CaCrCrSiO_6 и CaCrAlSiO_6 весьма ограничено при невысоких $P-T$ [Dickey et al., 1971; Ikeda, Yagi, 1977]. Эсколаит мог «расходиться» при образовании магнезиохромита в породах с доломитом: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$, что объясняет отсутствие эсколаита в недосыщенных SiO_2 разновидностях. За счет эсколаита было возможно и образование уваровита, но в ассоциациях с кварцем и кальцитом: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCO}_3 + 3\text{SiO}_2 = \text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. В итоге эсколаит сохранялся в виде «бронированных» включений в диопсиде и других минералах.

Рост температуры и давления до пика гранулитовой фации в условиях изохимичного метаморфизма не мог заметно повлиять на равновесие эсколаит-пироксен, поскольку мало расширял изоморфную емкость диопсида по чермакитовой схеме. Последнее подтверждается и фактической формой вхождения хрома в пироксен, рассмотренной выше. Нарушение устойчивости эсколаита в парагенезисе с диопсидом с образованием твердого раствора Di—Kos могло произойти только при условии привноса натрия. Внедрение в толщи комплекса гранитоидов в постгранулитовый период сопровождалось некоторым привносом кремнезема и щелочей. Высокотемпературный диафторез и метасоматоз протекали в интервале $T = 600—700$ °C и $P = 5—6$ кбар [Васильев и др., 1981]. Скорее всего, в этот этап эволюции комплекса и произошло образование космохлора и высокохромистых пироксенов за счет эсколаита, что помимо привноса натрия должно было сопровождаться выносом кальция и магния: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}^+ \rightarrow \text{NaCrSi}_2\text{O}_6 + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Частая незавершенность реакции, фиксируемая реликтами эсколаита в пироксене с градиентными по хрому ореолами, свидетельствует о слабой растворимости эсколаита в метаморфическом флюиде и низкой скорости диффузии ионов хрома. Собственно, те же причины лежат в основе разномасштабной до микроуровневой неоднородности состава по Cr(V) большинства минералов ассоциации. Если учесть распространенность диопсида во всех типах Cr(V)-содержащих пород и постоянную примесь в нем глинозема ($0.n\%$ Al_2O_3), то даже при низкой изоморфной емкости по чермакитовой схеме $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$ большая часть Cr могла войти в пироксен при условии равномерного распределения хрома. Только низкая подвижность хрома, препятствующая его изоморфному рассеянию во всем объеме пород, обусловила локально высокие потенциалы и кристаллизацию собственных минералов, включая космохлор. Возможно, некоторая часть свободных от включений эсколаита микрокристаллов космохлора (акцессории в кварце) могла возникнуть еще в ходе прогрессивного метаморфизма, но в большинстве они, скорее всего, образованы так же, как «ореольный» космохлор, но с полным расходом эсколаита. Наличие ростовой зональности и более сложных структур по распределению хрома (и ванадия) может быть связано с локальным распределением этих элементов между конкурирующими, параллельно и последовательно растущими минералами, к тому же различающимися по «хром- и ванадиофильности». Подчеркнем, наконец, совместное присутствие разных членов ряда космохлор—диопсид в породах (от масштабов штуфа до микроуровневой), что совершенно однозначно доказывает независимость смесимости в бинарном ряду непосредственно от $P-T$ параметров. Понятно, что в данном случае состав пироксенов определялся локальным химизмом системы и кинетическими факторами. Не согласующиеся с наблюдаемыми на природном объекте фактами результаты экспериментальных исследований могут объясняться либо резко отличающимися физико-химическими условиями экспериментов, либо неравновесностью фаз в продуктах синтеза.

Удивительно похожая картина образования космохлора и космохлорсодержащих клинопироксенов наблюдается в другом типе метаморфических пород — в высокобарных (или низкоградиентных, т.е. с высоким P/T) метаморфитах по ультраосновным породам, но с одним существенным отличием: в качестве «хромового донора» в них выступает не эсколаит, а хромит магматической генерации. (Подчеркнем, что в метаморфитах слюдянского комплекса не наблюдается каких-либо признаков неравновесности хромшпинелидов с клинопироксенами.)

Уже в одном из ранних описаний жадеититов Западного Саяна [Кизияров и др., 1978] отмечалось, что хромсодержащий пироксен образует радиально-лучистые сферолитовые агрегаты с корродированными зернами хромита в центре, как бы растворяющимися в пироксене. Указывалось, что интенсив-

ность окраски пироксена уменьшается от центра к периферии агрегатов. Позже была дана, по-видимому, первая количественная оценка композиционной неоднородности пироксена в сферолитах [Добрецов, Татарин, 1983]. В трехмиллиметровом кристалле пироксена из сферолита диапазон содержаний Cr_2O_3 составил от 19.7 мас. % вблизи контакта с реликтовым хромитом до 0.3 мас. % около наружного края. Практически во всех работах по бирманским жадеитам, начиная со статьи С.М.О. Янга [Yang, 1984], указывается на присутствие реликтов хромита в космохлоре или на закономерное расположение сферических или эллипсоидальных агрегатов космохлора и градаций хромистости в зернах пироксена относительно включений хромита. Однотипная ситуация в диопсид-космохлоровых пироксенах из массива Оса-яма (Osayama) [Sakamoto, Takasu, 1996]. Известны случаи, когда центром кристаллизации неоднородных по составу хромсодержащих пироксенов в метаморфических породах выступает обломочный хромит. В частности, в голубых сланцах высокобарного метаморфического пояса Санбагава (Sanbagawa, Япония) обломки хромита окружены агрегатами призматических кристаллов эгирин-авгита с содержанием Cr_2O_3 от 12.8 мас.% у границ с хромитом до нуля в краевых частях агрегатов [Banno, 1982].

Предлагаются разные варианты механизма образования космохлора или космохлорсодержащих пироксенов по хромиту. Возможна реакция хромшпинелида с альбитом в случае его присутствия [Harlow, Olds, 1987]: $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + 4\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{Na}^+ = 4\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + 2\text{NaCrSi}_2\text{O}_6 + \text{Mg}^{2+}$ или же образование космохлора за счет привноса необходимых компонентов [Shi et al., 2005]: $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + 4\text{SiO}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaCrSi}_2\text{O}_6 + \text{Mg}^{2+}$. Большинство исследователей сходятся на необходимости привноса натрия (иногда кремнезема) и перехода в подвижное состояние магния и железа, частичный вынос которых из системы должен происходить. Закономерно направленная относительно включений хромита гетерогенность по содержанию хрома всегда объясняется его низкой подвижностью и, как следствие, незавершенностью реакций. Иногда с амобильностью хрома связывается вообще возможность образования высокохромистых пироксенов. Один из ярких примеров — метаморфизованные в условиях прениит-пумпеллеитовой фации габброиды массива Роше Нуар (Roche Noire), Французские Альпы [Mével, Kiénaast, 1980]. В породе наблюдались зеленые пятнышки размером до 5 мм, состоящие из хромсодержащих минералов и реликтов хромита в центре. Присутствующий вблизи хромита жадеит содержал до 23 мол. % космохлорового минала, при валовом содержании Cr_2O_3 в метагаббро всего 0.09 мас. %. Авторы заключили, что причиной локальной кристаллизации высокохромистых минералов было сочетание низкой скорости диффузии хрома с относительно короткой продолжительностью метаморфизма. Добавим, что различными соотношениями скоростей диффузии хрома и длительности метаморфических (или метасоматических) процессов вообще принято объяснять вариации размеров «хромовых ореолов» (от 30—40 мкм до 1—5 мм) вокруг хромита и соответствующих градиентов концентраций хрома в породах разных объектов.

Как видим, «земной космохлор» во всех известных случаях и, вероятно, большая часть высокохромистых клинопироксенов в метаморфических породах образуется за счет более ранних хромовых минералов метаморфического, магматического или обломочного (но первично магматического) генезиса — эсколаита или хромшпинелидов. Не исключено аналогичное происхождение хромсодержащих клинопироксенов и в некоторых магматических породах. Так, обосновывается постмагматический метасоматический генезис космохлорсодержащего диопсида за счет хромшпинелида в перидотитовых ксенолитах среди гавайитов вулканического поля Нгатутура (Ngatutura, Новая Зеландия) [Ikehata, Arai, 2004]. Остается открытым вопрос, почему в одних случаях парагенезис клинопироксена с хромшпинелидом в условиях натрового метасоматоза становится неравновесным, в других — остается стабильным.

При исследовании природных объектов часто обсуждалась проблема твердых растворов с космохлором. Признаки несмесимости привлекали внимание уже в связи с открытием космохлора, поскольку в метеорите Toluca кроме космохлора был обнаружен диопсид, содержащий всего 1 мас. % Cr_2O_3 [Laspeyres, 1897]. Впоследствии сосуществование в породах значительно или резко различающихся по хромистости клинопироксенов неоднократно отмечалось для рядов космохлор—жадеит, космохлор—авгит, космохлор—омфациит [Mével, Kiénaast, 1986; Nishiyama et al., 1986; Harlow, Olds, 1987; Tsujimori, Liou, 2004]. Ориентируясь на экспериментальные данные, такие факты объясняли ограниченной взаимной растворимостью в сериях твердых растворов с космохлором. Но в последнее время появляются и другие интерпретации. Г. Ши с соавторами [Shi et al., 2005], детально изучившие разные типы клинопироксеновых агрегатов в жадеититах Мьянмы, обратили внимание на отсутствие структур распада космохлор—жадеит и незакономерный характер различий в хромистости сосуществующих клинопироксенов, не соотносящийся с какой-то определенной областью разрыва смесимости твердых растворов. Они пришли к выводу об отсутствии разрыва смесимости для ряда космохлор—жадеит, а различия составов объясняют динамикой кристаллизации, т.е. по сути кинетическими факторами. Объяснение близко к выводам относительно ряда диопсид—космохлор в породах слюдянского комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Клинопироксены Cr-V-содержащих парапетаморфических пород слюдянского кристаллического (гранулитового) комплекса представлены тройной серией твердых растворов диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ —космохлор $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ —наталиит NaVSi_2O_6 , включающей наряду с тройными смесями бинарные изоморфные ряды. Из них наиболее детально проанализирован непрерывный ряд диопсид—космохлор в диапазоне от Di_{100} до Kos_{94} (Cr_2O_3 30.83 мас. %). Образование космохлора и высокохромистых членов ряда произошло за счет метаморфического эсколаита в связи с привносом натрия после этапа прогрессивного метаморфизма. Низкая скорость диффузии (амобильность) хрома обусловила незавершенность реакций образования космохлора, неоднородность состава зерен клинопироксенов и совместное присутствие в породах разных членов ряда диопсид—космохлор. Следовательно, хромистость клинопироксена в метаморфитах лимитируется не непосредственно *P-T*-параметрами процесса и ограниченной взаимной растворимостью твердого раствора диопсид—космохлор, а кинетическими факторами. Анализ литературных данных по другому типу метаморфических пород, высокобарным, преимущественно апоультра-базитовым, обнаруживает подобный механизм образования космохлора и космохлорсодержащих клинопироксенов — замещение магматического хромита при привносе натрия.

ЛИТЕРАТУРА

- Беличенко В.Г., Скляров Е.В., Добрецов Н.Л., Томуртогов О.** Геодинамическая карта Палеоазиатского океана. Восточный сегмент // Геология и геофизика, 1994, т. 35 (7—8), с. 29—40.
- Васильев Е.П., Резницкий Л.З., Вишняков В.Н., Некрасова Е.А.** Слюдянский кристаллический комплекс. Новосибирск, Наука, 1981, 198 с.
- Добрецов Н.Л., Татаринов А.В.** Жадеит и нефрит в офиолитах (на примере Западного Саяна). Новосибирск, Наука, 1983, 122 с.
- Добрецов Н.Л., Кочкин Ю.Н., Кривенко А.П., Кутолин Д.А.** Породообразующие пироксены. М., Наука, 1971, 454 с.
- Кизияров Г.П., Татаринов А.В., Платонов А.Н., Беличенко В.П., Завьялова Л.А.** Первые находки ювелирно-поделочного жадеитита в Западном Саяне // Геология и геофизика, 1978 (11), с. 89—101.
- Ковач В.П., Сальникова Е.Б., Резницкий Л.З., Ван К.-Л., Джан Б.-М., Котов А.Б., Чиу Х.-Ю., Изука Й.** Возраст и источники метатерригенных пород слюдянского кристаллического комплекса: результаты U-Pb и Lu-Hf изотопных исследований детритовых цирконов // Геодинамическая эволюция Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Матер. совещ. Вып. 7. Иркутск, ИЗК СО РАН, 2009, т. 1, с. 128—130.
- Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Резницкий Л.З., Васильев Е.П., Козаков И.К., Яковлева С.З., Ковач В.П., Бережная Н.Г.** О возрасте метаморфизма слюдянского кристаллического комплекса (Южное Прибайкалье): результаты U-Pb геохронологических исследований гранитоидов // Петрология, 1997, т. 5 (4), с. 380—393.
- Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Ущановская З.Ф.** Наталиит $\text{Na(V,Cr)Si}_2\text{O}_6$ — новый хром-ванадиевый пироксен из Слюдянки // Зап. ВМО, 1985, № 5, с. 630—635.
- Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Ущановская З.Ф.** Минералы хрома и ванадия в слюдянском кристаллическом комплексе (Южное Прибайкалье) // Метаморфические образования докембрия Восточной Сибири. Новосибирск, Наука, 1988, с. 63—74.
- Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Карманов Н.С.** Эсколаит в метакarbonатных породах слюдянской серии (Южное Прибайкалье) // Докл. РАН, 1998, т. 362, № 5, с. 657—661.
- Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Карманов Н.С.** Первая находка космохлора (юрита) в метаосадочных породах // Докл. РАН, 1999, т. 364, № 4, с. 523—526.
- Соболев Н.В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.
- Соболев В.С., Соболев Н.В.** О хrome и хромсодержащих минералах в глубинных ксенолитах кимберлитовых трубок // Геология рудных месторождений, 1967, № 2, с. 10—15.
- Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С.** Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50(12), с. 1588—1606.
- Ballaran T.B., Nestola F., Tribaudino M., Ohashi H.** Bulk modulus variation along the diopside-kosmochlor solid solution // Eur. J. Miner., 2009, v. 21 (3), p. 591—597.
- Banno Y.** Chromian sodic pyroxene, phengite and allanite from the Sanbagawa blueschists in the eastern Kii Peninsula, central Japan // Miner. J., 1992, v. 16 (6), p. 306—317.

- Bondi M., Morten L., Mottana A.** Studi sperimentali sui pirosseni onfacitici: sintesi idrotermali a moderate pressioni. Parte I. Soluzioni solide $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 \leftrightarrow \text{Na}(\text{Cr,Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_6$ // Atti. Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. Fis., Mat. e Natur., 1981, v. 71 (2), p. 101—114.
- Coes L. Jr.** High-pressure minerals // J. Amer. Ceram. Soc., 1955, v. 38, p. 298.
- Couper A.G., Hey M.H., Hutchison R.** Cosmochlore: a new examination // Miner. Mag., 1981, v. 44, p. 265—267.
- Dickey J.S., Yoder H.S.Jr., Schairer J.F.** Chromium in silicate-oxide systems // Carneg. Inst. Wash. Yearbook 70, 1971, p. 118—122.
- Frondel C., Klein C.Jr.** Ureyite, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$: a new meteoritic pyroxene // Science, 1965, v. 149 (3685), p. 742—744.
- Harlow G.E.** K in clinopyroxene at high pressure and temperature: an experimental study // Amer. Miner., 1997, v. 82 (3—4), p. 259—263.
- Harlow G.E., Olds G.E.** Observation on terrestrial ureyite and ureyitic pyroxene // Amer. Miner., 1987, v. 72 (1—2), p. 126—136.
- Htein W., Naing A.M.,** Studies on kosmochlor, jadeite and associated minerals in jade of Myanmar // J. Gemm., 1995, v. 24, p. 315—320.
- Ikeda K., Yagi K.** Synthesis of kosmochlor and phase equilibria in the join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ // Contr. Miner. Petrol., 1972, v. 36 (1), p. 63—72.
- Ikeda K., Ohashi H.** Crystal field spectra of diopside—kosmochlor solid solutions formed at 15 kb pressure // J. Jap. Assoc. Miner., Petrol. Econ. Geol., 1974, v. 69, p. 103—109.
- Ikeda K., Yagi K.** Experimental study on the phase equilibria in the join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaCrCrSi}_2\text{O}_6$ with special reference to the blue diopside // Contr. Miner. Petrol., 1977, v. 61, p. 91—106.
- Ikehata K., Arai S.** Metasomatic formation of kosmochlor-bearing diopside in peridotite xenoliths from North Island, New Zealand // Amer. Miner., 2004, v. 89 (10), p. 1396—1404.
- Kornprobst J., Ohnenstetter D., Ohnenstetter M.** Na and Cr contents in clinopyroxenes from peridotites: a possible discriminant between sub-continental and sub-oceanic mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 1981, v. 53, p. 241—254.
- Laspeyres H.** Die steinigen Gemengteile im Meteoreisen von Toluca in Mexico // Z. Krist., 1897, v. 27, p. 586—600.
- Manson D.V.** Recent activities in GLA's research department; clarification of composition of Maw-sit-sit // Gems Gemol., 1979, v. 16, p. 217—218.
- Mével C., Kiénast J.-R.** Chromian jadeite, phengite, pumpellyite and lawsonite in a high-pressure metamorphosed gabbro from the French Alps // Miner. Mag., 1980, v. 43, p. 979—984.
- Mével C., Kiénast J.-R.** Jadeite-kosmochlor solid solution and chromian sodic amphiboles in jadeitites and associated rocks from Tawmaw (Burma) // Bull. Miner., 1986, v. 109, p. 617—633.
- Neuhaus A.** Über Kosmochlor (Ureyit) // Proc. Int. Miner. Assoc. Symposia (Cambridge), 1966, p. 329—333.
- Nimis P.** Evaluation of diamond potential from the composition of peridotitic chromian diopside // Eur. J. Miner., 1998, v. 10, p. 505—519.
- Nimis P.** The pressures and temperatures of formation of diamond based on thermobarometry of chromian diopside inclusions // Canad. Miner., 2002, v. 40, p. 871—884.
- Nimis P., Taylor W.R.** Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. I. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer // Contr. Miner. Petrol., 2000, v. 139, p. 541—554.
- Nimis P., Zanetti A., Dencker I., Sobolev N.V.** Major trace element composition of chromian diopsides from the Zagadochnaya kimberlite (Yakutia, Russia): metasomatic processes, thermobarometry and diamond potential // Lithos, 2009, v. 112, p. 397—412.
- Nishiyama T., Uehara S., Shinno I.** Chromian omphacite from low-grade metamorphic rocks, Nishisonogi, Kyushu, Japan // J. Metamorph. Geol., 1986, v. 4 (1), p. 69—77.
- Ohashi H.** Synthesis of kosmochlor—diopside pyroxene solid solution // J. Jap. Assoc. Miner., Petrol. Econ. Geol., 1977, v. 72 (6), p. 259—262.
- Ohashi H.** Studies on the immiscibility phenomena in $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -bearing pyroxene systems // J. Jap. Assoc. Miner., Petrol. Econ. Geol., 1979, v. 74, p. 326—331.
- Ohashi H., Fujita T.** Crystal chemistry of kosmochlor—diopside solid solution // J. Jap. Assoc. Miner., Petrol. Econ. Geol., 1979, v. 74 (1), p. 16—26.

- Ohashi H., Fujita T.** Crystal-chemical studies on the immiscibility phenomena in the $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ pyroxene system // *J. Jap. Assoc. Miner., Petrol. Econ. Geol.*, 1987, v. 82 (6), p. 211—215.
- Origlieri S.J., Downs R.T., Thompson R.M., Pommier C.J.S., Denton M.B., Harlow G.E.** High-pressure crystal structure of kosmochlor, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, and systematics of anisotropic compression in pyroxenes // *Amer. Miner.*, 2003, v. 88 (7), p. 1025—1032.
- Sakamoto Sh., Takasu A.** Kosmochlor from the Osayama ultramafic body in the Sangun metamorphic belt, southwest Japan // *J. Geol. Soc. Japan*, 1996, v. 102 (1), p. 49—52.
- Schüller K.H.** Das problem Akmit—Ägerin // *Beitr. Miner. Petrog.*, 1958, v. 6 (2), p. 112—138.
- Secco L., Martignago F., Dal Negro A., Reznitskii L.Z., Sklyarov E.V.** Crystal chemistry of Cr^{3+} - V^{3+} -rich clinopyroxenes // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, p. 709—714.
- Shi G.H., Stockhert B., Cui W.Y.** Kosmochlor and chromian jadeite aggregates from the Myanmar jadeite area // *Miner. Mag.*, 2005, v. 69 (6), p. 1059—1075.
- Sobolev V.S., Sobolev N.V., Lavrent'ev Y.G.** Chrome-rich clinopyroxenes from the kimberlites of Yakutia // *Neues Jahrb. Miner. Abh.*, 1975, v. 123 (2), p. 213—218.
- Takasu A., Sakamoto Sh.** Kosmochlor discovered from the Osayama ultramafic body in the Sangun high-P metamorphic belt, Japan // *Earth Sci.*, 1996, v. 50 (1), p. 1—8.
- Tribaudino M., Nestola F., Ohashi H.** High temperature single crystal investigation in a clinopyroxene of composition $(\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Cr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$ // *Eur. J. Miner.*, 2005, v. 17, p. 297—304.
- Tsujimori T., Liou J.G.** Coexisting chromian omphacite and diopside in tremolite schist from the Chugoku Mountains, SW Japan: the effect of Cr on the omphacite-diopside immiscibility gap // *Amer. Miner.*, 2004, v. 89 (1), p. 7—14.
- Vredevoogd J.J., Forbes W.C.** The system diopside-ureyite at 20 kbar // *Contr. Miner. Petrol.*, 1975, v. 52 (2), p. 147—156.
- Weyberg Z.** Über die natrumchrom silikate // *Zentr. Miner. Geol. Paläont.*, 1908, s. 519—523.
- White W.B., Roy R.** The system chromium-oxygen at high oxygen pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, v. 39 (6—7), p. 803—817.
- Yang C.M.O.** A terrestrial source of ureyite // *Amer. Miner.*, 1984, v. 69 (11—12), p. 1180—1183.
- Yoder H.S., Kullerud G.** Kosmochlor and the chromite-plagioclase association // *Carnegie. Inst. Wash. Yearbook* 69, 1971, p. 155—157.

*Поступила в редакцию
16 августа 2010 г.*