

УДК 549.01:550.4

УСЛОВИЯ И ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТОБАЛИТОВОГО КЛИНКЕРА, ЖЕЛЕЗИСТЫХ И МЕЛИЛИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ ПАРАЛАВ В ПИРОМЕТАМОРФИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ ХАМАРИН-ХУРАЛ-ХИД, ВОСТОЧНАЯ МОНГОЛИЯ

Е.А. Савина, И.С. Перетяжко

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1 а, Россия

Представлены данные по геохимии, минералогии, процессам и условиям образования пород пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид. Изучены минерально-фазовые особенности новых для этого комплекса разновидностей пород (кристобалитового клинкера, обогащенных железом тридимит-секанинаитовой и кристобалит-фаялитовой паралав), а также ксенолитов клинкера в мелилит-нефелиновой паралаве. Определены вариации составов породообразующих, второстепенных, аксессуарных и некоторых редких минералов — полиморфов кремнезема, группы кордиерита, муллита, фаялита, оксидов Fe и Ti, ферросилита и др. Установлены особенности КР-спектров секанинаита, индиалита, ферроиндиалита, муллита и безводного фосфата Fe-Ca-Mn, предположительно из группы графтонита. Большое разнообразие минеральных ассоциаций пирогенных пород связано с литологией (составом) осадочного протолита и локальными условиями полистадийных процессов образования комплекса. Анализ геохимических особенностей пирогенных пород показал, что все они формировались при разной степени плавления раннемеловой осадочной толщи дзунбаинской свиты, в которой минералы-концентраторы и носители примесных элементов имели близкие составы. Кристобалитовый клинкер, тридимит-секанинаитовая и кристобалит-фаялитовая паралавы образовались в процессе частичного плавления пелитовых пород, обогащенных в разной степени железом, в большом температурном интервале. Муллит кристаллизовался в процессе дегидратации — дегидроксиляции и инконгруэнтного плавления тонкодисперсного аморфизованного вещества пелитовой породы. В клинкере при $T > 850$ °C происходила массовая кристаллизация муллита из алюмосиликатного расплава. В результате подземного горения пластов угля нагревание пород вышележащей осадочной толщи превышало 1050 °C, а в локальных участках достигало температуры плавления зёрен детритового кварца (> 1300 — 1400 °C) и, возможно, поля устойчивости стабильной фазы β -кристобалита (> 1470 °C). Мелилит-нефелиновая паралава образовалась в результате инконгруэнтного плавления силикатной (пелитовой) и карбонатной (кальцитовой) составляющих мергелистого известняка в условиях повышенного парциального давления CO_2 . Фугитивность кислорода в ходе пирогенных трансформаций пород осадочной толщи изменялась значительно: от сильно восстановительных условий, при которых кристаллизовались фосфиды Fe (баррингерит, штрейберзит) и самородное железо в недосыщенных по кремнезему расплавах, исходных для мелилит-нефелиновых паралав, до окислительных, когда в железистых породах образуется гематит.

Клинкер, железистая паралава, мелилит-нефелиновая паралава, кристобалит, тридимит, секанинаит, индиалит, ферроиндиалит, муллит, пирометаморфический комплекс Хамарин-Хурал-Хид, Монголия

CRISTOBALITE CLINKER AND PARALAVAS OF FERROAN AND MELILITE–NEPHELINE TYPES IN THE KHAMARYN-KHURAL-KHIID COMBUSTION METAMORPHIC COMPLEX, EAST MONGOLIA: FORMATION CONDITIONS AND PROCESSES

Е.А. Savina, I.S. Peretyazhko

Rock samples from the Khamaryn-Khural-Khiid combustion metamorphic (CM) complex, including cristobalite clinker, ferroan tridymite–sekaninaite and cristobalite–fayalite paralavas, which are rock types new to the complex, as well as clinker xenoliths in melilite–nepheline paralava, have been studied in terms of chemistry and mineralogy. The obtained data on rock-forming, minor, accessory, and rare phases (silica polymorphs, cordierite-group minerals, fayalite, Fe and Ti oxides, ferrosilite, etc.) have implications for the formation conditions and processes of the CM rocks. The Raman spectra of sekaninaite, indialite, ferroindialite, mullite, and anhydrous Fe–Ca–Mn phosphate, presumably from the graftonite group, have several specific features. The diversity of mineral assemblages in the CM rocks is due to heterogeneous lithology of the sedimentary protolith and to local effects in the multistage history of the Khamaryn-Khural-Khiid complex. According to geochemical data, all CM rocks of the complex are derived from the Early Cretaceous Dzunbain Formation, their protolith molten to different degrees. The cristobalite clinker and tridymite–sekaninaite and cristobalite–fayalite paralavas were produced by partial melting of pelitic rocks containing different amounts of iron in a wide temperature range. The formation of mullite developed from dehydration–dehydroxylation and incongruent partial melting of amorphous pelitic matter. Large-scale crystallization of mullite in clinker, occurred from the high-silica potassic aluminosilicate melt at > 850 °C. Combustion of subsurface coal seams heated the overburden to > 1050 °C

© Савина Е.А., Перетяжко И.С. ✉

✉ e-mail: pgmigor@igc.irk.ru

or locally to >1300 – 1400 °C (melting point of detrital quartz) or even, possibly, to >1470 °C corresponding to the stability field of β -cristobalite. Melilite–nepheline paralava was formed by incongruent melting of silicate (pelitic) and carbonate (calcite) components of marly limestone under elevated CO_2 partial pressure. Oxygen fugacity (f_{O_2}) during combustion metamorphism changed from strongly reducing conditions favorable for crystallization of Fe phosphides (barringerite, schreibersite) and metallic iron from silica-undersaturated melts parental to melilite–nepheline paralava to high f_{O_2} values that can maintain the formation of hematite in Fe-rich CM rocks.

Clinker, ferroan paralava, melilite–nepheline paralava, cristobalite, tridymite, sekaninaite, indialite, ferroindialite, mullite, Khamaryn-Khural–Khiid combustion metamorphic complex, Mongolia

ВВЕДЕНИЕ

Пирометаморфический комплекс Хамарин-Хурал-Хид занимает небольшую площадь ($\sim 15 \text{ км}^2$) в пределах обширной Восточно-Монгольской угленосной провинции [Erdenetsogt et al., 2009]. Комплекс слагают пирогенные породы, которые формировались во время многостадийных современных и более древних (четвертичных) природных пожаров бурого угля в терригенно-карбонатной осадочной толще раннемеловой дзунбаинской свиты (рис. 1).

История открытия комплекса, имеющиеся к настоящему времени материалы по геологическому строению и первые результаты изучения слагающих его основных разновидностей пород (пирогенно измененных аргиллитов, клинкера, мелилит-нефелиновой паралавы, реликта мергелистого известняка) и слагающих их минералов были представлены ранее [Савина и др., 2020; Peretyazhko et al., 2021; Глушкова и др., 2023а, 2023б].

Изучение пород комплекса продолжается. Были опробованы новые участки и открыты новые для этого комплекса разновидности пирогенных пород, в том числе обогащенные железом. Изучались минеральные ассоциации ксенолитов осадочных пелитовых и карбонатных пород в паралавах разного состава, реакционные процессы в зоне контакта ксенолитов с силикатными расплавами и особенности плавления—растворения детритовых (реликтовых) зёрен кварца. Большое внимание было уделено исследованию минералов методом конфокальной КР-спектроскопии. В локальных участках матрикса пирогенных пород этим методом были диагностированы кристобалит, тридимит, муллит, ромбические и гексагональные минералы группы кордиерита, в том числе очень редкий ферроиндиалит и другие минералы.

В настоящей работе представлены обобщенные данные по геохимии пород пирометаморфического комплекса, результаты изучения минерально-фазовых особенностей кристобалитового клинкера, железистых паралав и пирогенных пород, ксенолитов в мелилит-нефелиновых паралавах, а также результаты рентгенофазового анализа пород и КР-спектроскопии некоторых минералов, в том числе редких. Анализируются P - T параметры и окислительно-восстановительные условия кристаллизации породообразующих, некоторых второстепенных, аксессуарных и редких минералов: полиморфов кремнезема,

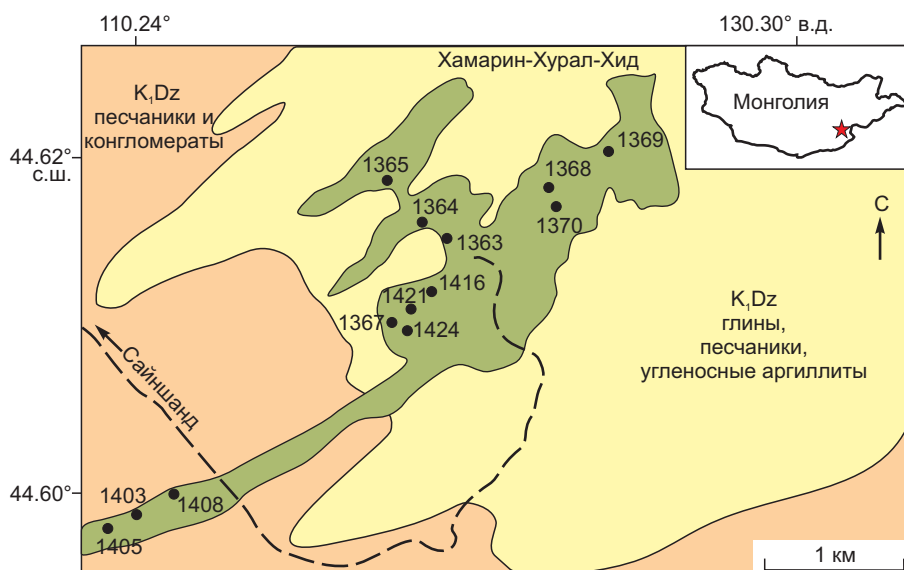


Рис. 1. Схематическая геологическая карта пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид и его положение на карте Монголии.

Показаны точки отбора образцов пирогенных пород. Штриховая линия — дорога в г. Сайншанд.

группы кордиерита, муллита, фосфидов Fe. Обсуждаются качественные модели, процессы и условия формирования клинкера и паралав с разными минеральными ассоциациями.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Валовой состав пород определен в ЦКП изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН (г. Иркутск). Использовали следующие методы: рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) на флуоресцентном спектрометре Bruker AXS S4 Pioneer (породообразующие оксиды), титрование (FeO), масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ICP MS, примесные элементы) на масс-спектрометре NexION 300D (Agilent Technologies Inc). Пробы сплавляли для РФА и растворяли для ICP MS анализов путем открытого кислотного разложения. Качество аналитических результатов контролировали USGS стандартами BHVO-2 и AGV-2.

Состав минералов и силикатного стекла в породах изучен методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (СЭМ ЭДС) на электронных микроскопах Carl Zeiss LEO-1430VP с системами ЭДС микроанализа INCA Energy 350 (ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ) и TESCAN MIRA 3 LMU с системой ЭДС микроанализа ULTIM MAX 40 Oxford Instruments (ИГХ СО РАН) при следующих условиях: ускоряющем напряжении 20 кВ, времени накопления спектров 50 с (LEO-1430VP) и 30 с (MIRA 3 LMU) в режиме сканирования полированных срезов образцов на площади от 1 до 10 мкм² и более. Матричные эффекты учитывали по XPP алгоритму в программных комплексах INCA Energy и AZtecLive. Качество анализов контролировали на эталонных образцах кварца, альбита, ортоклаза, волластонита, MgO, Al₂O₃, CaF₂, металлов и синтетических соединений из стандартных наборов для микроанализа (6316 и 7682 Micro-Analysis Consultants Ltd). Предел обнаружения оксидов элементов был 0.2—0.3 мас. % при средней случайной погрешности в зависимости от их содержаний (мас. %): > 10 ± 0.9 отн. %, 1—10 ± 3.0 отн. % и 0.3—1.0 ± 13 отн. % [Лаврентьев и др., 2015].

Диагностику минералов в породах проводили с помощью СЭМ ЭДС, рентгенофазового анализа и конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). Кристаллохимические формулы минералов рассчитывали в программе CRYSTAL [Перетяжко, 1996].

Растертые пробы пород анализировали на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker, оснащенном детектором VANTEC-1 PSD в диапазоне углов 2θ от 3 до 70°, используя Cu K_α источник излучения при следующих параметрах: 40 кВ, 40 мА, время экспозиции 1 с, размер шага 0.02° 2θ (ИГХ СО РАН). Диагностику кристаллических фаз проводили с помощью базы данных PDP-2 (ICDD) и программного обеспечения Bruker EVA.

КР-спектроскопию минералов и силикатных стекол изучали на конфокальном микрорамановском спектрометре WITec Alpha 300R (WITec GmbH), оснащенном лазером 532 нм Nd:YAG при мощности лазера 1—22 мВ в ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН (г. Иркутск). Фокусировку лазера диаметром ~ 1 мкм на образец производили через объектив Zeiss 100x. Спектры снимали в диапазоне 100—4000 см⁻¹ за время накопления 10—50 с в течение 3—50 циклов в зависимости от интенсивности пиков на решетках с оптическим разрешением: 1800 штр/мм (gr/mm, G3) и 600 gr/mm (gr/mm, G2). Калибровку спектров проводили по линии 520.7 см⁻¹ кристаллического Si, а для идентификации минералов использовали базу данных RRUFF (<http://rruff.info/>).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОГЕННЫХ ПОРОД

Определены валовые составы и концентрации элементов-примесей во всех разновидностях пород комплекса Хамарин-Хурал-Хид. Составы образцов алевропесчаника, аргиллита, клинкера, карбонатно-силикатной породы и мелилит-нефелиновых паралав были представлены ранее [Савина и др., 2020]. В настоящей работе приводятся несколько новых анализов осадочных пород, клинкера, обогащенных железом паралав, а также средние значения, стандартные отклонения, минимальные и максимальные содержания оксидов и примесных элементов для клинкера и мелилит-нефелиновых паралав (табл. 1).

Изученные породы демонстрируют широкие вариации концентраций петрогенных оксидов (SiO₂, Al₂O₃, FeO_{общ}, MgO, K₂O, Na₂O), которые без дополнительных пояснений нельзя сопоставить с составами вулканических и магматических пород. Мелилит-нефелиновые паралавы по внешнему облику и петрографическим особенностям похожи на раскристаллизованные вулканические породы [Peretyazhko et al., 2021]. Поэтому для сравнительной визуализации геохимических данных валовые составы образцов пирогенных пород приводятся на TAS диаграмме, а также на мультиэлементных нормированных к примитивной мантии и хондриту распределениях (рис. 2, 3).

Точки безводных составов (нормированных к 100 мас. %) пород на TAS диаграмме имеют очень большой разброс по содержанию SiO₂ (39—82 мас. %) и сумме K₂O + Na₂O (1—7 мас. %). Для мелилит-нефелиновых паралав соотношение SiO₂ и сумма щелочей, как у базанита. Точки состава аргиллитов, клинкера, алевропесчаника-песчаника находятся в поле дацита и риолита, а железистых пород (обр.

Таблица 1.

Геохимическая характеристика пирогенных пород комплекса Хамарин-Хурал-Хид

Образец	1424	1365-1	1405	1421	Клинкер (7)				1369	1416	1363	1368	1370	Паралавы (9)				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
SiO ₂ , мас. % TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO MnO MgO CaO Na ₂ O K ₂ O P ₂ O ₅ П.п.п. Сумма Li, ppm Be Rb Cs Ba Sr Zr Hf Ta Nb Ni Co Cr V Ga	81.31	45.17	70.29	60.42	67.93	3.40	60.42	70.29	42.89	27.30	56.04	54.60	39.17	42.51	2.13	39.37	45.37	
	0.25	0.11	0.82	0.95	0.92	0.10	0.81	1.05	0.51	0.44	1.02	0.63	0.52	0.77	0.08	0.66	0.92	
	9.38	4.51	16.81	18.98	16.31	1.65	14.17	18.98	8.44	8.35	18.20	15.04	11.97	19.42	1.46	17.16	21.11	
	1.53	—	4.30	4.24	4.92	1.94	3.49	9.17	29.96	51.59	3.88	5.02	18.99	1.27	1.30	0.08	4.07	
	He опр.	0.93	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	8.26	He опр.	13.65	16.16	19.58	3.55	0.69	2.21	4.35	
	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.04	0.48	5.19	0.40	1.05	1.40	0.24	0.05	0.18	0.32	
	0.05	0.16	0.87	1.06	1.00	0.14	0.86	1.24	0.68	0.85	1.37	1.25	0.92	4.03	0.54	3.49	5.26	
	0.36	0.16	0.66	0.89	0.97	0.58	0.63	2.27	3.78	2.71	1.27	1.75	2.80	19.55	1.67	17.49	23.51	
	1.11	0.92	2.05	1.95	1.94	0.48	1.17	2.55	1.20	1.00	0.34	0.48	0.37	5.38	0.59	4.45	6.45	
	2.17	1.4	2.20	2.25	2.26	0.34	1.79	2.83	1.23	1.15	1.45	1.75	0.94	0.51	0.16	0.27	0.72	
	3.28	0.03	0.04	0.05	0.07	0.03	0.04	0.12	0.93	0.85	0.23	0.35	1.01	0.55	0.39	0.17	1.28	
	1.18	1.51	1.43	8.31	2.82	2.61	1.10	8.31	1.19	0.85	1.64	1.39	1.79	1.29	0.54	0.68	2.47	
	100.69	54.92	99.49	99.11	99.17	0.80	98.55	100.82	99.55	100.28	99.62	99.08	99.08	99.10	99.08	0.33	98.67	99.55
	Li, ppm	20	3.2	34	76	35	21	20	76	He опр.	29	14	9.1	8.2	67	25	34	109
	Be	1.6	0.28	2.0	2.4	2.3	0.25	2.0	2.6	»	4.0	3.3	3.2	2.9	4.3	0.60	3.3	5.4
	Rb	131	24	96	126	110	10	96	126	»	70	138	116	59	25	8.4	13	38
	Cs	3.4	0.8	7.1	14	9.2	2.6	7.1	14	»	5.4	14	9.6	5.3	2.5	0.82	1.3	3.7
Ba	713	499	480	689	495	100	402	689	»	572	663	855	1308	2805	966	1368	4689	
Sr	194	75671	172	309	257	70	170	317	»	312	491	462	614	3824	923	2800	5538	
Zr	35	12	163	77	122	49	77	201	»	66	221	145	174	222	18	196	250	
Hf	0.91	0.30	4.3	2.3	3.3	1.2	2.2	5.3	»	1.5	5.6	3.8	4.7	5.8	0.47	5.2	6.6	
Ta	0.45	0.07	1.2	1.2	1.2	0.11	1.1	1.4	»	0.66	1.2	0.93	0.72	1.4	0.17	1.1	1.6	
Nb	5.2	1.1	15	16	16	1.7	14	19	»	8.5	20	14	11	17	1.9	15	20	
Ni	7.9	3.0	22	51	26	13	18	51	»	33	56	40	40	23	10.5	7.2	42	
Co	4.8	1.6	16	23	14	5.3	8.4	23	»	50	26	25	23	13	6.1	3.6	25	
Cr	17	4.8	72	65	71	8.9	58	83	»	42	78	78	26	73	12	54	88	
V	26	9.1	109	155	114	27	88	155	»	112	165	150	66	121	22	99	160	
Ga	11	2.4	21	24	21	2	18	24	»	12	24	20	19	26	10	18	52	

Таблица 1. (Окончание)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Ge	1.4	0.34	0.68	13	3	5	0.49	13	He опр.	0.91	0.97	1.6	1.3	0.99	0.55	0.25	2.0
Sc	2.7	1.1	14	17	14	2.4	11	17	»	14	20	15	13	21	2.3	19	25
Cu	11	4.6	26	37	35	9.1	26	52	»	27	23	22	27	37	18	11	62
Zn	19	4.7	109	103	91	13	77	109	»	105	52	94	83	16	3.7	10	22
Mo	0.93	0.27	1.6	4.6	1.9	1.4	0.86	4.6	»	2.2	0.62	1.2	0.19	3.3	0.97	0.99	4.5
Sn	0.98	0.34	0.92	3.1	2.3	1.6	0.73	4.9	»	2.3	1.6	3.4	2.9	0.50	0.34	0.10	1.2
Sb	0.50	0.18	1.1	0.99	1.4	0.52	0.97	2.3	»	0.91	1.0	1.4	0.71	0.40	0.24	0.05	0.73
W	0.75	0.15	2.9	2.9	2.5	0.56	1.7	2.9	»	0.39	0.60	1.2	0.09	2.8	1.6	1.6	6.8
Tl	0.54	0.10	0.54	0.64	0.64	0.10	0.53	0.81	»	0.32	0.35	0.54	0.06	0.02	0.01	0.01	0.05
Pb	17	2.6	3.7	21	21	13	3.7	38	»	5.6	7.61	39	17	1.2	0.57	0.67	2.4
Th	4.4	0.78	12	11	11	1.2	9.5	13	»	6.6	15	12	11	15	1.6	13	17
U	4.4	0.27	12	11	9.7	3.8	2.1	13	»	3.9	8.0	17	9.0	4.7	0.62	3.7	5.5
Y	8.6	3.2	31	15	23	7.8	15	34	»	35	39	26	35	38	8.3	28	56
La	15	4.5	52	34	38	7.7	31	52	»	27	52	29	39	48	10	34	71
Ce	29	10	104	74	82	15	66	104	»	50	108	59	70	93	19	70	136
Pr	3.5	0.98	12.4	8.3	9.3	1.8	7.7	12	»	5.5	14	6.3	8.8	11	2.0	7.8	15
Nd	13	3.7	47	30	36	6.7	30	47	»	22	52	23	34	41	7.9	30	57
Sm	2.5	0.71	9.2	5.7	7.2	1.46	5.7	9.2	»	4.7	10	4.6	6.7	8.1	1.6	6.0	11
Eu	0.61	0.12	1.9	1.2	1.5	0.29	1.2	1.9	»	1.0	1.9	0.81	1.5	1.8	0.39	1.2	2.5
Gd	2.2	0.63	8.2	4.8	6.4	1.4	4.8	8.2	»	5.1	8.8	4.4	6.4	7.7	1.7	5.7	11
Tb	0.30	0.09	1.2	0.63	0.89	0.23	0.63	1.2	»	0.80	1.3	0.72	0.96	1.1	0.25	0.85	1.7
Dy	1.7	0.4	6.3	3.2	4.7	1.4	3.2	6.5	»	5.0	7.7	4.5	6.1	6.6	1.3	4.8	9.5
Ho	0.32	0.09	1.2	0.57	0.88	0.28	0.57	1.3	»	1.2	1.5	0.95	1.2	1.3	0.25	1.0	1.9
Er	0.90	0.28	3.3	1.5	2.4	0.86	1.5	3.7	»	3.7	4.4	3.0	3.6	3.9	0.64	3.0	5.3
Tm	0.13	0.04	0.47	0.22	0.34	0.12	0.22	0.52	»	0.59	0.64	0.45	0.51	0.57	0.09	0.44	0.75
Yb	0.83	0.29	3.0	1.4	2.2	0.82	1.4	3.5	»	4.1	4.5	3.1	3.4	3.8	0.49	3.0	4.7
Lu	0.13	0.04	34	76	0.32	0.13	0.20	0.52	»	0.69	0.66	0.47	0.50	0.58	0.07	0.47	0.69

Примечание. Здесь и далее: номера образцов имеют префикс «MN-». Во всех пробах, кроме MN-1421, MN-1405 и MN-1416, все железо в форме Fe_2O_3 . Не опр. — не определялось. Прочерк для Fe_2O_3 в пр. MN-1365-1 — ниже предела обнаружения методом титрования.

1 — песчаник, 2 — песчаник с цеолитовым цементом; 3, 4 — кристобалитовый клинкер; 5—8 — среднее, стандартное отклонение, минимальное и максимальное значения для семи проб кристобалитового клинкера; 9 и 10 — силикатно-железистые пиротенные породы; 11 и 12 — тридимит-сесканиитовая паралава; 13 — кристобалит-фаалитовая паралава; 14—17 — среднее, стандартное отклонение, минимальное и максимальное значения для девяти проб мелилит-нефелиновой паралавы.

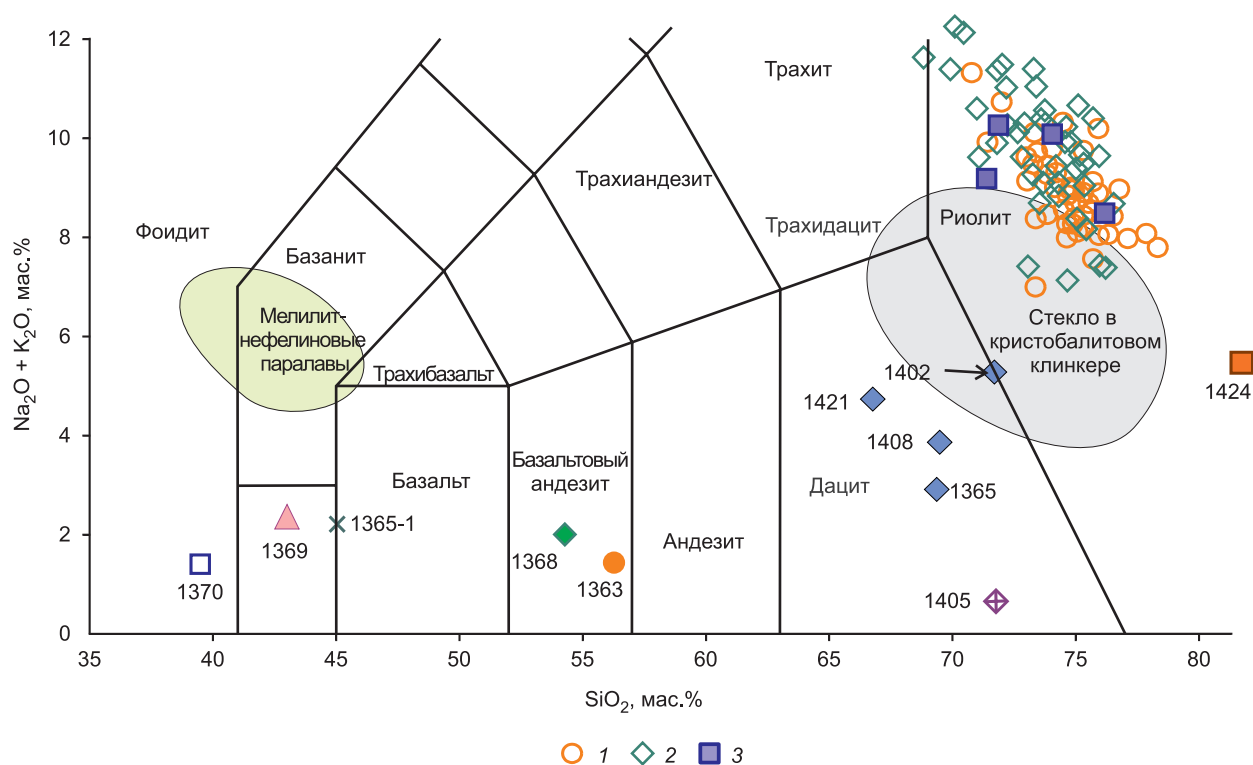


Рис. 2. Точки состава пирогенных пород пирометаморфического комплекса на TAS диаграмме вулканических пород.

1, 2 — стекло в тридимит-секанинаитовой паралаве, обр. MN-1363 и MN-1368 соответственно; 3 — стекло в кристобалит-фаялитовой паралаве, обр. MN-1370. Валовые составы пород представлены в табл. 1 и работе [Савина и др., 2020], средние анализы стекол см. в табл. 5.

MN-1363 и MN-1368) — в поле базальтового андезита. Породы в образцах MN-1370, MN-1369 и MN-1416 содержат 40—52 мас. % $\text{FeO}_{\text{общ}}$ (см. табл. 1, ан. 9, 10, 13) и их нельзя сравнивать с обычными вулканами. Отсутствие S и, вероятно, заниженная концентрация Sr, по данным ICP MS в анализе песчаника с целестиновым цементом (обр. MN-1365-1), объясняет его низкую сумму (см. табл. 1, ан. 2).

Минимальные концентрации примесных элементов характерны для песчаников и аргиллитов, а максимальные — для паралав. Мультиэлементные нормированные к примитивной мантии распределения мелилит-нефелиновых паралав имеют близкую конфигурацию с максимумами Ni, Cr, V, Ga, Sb, W, Mo, Cs, Ba, U, La, Ce, Sr и минимумами Co, Zn, Ge, Tl, Rb, K, Pb, P, Ti. Для клинкера и железистых пород также характерны близкие по форме нормированные мультиэлементные распределения, которые отличаются от таковых для мелилит-нефелиновых паралав по Tl, Rb, Cs, Ba, K, Pb, Zr и Hf (см. рис. 3, а, б). Пирогенным породам свойственны разные уровни содержаний REE (максимальные у паралав), но близкие нормированные к хондриту спектры с небольшим европейским минимумом (см. рис. 3 в; табл. 1).

МИНЕРАЛЬНО-ФАЗОВАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПИРОГЕННЫХ ПОРОД

Ранее были детально охарактеризованы минералогические особенности мелилит-нефелиновых паралав комплекса Хамарин-Хурал-Хид [Савина и др., 2020]. В настоящей работе основное внимание было уделено изучению минерально-фазовых особенностей клинкера и обогащенных железом пирогенных пород, а также ксенолитов клинкера в мелилит-нефелиновых паралавах.

Кристобалитовый клинкер. Термически измененные пелитовые породы (аргиллиты, алевролиты, алевропесчаники), а также их частично плавленная разновидность (клинкер) наиболее часто встречаются в пирометаморфическом комплексе. Детально опробован юго-западный фланг комплекса, где на субгоризонтальной эродированной поверхности, покрытой современными песчаными отложениями, обнажается гряда протяженностью около 4 км, шириной до 150 м и высотой 3—4 м, расчлененная небольшими оврагами (см. рис. 1). На всем протяжении гряда сложена плавленым, серым плотным, иногда, слоистым алевропесчаником-аргиллитом и массивным черным клинкером. В клинкере часто

находятся зёрна детритового кварца, иногда, оплавленные фрагменты исходной пелитовой породы, окружённые черными стекловатыми областями (рис. 4, а—г).

В растёртых пробах клинкера рентгенофазовым анализом диагностированы минералы группы кордиерита, кристобалит и муллит. По данным СЭМ ЭДС и КР-спектроскопии, клинкер содержит кислое, обогащённое калием алюмосиликатное стекло, плагиоклаз, циркон, оксиды Fe и Ti, зёрна детрито-

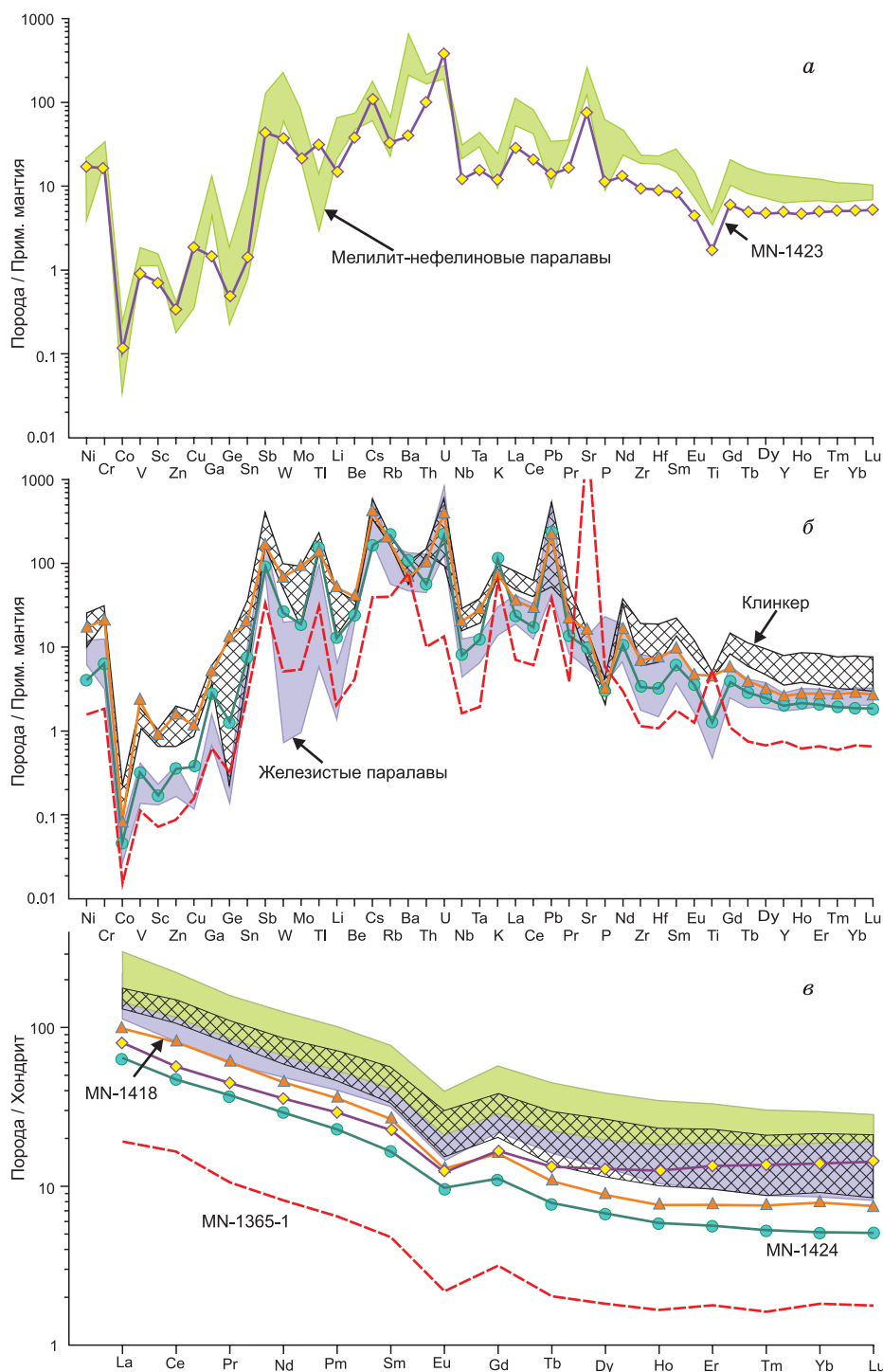


Рис. 3. Нормированные к примитивной мантии мультиэлементные распределения (а, б) и нормированные к хондриту спектры REE (в) пирогенных пород.

Содержания примесных элементов представлены в табл. 1 и в работе [Савина и др., 2020]. Минерально-фазовые и геохимические особенности карбонатно-силикатной породы в обр. MN-1423 подробно описаны в работе [Peretyazhko et al., 2021]. Концентрации элементов в примитивной мантии и хондрите CI, по [McDonough, Sun, 1995].

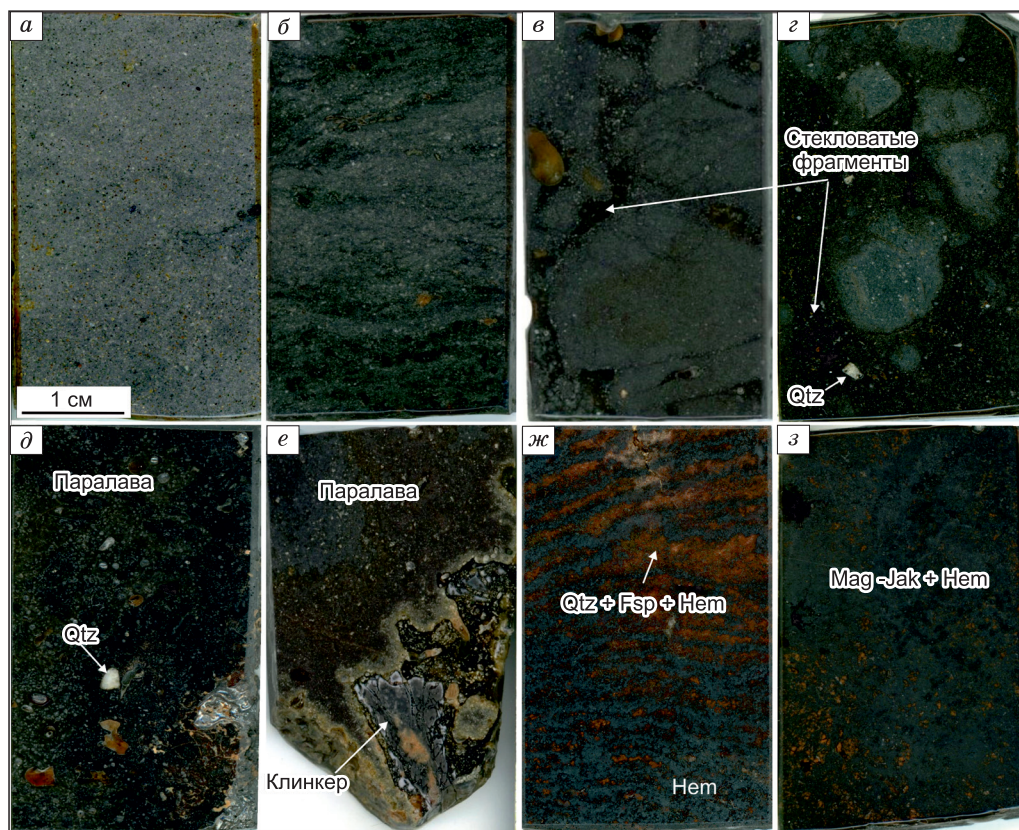


Рис. 4. Образцы пирогенных пород в полированных срезах, изученных методом СЭМ ЭДС.

a — частично плавный алевропесчаник-аргиллит, обр. MN-1401; *б–г* — кристобалитовый клинкер с фрагментами частично плавного аргиллита, обр. MN-1402, MN-1403 и MN-1408 соответственно; *д* — тридимит-секанинитовая паралава с зёрнами детритового кварца, обр. MN-1363; *е* — мелилит-нефелиновая паралава с ксенолитами клинкера, обр. MN-1420; *ж* — полосчатая железистая порода, обр. MN-1369; *з* — желвак железистой породы из пирогенно измененного аргиллита, обр. MN-1416. Длина масштабного отрезка на всех фотографиях 1 см. Qtz — детритовый кварц, Fsp — полевошпат, Mag-Jak + Hem — агрегат магнетита-якобита и гематита.

вого кварца. Подтвердить наличие муллита и диагностировать акцессорные минералы в клинкере методом рентгенофазового анализа достаточно сложно из-за их относительно небольшого количества в изученных пробах и наложения пиков некоторых фаз на дифрактограммах. В этой связи минерально-фазовый состав клинкера, как и других пирогенных пород, определялся (уточнялся) методом конфокальной КР-спектроскопии. По КР-спектрам с учетом данных СЭМ ЭДС были диагностированы кристобалит, тридимит, муллит, плагиоклаз, магнетит, шпинель, ильменит, псевдобрукит, рутил, ферросилит, фаялит, фторапатит, циркон, монацит, гётит, барит и ярозит.

Матрикс клинкера крайне неоднороден по строению и состоит из стекловатых и частично закристаллизованных участков, в которых находятся многочисленные удлиненные кристаллы кристобалита и микролиты без явных кристаллических очертаний минералов группы кордиерита, часто с включениями кристобалита (рис. 5, *а, б*). Области стекла, свободные от включений, не превышают по размеру 20—30 мкм. Частично закристаллизованные фрагменты матрикса содержат многочисленные игольчатые субмикронные (< 1—3 мкм) микролиты муллита и зёрна недиагностированных фаз, более крупные зёрна Ti-магнетита, ульвошпинели, Al-шпинели, ферросилита и фаялита (редко), интерстиции между которыми заполнены кристобалитом или кислым алюмосиликатным стеклом. Встречаются зёрна детритового кварца, окружённые кристобалитовой каймой (5—20 мкм) и удлиненными кристаллами кристобалита. В образце клинкера MN-1403 обнаружены также стекловатые участки с дендритовыми и футлярными кристаллами минералов группы кордиерита, часто гексагональной формы, и удлиненными микролитами анортита-битовинита, между которыми находится кристобалит (симплектиты, см. рис. 5, *в–е*). В дальнейшем такая порода называется *кристобалитовым клинкером*.

По данным рентгенофазового анализа, клинкер содержит минералы группы кордиерита — как ромбические, так и гексагональные. В образцах MN-1402, MN-1405 и MN-1403 индекс разупорядочения

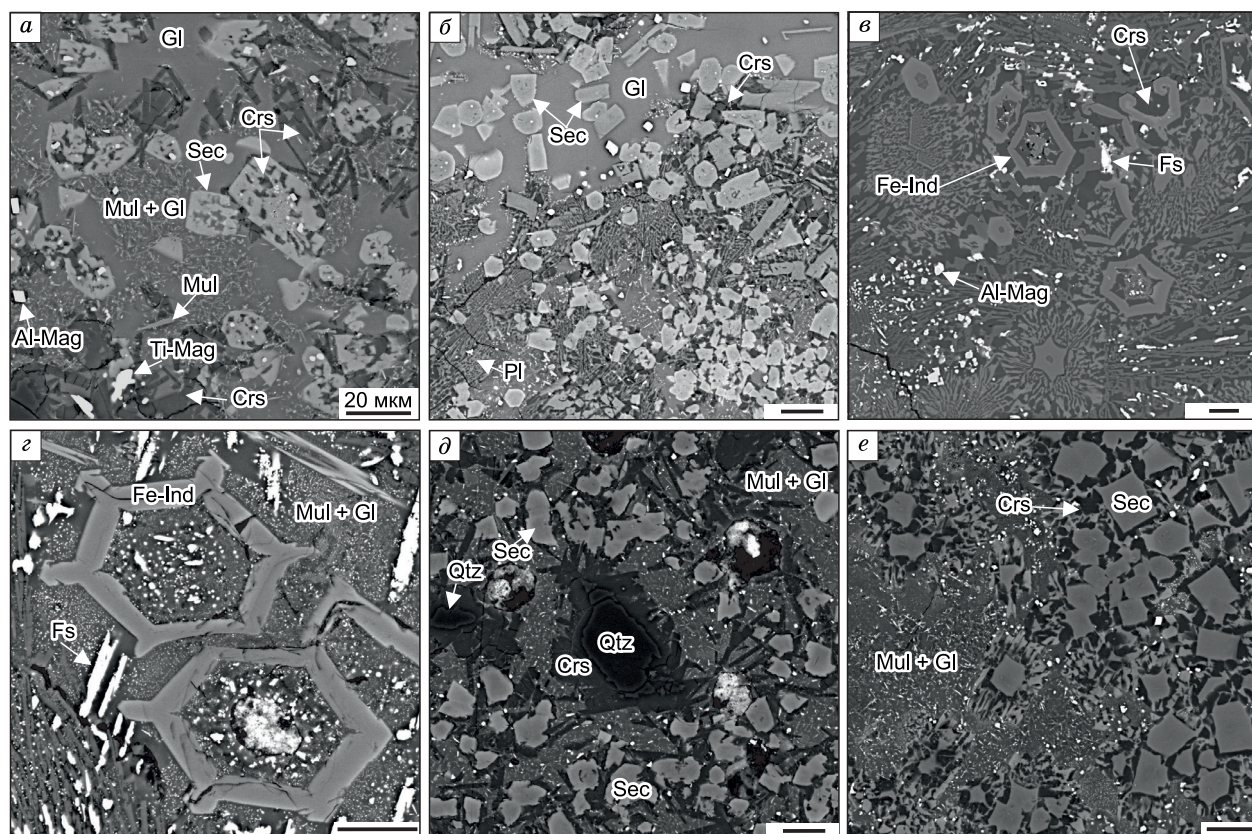


Рис. 5. Фрагменты матрикса кристобалитового клинкера.

a — плохо оформленные микролиты секанинита-кордиерита в стекле, содержащем игольчатые микролиты клистобалита, муллита, зёрна оксидов Fe и Ti, обр. MN-1365; *б* — микролиты секанинита в свободных от включений областях стекла и частично раскристаллизованные области стекла с кристобалитом, секанинитом и плагиоклазом, обр. MN-1408; *в* — образец MN-1403: *в* — дендритовые кристаллы ферроиндиалита-индиалита в сростании с кристобалитом и включениями ферросилита, Al-магнетита; *г* — дендритовые футлярные кристаллы ферроиндиалита в стекловатой области, содержащей игольчатые кристаллы муллита и включения ферросилита; *д* — микролиты секанинита-кордиерита, удлинённые кристаллы кристобалита и оплавленные зёрна детритового кварца с кристобалитовой каймой; *е* — участки симплектиста секанинита-кордиерита и кристобалита в стекловатой области, содержащей игольчатые микролиты муллита, зёрна недиагностированных Si-Al-Fe фаз, оксидов Fe и Ti. Изображения в обратнорассеянных электронах, BSE. Длина масштабного отрезка на всех BSE изображениях — 20 мкм. Sec — секанинит, Fe-Ind — ферроиндиалит, Crs — кристобалит, Gl — стекло, Mul — муллит, Qtz — детритовый кварц, Pl — плагиоклаз, Al-Mag — Al-магнетит, Ti-Mag — Ti-магнетит.

(distortion index, $\Delta = 2\Theta_{131} - (2\Theta_{131} + 2\Theta_{421})/2$), по [Miyashiro, 1957; Putnis, 1980]) минералов этой группы равен нулю, а на рентгенограмме пик $\sim 3.06 \text{ \AA}$ имеет симметричную либо асимметричную форму с полушириной $0.22\text{--}0.31^\circ 2\Theta$, что свойственно гексагональной модификации индиалита либо ферроиндиалита. В клинкере обр. MN-1408 находится только ромбический кордиерит-секанинит (на дифрактограмме в области $29\text{--}30^\circ 2\Theta$ наблюдается триплет, $\Delta = 0.2\text{--}0.3$).

КР-спектроскопия позволяет диагностировать минералы группы кордиерита в локальных выделениях микронных размеров. Ранее, при изучении клинкеров Нилгинского пирометаморфического комплекса, были установлены отличительные особенности КР-спектров разупорядоченного гексагонального индиалита и ромбического упорядоченного кордиерита [Peretyazhko et al., 2017]. Для КР-спектра индиалита характерен уширенный пик с максимумом около 567 см^{-1} , а для кордиерита два пика в интервале $557\text{--}578 \text{ см}^{-1}$. Известно также по экспериментальным данным, что в КР-спектре индиалита в диапазоне $100\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с таковым для кордиерита пиков меньше и они имеют небольшие интенсивности [Haefeker et al., 2012]. Установлено, что КР-спектры минералов группы кордиерита наиболее сильно различаются в образце клинкера MN-1403. Здесь в стекловатых областях часто встречаются дендритовые и футлярные кристаллы гексагональной формы, которые по КР-спектрам и СЭМ ЭДС являются промежуточными разностями между индиалитом и ферроиндиалитом (см. рис. 5, *в*, *г*). В других фрагментах этого образца обнаружен только кордиерит-секанинит (см. рис. 5, *д*, *е*). Минералы группы кордиерита с разным соотношением Mg и Fe несколько разнятся на КР-спектрах по значениям макси-

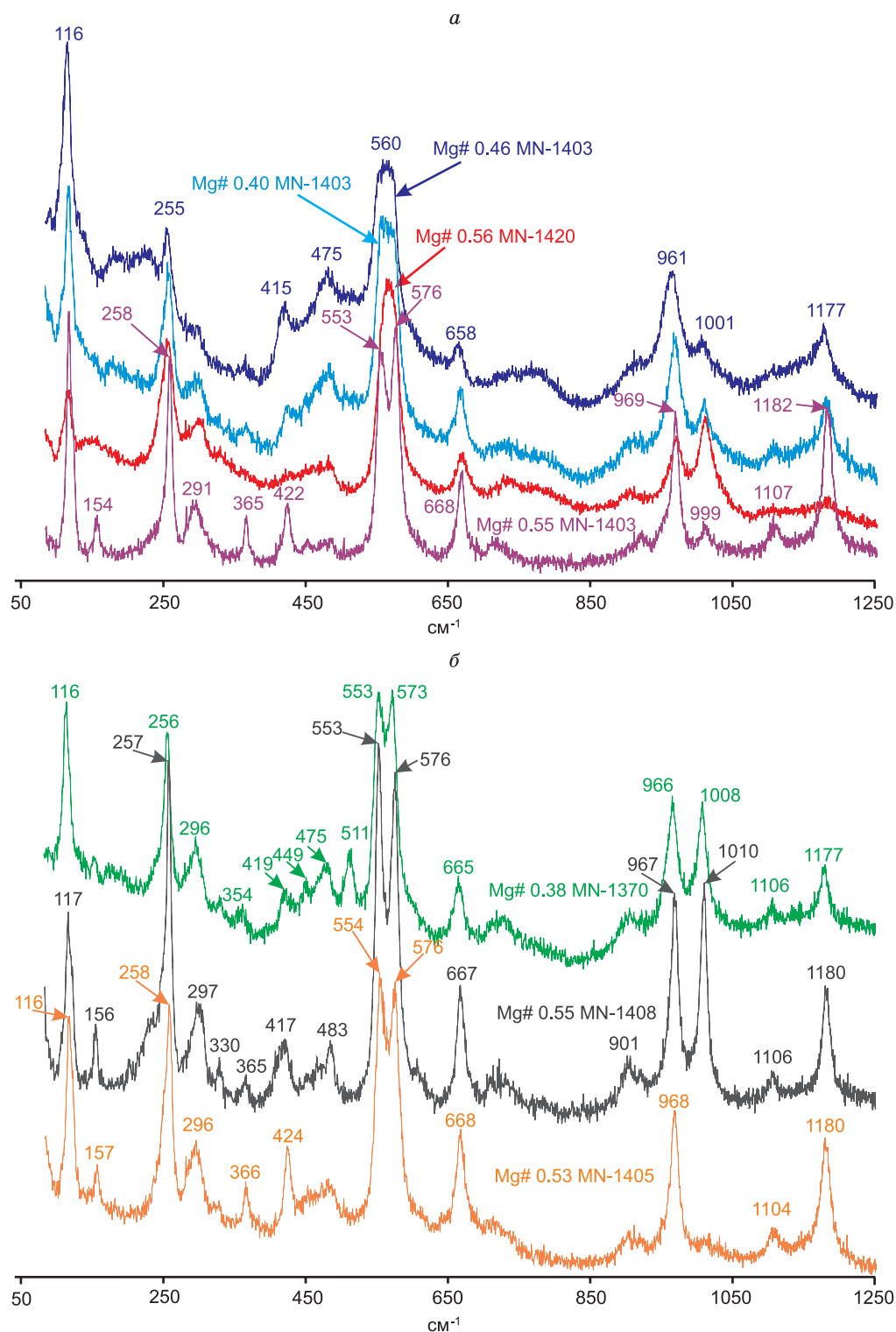


Рис. 6. КР-спектры минералов группы кордиерита в кристобалитовом клинкере (обр. MN-1403, MN-1408), ксенолитах клинкера из кристобалит-фаялитовой (обр. MN-1370) и мелилит-нефелиновой (обр. MN-1420) паралав.

a: Mg# = 0.40 MN-1403 и 0.46 MN-1403 — ферроиндиалит, Mg# = 0.56 MN-1420 — индиалит, Mg# = 0.55 MN-1403 — кордиерит.
б: Mg# = 0.53 MN-1405 и Mg# = 0.55 MN-1408 — кордиерит, Mg# = 0.38 MN-1370 — секанинаит. Составы и кристаллохимические формулы минералов приводятся в табл. 2.

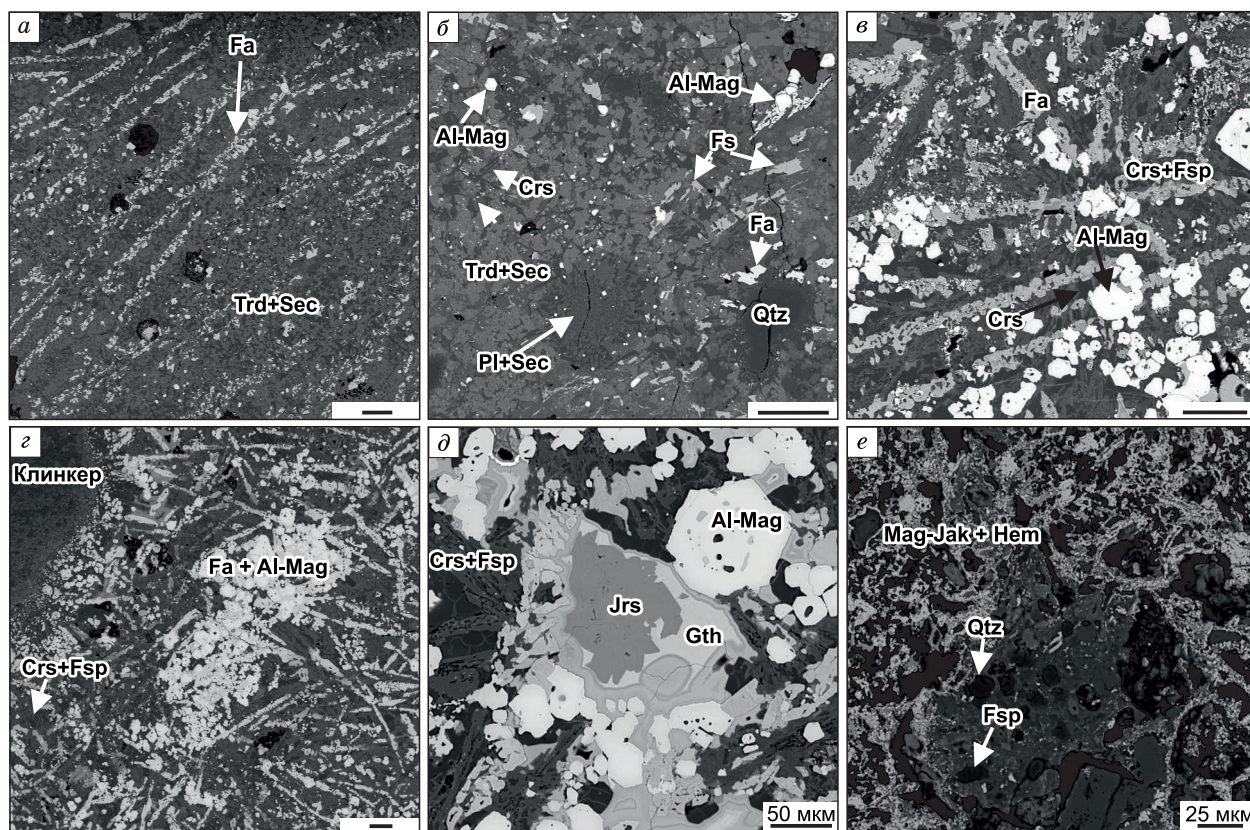


Рис. 7. Фрагменты матрикса железистых паралав и пирогенных пород.

a — участок паралавы со структурой спинифекс (дендритовые выделения фаялита) в раскристаллизованном тридимит-секанинаитовом матриксе, обр. MN-1363. *б* — тридимит-секанинаитовая паралава с симплектитом тридимита и анортита-битовнита, оплавленным зерном детритового кварца, микролитами Al-магнетита, ферросилита и кристобалита, обр. MN-1368. *в* — кристобалит-фаялитовая паралава, обр. MN-1370. *г* — железистая порода с фрагментами песчаника в агрегате магнетита-якобита и гематита, обр. MN-1416.

Изображения в обратнорассеянных электронах, BSE. Длина масштабного отрезка, если не указано 100 мкм. Fa — фаялит, Trd — тридимит, Crs — кристобалит, Al-Mag — Al-магнетит, Fsp — полевой шпат, Qtz — детритовый кварц, Mag-Jak + Hem — агрегат магнетита-якобита и гематита, Jrs — ярозит, Gth — гётит.

мумов пиков и существенно различаются по их интенсивности, что является следствием структурных особенностей и ориентировки кристаллов в случайных сечениях (рис. 6).

Тридимит-секанинаитовая паралава и железистые пирогенные породы. В центральном участке комплекса были отобраны два образца (MN-1363, MN-1368) массивной раскристаллизованной породы, содержащей 19 и 23 мас. % Fe_2O_3 общ (см. табл. 1). На поверхности образцов видны следы течения пирогенного расплава. По данным СЭМ ЭДС, рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии образцы породы имеют близкий состав, в котором породообразующими фазами являются тридимит и Fe-кордиерит (секанинаит), а второстепенными — фаялит, Ti-магнетит, ферросилит и кислое обогащенное калием алюмосиликатное стекло (рис. 7, *a, б*). Во многих участках матрикса зёрна фаялита группируются в крупные беспорядочно ориентированные игольчатые выделения размером до 1 мм по удлинению, формируя структуру спинифекс (см. рис. 7, *a*). Акцессорные минералы — анортит-битовнит, гиалофан-цельзиан, Al-шпинель, фторпатит, барит и кальцит. Встречаются также редкие крупные оплавленные или частично растворенные зёрна детритового кварца с тонкими прожилками кристобалита, окружённые каймой (10—50 мкм), состоящей из близкого по составу к кварцу стекла ($\text{SiO}_2 > 90$ мас. %) и кристобалита (см. рис. 4, *д*; 7, *б*). На контакте с матриксом внешняя зона таких зёрен размером до 100 мкм сложена тридимитом. В образце MN-1368 встречаются фрагменты тридимит-секанинаитового матрикса, где вокруг зёрен секанинаита находится кристобалитовая кайма либо субмикронные срастания тридимита и кристобалита, а также игольчатые микролиты кристобалита. С учетом преобладающих минеральных фаз и морфологических особенностей пирогенную породу в этих образцах мы называем *тридимит-секанинаитовой паралавой*.

Железистые пирогенные породы. На северо-восточном фланге комплекса отобрана железистая паралава MN-1370 со следами течения расплава на поверхности образца, в которой содержание Fe_2O_3 общ 41,8 мас. % (см. табл. 1, ан. 13). Паралава содержит крупные (до 1—2 мм) игольчатые дендриты размером до 1—3 мм по удлинению, сложенные изометричными зёрнами фаялита и Al-магнетита размером 20—40 мкм, которые формируют в матриксе структуру спинифекс (см. рис. 7, в—д). Интерстиции между этими выделениями заполнены кристобалитом (преобладающей фазой), а в отдельных участках — мелкими дендритовыми кристаллами плагиоклаза и K-Na полевого шпата в небольших областях кислотокалиевого стекла. Акцессорные минералы — фторапатит и фосфат Fe-Ca-Mn, возможно, из группы графтонита (см. описание ниже). В кавернах матрикса находятся вторичные (гипергенные) минералы — гётит, ярозит, кальцит, а также недиагностированные Si-Fe-P-содержащие фазы (см. рис. 7, д). В паралаве часто встречаются оплавленные стекловатые ксенолиты пелитовой породы, состоящие из агрегата фаз субмикронных размеров — кристобалита и секанинита ± плагиоклаза и Al-магнетита (см. рис. 7, з). По пороодообразующим минералам эту породу мы называем *кристобалит-фаялитовой паралавой*.

В этой части комплекса встречаются фрагменты железистой полосчатой породы, состоящей из чередующихся черных слоев, выполненных микрозернистым гематитом, и светлых слоев, содержащих преимущественно зёрна кварца и полевых шпатов (см. рис. 4, ж). Концентрация Fe_2O_3 общ в обр. MN-1369 такой породы составляет 39 мас. % (см. табл. 1, ан. 9). Породообразовалась, возможно, в результате пирогенных изменений слоистого железистого песчаника.

В центральной части комплекса в слое пирогенно измененного аргиллита встречаются массивные желваки размером до 10 см в сечении (обр. MN-1416), содержащие 52 мас. % Fe_2O_3 общ (см. табл. 1, ан. 10; рис. 4, з). Желваки сложены микрозернистым агрегатом магнетита-якобсита (Fe-Mn шпинели), в котором находятся фрагменты (обломки) песчаника, состоящего из зёрен кварца, альбита, основного плагиоклаза, калиевого полевого шпата, более редких зёрен ульвошпинели, ильменита, циркона, сцементированных силикатным стеклом, гематитом и недиагностированными силикатно-железистыми фазами (см. рис. 7, е). На северо-западном фланге комплекса был также обнаружен кварц-полевошпатовый крупнозернистый песчаник с целестиновым цементом (обр. MN-1365-1; см. табл. 1, ан. 2).

Ксенолиты в мелилит-нефелиновых паралавах. В пределах комплекса наиболее распространены паралавы, сложенные фенокристами основного плагиоклаза, Al-клинопироксена и мелилита, интерстиции между которыми заполнены Ca-нефелином (давидсмититом) и кислым калиевым стеклом с включениями минералов группы оливина (продуктами распада твердого раствора на Ca-фаялит и кирштейнит), K-Ba полевых шпатов (цельзиана, гиалофана), рёнита-куратита, минералов группы шпинели, пирротина, иногда, фосфидов Fe и других более редких фаз [Савина и др., 2020]. Давидсмитит имеет крайне высокую концентрацию CaO (до 5—6 мас. %) и является, по-видимому, максимально кальциевой разновидностью этого минерала в группе нефелина [Kechid et al., 2017]. Мелилит представлен железистым акерманитом-алюмоакерманитом (смесь минералов $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$ и $(\text{CaNa})_2(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_7$) с примесью геленита, Gh $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ до 18 мол. %, а Al-клинопироксен содержит до 49 мол. % кушироита $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ [Глушкова и др., 2023б].

В паралавах часто находятся реликты ксенолитов карбонатно-силикатной породы, которые имеют визуально плохо различимые (размытые) контакты с матриксом. Минеральная ассоциация реликтов ксенолитов существенно отличается от таковой в паралавах и представлена геленитом, содержащим > 70 мол. % Gh, монтчеллитом-кирштейнитом, Al-диопсидом с примесью кушироита до 40 мол. %, кальцитом, перовскитом, цельзианом и другими минералами, которые, как предполагается, образовались на стадии термических преобразований мергелистого известняка [Савина и др., 2020; Peretyazhko et al., 2021]. Во многих образцах встречаются ксенолиты стекловатого клинкера, в разной степени пирогенно измененных пелитовых пород (аргиллитов, алевропесчаников) и оплавленные зёрна детритового кварца.

Для дальнейшего обсуждения полученных данных опишем более детально фазовый состав такой паралавы в обр. MN-1420 (см. рис. 4, е). В паралаве находятся реликты ксенолитов пелитовой породы (клинкер по аргиллиту), матрикс которых состоит из агрегата фаз субмикронных размеров (< 1 мкм) — стекла, кристобалита, индиалита (см. рис. 6, а) и муллита, диагностированных по КР-спектрам и СЭМ ЭДС. В наиболее стекловатых фрагментах ксенолитов встречаются относительно крупные зёрна кордиерита размером 20—40 мкм изометричной формы, иногда с кристаллическими очертаниями, содержащие субмикронные включения кристобалита и муллита. Некоторые мелкие ксенолиты клинкера полностью расплавлены и состоят из алюмосиликатного стекла, в котором находятся единичные округлые включения размером < 3—5 мкм пирротита, сростаний самородного Fe и пирротина с штрейберзитом Fe_3P . В матриксе паралавы встречаются вкрапленники самородного Fe, а в центральной зоне некоторых удлинённых фенокристов плагиоклаза — округлые включения — сростки штрейберзита, самородного Fe и пирротина. Отметим, что фосфиды Fe встречались ранее в образце мелилит-нефелиновой паралавы MN-1412, где в центральной зоне нескольких крупных фенокристов плагиоклаза были обнаружены

включения размером $< 2\text{--}3$ мкм (редко до 5 мкм) баррингерита Fe_2P , шрейберзита и эвтектики $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3P — стеадита Fe_4P [Савина и др., 2020].

МИНЕРАЛЫ И СТЕКЛА ПИРОГЕННЫХ ПОРОД

Полиморфы кремнезема. Реликтовые (оплавленные или частично растворённые) зёрна детритового кварца встречаются во всех разновидностях пирогенных пород. Больше всего таких зёрен в кристобалитовом клинкере. Другие полиморфы кремнезема, диагностированные рентгенофазовым анализом и по КР-спектрам, представлены породообразующими минералами — кристобалитом и тридимитом в α -модификациях. Как правило, детритовый кварц не содержит примесей на уровне разрешающей способности СЭМ ЭДС. В некоторых микролитах кристобалита определено до 1 мас. % Al_2O_3 . Для тридимита характерно наибольшее количество примесей (мас. %): $2\text{--}5$ Al_2O_3 , $1\text{--}3$ FeO , до 0.4 K_2O .

Муллит и силикаты Si-Al-Fe. Небольшие размеры игольчатых кристаллов и зерен субмикронных и микронных размеров ($< 1\text{--}2$, редко до 3 мкм) муллита не позволяют определить их состав. По качественным оценкам состава, учитывающим наложение фаз в области СЭМ ЭДС анализа, муллит $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ ($x = 0.2\text{--}0.9$) может быть спутан с силлиманитом $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ и зуниитом $\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_{18}\text{Cl}$, которые имеют близкие концентрации SiO_2 и Al_2O_3 . Диагностика муллита в пирогенных породах проводилась по КР-спектрам, на которых наблюдаются следующие полосы поглощения разной интенсивности (см^{-1}): $\sim 300, 410, 450, 595, 670, 955, 1030, 1123$ (рис. 8, а) и нет полос H_2O , гидроксила в области $3000\text{--}3600$ см^{-1} . Форма и положение наиболее хорошо проявленных пиков ($\sim 300, 400, 600$ и 960 см^{-1}) близки к таковым на КР-спектрах природного муллита о. Мулл [Bost et al., 2016] и эталонных образцов в базе RRUFF (см. рис. 8, в).

Во всех образцах клинкера муллит содержит $1\text{--}3$ мас. % Fe_2O_3 . В обогащенных муллитом фрагментах матрикса также встречаются мелкие игольчатые микролиты и зерна силикатов Si-Al-Fe, некоторые из которых имеют близкий к ставролиту $\text{Fe}_2^{2+}\text{Al}_9(\text{SiAl})_4\text{O}_{20}(\text{O},\text{OH})_4$ состав — яркие фазы на BSE изображениях, содержащие до $20\text{--}24$ мас. % FeO (см. рис. 5). В структуре муллита Fe^{3+} может изоморфно замещать Al^{3+} . Была экспериментально определена температурная зависимость растворимости Fe^{3+} , по которой содержание Fe_2O_3 в муллите закономерно снижается от 10.5 до 2.5 мас. % при увеличении температуры от 1300 до 1670 °C, а максимальная концентрация Fe_2O_3 достигает 12.5 мас. % (6 мол. %) [Schneider, 1987]. Установлено, что КР-спектр силиката Si-Al-Fe в обр. MN-1405 отличается от такового для ставролита по положениям пиков и отсутствию гидроксила. При этом слабо проявлена полоса поглощения около 600 см^{-1} , которую связывают с деформационными колебаниями группы AlO_6 [Bost et al., 2016], но наблюдаются пики около 460, 670 и 1025 см^{-1} , характерные для муллита (см. рис. 8, а, б). Основываясь на экспериментальных данных [Schneider, 1987] и особенностях КР-спектров, мы предполагаем, что некоторые зёрна обогащенных железом силикатов представлены железистым муллитом. В матриксе клинкера находятся также микролиты и зёрна субмикронных размеров других недиагностированных силикатов Si-Al-Fe (см. рис. 5), возможно, редких и новых минералов.

Минералы группы кордиерита. По данным СЭМ ЭДС и КР-спектроскопии наиболее разнообразны по составу и структурному состоянию минералы группы кордиерита в кристобалитовом клинкере (табл. 2, ан. 1—10; рис. 6, 9). Кордиерит с максимальным значением $\text{Mg}\#$, $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) = 0.62$ при среднем $0.53\text{--}0.55$ является породообразующим минералом в образцах MN-1365 и MN-1405. Единичные дендритовые кристаллы ферроиндиалита ($\text{Mg}\# = 0.2\text{--}0.4$) обнаружены в обр. MN-1365. В клинкере MN-1408 встречаются в примерно равном соотношении незональные фенокристы кордиерита ($\text{Mg}\# = 0.5\text{--}0.6$) и секанинита ($\text{Mg}\# = 0.4\text{--}0.5$). Значение $\text{Mg}\#$ более всего варьирует (от 0.3 до 0.6) в минералах этой группы из обр. MN-1403, где в кислом калиевом стекле и в симплектиках с кристобалитом находятся как микролиты и дендритовые кристаллы индиалита, ферроиндиалита, так и кордиерита, секанинита (см. рис. 5, в—е).

В паралаве (обр. MN-1363 и MN-1368) породообразующий секанинит имеет наиболее железистый состав и небольшой интервал значения $\text{Mg}\#$ от 0.15 до 0.24 (см. табл. 2, ан. 11, 12; рис. 9). По данным КР-спектроскопии, ксенолиты кристобалитового клинкера в паралавах содержат индиалит и кордиерит (обр. MN-1420, при среднем $\text{Mg}\# = 0.55$) либо секанинит и ферроиндиалит (обр. MN-1370, при среднем $\text{Mg}\# = 0.38$) (см. табл. 2, ан. 13, 14; рис. 9).

Характерной особенностью состава всех минералов группы кордиерита является примесь калия, количество которого изменяется от 0.02 до 0.15 ф. ед. ($0.2\text{--}1.2$ мас. % K_2O) вне зависимости от их структуры (см. табл. 2). Кроме того, в минералах этой группы отмечаются примеси (мас. %): $0.2\text{--}0.5$ TiO_2 , иногда $0.1\text{--}0.3$ CaO и $0.1\text{--}0.2$ Na_2O в краевой зоне фенокристов. Кордиерит-секанинит в обр. MN-1408 содержит $0.1\text{--}0.3$ мас. % MnO . Наиболее высокую концентрацию MnO имеют минералы группы кордиерита в ксенолитах клинкера из кристобалит-фаялитовой паралавы (обр. MN-1370, $0.5\text{--}1.2$ мас. %) и тридимит-секанинитовой паралавы (обр. MN-1363 и MN-1368, $2\text{--}7$ мас. %; табл. 2, ан. 12).

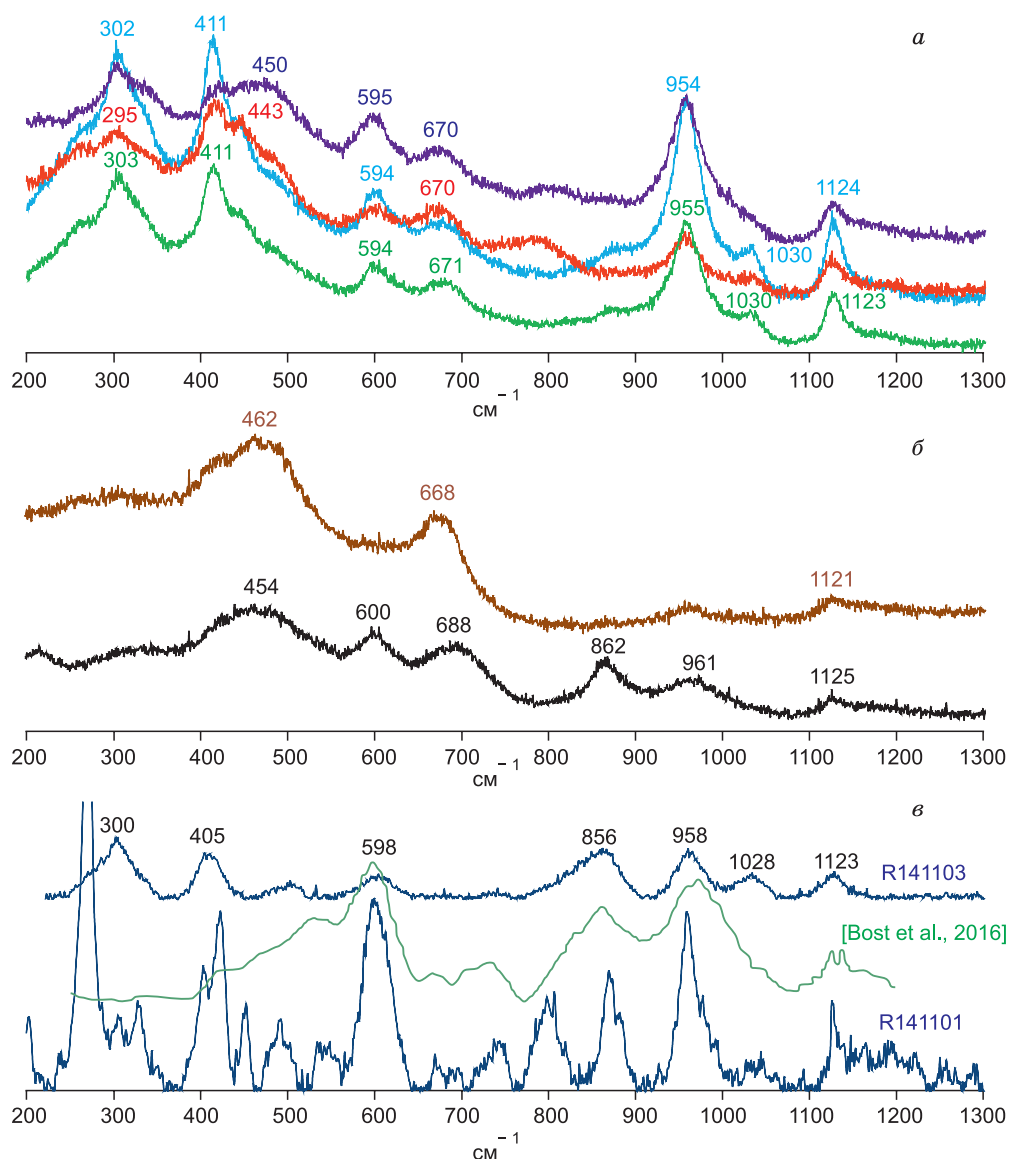


Рис. 8. КР-спектры муллита (а) и безводного силиката Si-Al-Fe, предположительно, железистого муллита (б) из образца кристаллитового клинкера MN-1405 в сравнении с эталонным муллитом, по [Bost et al., 2016] и базы RRUF (в).

Полосы поглощения на КР-спектрах муллита (обр. R141103, R141101) приводятся относительно нулевой базовой линии.

Группа оливина. Mg-Fe-Ca оливины — второстепенные минералы мелилит-нефелиновых паралав, подробно описаны ранее [Перетяжко и др., 2018; Савина и др., 2020; Глушкова и др., 2023a]. В обогащенных Fe пирогенных породах (железистых паралавах, обр. MN-1363, MN-1368 и MN-1370), изученных в настоящей работе, оливин представлен фаялитом с относительно небольшим количеством Mg (0.2—0.3 ф. ед.) и примесью Mn (0.05—0.25 ф. ед.) (табл. 3, ан. 1—4). В тридимит-секанинаитовой паралаве (обр. MN-1368) фаялит содержит максимальное количество Mn (~ 0.3 ф. ед., до 10 мас. % MnO). В оливине из кристаллит-фаялитовой паралавы (обр. MN-1370) концентрация Mn меньше (0.1—0.2 ф. ед., 2—3 мас. % MnO). Здесь встречаются единичные зерна зонального фаялита, реликтовое ядро которых представлено гортонолитом (Fa_{33-53}). В образцах MN-1368 и MN-1370 фаялит содержит 1—3 мас. % P_2O_5 . Наиболее высокая концентрация P_2O_5 (до 3—5 мас. %) обнаружена в фаялите из паралавы MN-1370.

Группа пироксена. Пироксен встречается во всех разновидностях паралав в виде идиоморфных фенокристов и микролитов размером до 0.5 мм, реже — в удлинённых дендритовых кристаллах и зёрнах разной морфологии. Клинопироксен является одним из главных породообразующих минералов мелилит-нефелиновых паралав [Савина и др., 2020]. Для его фенокристов характерно зональное строение:

Таблица 2. Средние составы и кристаллохимические формулы минералов группы кордиерита

Компонент	1365		1403				1405	1408		1363	1368	1370	1420
	кор.	сек.	кор-сек.	Fe-инд.	Fe-инд.	кор.	кор.	кор.	кор.-сек.	сек.	сек.	сек.	инд.
	(39)	(8)	(11)	(5)	(6)	(5)	(45)	(28)	(24)	(51)	(44)	(51)	(27)
SiO ₂ , мас. %	47.54	47.90	48.40	48.65	48.45	49.75	46.77	48.74	47.20	45.79	45.63	48.44	47.99
TiO ₂	0.23	—	0.15	0.16	0.20	0.18	0.16	0.20	0.30	0.20	0.21	0.24	0.25
Al ₂ O ₃	33.57	31.98	31.13	30.85	30.31	31.84	33.34	31.51	32.54	31.20	31.60	31.75	33.73
FeO	9.85	13.39	11.13	11.95	12.95	9.36	10.30	9.68	11.41	17.31	15.71	12.05	8.77
MnO	—	—	—	—	—	—	—	0.24	0.14	0.69	2.30	0.81	0.13
MgO	6.79	5.23	6.27	5.70	4.86	6.61	6.52	6.89	5.41	2.70	2.56	4.58	6.28
CaO	—	—	—	0.14	—	—	—	0.14	0.12	—	—	0.24	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	0.24	0.26	—	—	—	—	0.24
K ₂ O	0.46	0.56	0.30	0.21	0.37	0.24	0.31	0.35	0.35	0.46	0.58	0.80	0.14
Сумма	98.43	99.05	97.38	97.66	97.14	97.99	97.64	98.01	97.46	98.35	98.59	98.91	97.53
Si, ф. ед.	4.937	5.014	5.096	5.127	5.130	5.140	4.916	5.088	4.991	4.959	4.937	5.083	4.994
Ti	0.018	—	0.011	0.013	0.014	0.014	0.012	0.016	0.024	0.016	0.017	0.019	0.020
Al	4.110	3.947	3.867	3.834	3.827	3.900	4.130	3.879	4.058	3.983	4.029	3.930	4.138
Mg	1.052	0.816	0.986	0.896	0.926	1.026	1.021	1.074	0.853	0.436	0.412	0.716	0.974
Fe ²⁺	0.856	1.172	0.981	1.055	1.026	0.810	0.905	0.845	1.010	1.569	1.421	1.059	0.764
Mn	—	—	—	—	—	—	—	0.021	0.012	0.063	0.211	0.072	0.012
Ca	—	—	—	0.016	—	—	—	0.016	0.013	—	—	0.027	—
Na	—	—	—	—	—	—	0.049	0.053	—	—	—	—	0.048
K	0.061	0.074	0.041	0.029	0.042	0.032	0.041	0.047	0.048	0.063	0.080	0.108	0.019
Сумма	11.033	11.023	10.982	10.969	10.964	10.923	11.075	11.039	11.008	11.089	11.108	11.014	10.969
O	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Mg#	0.55	0.41	0.50	0.46	0.40	0.55	0.53	0.55	0.46	0.21	0.20	0.38	0.56

Примечание. Здесь и далее: в скобках указано количество анализов, по которым рассчитаны средние значения. Mg# = Mg/(Mg + Fe + Mn). Прочерк — ниже предела обнаружения СЭМ ЭДС. Формулы рассчитаны на 18 атомов кислорода; кор. — кордиерит, кор.-сек. — кордиерит-секанинаит, сек. — секанинаит, Fe-инд. — ферроиндиалит; инд. — индиалит. Диагностика минералов по КР-спектрам (см. рис. 6) и среднему значению Mg#.

от центра к краю снижается содержание Al, Mg и возрастает Fe. При этом центральные обогащенные Mg зоны (Mg#, Mg/(Mg + Fe²⁺ + Fe³⁺) = 0.5—0.8) содержат Al_{VI} (до 49 мол. % минала кушироита CaAl₂SiO₆), что приводит к смещению точек состава минерала на классификационной диаграмме Wo, CaSiO₃—En, Mg₂Si₂O₆—Fs, Fe₂Si₂O₆ выше полей диопсида и геденбергита [Глушкова и др., 20236].

Ортопироксен — акцессорный минерал кристобалитового клинкера и второстепенный минерал тридимит-секанинаитовой паралавы, диагностирован как ферросилит по СЭМ ЭДС и КР-спектрам. Отметим, что при относительно небольшом количестве пироксена в этих породах его однозначная диагностика по данным порошковой дифрактометрии затруднительна. В то же время КР-спектры ферросилита и клиноферросилита сильно различаются и их можно использовать для локальной диагностики фаз. Ферросилит содержит 76—89 мол. % минала Fs и большое количество примесей (мас. %): < 10 Al₂O₃, < 8 MnO, < 1 TiO₂, < 0.8 CaO, < 2 P₂O₅ (см. табл. 3, ан. 5, 6). Для этого ортопироксена в образце паралавы MN-1368 характерны наиболее высокие концентрации марганца (6—8 мас. % MnO, 0.2 — 0.3 ф. ед. Mn; см. табл. 3, ан. 6).

Оксиды Fe и Ti. В кристобалитовом клинкере встречаются единичные частично растворённые зёрна ильменита, рутила, псевдобрукита и Ti-магнетита, содержащего 10—23 мас. % TiO₂. Для тридимит-секанинаитовой паралавы (обр. MN-1363 и MN-1368) характерен Ti-магнетит с большим диапазоном концентрации минала ульвошпинели (5—80 мол. %) и примесью Al (< 10 Al₂O₃ мас. %, табл. 4, ан. 1—4). В образце MN-1368 этой паралавы ксенолиты клинкера содержат микролиты шпинели, точки состава которой на диаграмме Fe²⁺/(Mg + Fe²⁺)—Fe³⁺/(Al + Fe³⁺) находятся в поле герцинита—Фепикотита (см. табл. 4, ан. 5). В кристобалит-фаялитовой паралаве (обр. MN-1370) породообразующим минералом является Al-магнетит с концентрацией Al₂O₃ до 23 мас. % (см. табл. 4, ан. 6, 7).

По рентгенофазовому анализу и КР-спектрам матрикс железистых пирогенных пород в обр. MN-1369 состоит гематит, а в обр. MN-1416 — магнетит-якобит и гематит (см. рис. 4, з; 7, е). По данным СЭМ ЭДС, в гематите присутствует небольшое количество примесей (мас. %): $< 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $< 1.5 \text{ MnO}$ и $< 0.5 \text{ MgO}$. Магнетит-якобит или Fe-Mn шпинель изоморфного ряда $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ — $(\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Mg})$

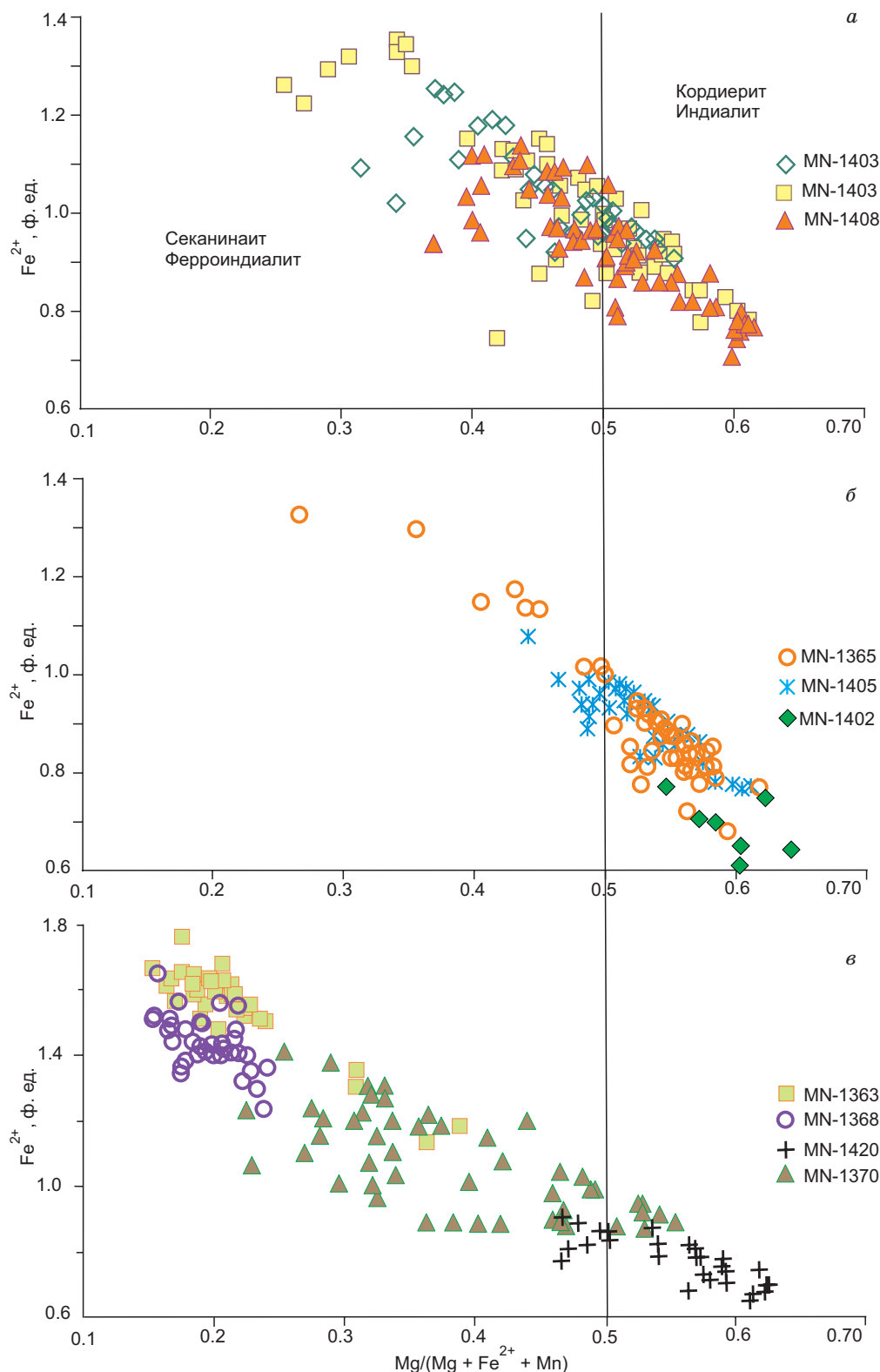


Рис. 9. Составы минералов группы кордиерита на диаграмме $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})$ — Fe^{2+} .

Составы и кристаллохимические формулы минералов представлены в табл. 2.

Таблица 3. Средние составы и кристаллохимические формулы минералов групп оливина и ферросилита

Компонент	1363	1368	1370		1363	1368
	(16)	(33)	(38)	(11)	(8)	(16)
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂ , мас. %	29.77	29.45	29.24	33.40	43.04	43.75
TiO ₂	0.19	—	—	—	0.35	0.49
Al ₂ O ₃	0.33	—	0.20	0.64	3.12	4.80
FeO	64.80	60.06	60.71	30.23	45.89	40.18
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	2.56	1.74
MnO	2.31	7.88	4.62	9.40	1.71	7.24
MgO	2.01	2.26	3.36	24.06	2.62	1.88
CaO	—	—	—	—	0.65	0.52
P ₂ O ₅	—	—	1.03	1.83	—	—
Сумма	99.41	99.65	99.15	99.56	100.97	100.59
Si, ф. ед.	0.996	0.989	0.969	0.948	1.866	1.849
Ti	0.005	—	—	—	0.016	0.019
Al	0.013	—	0.008	0.021	0.156	0.240
Mg	0.100	0.113	0.166	1.018	0.165	0.119
Fe ²⁺	1.813	1.686	1.682	0.718	1.625	1.423
Fe ³⁺	—	—	—	—	0.081	0.056
Mn	0.065	0.224	0.130	0.226	0.061	0.260
Ca	—	—	—	—	0.030	0.020
P	—	—	0.029	0.044	—	—
Сумма	2.993	3.011	2.984	2.975	2.000	2.001
O	4	4	4	4	6	6
Fa, мол.%	94.8	93.7	91.0	41.4	87.0	78.2
Fs	—	—	—	—	—	—
Mg#	0.05	0.06	0.09	0.59	0.09	0.07

Примечание. Формулы рассчитаны на 4 и 6 атомов кислорода соответственно для оливина и пироксена, а концентрации FeO и Fe₂O₃ — по стехиометрии пироксена. Mg# = Mg/(Mg + Fe²⁺ + Fe³⁺). 1—3 — фаялит, 4 — гортонолит; 5, 6 — ферросилит. Fa, Fs — миналы фаялита и ферросилита.

(Fe³⁺Mn³⁺)O₄ содержит (мас. %): 8—17 MnO, 3—6 TiO₂, < 2 Al₂O₃, < 1 мас. % MgO (см. табл. 4, ан. 10). Относительно низкая сумма в анализах магнетита-якобсита может быть связана с присутствием в его составе некоторого количества Mn³⁺.

Акцессорные и редкие минералы. В кристобалитовом клинкере встречаются единичные зёрна циркона, монацита-(Ce), ксенотима, барита, а в паралавах разного состава — фторапатит, кальцит, барит, гётит и недиагностированные силикатно-железистые фазы переменного состава (вероятно, гипергенные), в том числе обогащенные P (обр. MN-1370), с суммами анализов 70—80 мас. %, которые, по данным КР-спектроскопии, содержат молекулярную воду.

В образце кристобалит-фаялитовой паралавы MN-1370 часто встречаются микролиты фторапатита (см. табл. 4, ан. 8) и более редко — мелкие (5—20 мкм) выделения безводного Fe-Ca-Mn фосфата, состав которого может быть рассчитан на кристаллохимическую формулу минерала группы графтонита (Fe²⁺MnCa)₃(PO₄)₂ (см. табл. 4, ан. 9). Обычно такой фосфат находится в интерстициях между микролитами (зёрнами) фаялита в крупных удлиненных (игольчатых) выделениях, образующих структуру спинифекс матрикса (см. рис. 7, в, з).

Анализировался КР-спектр безводного фосфата Fe-Ca-Mn в сравнении с таковыми для фторапатита и минералов группы графтонита (рис. 10, а). По [Pieczka et al., 2018], КР-спектры Ca-Mn минералов группы графтонита имеют несколько характеристических полос поглощения (см. рис. 10, б), которые связаны с валентными колебаниями групп PO₄ (см⁻¹): графтонит-(Ca) ~968, 1013 и 1032 (сильные), 1098 и 1106 (средние); графтонит-(Mn) ~966 (сильный), 1025 (средний) и 1117 (слабый). Для графтонита из базы данных RRUFF (обр. R070153) характерны близкие по положению пики (см⁻¹): ~970 и 1027 (сильные), 460, 595 и 1122 (слабые). В КР-спектре беусита-(Ca) наблюдаются три сильных пика ~961, 1008 и 1027 см⁻¹ и два средней интенсивности ~1090 и 1104 см⁻¹ [Hawthorne et al., 2018]. Предполагается, что пики в интер-

Таблица 4. Средние составы и кристаллохимические формулы аксессуарных и редких минералов

Компонент	1363			1368		1370				1416
	(4)	(3)	(7)	(5)	(17)	(5)	(9)	(10)	(15)	(45)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂ , мас. %	—	—	—	—	—	—	—	0.88	0.65	0.43
TiO ₂	4.94	10.52	17.90	9.33	21.61	0.89	1.72	—	—	3.94
Al ₂ O ₃	5.49	11.50	5.82	6.75	6.38	2.93	17.09	0.33	0.33	1.30
FeO	34.63	42.20	47.91	39.60	49.92	30.85	33.90	3.93	26.00	23.31
Fe ₂ O ₃	51.81	35.40	27.45	41.15	18.87	62.76	46.42	—	—	56.69
MnO	1.41	0.92	0.86	1.18	3.00	1.42	1.73	3.09	6.47	10.39
MgO	—	—	—	—	0.04	—	—	0.43	4.27	0.48
CaO	—	—	—	—	—	—	—	47.19	19.18	0.28
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	39.05	40.62	—
V ₂ O ₃	—	0.39	0.28	1.56	1.09	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	3.07	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—	—	0.68	—	—
Сумма	98.27	100.93	100.22	99.56	100.35	98.86	100.86	97.17	97.52	96.82
Si, ф. ед.								0.077	0.036	0.017
Ti	0.140	0.281	0.493	0.259	0.590	0.044	0.045			0.116
Al	0.245	0.481	0.251	0.293	0.273	0.463	0.697	0.034	0.022	0.060
Mg					0.002			0.056	0.358	0.028
Fe ²⁺	1.095	1.253	1.466	1.222	1.497	0.995	0.983	0.289	1.225	0.766
Fe ³⁺	1.474	0.946	0.756	1.143	0.517	1.451	1.213			1.677
Mn	0.045	0.028	0.027	0.037	0.092	0.044	0.051	0.230	0.309	0.346
Ca								4.448	1.158	
P								2.908	1.938	
V		0.011	0.008	0.046	0.032					
F								0.853		
Cl								0.102		
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	8.043	5.046	3.000
O	4	4	4	4	4	4	4	12	8	4

Примечание. Концентрации FeO, Fe₂O₃ и формулы рассчитаны кислородным методом по стехиометрии минералов. 1—4 — Ti-магнетит с большими вариациями минала ульвошпинели; 6, 7 — Al-магнетит, 5 — герцинит; 8 — фторпатит (сумма анализа с учетом поправки на F и Cl), 9 — безводный фосфат Fe-Ca-Mn, предположительно, из группы графтонита; 10 — магнетит-якобит.

вале 590—458 см⁻¹ графтонита-(Ca), 587—423 см⁻¹ графтонита-(Mn) и 592—416 см⁻¹ беусита-(Ca) связаны с деформационными колебаниями групп PO₄ и валентными колебаниями полиэдров CaO₈ и MnO₆, а слабые пики в диапазоне < 400 см⁻¹ — с угловыми деформациями Ca и Mn полиэдров.

На КР-спектре безводного фосфата Fe-Ca-Mn наблюдаются пики в интервалах 1140—950, 560—435 см⁻¹, характерные для групп PO₄, полиэдров Ca и Mn, но их положение и интенсивности отличаются от таковых для графтонита, графтонита-(Ca), графтонита-(Mn) и беусита-(Ca) (см. рис. 10, а). Различия КР-спектров могут быть связаны с высокой концентрацией Ca (> 1 ф. ед.) и примесью Mg (до ~0.4 ф. ед.) в фосфате, что нехарактерно для минералов группы графтонита. В этой связи безводный фосфат может быть необычной разновидностью графтонита-(Ca) либо новым минералом.

Стекло. Из всех изученных пирогенных пород кристобалитовый клинкер (обр. MN-1365, MN-1402, MN-1403 и MN-1408) содержит больше всего стекла — кислого алюмосиликатного, плюмазитового (peraluminous, A/CNK = 1.2—1.4, A/NK = 1.5—1.6; табл. 5). Средние суммы оксидов в анализах из разных образцов изменяются от 93 до 97 мас. %. Невязка сумм связана с наличием в стекле воды, что подтверждается КР-спектрами (в области 3000—3600 см⁻¹ наблюдается пик молекулярной воды). На TAS диаграмме вулканических пород большинство точек, нормированных к 100 мас. % составов стекла, находится в поле риолита и небольшая часть — в поле дацита при вариациях SiO₂ 67—78 мас. %, суммы K₂O + Na₂O от 5 до 8 мас. % и преобладании K₂O (4—6 мас. %) над Na₂O (1—3 мас. %) (см. рис. 2; табл. 5, ан. 1—4).

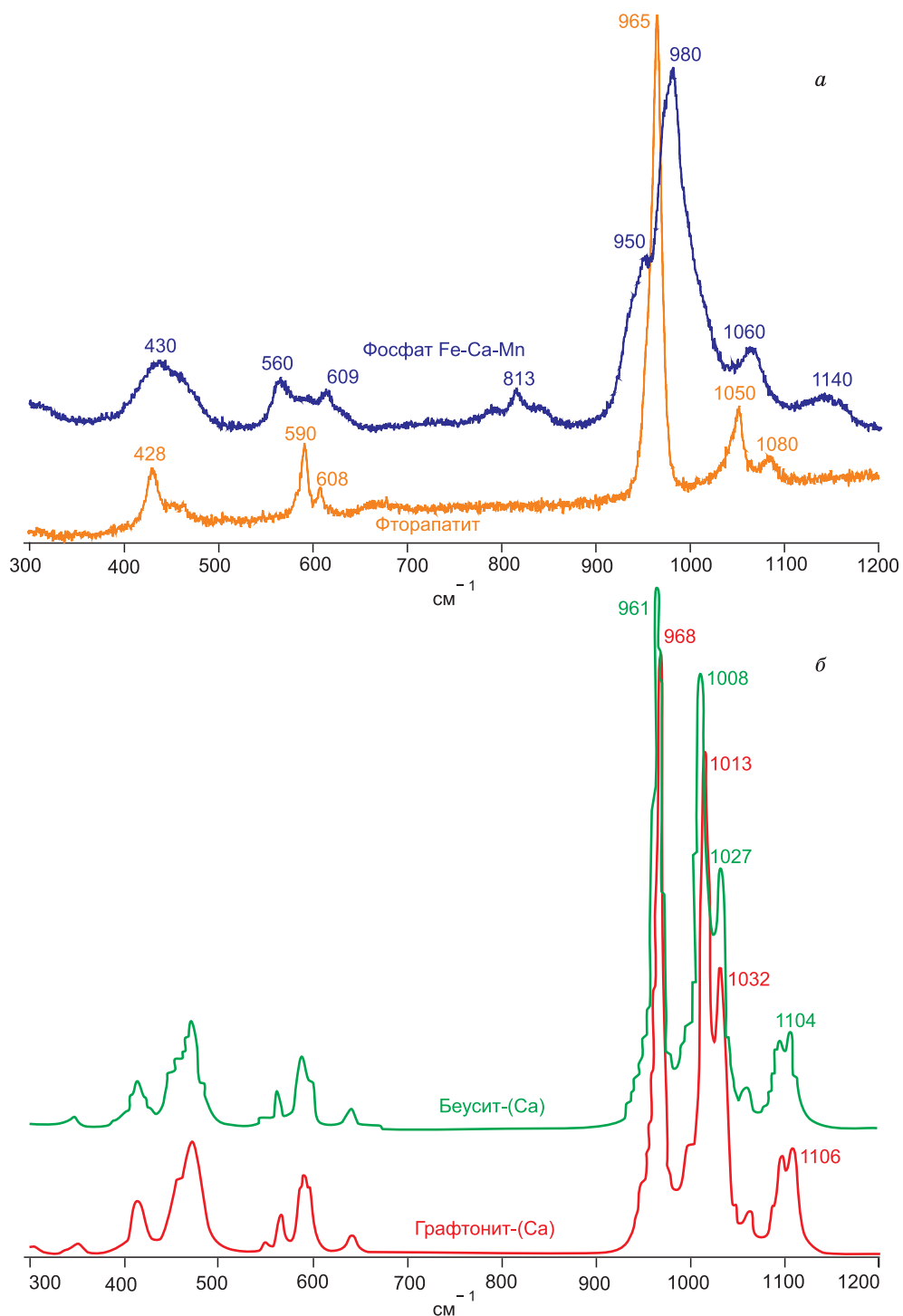


Рис. 10. КР-спектры безводного фосфата Fe-Ca-Mn, фторапатита (а) и минералов группы графтонита (б).

КР-спектры графтонита-(Ca), по [Piecicka et al., 2018], беусита-(Ca), по [Hawthorne et al., 2018].

Тридимит-секанинаитовая паралава (обр. MN-1363 и MN-1368) содержит кислое алюмосиликатное калиевое, плюмазитовое стекло ($A/CNK = 1.0—1.2$, $A/NK = 1.1—1.2$), но в меньшем количестве по сравнению с кристаллитовым клинкером. Стекло, по данным КР-спектроскопии, имеет небольшое количество молекулярной воды (суммы анализов варьируют от 96 до 97 мас. %; см. табл. 5, ан. 5, 6). Меньше всего стекла в раскристаллизованной кристаллит-фаялитовой паралаве MN-1370. Здесь стекло металоалюминоземистое-агпаитовое (metaluminous-peralkaline, $A/CNK = 0.7—1.0$, $A/NK = 0.9—1.6$) и относительно

Таблица 5.

Средние составы силикатного стекла в пирогенных породах

Компонент	1365 (35)	1402 (11)	1403 (21)	1408 (25)	1363 (46)	1368 (52)	1370 (4)
	1	2	3	4	5	6	7
	Кристаллитовый клинкер				Железистые паралавы		
SiO ₂ , мас. %	70.32	71.80	70.10	71.31	71.60	71.89	72.45
TiO ₂	1.23	0.47	0.84	1.32	0.45	0.54	—
Al ₂ O ₃	13.72	14.42	13.82	12.76	12.37	12.97	12.74
FeO	2.70	1.04	2.62	1.75	1.61	1.46	1.90
MnO	—	—	—	—	—	0.15	0.21
CaO	0.96	1.11	1.68	0.78	0.50	0.64	0.83
Na ₂ O	2.11	3.24	2.53	2.31	1.21	1.81	1.49
K ₂ O	5.35	3.19	4.41	4.31	7.75	7.96	8.03
BaO	—	—	—	—	—	—	0.41
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0.82	0.88	1.27
Сумма	96.39	95.27	95.99	94.54	96.31	98.29	99.33
A/CNK	1.33	1.43	1.22	1.30	1.12	1.03	0.88
A/NK	1.47	1.61	1.51	1.49	1.20	1.12	1.03

Примечание. Прочерк — ниже предела обнаружения СЭМ ЭДС метода. $A/CNK = Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$, $A/NK = Al_2O_3/(Na_2O + K_2O)$, мол. %.

«сухое» (суммы анализов 97.0—99.8 мас. %; см. табл. 5, ан. 7). Стекло в железистых паралавах по сравнению с таковым в кристаллитовом клинкере имеет близкие концентрации SiO₂ (69—76 мас. %) и Al₂O₃ (12.4—13.0 мас. %), но значительно более калиевый и щелочной состав (6—10 мас. % K₂O, 8—12 мас. % K₂O + Na₂O), а также содержит примесь P₂O₅ до 1.6 мас. % (см. табл. 5, рис. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ

Образование разнообразных пород пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид было вызвано подземным горением угля в раннемеловой осадочной толще, которое наблюдалось здесь в разное время, начиная с XVIII в. [Покровский, 1949; Савина и др., 2020]. Многостадийные природные подземные угольные пожары и процессы эрозии сформировали на площади комплекса современный рельеф «горельника». В результате частичного плавления пелитовых пород (аргиллитов, алевролитов, алевропесчаников), содержащих разное количество железа, образовался клинкер и железистые паралавы с породообразующими минералами группы кордиерита, муллита, кристаллитом, тридимитом, фаялитом, оксидами Fe и Ti в разном соотношении.

Анализ геохимических особенностей пирогенных пород комплекса дает все основания считать, что все они формировались при разной степени плавления раннемеловой осадочной толщи, в которой минералы-концентраторы и носители примесных элементов имели близкие составы. На это указывают сходные по форме нормированные REE и мультиэлементные распределения разных типов термически измененных осадочных пород, кристаллитового клинкера и паралав (см. рис. 3).

Большое разнообразие минеральных ассоциаций паралав и пирогенных пород связаны с литологией (составом) осадочного протолита и локальными условиями полистадийных процессов формирования пирометаморфического комплекса. Здесь обнаружены редкие минералы: кирштейнит, Са-нефелин (давидсмитит), рёнит-куртит, бариевые Fe-Cu сульфиды группы джерфшерита (зоарит-оуэнсит) и фосфиды Fe [Савина и др., 2020]. Кристаллитовый клинкер содержит минералы группы кордиерита (индиалит, ферроиндиалит, кордиерит и секанинит). До настоящего времени ферроиндиалит был описан только в ксенолите аргиллита из базальтов в районе Эйфель, Германия [Чуканов и др., 2014] и в пирогенно измененных аргиллитах и клинкерах Нилгинского пирометаморфического комплекса в Монголии [Перетяжко и др., 2018].

Породообразующие минералы содержат редкие изоморфные примеси. В фаялите из кристаллит-фаялитовой паралавы (обр. MN-1370) концентрация P₂O₅ достигает 3 — 5 мас. %. Фосфоросодержащие оливины с высокой концентрацией P₂O₅ > 2 мас. % крайне редко встречаются в породах земного происхождения и в метеоритах [Troppe et al., 2004]. Наиболее высокое содержание P₂O₅ (до 23 мас. %) было обнаружено в Mg-Fe оливине пирометаморфического генезиса в продуктах частичного плавления гнейсов долины Тироль, Австрия [Schneider et al., 2013].

Минералы железистых паралав и пирогенных железистых пород имеют значительную примесь марганца. В железистом желваке (обр. MN-1416) из пирогенно измененного аргиллита породообразующим является магнетит-якобит с концентраций MnO до 17 мас. %. Минералы группы кордиерита в ксенолитах клинкера из кристобалит-фаялитовой паралавы (обр. MN-1370) содержат до 7 мас. % MnO. Обогащенный Mn (0.2—0.3 ф. ед.) ферросилит обнаружен в тридимит-секанинаитовой паралаве (обр. MN-1368). Отметим, что в группе пироксена известны только два редких марганцевых минерала с общей формулой $(\text{MnMg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — ромбический донпекорит (donpeacorite) и моноклинный каноит (kanoite).

Процессы и условия образования пирогенных пород.

Кристобалитовый клинкер. Для реконструкций процессов термических трансформаций минералов при пирогенном метаморфизме и частичном плавлении пелитовых пород необходимо учитывать особенности кристаллизации муллита, фазовые переходы полиморфов кремнезема и минералов группы кордиерита как на природных объектах, так и в экспериментальных системах.

При *P-T* параметрах спуррит-мервинитовой фации метаморфизма, сопоставимых с пирогенными процессами, пелиты (метапелиты) частично плавятся [Ревердатто, 1970]. Эвтектоидно-котектический расплав появляется на границах зёрен минералов (кварца, полевых шпатов, слюд, смешанослойных силикатов). Процесс инконгруэнтного плавления пелитовой породы зачастую остается незавершенным и в стекле сохраняются реликты оплавленных зёрен первичных минералов. В клинкерах, образованных по пелитовым породам, плавится тонкодисперсное аморфизованное вещество при более низких температурах по сравнению с крупными зёрнами силикатных минералов. Выделяют несколько этапов преобразования пелитовых пород в пирогенных процессах: 1) дегидратация—дегидроксиляция и сопряженная с ней аморфизация вещества (600—700 °C); 2) спекание тонкодисперсного материала с ограниченной кристаллизацией безводных оксидов и силикатов в ходе твердофазовых реакций (700—870 °C); 3) локальное плавление, появление эвтектических расплавов (кислых алюмосиликатных, обогащенных калием), кристаллизация кордиерита, муллита, шпинелидов, плагиоклаза (870—1200 °C) [Пирогенный ..., 2005].

Муллит начинает кристаллизоваться уже на ранней стадии пирогенного процесса в пелитовых породах при $T \sim 700^\circ\text{C}$ в ходе реакций дегидратации — дегидроксиляции и аморфизации слоистых силикатов, а при $T > 850^\circ\text{C}$ происходит его массовая кристаллизация, что типично для высокотемпературной силикатной керамики. В кристобалитовом клинкере Хамарин-Хурал-Хида муллит кристаллизовался из расплава и во многих фрагментах матрикса находятся скопления многочисленных игольчатых микролитов этого минерала (см. рис. 5, а, з, е). По-видимому, температура около 850 °C является минимальной для массовой кристаллизации муллита в кислом и обогащенном калием алюмосиликатном расплаве клинкера.

Используя методы КР-спектроскопии и СЭМ ЭДС, в клинкере были диагностированы минералы группы кордиерита в гексагональной (индиалит, ферроиндиалит) и в ромбической (кордиерит, секанинаит) модификациях. Обнаружены также образцы клинкера (MN-1403, MN-1365) и ксенолиты клинкера в образце мелилит-нефелиновой паралавы MN-1420, где в разных участках матрикса встречаются как гексагональные, так и ромбические минералы этой группы. Не установлено взаимосвязи между содержанием калия, которое достигает 0.15 ф. ед. (1.2 мас. % K_2O) в минералах группы кордиерита, и их структурой — гексагональной либо ромбической (см. табл. 2). Отметим, что индиалит-ферроиндиалит в клинкерах и пирогенно измененных аргиллитах Нилгинского пирометаморфического комплекса в Монголии также является К-содержащим [Перетяжко и др., 2018].

По экспериментальным данным установлено, что в расплаве, соответствующем по составу кордиериту, при $T > 1450^\circ\text{C}$ кристаллизуется только гексагональная стабильная форма кордиерита (индиалит), а в широком интервале от 1445 до 1050 °C — метастабильная [Putnis, 1980]. Ромбический кордиерит-секанинаит в стабильной форме образуется при $T < 1000^\circ\text{C}$ [Haefeker et al., 2012]. Находки гексагональных фаз индиалита и ферроиндиалита в кристобалитовом клинкере позволяют предположить, что максимальная температура частичного плавления пелитовой породы превышала 1050 °C, а кристаллизация кордиерита и секанинаита могла происходить в более низкотемпературных условиях.

Во всех образцах клинкера встречаются реликтовые зёрна детритового кварца, редко оплавленные или частично растворённые, а также повсеместно — породообразующий кристобалит в удлинённых микролитах (кристаллах) и в совместных срастаниях с ферроиндиалитом, секанинаитом или с плагиоклазом (см. рис. 5). Для дальнейшего обсуждения условий образования главных минералов пирогенных пород рассмотрим кратко особенности фазовых переходов полиморфов кремнезема. Из них только кварц (тригональный α -кварц) является стабильной формой в нормальных условиях. Теоретически при атмосферном давлении и нагревании α -кварц будет переходить в гексагональный β -кварц (573 °C), далее в гексагональный β -тридимит (870 °C), а затем в кубический β -кристобалит (1470 °C). При 1705 °C

β -кristобалит плавится с образованием кварцевого расплава. Изменения в кристаллической структуре приводят к снижению удельной плотности полиморфов от 2.649 г/см³ в α -кварц до 2.205 г/см³ в β -тридимите и 2.198 г/см³ в β -кristобалите. Пока температура изменяется медленно, весь процесс фазовых переходов полностью обратим [Heaney, Post, 1992]. Если быстро нагревать кварц, то β -кварц плавится при более низкой температуре ~ 1550 °C. При охлаждении (закаливании) расплав кремнезема превращается в кварцевое стекло (лешательерит). Полиморфы β -тридимит и β -кristобалит могут кристаллизоваться за пределами температурного диапазона их стабильности. В процессе охлаждения β -тридимит и β -кristобалит переходят в полиморфы с близкими структурами α -тридимита и α -кristобалита при 114 и 270 °C соответственно. Такой переход полностью обратим даже при относительно быстрых вариациях температуры, как и переход α -кварца в β -кварц.

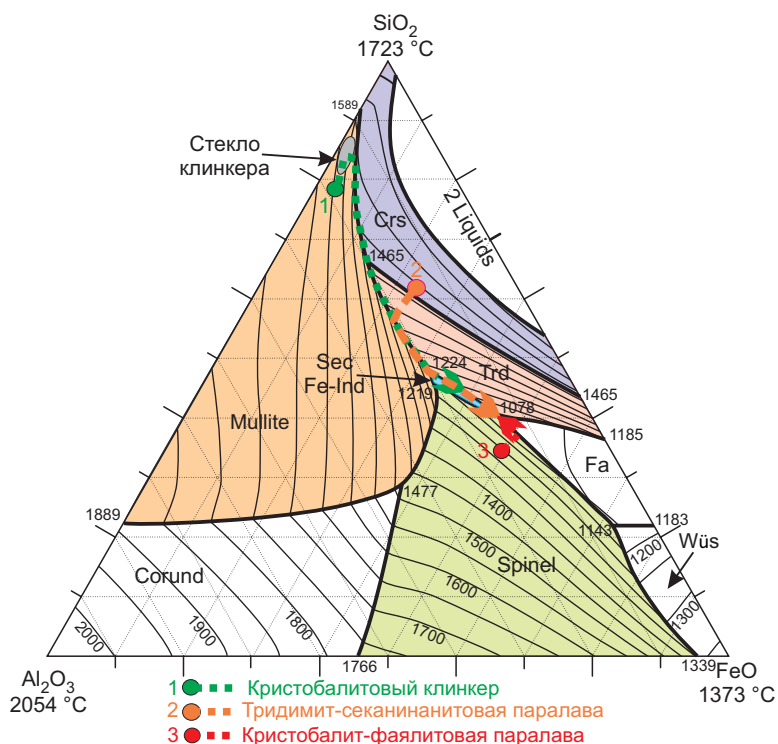
Считается, что при частичном плавлении пелитов (метапелитов) тридимит является равновесной (растущей из расплава) фазой, а кристобалит кристаллизуется метастабильно в поле устойчивости тридимита [Ревердатто, 1970]. В клинкерах зёрна обломочного детритового кварца сохраняются неизменными до 1300—1400 °C, кристобалит появляется как метастабильная фаза, а тридимит возникает при кристаллизации кислых расплавов [Пирогенный метаморфизм..., 2005]. Таким образом, массовое образование кристобалита в клинкере Хамарин-Хурал-Хида не может указывать на плавление пелита в поле стабильности β -кristобалита. Вместе с тем полное отсутствие тридимита и наличие многочисленных оплавленных зёрен детритового кварца в кристобалитовом клинкере позволяют считать возможным экстремальный нагрев пелитовой породы Хамарин-Хурал-Хида до температуры более 1470 °C. Для доказательства либо опровержения этого предположения необходимо анализировать различные физико-химические параметры (в том числе максимально достижимую температуру) при подземном горении угля в осадочных толщах.

Возможные тренды эволюции минерального состава клинкера рассмотрим на фазовых диаграммах ликвидусных фаз из работы [Prostakova et al., 2019], где приводится термодинамическая оптимизация оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ с учетом экспериментальных данных и физико-химического моделирования. Из диаграммы для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—FeO—SiO}_2$ (рис. 11, тренд 1) следует, что равновесная кристаллизация расплава, соответствующего среднему составу клинкера, начинается в поле муллита (1650—1600 °C), далее происходит котектическая кристаллизация кристобалита, тридимита и Fe-кордиерита, который образуется на небольшом участке ликвидусной поверхности в интервале температуры от 1224 °C до эвтектики системы при 1078 °C. Кордиерит в стабильной модификации не кристаллизуется при $T > 1050$ °C [Putnis, 1980]. Поэтому на этой фазовой диаграмме поле Fe-кордиерита должно рассматриваться как поле ферроиндиалита либо метастабильного секанинита. Полученный по фазовой диаграмме температурный интервал кристаллизации ферроиндиалита согласуется с данными [Balassone et al., 2004], по которым в ксенолитах аргиллита, захваченных лавой Везувия, K-содержащий индиалит с примесью Fe образовался при $T \sim 1200$ °C.

На основании вышесказанного можно сделать следующие заключения. Модель «равновесной» кристаллизации расплава кристобалитового клинкера (см. рис. 11, тренд 1) противоречит его фазовому составу, в кото-

Рис. 11. Поверхность ликвидуса системы Al—Fe—Si—O в проекции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—FeO—SiO}_2$, по экспериментальным данным и термодинамической оптимизации.

Фазовая диаграмма из работы [Prostakova et al., 2019] с дополнениями авторов. Оксидные фазы находятся в равновесии с металлическим железом, $P = 1$ бар. В вершинах диаграммы приводятся температуры плавления оксидов, а на котектических линиях и в точке эвтектики — температуры фазовых переходов. Поля минералов: Crs — кристобалит, Trd — тридимит, Sec и Fe-Ind — секанинит и ферроиндиалит, Fa — фаялит, Wüs — вюстит.



ром нет тридимита, а также особенностям кристаллизации муллита при плавлении пелитовых пород в температурном диапазоне выше 700 °C [Пирогенный метаморфизм..., 2005]. Муллит в клинкере, по-видимому, образовался в процессе дегидратации—дегидроксидации и инконгруэнтного плавления тонкодисперсного аморфизованного вещества пелитовой породы (аргиллита-алевролита), а при $T > 850$ °C в кислом алюмосиликатном расплаве происходила его массовая кристаллизация. В процессе подземного горения пластов угля нагревание пород вышележащей осадочной толщи превышало 1050 °C (по условиям кристаллизации минералов группы кордиерита), а в локальных участках достигало температуры плавления зерен детритового кварца (> 1300 — 1400 °C) и, возможно, поля устойчивости стабильного β -кристобалита (> 1470 °C). В наиболее расплавленных участках матрикса клинкера в обогащенном Al, Mg, Fe и K кислом плюмазитовом расплаве кристаллизовались симплектиты β -кристобалита (возможно, метастабильного в поле устойчивости β -тридимита) с индиалитом-ферроиндиалитом, кордиеритом-секанинитом либо с плагиоклазом (см. рис. 5, в, е). Минералы группы кордиерита (индиалит, ферроиндиалит) в отдельных фрагментах матрикса клинкера сохранили свою гексагональную структуру, вероятно, благодаря очень быстрому охлаждению и стеклованию высокотемпературного кислого алюмосиликатного расплава.

Железистые пирогенные породы. Минеральная ассоциация, включающая K-содержащий секанинит, тридимит, Ti-магнетит, клиноферросилит (или ферросилит) и кислое калиевое алюмосиликатное стекло как в тридимит-секанитанитовой паралаве Хамарин-Хурал-Хида со структурой спинифекс матрикса, часто описывается в породах пирометаморфических комплексов [Foit et al., 1987; Grapes, 2011; Grapes et al., 2011; Sharygin et al., 2014]. Образцы MN-1363 и MN-1368 такой паралавы хорошо раскристаллизованны (см. рис. 7, а, б), и слагающие их минеральные ассоциации могли формироваться из силикатно-железистого расплава, возможно, в условиях, близких к равновесию. На фазовой диаграмме (см. рис. 11, тренд 2) кристаллизация расплава такой паралавы начинается с кристобалита вблизи поля тридимита, затем продолжается в поле тридимита и далее по котектике с муллитом и секанинитом завершается в эвтектике с образованием фаялита. В реально наблюдаемой минеральной ассоциации паралавы на завершающей стадии формирования матрикса кристаллизовался тридимит (возможно, параморфоза по β -кристобалиту), ферросилит и стекловались небольшие области остаточного кислого алюмосиликатного калиевого расплава. Частичное плавление в этой паралаве зерен детритового кварца (с прожилкам кристобалита) могло начаться в поле устойчивости стабильного β -кристобалита.

Раскристаллизованная кристобалит-фаялитовая паралава в обр. MN-1370 также формировалась из силикатно-железистого расплава, но в более окислительных условиях (в валовом составе 19 мас. % Fe_2O_3) по сравнению с тридимит-секанинитовой паралавой (см. табл. 1, ан. 11—13). По фазовой диаграмме (см. рис. 11, тренд 3) кристаллизация паралавы в обр. MN-1370 начинается в поле шпинели при температуре 1250—1200 °C и далее продолжается по котектике с фаялитом. В этой паралаве нет минералов группы кордиерита (вероятно, из-за большой степени окисленности железа) и по фазовой диаграмме системы Al_2O_3 — Fe_2O_3 — SiO_2 [Prostakova et al., 2019] после шпинели в таком расплаве кристаллизуется тридимит. В реально наблюдаемой минеральной ассоциации паралавы первыми ликвидусными фазами также были минералы группы шпинели (Al-магнетит, Al-шпинель), далее кристаллизовался фаялит, а в интерстициях между минералами матрикса — кристобалит и K-Na полевой шпат (см. рис. 7, в, е).

Тридимит-секанинитовая паралава (обр. MN-1363, MN-1368), кристобалит-фаялитовая паралава (обр. MN-1370) и железистые пирогенные породы с порообразующими магнетитом-якобситом (обр. MN-1416) и гематитом (обр. MN-1369) в центральной части и на северо-восточном фланге комплекса формировались в высокотемпературных окислительных условиях, вероятно, вблизи кислородного буфера гематит-магнетит (НМ). Такие условия характерны для подземных пожаров угля при свободном доступе атмосферного кислорода в область горения по трещинам в осадочной толще.

Мелилит-нефелиновая паралава. Как было показано ранее, термические трансформации и плавление мергелистого известняка в осадочной толще привели к образованию наиболее распространенной в пределах комплекса мелилит-нефелиновой паралавы [Савина и др., 2020]. На стадии высокотемпературного и низкobarического метаморфизма осадочного протолита в мергелистом известняке формировалась минеральная ассоциация геленита и Al-клинопироксена [Савина и др., 2020; Peretyazhko et al., 2021]. Повышение температуры осадочной толщи, вызванное подземными угольными пожарами, происходило при относительно высоком парциальном давлении CO_2 в уникальных P - T условиях без термического разложения кальцита на CaO и CO_2 [Peretyazhko et al., 2021]. Предполагается, что в области устойчивости кальцита при парциальном давлении CO_2 , препятствующем его разрушению, в процессе инконгруэнтного плавления термически метаморфизованной силикатной (пелитовой) составляющей мергелистого известняка при $T > 1100$ °C, $P_{\text{CO}_2} < 40$ бар плавился K-Na полевой шпат, а при $T > 1250$ °C, $P_{\text{CO}_2} > 40$ бар — кальцит, геленит, Al-клинопироксен и другие тугоплавкие минералы. Процесс плавления привел к образованию несмешиваемых расплавов — карбонатного (нестехиометрического $\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$ либо стехиометрического кальцитового) и нескольких силикатных с большими вариациями со-

става [Peretyazhko et al., 2021]. После слияния (коалесценции) силикатных расплавов образовался недосыщенный по кремнезему и обогащенный Са расплав, из которого формировались мелилит-нефелиновые паралавы. В локальных областях таких пород сохранились зёрна геленита, которые обрастали новой генерацией железистого акерманита-алюмоакерманита, формируя зональные фенокристы, а также реликты ксенолитов мергелистого известняка, содержащие геленит, монтичеллит-кирштейнит, перовскит и другие более редкие минералы.

Согласно петрографическим наблюдениям и данным СЭМ ЭДС, первыми при образовании мелилит-нефелиновой паралавы кристаллизовались фосфиды Fe (баррингерит, штрейберзит) и микролиты минералов группы шпинели с большими вариациями концентраций Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al и Mg [Савина и др., 2020]. По экспериментальным данным баррингерит (Fe_2P) кристаллизуется в температурном интервале $< 1365^\circ\text{C}$ при нормальном давлении из Fe-P расплава, содержащего 10—21 мас. % P [Диаграммы..., 1986]. Далее формировалась фенокристая ассоциация битовнита-лабрадора, железистого акерманита-алюмоакерманита и Al-клинопироксена (диопсида с высоким содержанием минала кушироита). После этого в интерстициях между фенокристами кристаллизовались Ca-Fe оливин (Са-фаялит, кирштейнит), K-Ва полевые шпаты (цельзиан, гялофан), фторapatит, минералы рёнит-куратитовой серии, плеонаст, пирротин, барит, Са-нефелин (давидсмитит) и другие редкие фазы. По представленным ранее данным [Савина и др., 2020], кристаллизация расплава, исходного для мелилит-нефелиновой паралавы, происходила в высокотемпературных условиях: $1365\text{—}945^\circ\text{C}$ для фосфидов Fe, $\sim 1100^\circ\text{C}$ для минералов рёнит-куратитовой серии и $950\text{—}850^\circ\text{C}$ для Fe-Са оливина при фугитивности кислорода между IW и QFM буферами.

В образцах мелилит-нефелиновой паралавы баррингерит обнаружен в алюмосиликатном стекле — продукте стеклования кислого алюмосиликатного калиевого расплава, образованного при плавлении ксенолита клинкера (обр. MN-1410), а штрейберзит — во внутренней (ранней) зоне фенокристов битовнита-анорита из паралавы MN-1420 (см. рис. 4, e). Судя по минеральным ассоциациям, кристобалитовый клинкер и мелилит-нефелиновая паралава на юго-западном фланге комплекса Хамарин-Хурал-Хид формировались в сильно восстановительных и высокотемпературных условиях, при которых в силикатных расплавах находились капельные выделения Fe-P расплава, из которого кристаллизовались фосфиды Fe и самородное железо. Ксенолиты клинкера в обр. MN-1420 содержат муллит, индиалит, кордиерит и кристобалит, что также является следствием высокой температуры расплава паралавы, которая, вероятно, была $> 1365^\circ\text{C}$ (по условиям кристаллизации баррингерита) и, возможно, достигала поле устойчивости β -кристобалита ($> 1470^\circ\text{C}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Клинкер, паралавы и другие пирогенные породы с разнообразными минеральными ассоциациями в комплексе Хамарин-Хурал-Хид образовались в результате полистадийных подземных угольных пожаров в раннемеловой осадочной толще. Кристобалитовый клинкер, тридимит-секанинаитовая и кристобалит-фаялитовая паралавы формировались в процессе частичного плавления пелитовых пород (аргиллитов, алевролитов, алевропесчаников), обогащенных в разной степени железом, и в большом температурном интервале. Определены вариации составов породообразующих, второстепенных, акцессорных и некоторых редких минералов — полиморфов кремнезема, группы кордиерита, муллита, фаялита, оксидов Fe и Ti, ферросилита и др. Изучены особенности КР-спектров секанинаита, индиалита, ферроиндиалита, муллита и безводного фосфата Fe-Са-Mn, предположительно, из группы графтонита.

Муллит в клинкере образовался в процессе дегидратации—дегидроксиляции и инконгруэнтного плавления тонкодисперсного аморфизованного вещества пелитовой породы. При $T > 850^\circ\text{C}$ происходила массовая кристаллизация муллита из алюмосиликатного расплава. В результате подземного горения пластов угля нагревание пород вышележащей осадочной толщи превышало 1050°C (по условиям образования минералов группы кордиерита), а в локальных участках достигало температуры плавления зёрен детритового кварца ($> 1300\text{—}1400^\circ\text{C}$) и, возможно, поля стабильного β -кристобалита ($> 1470^\circ\text{C}$). Мелилит-нефелиновая паралава образовалась в результате инконгруэнтного плавления силикатной (пелитовой) и карбонатной (кальцитовой) составляющих мергелистого известняка без разложения кальцита в условиях повышенного парциального давления CO_2 . Фугитивность кислорода в процессе пирогенных трансформаций пород осадочной толщи изменялась значительно: от сильно восстановительных условий, при которых кристаллизовались фосфиды Fe и самородное железо в недосыщенных по кремнезему расплавах, исходных для мелилит-нефелиновых паралав, и в кислом алюмосиликатном расплаве ксенолитов клинкера, до окислительных, когда в железистых породах образуется гематит.

Остается дискуссионной качественная петрологическая модель, по которой в пирометаморфических комплексах Монголии (Нилгинском и Хамарин-Хурал-Хид) в близповерхностных и высокотемпературных условиях находились фрагменты карбонатно-силикатной осадочной толщи без разложения

кальцита, вероятно, при относительно высоком парциальном давлении CO_2 . Возможно, этому способствовало строение разрезов осадочных толщ, в которых пирогенно измененные слои пелитовых пород (аргиллита, алевролита, алевропесчаника) были механическим барьером для удаления летучих продуктов горения угля, что создавало условия для повышения флюидного давления в области частичного плавления вышележащих карбонатно-силикатных осадочных пород. В дальнейшем необходимо моделировать процессы подземного горения угля в осадочных толщах для определения и уточнения P - T - X параметров, особенно максимальных значений температуры и флюидного давления, при которых формировались необычные и уникальные высокотемпературные минерально-фазовые ассоциации в клинкерах и паралавах пирометаморфических комплексов Монголии.

Авторы благодарят Л.С. Таусон (ИГХ СО РАН) за проведение ICP MS анализов, А.Н. Сапожникова (ИГХ СО РАН), выполнившего рентгенофазовый анализ пород, Ю.Д. Щербакова (ИГХ СО РАН), Н.А. Чуешову (ИГХ СО РАН) и Л.А. Хромову (ГИН СО РАН) за помощь при СЭМ ЭДС изучении минералов. Мы признательны Э.В. Сокол (ИГМ СО РАН) и анонимному рецензенту за комментарии и замечания, которые позволили значительно улучшить аргументацию выводов и предположений о процессах и условиях формирования пирогенных пород.

Работа проводилась при финансовой поддержке гранта РФФИ 23-27-00031.

ЛИТЕРАТУРА

Глушкова В.Е., Перетяжко И.С., Савина Е.А., Хромова Е.А. Минералы группы оливина в меллит-нефелиновых паралавах пирометаморфических комплексов Монголии // Зап. РМО, 2023а, № 1, с. 61—77, doi: 10.31857/S0869605523010045.

Глушкова В.Е., Перетяжко И.С., Савина Е.А., Хромова Е.А. Главные породообразующие минералы паралав пирометаморфических комплексов Монголии // Зап. РМО, 2023б, № 4, с. 65—83, doi: 10.31857/S0869605523040056.

Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / Под ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица. М., Металлургия. 1986, 440 с.

Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий микроскоп? // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (8), с. 1473—1482, <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.07.006>.

Перетяжко И.С. CRYSTAL — прикладное программное обеспечение для минералогов, петрологов, геохимиков // Зап. ВМО, 1996, № 3, с. 141—148.

Перетяжко И.С., Савина Е.А., Хромова Е.А., Карманов Н.С., Иванов А.В. Уникальные клинкеры и паралавы нового Нилгинского пирометаморфического комплекса в Центральной Монголии: минералого-геохимические особенности, условия формирования // Петрология, 2018, т. 26, № 2, с. 178—210, <https://doi.org/10.1134/S0869591118020054>.

Покровский П.В. Нашатырь из месторождения бурых углей Хамарин-Хурал-Хид в Монгольской Народной Республике // Зап. ВМО, 1949, № 3, с. 38—45.

Пирогенный метаморфизм / Э.В. Сокол, Н.В. Максимова, Е.Н. Нигматулина, В.В. Шарыгин, В.М. Калугин. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2005, 284 с.

Ревердатто В.В. Фации контактового метаморфизма. М., Недра, 1970, 224 с.

Савина Е.А., Перетяжко И.С., Хромова Е.А., Глушкова В.Е. Плавленные породы (клинкеры и паралавы) пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид, Восточная Монголия: минералогия, геохимия, процессы образования // Петрология, 2020, т. 28, № 5, с. 482—510, <https://doi.org/10.31857/S0869590320050052>.

Чуканов Н.В., Аксенов С.М., Пеков И.В., Тернес Б., Шюллер В., Белаковский Д.И., Ван К.В., Бласс Г. Ферроиндиалит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ — новый минерал группы берилла из вулканического района Айфель, Германия // Зап. РМО, 2014, т. 143, № 1, с. 46—56.

Balassone G., Franco E., Mattia C.A., Puliti R. Indialite in xenolithic rocks from Somma-Vesuvius volcano (Southern Italy): Crystal chemistry and petrogenetic features // Am. Mineral., 2004, v. 89, p. 1—6, doi: 10.2138/am-2004-0101.

Bost N., Duraipandian S., Guimbretière G., Poirier J. Raman spectra of synthetic and natural mullite // Vib. Spectrosc., 2016, v. 82, p. 50—52, doi: 10.1016/j.vibspec.2015.11.003.

Erdenetsogt B., Lee I., Bat-Erdene D., Jargal L. Mongolian coal-bearing basins: geological settings, coal characteristics, distribution, and resources // Int. J. Coal. Geol., 2009, v. 80, p. 87—104, doi: 10.1016/j.coal.2009.08.002.

Foit F.F., Hooper R.L., Rosenberg P.E. An unusual pyroxene, melilite, and iron oxide mineral assemblage in a coal-fire buchite from Buffalo, Wyoming // Am. Mineral., 1987, v. 72, p. 137—147.

Grapes R. Pyrometamorphism. 2nd ed. Germany, Springer, 2011, 377 p., doi: 10.1007/978-3-642-15588-8.

Grapes R., Korzhova S., Sokol E., Seryotkin Yu. Paragenesis of unusual Fe-cordierite (sekaninaite)-bearing paralava and clinker from the Kuznetsk coal basin, Siberia, Russia // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2011, v. 162, p. 253—273, doi: 10.1007/s00410-010-0593-0.

Haefeker U., Kaindl R., Tropper P. Semi-quantitative determination of the Fe/Mg ratio in synthetic cordierite using Raman spectroscopy // *Am. Mineral.*, 2012, v. 97, p. 1662—1669, doi: 10.2138/am.2012.4189.

Hawthorne F.C., Wise M.A., Černý P., Abdu Y.A., Ball N.A., Pieczka A., Włodek A. Beusite-(Ca), ideally $\text{CaMn}_2^{2+}(\text{PO}_4)_2$, a new graftonite-group mineral from the Yellowknife pegmatite field, Northwest Territories, Canada: Description and crystal structure // *Min. Mag.*, 2018, v. 82 (6), p. 1323—1332, doi: 10.1180/mgm.2018.120.

Heaney P.J., Post J.E. The widespread distribution of a novel silica polymorph in microcrystalline quartz varieties // *Science*, 1992, v. 255, p. 441—443, doi: 10.1126/science.255.5043.441.

Kechid S., Parodi G.C., Pont S., Oberti R. Davidsmithite, $(\text{Ca}, \square)_2\text{Na}_6\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}$: a new, Ca-bearing nepheline-group mineral from the Western Gneiss Region, Norway // *Eur. J. Mineral.*, 2017, v. 29, p. 1005—1013, doi: 10.1127/ejm/2017/0029-2667.

McDonough W.F., Sun S. The composition of the Earth // *Chem. Geol.*, 1995, v. 120, p. 223—253, doi: 10.1016/0009-2541(94)00140-4.

Miyashiro A. Cordierite-indialite relations // *Am. J. Sci.*, 1957, v. 255, p. 43—62, doi: 10.2475/ajs.255.1.43.

Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Minerals of the rhönite-kuratite series in paralavas from a new combustion metamorphic complex of Choir–Nyalga Basin (Central Mongolia): composition, mineral assemblages and formation conditions // *Min. Mag.*, 2017, v. 81 (4), p. 949—974, doi: 10.1180/min-mag.2016.080.143.

Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Low-pressure (>4 MPa) and high-temperature (>1250 °C) incongruent melting of marly limestone: formation of carbonate melt and melilite–nepheline paralava in the Khamaryn–Khural–Khiid combustion metamorphic complex, East Mongolia // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2021, v. 176 (38), doi: 10.1007/s00410-021-01794-5.

Pieczka A., Hawthorne F.C., Ball N.A., Abdu Y.A., Gołębiowska B., Włodek A., Żukrowski J. Graftonite-(Mn), ideally ${}^{M1}\text{Mn}{}^{M2,M3}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$, and graftonite-(Ca), ideally ${}^{M1}\text{Ca}{}^{M2,M3}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$, two new minerals of the graftonite group from Poland // *Min. Mag.*, 2018, v. 82 (6), p. 1307—1322, doi: 10.1180/min-mag.2017.081.109.

Prostakova V., Shishin D., Shevchenko M., Jak E. Thermodynamic optimization of the Al_2O_3 –FeO– Fe_2O_3 – SiO_2 oxide system // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2019, v. 67, 101680, doi: 10.1016/j.calphad.2019.101680.

Putnis A. The distortion index in anhydrous Mg-Cordierite // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1980, v. 74, p. 135—141, doi: 10.1007/BF01131999.

Schneider H. Temperature-dependent iron solubility in mullite // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, v. 70 (3), p. 43—45, doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb04961.x.

Schneider P., Tropper P., Kaindl R. The formation of phosphoran olivine and stanfieldite from the pyrometamorphic breakdown of apatite in slags from a prehistoric ritual immolation site (Goldbichl, Igls, Tyrol, Austria) // *Mineral. Petrol.*, 2013, v. 107, p. 327—34, doi: 10.1007/s00710-012-0255-1.

Sharygin V.V., Sokol E., Belakovsky D. Mineralogy and origin of fayalite–sekaninaite paralava: Ravat Coal Fire, Central Tajikistan // *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*, v. 3 — Case Studies — Coal Fires, Ch. 22 / Eds. G.B. Stracher, A. Prakash, E.V. Sokol. Elsevier, 2014, doi: 10.1016/B978-0-444-59509-6.00022-3.

Tropper P., Recheis A., Konzett J. Experimental investigations on the pyrometamorphic formation of phosphorous-bearing olivines in partially molten metapelitic gneisses // *Eur. J. Mineral.*, 2004, v. 16, p. 631—640, doi: 10.1127/0935-1221/2004/0016-0631.