

УДК 553.531.532.535+553.311

А. Х. МНАЦАКАНЯН, Э. Х. ХУРШУДЯН

## ЖЕЛЕЗО-ТИТАНОВЫЕ ОКИСНЫЕ МИНЕРАЛЫ — ВКРАПЛЕННИКИ В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОДАХ ВЕРХНЕМЕЛОВОЙ СЕРИИ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ АРМЯНСКОЙ ССР

Вулканическая серия, связанная с развитием Прикуринской системы верхнемеловых прогибов, отличается большим разнообразием петрографических типов пород, входящих в ее состав. Поэтому, специальное изучение химического и фазового состава порфировых выделений ( $d \sim 0,2—0,4$  мм) магнетитов и ильменитов в этих образованиях представляет особый интерес. Внутреннее строение вулканической серии, петрография и химизм продуктов извержений описаны ранее [1]. Здесь представляется важным подчеркнуть, что в сопряженных тектонических структурах развивались следующие последовательные ряды пород. Прикуринская зона: оливниновый базальт—гиперстенновый и двушпироксеновый андезит-базальт—биотитовый липарит (и обсидиан); Иджеванский прогиб: оливниновый базальт—двушпироксеновый андезит-базальт; Таузский прогиб: оливниновый базальт—плагноклазовый андезит—роговообманковый и гиперстен-роговообманковый липарит (и обсидиан). Кроме этого, с верхнемеловой вулканической серией тесно связаны субвулканические тела оливниновых базальтов и долеритов, а также плагноклазовых андезитов.

### Магнетит

Магнетит—самый распространенный и характерный акцессорный минерал верхнемеловых эффузивных и субвулканических пород региона. В изученных породах магнетит представлен, за редкими исключениями, титаносодержащей разновидностью—*титаномагнетитом* в оливниновых базальтах и долеритах, в двушпироксеновых андезито-базальтах, в роговообманковых липаритах и обсидианах и *титаномаггемитом*—в биотитовых липаритах и стеклах. *Чистый магнетит*, без существенной примеси  $TiO_2$  обнаруживается лишь в плагноклазовых андезитах субвулканических тел коньяк-нижнесантонского комплекса (гг. Шиш-тана, Шорахшюр).

Содержание титаномагнетита во вкраплениях колеблется в широких пределах, но в однотипных породах довольно устойчиво. Наиболее высокие содержания этого минерала (1—0,6%) отмечаются в эффузивных и субвулканических базальтах и долеритах верхнего коньяка—нижнего сантона; такие же содержания характерны для двушпироксеновых андезито-базальтов верхнего сантона. Заметно уменьшаются концентрации титаномагнетита в роговообманковых липаритах и обсидианах (0,3—0,1%). Содержание титаномаггемита во вкраплениях биотито-

вых липаритов и стекол составляет 0,7—0,3%. Концентрации чистого магнетита во вкрапленниках плагиоклазовых андезитов довольно низкие (0,1—0,05%).

В составе фенокристаллов верхнемеловых пород из других Fe—Ti-окисных минералов с магнетитом постоянно ассоциирует обособленный ильменит, однако количественные его содержания резко колеблются в породах различного состава. Эти колебания в целом обнаруживают обратную связь с содержаниями самого магнетита и будут рассмотрены при описании ильменита.

В шлихах магнетит встречается в виде хорошо ограненных октаэдрических кристаллов (0,6—0,5 мм), образующих цепочечные срастания. Иногда видны следы растворения, выраженные в сглаженности вершин и ребер и появлении скульптурных граней. В полированных шлифах устанавливаются, по крайней мере, 2 генерации магнетита. Более ранняя генерация представлена включениями во вкрапленниках темноцветных, а также крупными (0,7—0,1 мм) самостоятельными вкрапленниками, изометричными, иногда с разъеденными очертаниями. Более поздняя генерация отвечает мелким (0,05—0,001 мм) точечным, тонким дендритовым выделениям или тонкодисперсной рудной пылью в основной массе всех изученных пород.

Во всех главных типах пород верхнемеловой серии изучен химический состав и проведено рентгенографическое исследование магнетитных фракций, размерностью выше 0,3 мкм, безусловно отмечающих генерации порфирировых выделений магнетита.

Наблюдения в отраженном свете показали, что вкрапленники титаномагнетита из *оливиновых базальтов и долеритов* не затронуты процессами гематитизации. В некоторых образцах пород из маломощных лавовых потоков наблюдаются чистые однородные зерна титаномагнетита. В целом же для титаномагнетитов, выделенных как из крупных лавовых потоков, так и из субвулканических тел, характерна решетчатая структура разрушения, представленная ориентированными по октаэдрической отдельности (111) пластинчатыми выделениями ильменита. Последние распределяются в зернах магнетита-хозяина относительно равномерно и лишь в редких случаях тонкие краевые участки ильменита не содержат. Это должно свидетельствовать о более или менее равномерном распределении титана в составе исходного твердого раствора.

В образцах субвулканических тел отмечаются иногда изометричные выделения или тонкие прожилки ильменита, секущие решетчатую структуру магнетитовых зерен, но не выходящие за пределы последних. Можно, таким образом, предположить два последовательных этапа распада твердого раствора и связанные с ними различные по морфологии проявления ильменита.

Титаномагнетиты из вкрапленников *двупроксеновых андезито-базальтов* также представлены решетчатыми индивидами. В них проявлена очень слабая гематитизация в виде тонких прожилков или узкой прерывистой каемки.

Однородные магнетитовые зерна, лишенные включений и почти не затронутые процессами гематитизации, отмечаются во вкрапленниках *плагноклазовых андезитов и роговообманковых липаритов*.

Вкрапленники титаномагнетита из даек *гиперстен-роговообманковых обсидианов* содержат редкие пластинчатые вросстки ильменита, приуроченные в основном к центральным частям зерен.

Во всех перечисленных случаях подсчитать количественное содержание тонких пластинок ильменита в шлифах оказалось невозможным и эти содержания, как будет показано ниже, оценивались по химическим и рентгенометрическим анализам.

В *биотитовых липаритах и обсидианах* порфиновые выделения титаномагнетита в значительной степени преобразованы в маггемит (титаномаггемит), являющийся кубической разновидностью  $Fe_2O_3$  ( $\gamma-Fe_2O_3$ ). Последняя образуется при непрерывном окислении магнетита (титаномагнетита) без разрушения его кристаллической структуры (Basta E. Z., 1959). В изученных шлифах маггемит изотропен, имеет голубовато-серый цвет; при сравнении с реликтовыми зернами магнетита у него обнаруживается более высокая отражательная способность. Выделения маггемита повсеместно испещрены беспорядочно ориентированными мельчайшими трещинками, напоминающими коррозионную структуру. В полях маггемита отмечаются редкие пластинчатые выделения гематита.

*Химизм магнетитов.* Для суждения о химическом составе вкрапленников-магнетитов в изученных породах проанализировано десять образцов магнитных фракций из различных типов пород. В частности, выполнены химические определения  $Fe_2O_3$ , FeO и  $TiO_2$  и количественные спектральные анализы на  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ , NiO, CoO, MnO (табл. 1).

Поскольку сумма этих окислов почти во всех случаях приближается к 88%, мы произвели расчет химических анализов на нормативный состав<sup>1</sup>. Эти пересчеты подтверждают фазовый состав изученных магнетитов, выявленный оптически и рентгенометрически.

При пересчетах анализы окислы  $V_2O_5$  и  $Cr_2O_3$  объединялись с  $Fe_2O_3$  в группу  $R_2O_3$ ; NiO, CoO и MnO — с FeO в группу RO;  $TiO_2$  — в группу  $TO_2$ . Затем содержание этих групп приводилось к 100%. Расчет химических составов *титаномагнетитов* (анал. 1—5, 8, табл. 1) на миналы производился по способу E. A. Vincent и др. [15] и А. И. Цветкова с соавторами [5]. В основу расчета положено допущение, что все полуторные окислы в данных анализах входят в группу шпиннели типа  $RO \cdot R_2O_3$  (магнетит), остаток же RO ( $RO^1$ ) комбинируется с  $TiO_2$  в молекулы  $2 RO \cdot TiO_2$  (ульвошпиннель) и  $RO \cdot TiO_2$  (ильменит).

Распределение этих окислов по соответствующим миналам опреде-

<sup>1</sup> И. Я. Ценер с соавторами [6] показала, что расчеты на миналы по частным определениям сопоставимы с результатами расчетов по полным анализам, если сумма  $Fe_2O_3$ , FeO и  $TiO_2$  равна или более 88%.

Таблица 1

Химический состав магнитных фракции из верхнемеловых вулканических пород и пересчет на миналы

Весовые %		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		обр. 5	обр. 33	обр. 32	обр. 1	обр. 19	обр. 30	обр. 15	обр. 13	обр. 10	обр. 49
RO	FeO	40,00	40,89	41,60	38,10	37,40	30,60	30,00	29,30	20,08	12,36
	MnO	0,53	0,52	0,44	0,32	0,39	0,50	0,50	0,36	0,20	0,01
	NiO	0,01	0,01	0,01	0,04	0,09	—	—	0,01	—	0,01
	CoO	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	—	—	0,01	—	0,01
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,72	27,80	28,00	32,60	34,00	67,40	60,48	43,20	68,52	77,64
	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,71	0,64	1,12	0,72	0,78	0,13	0,16	0,25	0,15	0,21
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,06	0,15	0,23	0,16	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
TO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	17,72	17,44	17,60	16,80	15,60	1,36	4,56	8,74	2,93	3,83
Сумма		86,78	87,28	88,94	88,84	88,45	100,00	95,71	81,58	91,74	94,09
Пересчет на 100%	RO	46,70	47,30	47,30	43,40	42,90	31,10	31,90	36,40	22,10	13,30
	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,90	32,70	32,90	37,00	39,50	67,54	63,30	53,00	74,70	82,60
	TO <sub>2</sub>	30,40	20,00	19,80	18,90	17,60	1,36	4,80	10,60	3,20	4,10
Миналы*	mgt	47,75	47,30	47,75	54,50	57,00	95,60	89,40	76,79	62,10	31,20
	usp	42,65	45,70	45,20	28,40	29,30	—	—	8,78	—	—
	il	9,65	7,0	7,20	17,10	13,70	2,80	9,00	14,57	6,10	7,70
	hem	—	—	—	—	—	1,60	1,60	—	31,90	61,10
FeO/RO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,76	0,76	0,76	0,72	0,71	0,32	0,33	0,60	0,23	0,13

\* Сокращения: mlt—магнетит; usp—ульвошинель; il—ильменит; hem—гематит

Примечание: титаномагнетиты: обр. 5—поток оливиновых долеритов (с. Хаштарак); обр. 33—поток оливиновых долеритов (с. Котигюх); обр. 32—пластовая залежь оливиновых долеритов (с. Котигюх); обр. 1—дайкообразное тело оливиновых базальтов (с. Хаштарак); обр. 19—поток двуспироксеновых андезито-базальтов (с. Саргюх); обр. 13—дайка гиперстен—роговообманковых обсидианов (купол Кер-оглы); магнетиты: обр. 30—дайкообразное тело плагноклазовых андезитов (вершина Шиш-тапа); обр. 15—купол роговообманковых липаритов (г. Кер-оглы); маггемиты: обр. 10—поток биотитовых обсидианов (г. Мровул); обр. 49—купол биотитовых липаритов (г. Кзыл-кая).

ляется рассчитанными нами совместно с С. А. Паланджяном уравнениями:  $usp = RO' - TO_2$  и  $il = 2 TO_2 - RO'$ .

Химические анализы магнетитов из плагноклазовых андезитов и роговообманковых липаритов, а также маггемитов (анализы 6—7 и 9—10, табл. 1), как содержащие избыток Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рассчитывались по другому способу, на магнетитовый, ильменитовый и гематитовый миналы. Сначала по молекулярному количеству TiO<sub>2</sub> и равному ему количеству RO рассчитывалось содержание ильменита, затем по остатку RO и равному

ему содержанию  $R_2O_3$  определялось количество магнетитового компонента; остаток  $R_2O_3$  давал содержание гематитового минала.

Рассмотрим подробнее химические составы проанализированных магнетитов и маггемитов. Титаномагнетиты из оливиновых базальтов и долеритов характеризуются значительным преобладанием FeO над  $Fe_2O_3$  и высокими концентрациями  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ , MnO. В нормативном их составе магнетитовый минал составляет 47—54% и постоянно количественно преобладает. Содержание ульвошпиннелевого компонента колеблется в пределах 45—42%, ильменитового—9—7%. В титаномагнетитах из базальтов субвулканической фации отмечаются более резкие колебания в содержании ульвошпиннелевого и ильменитового миналов (45—28% и 7—17% соответственно).

В титаномагнетитах из двуокисельных андезито-базальтов сохраняется преобладание FeO над  $Fe_2O_3$ , хотя и не столь резкое. По сравнению с титаномагнетитами из оливинсодержащих пород в них увеличивается содержание ильменитового и магнетитового миналов (57 и 14% соответственно), уменьшается ульвошпиннелевая составляющая (29%). Несколько убывает MnO; заметных изменений в содержании  $V_2O_5$  и  $Cr_2O_3$  не отмечается.

В магнетитах из плагиоклазовых андезитов роговообманковых липаритов и гиперстен-роговообманковых обсидианов соотношения окисного и закисного железа меняются на обратные. Убывает количество  $TiO_2$  и, следовательно, резко возрастает роль магнетитового минала; в обр. 30 и 15 избыток  $Fe_2O_3$  связывается в нормативный гематит. Содержания  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ , NiO, CoO также резко убывают, одновременно несколько увеличиваются содержания MnO.

Маггемиты из биотитсодержащих липаритов и стекол характеризуются резким преобладанием  $Fe_2O_3$  над FeO (40—61% нормативного гематита), уменьшением содержания  $TiO_2$ , как и  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ , MnO. Содержание ильменитового компонента по сравнению с титаномагнетитами сокращается до 6—7%. В изученных двух образцах маггемитов содержания FeO и  $TiO_2$  колеблются в значительных пределах, что, очевидно, связано с различной степенью окисления первичного магнетита, т. е. замещением в октаэдрических позициях  $3Fe^{+2}$  на  $2Fe^{+3}$ . Они принадлежат, следовательно, различным промежуточным членам изоморфного ряда магнетит-маггемит ( $Fe_3O_4$ - $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ), изученного Hagg [13], Basta [9] и др. исследователями.

Таким образом, в изученных породах оливин-базальтового и андезито-базальтового ряда, а также в гиперстен-роговообманковых обсидианах химический состав магнетитов, выраженный в миналах, характеризуется ассоциацией магнетит-ульвошпиннель-ильменит, которая в андезитах и липаритах сменяется ассоциацией магнетит-ильменит-гематит. Изменения в составе данных магнетитов отчетливо видны на рис. 1, представляющей треугольную диаграмму в системе  $FeO$ — $Fe_2O_3$ — $TiO_2$ . В целом все они располагаются в поле «обобщенного титаномагнетита» по Т. Нагата [3]. Точки химических составов изученных титаномагне-

Известия, XXIX, 1—6.

титов отклоняются от идеальной линии титаномагнетита ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) к линии  $\text{TiFeO}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и располагается близко к стороне ильменит-магнетит. С изменением химического состава вмещающих пород от оливниновых базальтов через андезито-базальты к плагиоклазовым

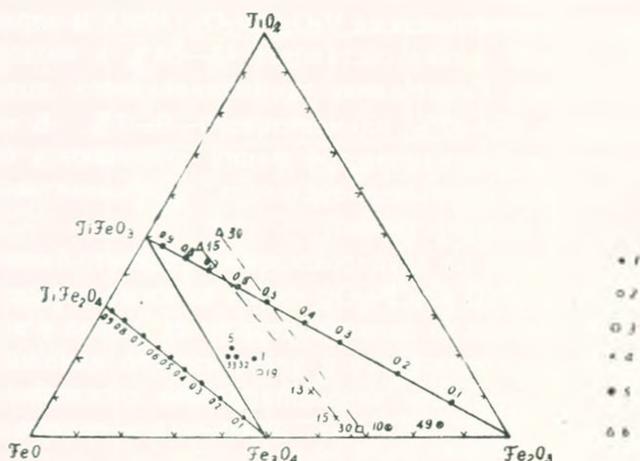


Рис. 1. Химический состав магнетитов и ильменитов из верхнемеловых вулканических пород на тройной диаграмме  $\text{FeO}$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$  (по Акимото и др.). Точки вдоль линий  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{TiFeO}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$  соответствуют составам твердых растворов. Поле, ограниченное сериями  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ — $\text{Fe}_3\text{TiO}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{FeTiO}_3$ , отвечает составу «гомогенной шпинельной фазы или обобщенного титаномагнетита» по Т. Нагата. Условные знаки: 1. Титаномагнетиты из оливниновых базальтов и долеритов. 2. Титаномагнетиты из двупроксеновых андезито-базальтов. 3. Магнетит из плагиоклазовых андезитов. 4. Титаномагнетит из роговообманковых липаритов и стекол. 5. Магнетиты из биотитовых липаритов и стекол. 6. Ильмениты. Пунктирной линией соединены составы сосуществующих вкрапленников магнетита и ильменита.

андезитам, роговообманковым липаритам и, наконец, к биотитсодержащим липаритам, точки составов вкрапленников магнетита смещаются вправо и вниз, в сторону закономерного увеличения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и сокращения  $\text{TiO}_2$ . Соответственно, они располагаются вблизи линии  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

На другой диаграмме (рис. 2), отражающей изменение отношения  $\text{FeO}/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  в магнетитах в зависимости от увеличения общей железистости вмещающих пород, обособляется два ряда фигуративных точек. I ряд объединяет составы титаномагнетитов, характеризующиеся высокими значениями  $\text{FeO}/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , постепенно убывающими на фоне резкого увеличения железистости пород в направлении от оливниновых базальтов через андезито-базальты к роговообманковым обсиданам. II ряд объединяет составы магнетитов и маггемитов из плагиоклазовых андезитов, роговообманковых и биотитовых липаритов, характеризующиеся более низкими значениями отношения  $\text{FeO}/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для этой группы вкрапленников отмечаются более резкие колебания данного отношения на сравнительно небольшом интервале железистости вмещающих пород. Указанные изменения состава магнетитов в связи

с вариациями коэффициента железистости пород соответствуют заметному сокращению ульвошпинелевой составляющей, вплоть до появления избытка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Из данных табл. 1 следует, что в том же направлении, от базальтов и андезитов-базальтов к линаритам резко убывают кроме

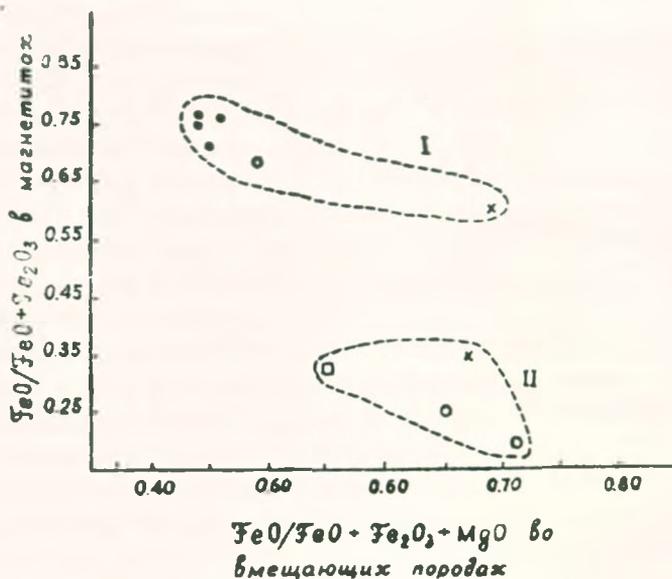


Рис. 2. Зависимость состава вкрапленников титаномagnetитов и маггемитов верхнемеловой вулканической серии от железистости вмещающих пород. Условные знаки те же.

того содержания таких компонентов, как  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ , менее резко —  $\text{MnO}$ .

**Рентгенометрическая характеристика.** Рентгеновское исследование девяти образцов магнитных фракций из верхнемеловых вулканических пород производилось на дифрактометре УРС-50ИМ, на железном неотфильтрованном излучении. Съемка велась при режиме на трубке 25 кВ 10 мА и скорости сканирования  $1/2^\circ$  в минуту. Как внутренний эталон использовался элементарный Si. Параметры элементарной ячейки титаномagnetитов рассчитаны по отражениям (311), (333) и (440). Условия съемки маггемитов аналогичны; параметры элементарной ячейки последних рассчитывались по отражениям (400), (800), (440) и (220). Результаты рентгеновского анализа приведены в таблице 2а и б.

Во всех образцах титаномagnetитов устанавливается фазовая негомогенность, они сочетают кубическую и ромбоэдрическую фазы; последняя принадлежит чистому ильмениту. В одном образце из эффузивных оливиновых долеритов (обр. 5) обнаруживаются две кубические фазы с различными параметрами кристаллической решетки. По графику, предложенному Т. А. Соседко (ВСЕГЕИ), рассчитывались количественные содержания ильменита в пробах. Для этого снималась область углов  $2\theta$  (Fe) =  $37-42^\circ$ , где проявляются отражения (220) магнетита и (211)

Таблица 2а

Результаты рентгеновского анализа магнитных фракций из верхнемеловых вулканических пород

Номер образца	Название дискретных фаз	Параметр $a$ (Å) кубической фазы	Мол. % $TiFe_2O_4$ в тв. растворе по графику Баста [10] и Нагата [3]	$J_{(220)}$ / $J_{(211)}$	% содержания ильменитовой фазы по графику Т. А. Соседко
5	Магнетит	8,400	8	10,7	10
	Титаномагнетит	8,439	140		
33	Титаномагнетит	8,452	46	14,1	8
	Ильменит				
32	Титаномагнетит	8,448	43	14,0	8
	Ильменит				
1	Титаномагнетит	8,422	27	6,5	16
	Ильменит				
19	Титаномагнетит	8,423	27	6,0	17
	Ильменит				
13	Титаномагнетит	8,413	10	7,6	13
	Ильменит				

Таблица 2б

Образец	Название кубической фазы	Параметр $a$ (Å)	Вес % $TiFe_2O_4$ в тв. растворе по графику Баста [9]
30	Магнетит	8,371	65
10	Магнетит	8,353	73
49	Магнетит	8,348	84

дискретной ильменитовой фазы. Отношение интенсивностей этих двух линий  $J_{(220)}/J_{(211)}$  и определяет количество ильменита в образце.

Обращаясь к рассмотрению таблицы, следует отметить, что рассчитанные параметры *титаномагнетитов* заметно повышены по сравнению с чистым магнетитом. Кроме того, значения  $a$  в соответствии с изменениями состава титаномагнетитов уменьшаются с переходом от базальтов к липаритам. Повышенные значения параметра  $a$  связаны, как установлено С. Акимото с соавторами [7] и Т. Нагата [3], с вхождением молекулы ульвошиннели в твердый раствор с магнетитом, а также с высокими содержаниями  $MnO$ . Образование этой серии твердых растворов происходит при высоких температурах и возможно на том основании, что оба минерала обладают одинаковой структурой обратной шпиннели. Между рассчитанными по химическим анализам содержаниями  $TiFe_2O_4$  в изученных титаномагнетитах и содержанием этого компонента, определяемым по графику линейной зависимости параметра  $a$  от состава в изоморфном ряду ульвошиннель-магнетит [3, 10], отмечается близкое совпадение. Подтверждением того, что обнаруженная при расчетах ми-

налов ульвошиннель является составной частью твердых растворов изученных титаномагнетитов может служить, кроме того, нахождение двух самостоятельных кубических фаз (обр. 5) с параметрами, соответствующими начальным членам ряда магнетит-ульвошиннель. Так, первый параметр ( $8.100\text{\AA}$ ) на диаграмме состояния системы  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  по С. Акимото [7] приближается к чистому магнетиту и отвечает твердому раствору ульвошиннели в магнетите в точке 0.1 (т. е. составу 10%  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  и 90%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Вторым параметр ( $8.139\text{\AA}$ ) отвечает точке 0.4 (40%  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  и 60%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Судя по интенсивности рефлексов, вторая фаза количественно преобладает и поэтому в валовом химическом анализе этого образца содержание  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  (42,65%) ближе подходит к цифре, определяемой по второму параметру.

Как уже отмечалось при рассмотрении тройной диаграммы  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  (рис. 1), составы изученных титаномагнетитов отклоняются от линии твердых растворов магнетит-ульвошиннель вправо, что происходит за счет высокотемпературного окисления первичного минерала и выпадения ильменита. При этом, судя по данным таблиц 1 и 2, между рассчитанными по химическим анализам и определенными рентгенометрически содержаниями ильменитовой фазы отмечается близкое совпадение. Следовательно, в данном случае ильменит в титаномагнетитах присутствует главным образом в виде индивидуализированной фазы, гомогенная примесь его либо отсутствует, либо находится в незначительном количестве. Это еще и означает, что значения параметра  $a$  в изученных титаномагнетитах почти исключительно определяются входящим ульвошиннелевым компонентом в твердый раствор.

Таким образом, особенности химического состава, высокие значения параметра  $a$ , обнаружение двух кубических фаз, принадлежность ромбоэдрической фазы к чистому ильмениту и отсутствие феррильменита, приводят нас к выводу, что изученные титаномагнетиты относятся к различным членам серии магнетит-ульвошиннель-ильменитовых твердых растворов. Образование таких кристаллов в магматических породах происходит при высоких температурах в широком диапазоне составов. Допускается [10, 14, 15], что при этих температурах ильменитовый компонент входит в твердый раствор в качестве неустойчивой кубической модификации ( $v-\text{FeTiO}_3$ ); для синтезированных кубических кристаллов серии  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeTiO}_3$  параметры элементарной ячейки остаются близкими к параметрам магнетита вплоть до составов с 37%  $v-\text{FeTiO}_3$ . Установлено, что гомогенность кристаллов в поле твердых растворов  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{TiO}_4-v-\text{FeTiO}_3$  может сохраниться в условиях быстрого охлаждения, когда разница между более высоким парциальным давлением кислорода в базальтовой магме и  $\text{Po}_2$  равновесным с титаномагнетитом, не успеет заметно сказаться или отсутствует [4]. Такие кристаллы содержат в растворенном виде до 50%  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ . Известно также, что составы титаномагнетитов чувствительны к изменениям окислительно-восстановительных реакционных отношений между кристаллами и магмой. При этом, магнетиты, сохраняющиеся преимущественно в восста-

новительных условиях, в процессе охлаждения (т. е. вдоль или вблизи линии шпинелей типа  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Fe}_2\text{TiO}_4$ ) предпочтительнее сохраняются гомогенными вплоть до низких температур, чем кристаллы серии  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—FeTiO}_3$ . На диаграмме  $\text{FeO—TiO}_2\text{—O}$  [2; 10] последняя серия смещена относительно магнетит-ульвошпинелевой к кислородному углу, т. е. ее образование является следствием увеличения степени окисления первичного сложного титаномагнетита. Одновременно, кубическая  $\gamma\text{—FeTiO}_3$  при охлаждении претерпевает быструю инверсию в ромбоэдрическую  $\alpha\text{—FeTiO}_3$  с образованием ильменитовых пластинок. Экспериментальные исследования и изучение природных титаномагнетитов позволили Basta [10] прийти к заключению, что в дальнейшем, при более низких температурах распад оставшихся кубических фаз происходит в форме отделения чистого магнетита и твердого раствора состава  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$  с варьирующим соотношением компонентов. Окисление ульвошпинели в соответствии с реакцией  $6\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{FeTiO}_3$  приводит к появлению другой, более поздней генерации ильменита. По этим причинам, наблюдаемый ныне фазовый состав титаномагнетитов из верхнемеловых пород не совсем точно отвечает составу в момент интрателурической кристаллизации. В различных типах пород в разной степени проявлены последовательные процессы распада магнетитовых твердых растворов. Так, в титаномагнетитах из двуокисленистых андезитов-базальтов и гиперстен-роговообманковых обсидианов проявлена инверсия  $\gamma\text{—FeTiO}_3$  в чистый ильменит; в титаномагнетитах из оливинсодержащих базальтов наряду с этим процессом происходит отделение чистого магнетита и твердого раствора состава 40%  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ . И, наконец, в некоторых пластовых залежах оливиновых долеритов в результате медленного охлаждения и более длительного взаимодействия между кристаллами титаномагнетита и остаточным расплавом, когда роль внешнего окислителя усиливается, происходит частичное окисление ульвошпинели и выделение более поздних обособлений ильменита. И не случайно, что именно в этом образце устанавливается, с одной стороны, резкое увеличение количества ильменитовой фазы, с другой—замечное уменьшение параметра ячейки титаномагнетита.

*Чистый магнетит* из плагиоклазовых андезитов однофазный и имеет пониженное значение параметра  $a = 8.371$  (Å), что позволяет относить его к промежуточным членам изоморфной серии  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—}\gamma\text{—Fe}_2\text{O}_3$  с содержанием  $\gamma\text{—Fe}_2\text{O}_3$  в пределах 65% (по графику E. Z. Basta, 1959).

*В титаномаггемитах* из биотитсодержащих линаритов и стекол сохраняется неизменной кубическая структура элементарной ячейки и не проявляются ильменитовая или гематитовая фазы. Количество изредка наблюдаемого в аншлифах гематита настолько мало, что на дифрактограммах не фиксируется даже самого сильного рефлекса. По особенностям химического состава и параметрам элементарной ячейки изученные маггемиты относятся к конечным членам изоморфного ряда  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—}\gamma\text{—Fe}_2\text{O}_3$ ; состав их по графику зависимости между  $\alpha$  и  $\gamma\text{—Fe}_2\text{O}_3$  соответствует 73 и 84%  $\gamma\text{—Fe}_2\text{O}_3$ . Эти значения свидетельствуют о том, что с уве-

личением степени окисления (с возрастанием нормативного гематита в химическом составе) параметр  $a$  уменьшается. Гомогенный характер изученных титаномагнетитов позволяет по данным Basta [10] судить о том, что окисление вкрапленников первичного магнетита происходило в условиях быстрого охлаждения при температуре в пределах 300—550°, поскольку выше этой температуры титаномагнетит инверсионно переходит в титаногематит и ферриильменит, сохраняющиеся в виде несмешивающихся фаз.

### И л ь м е н и т

Вкрапленники обособленного ильменита пользуются широким развитием в породах верхнемеловой вулканической серии, однако распределение его крайне неравномерно и обнаруживает обратную зависимость от содержания титаномагнетита и магнетита. Подчеркнем, что в породах со значительными концентрациями ильменита, последний ассоциирует с чистым магнетитом. Максимальные концентрации ильменита (0,6—0,4%) отмечаются в плагиоклазовых андезитах субвулканических тел, заметно обедненных магнетитом. Содержания в пределах 0,5—0,3% характерны для роговообманковых липаритов, в которых количество магнетита сокращено и не превышает 0,3—0,1%. В оливинсодержащих базальтах и двулироксиновых андезито-базальтах с содержаниями титаномагнетита до 1%, концентрации ильменита низкие (0,03—0,01%). Максимальные содержания ильменита (0,005—0,001%) отмечаются в биотитовых липаритах и обсидианах.

Порфировые вкрапленники ильменита, размерами 0,6—0,4 мм, имеют характерный пластинчатый облик и представлены уплощенными по пираконду (0001) кристаллами с хорошо развитыми гранями ромбоэдра (1011). Двойники редки. Грани кристаллов зачастую исчербленные, шероховатые с глубокими ямками вследствие замещения лейкоксеном. В полированных шлифах ильменит образует неправильные крупные выделения, тяготеющие к участкам скопления вкрапленников темноцветных минералов. Возможно, ильменит присутствует и в мезостазисе пород, но отличить его от титаномагнетита в тонкодисперсной массе очень трудно.

Химические анализы и нормативно-минералогический состав двух образцов вкрапленников ильменита, выделенных из плагиоклазовых андезитов и роговообманковых липаритов, приведены в табл. 3. Исследованные образцы содержат избыток  $TiO_2$  по отношению к сумме двухвалентных окислов ( $FeO + MnO$ ), рассчитанный как нормативный рутил. Этот избыток достигает 15,7% в ильмените из плагиоклазовых андезитов, тогда как в ильмените из роговообманковых липаритов составляет всего 0,65%. Возможно, что такие соотношения определяются составом существующих вкрапленников магнетита, в которых также варьируют содержания  $TiO_2$ .

Таблица 3

Химический состав вкрапленников ильменита из пород  
верхнемеловой серии

Образец	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	Сумма	Пересчет на 100%			Минералы*		
						TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(FeO+MnO)	ил	гем	Ру
30	51,20	14,80	31,68	1,38	99,06	51,70	14,90	33,40	69,80	14,50	15,70
15	41,60	16,12	34,19	5,10	100,01	44,60	16,12	39,29	83,35	16,00	0,65

Примечание. обр. 30—ильменит из плагноклазовых андезитов (дайкообразное тело в. Шши-тапа); обр. 15—ильменит из роговообманковых диаритов (купол Кер-оглы).

\* Сокращения: ил—ильменит; гем—гематит; Ру—рутил.

В связи с более высокими содержаниями FeO количество ильменитовой молекулы в ильмените из роговообманковых диаритов выше, чем в ильмените из плагноклазовых андезитов. Кроме того, в ильмените из диаритов особенно велико содержание MnO, которое при расчете минералов суммируется с FeO. В обоих образцах сравнительно высоки содержания окисного железа. На тройной диаграмме (рис. 1) фигуративные точки исследованных образцов располагаются вблизи ильменитового конца изоморфной серии TiFeO<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. От точки чистого ильменита они смещены несколько вправо, к гематитовому углу диаграммы.

Результаты рентгеновского анализа образцов ильменита приведены в табл. 4. Условия съемки те же, что и титаномagnetитов и маггемитов. Изученные ильмениты однофазные, гематитовой фазы не устанавливаются.

Таблица 4

Результаты рентгеновского анализа вкрапленников ильменита  
из пород верхнемеловой серии

Образец	Параметры решетки в гексагональной установке		Параметры решетки в ромбоэдрической установке		Содержание TiFeO <sub>3</sub> (в мол. % <sub>6</sub> ) по графику Т. Нагаты [3]
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	z (Å)	
30	5,073	13,95	5,49	55 00'	63-70
15	5,083	14,07	5,53	54 48'	84-85

ся. Параметры кристаллической решетки рассчитывались в гексагональной установке осей; параметр *a* рассчитан по отражениям (300), (330), (110), параметр *c*—по (204), (116) и (108). Затем для удобства пользования диаграммой эти параметры переведены в ромбоэдрическую установку. Отмечается, что в обоих образцах значения параметра *c* несколько занижены, что должно быть связано с нахождением Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве твердого раствора. Содержания TiFeO<sub>3</sub> в молекулярных процентах, определяемые с помощью графика Т. Нагаты [3], по полученным величинам *a* и *z* близко отвечают рассчитанным по химическим анализам содержания ильменитового компонента.



Постоянное совместное нахождение магнетита и ильменита во вкрапленниках изученных пород указывает на то, что кристаллизация магнетита происходила в среде, насыщенной  $TiO_2$ . Известно, что в таких условиях составы находящихся в равновесии Fe—Ti—окисных минералов могут служить показателями температуры и парциального давления (летучести) кислорода на различных этапах кристаллизации пород [11, 12]. Используя приведенные данные о составе и структурном состоянии вкрапленников магнетита и ильменита, сосуществующих в плагиоклазовых андезитах и роговообманковых линпаритах, нами сделана попытка приблизительно оценить эти параметры. Для этого использована диаграмма, построенная Баддингтоном и Линдслеем [11] путем нанесения на плоскость  $IO_2$ — $T^\circ C$  проекций поверхностей составов твердых растворов магнетит-ульвошинелевого и ильменит-гематитового рядов. Расположение изученных нами точек составов на пересечении кривых  $Mgt_{90}Usp_{10}$ — $Il_{85}Hem_{15}$  (обр. 15) и  $Mgt_{90}Usp_{10}$ — $Il_{75}Hem_{25}$  (обр. 30) позволяет ориентировочно принять температуру стадии итрателлурической кристаллизации для плагиоклазовых андезитов равной  $680$ — $700^\circ$  при  $PO_2 = 10^{-11}$  атм и для роговообманковых линпаритов— $600$ — $620^\circ$  при  $PO_2 = 10^{-11}$  атм.



В заключение авторы выражают свою признательность А. С. Фарамязяну, Т. А. Соседко и Н. Я. Центер за помощь и ценные советы при проведении настоящего исследования, а также С. Г. Чаталян, Л. А. Оганесян и Г. М. Мкртчяну за выполненные химические и спектральные анализы. Авторы с благодарностью учли ценные замечания, сделанные Д. М. Печерским к рукописи статьи.

Институт геологических наук  
АН Армянской ССР

Поступила 1.X.1975.

Ա. Խ. ՄԵՆՅԱՆՅԱՆ, Է. Խ. ԿՈՐԵՆԻՉՅԱՆ

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՈՇ ՀՅՈՒՄԻՍԱՅԻՆ ՄԱՍԻ ՎԵՐԻՆ ԿԱՎՃԻ ՍԵՐԻՍՅԻ  
ՀՐԱՔԻԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿԱԹՍ-ՏԻՏԱՆՈՅԻՆ ՕՐՍԻԳՈՅԻՆ  
ՄԻՆԵՐԱԼ-ՆԵՐՓՈՒԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Նրվիրնային բազալտներից մինչև հոտերկենդային լիպարիտների կազմում նեքոզ սերիայի ապարներում մագնետիտների բյուրեղային անջատումները բնորոշվում են բիմիական կազմի զգալի աատանումներով և պատկանում են  $FeO$ — $Fe_2O_3$ — $TiO_2$  սիստեմի աարբեր իզոմորֆ սերիաներին: Առանձնացված իմենիտի բյուրեղային անջատումների բանական պարունակությունը և կազմը փոխկապակցված է նրա հետ ստոքվող մագնետիտի բյուրեղների բանական և կազմի հետ:

Օլիվինաչին բազալտներում, երկդիորքսենային անդեյիտա-բազալտներում, հիպերստեն-հոնբրենդային օրօդիաններում մագնետիտները ներկայացված են տիտան պարունակող տարբերակով՝ մագնետիտ-ուլվոպինելիմենիտ նորմատիվ միներալների բնորոշ ասոցիացիայով: Նրանք պարունակում են խորանարդային և ումբոնդրալ ֆազաներ. խորանարդային ֆազայի տարրական բջջի պարամետրերը զգալիորեն մեծացած են: Տիտանումագնետիտների կազմը մոտ է  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—FeTiO}_3$  պինդ լուծույթների գծին:

Պլյոգիոկլադային անդեյիտներում և հոնբրենդային լիպարիտներում բլուրեղային անջատումները ներկայացված են մագնետիտով՝ մագնետիտ-իլմենիտ-հեմատիտ նորմատիվ միներալների ասոցիացիայով: Նրանք միաֆազ են և «Ձ» պարամետրի մեծությամբ պատկանում են  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—}\lambda\text{—Fe}_2\text{O}_3$  պինդ լուծույթների սերիայի միջանկյալ անդամներին:

Բիոտիտային լիպարիտներում և հրաբխային ապակիներում մագնետիտները վերափոխվել են մագնետիտների և ներկայացված են  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—}\gamma\text{—Fe}_2\text{O}_3$  իզոմորֆ սերիայի վերջին անդամներով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Джрбашян Р. Т., Елисева О. П., Мнацаканян А. Х., Остроумова А. С., Фаворская М. А. Связь мелового и палеогенового вулканизма Армении с типами развития геосинклинальных прогибов. «Наука», 1968.
2. Подер Г. С., Тилли К. Э. Происхождение базальтовых магм. «Мир», 1965.
3. Нагата Т. Магнетизм горных пород. «Мир», 1965.
4. Печерский Д. М., Шаронова З. В. О происхождении магнетита в магматических породах основного состава. Изв. АН СССР, серия «Физика Земли», № 8, 1970.
5. Цветков А. И., Мясников В. С., Щепочкина П. И., Матвеева Н. А. О природе пластинчатых образований в титано-магнетитах. Известия АН СССР, сер. геол. № 2, 1965.
6. Центер И. Я., Капралова К. П., Кузнецова Н. В. Об изменении состава и свойств магнетита в эффузивную стадию кристаллизации андезитового расплава. В сб. «Минералы и парагенезисы минералов магматических и метасоматических горных пород». «Наука», 1974.
7. Akimoto S., Katsura T., Joshida M. Magnetic properties of  $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$  system and their change with oxidation. J. Geomagnet. and Geoelectricity, v. 9, № 4, 1957.
8. Basta E. Z. Some mineralogical relationships in the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$  and the composition of titanomaghemite. Econ. Geol., v. 54, № 4, 1959.
9. Basta E. Z. Natural and synthetic titanomagnetites (The system  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Fe}_2\text{TiO}_4\text{—FeTiO}_3$ ). Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen, Band 94, 2 Hälfte, p. 1917. 1961.
10. Buddington A. F., Lindsley D. H. Iron—Titanium oxide minerals and synthetic equivalents. Journ. Petrology, v. 5, № 2, 1964.
11. Carmichael I. S. E. The iron-titanium oxides of silicic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates. Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 14, № 1, pp. 36, 1967.
12. Hägg G. Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxyds, Zs. Phys. Chem., Leipzig, Bd. 29, HJ—1, 1935.
13. Vincent E. A., Wright I. B., Chevallier B. A., B. Sc., and Mathieu S. Heating experiments on some natural titaniferous magnetites. Min. Magazine, v. 31, № 239, December, 1956.
14. Vincent E. A. Ulvöspinel in the Skaergaard Intrusion, Greenland. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, Band 94, 2 Hälfte, p. 993, 1960.