ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2021, том 500, № 2, с. 150–154

МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 549.01

КОРУНД С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ЭКСТРЕМАЛЬНО ВОССТАНОВЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ ЭКСПЛОЗИВНЫХ ПОРОД УКРАИНСКОГО ЩИТА

© 2021 г. И. Г. Яценко[1, *], О. Л. Галанкина[2],
член-корреспондент РАН Ю. Б. Марин[3], С. Г. Скублов [2, 3]

Поступило 12.06.2021 г.
После доработки 16.06.2021 г.
Принято к публикации 17.06.2021 г.

Проведено исследование специфических агрегатов корунда из кимберлитов и лампроитов Украинского щита. Характерной особенностью этих агрегатов является присутствие необычных сегрегаций, представленных оксидами, силикатами и высоковосстановленными фазами. Оксидные и силикатные фазы выполняют интерстиции между зернами корунда и представлены микрокристаллами оксидов (рутил, кармельтазит, гибонит, бадделеит, цирконолит) и стеклоподобным веществом полевошпатового состава. В сегрегациях установлена редкая разновидность Al–Ti-диопсида, гроссманита, впервые обнаруженного в земных образованиях. Бескислородные фазы представлены осборнитом TiN, хамрабаевитом TiC, самородным железом и Si–Ti–Fe-интерметаллическим сплавом. Микроструктурные особенности корундового агрегата и находки корундовых сферул указывают на то, что его образование происходило в результате быстрого остывания расплава с содержанием Al_2O_3 более 95 мас. %. Температура расплава была выше точки плавления корунда и превышала 2050°C. Присутствие нитридов и карбидов титана, а также других бескислородных фаз указывает на то, что расплав был сформирован в экстремально восстановительных условиях.

Ключевые слова: корунд, осборнит, гроссманит, гибонит, кармельтазит, сферулы, кимберлиты, лампроиты, эксплозивные породы

DOI: 10.31857/S2686739721100194

Впервые специфическая разновидность титанистого корунда из кимберлитовых брекчий Приазовского блока Украинского щита (УЩ) была описана В.И. Татаринцевым и соавт. [1]. Исследования показали, что минерал содержит сферические образования силицидов железа, самородного железа, осборнита (TiN), а также сегрегации оксидных фаз (Ti–Al–Zr, Ca–Al–Si). Примечательно, что впервые осборнит был установлен как минерал земной природы, до этого его находили только в метеоритном веществе [1]. В настоящее время в мире известна серия находок титанистой разновидности корунда, связанных с основными, ультраосновными, щелочно-ультраосновными пирокластитами и хромититами [2–6].

Титанистый корунд является уникальным объектом из-за состава минеральных фаз, образующих сегрегации в минерале [1–5]. Среди них установлены высоковосстановленные минеральные фазы, весьма редко встречающиеся в земных образованиях (Fe, Fe–Si, TiC), минералы, ранее известные исключительно в веществе внеземного происхождения (осборнит, тистарит, вассонит), обнаружен новый минерал кармельтазит [5]. Исследования показали, что титанистый корунд представляет собой агрегат, сложенный скелетными кристаллами и образованный в результате застывания высокотемпературного пересыщенного Al_2O_3-расплава в экстремально восстановительных условиях [4].

Нами титанистый корунд был обнаружен в кимберлитовых брекчиях эксплозивной структуры Грузская-Северная (Кировоградский блок УЩ), в лампроитах трубки Мрия (Приазовский блок УЩ) [6], а также в составе вулканогенно-осадочных пород западного склона УЩ (Путринецкий участок), Белокоровичской рифтогенной структуры и в осадочных породах Предкарпатского прогиба. Ниже перечислены геологические объекты и породы, из которых был выделен титанистый корунд для исследований:

[1] *Институт геологии и геохимии горючих ископаемых Национальной академии наук Украины, Львов, Украина*
[2] *Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
[3] *Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*
**E-mail: yatsenko.ivan1000@gmail.com*

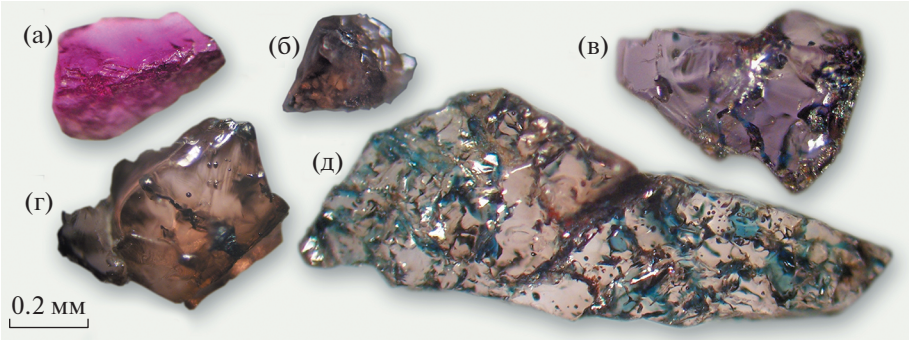

Рис. 1. Микрофотографии зерен корунда из лампроитовой трубки Мрия (а), эксплозивной структуры Грузская Северная (б), Путринецкого участка (в), неогеновых отложений Предкарпатского прогиба (г, д).

– Туффизиты вулканокластических фаций лампроитовой трубки Мрия (PR_1), скв. 189/А. Трубка расположена в пределах Бердянского субблока, Приазовского блока УЩ [6] и прорывает кристаллические породы западно-приазовской серии (AR_1);

– Туффизитовый материал, цементирующий глыбовые брекчии кимберлитовой структуры Грузская-Северная (K_2-P_1), скв. 4085. Породы эксплозивной структуры прорывают кристаллические породы новоукраинского комплекса (PR_1), Кировоградский блок УЩ.

– Алмазоносные конгломераты белокоровичской свиты, скв. 1409/3. Восточный борт Белокоровичской рифтогенной структуры (D-C), расположенной в пределах Волынского блока УЩ.

– Песчано-глинистые отложения туффизитового типа (P). Западный склон УЩ, Шепетовская площадь, с. Путринцы.

– Глинистые песчаники стебницкой свиты (N_1), с. Тернава, Добромильский р-н. Бориславско-Покутская зона внутренней части Предкарпатского прогиба.

Зерна корунда отбирались из тяжелой минеральной фракции вручную с использованием бинокулярного микроскопа. Для определения состава и структуры микровключений использован SEM–EDS-метод: сканирующий электронный микроскоп “JEOL” JSM-6510LA, оборудованный энергодисперсионным детектором JED-2200 (ИГГД РАН, Санкт-Петербург). Всего было исследовано 134 обособления, сложенных различным набором минеральных фаз, из более 80 зерен корунда.

Изученные зерна корунда имеют угловатую неправильную форму с размером от долей миллиметра до 2 мм. Окраска минерала варьирует от бесцветной до различных оттенков красного, синего и коричневого цветов (рис. 1). В некоторых зернах различимы включения голубовато-зеленого гибонита (рис. 1 б). Наблюдение зерен в шлифах в поляризованном свете показало, что они, как правило, представляют собой тонкозернистый агрегат разноориентированных кристаллов корунда. Характерными особенностями зерен корунда, по данным микрозондовых исследований, являются примесь титана (0.2–2 мас. % TiO_2) и присутствие сегрегаций специфических минеральных фаз, как по границам отдельных кристаллов, так и непосредственно внутри кристаллов корунда. Установленные минеральные сегрегации можно разделить на два типа. Тип 1 представлен оксидными и силикатными фазами, тип 2 – высоковосстановленными фазами: бескислородными минералами (TiN, TiC, MnS, CaS, TiS), самородным железом и интерметаллическими сплавами (Si–Fe, Si–Ti–Fe).

Минеральные сегрегации первого типа (рис. 2, 3) весьма изменчивы по форме и размеру и состоят из различных комбинаций минералов, где можно выделить раннюю высокотемпературную минеральную ассоциацию, представленную оксидами, и поздние силикатные фазы, образующие основную массу либо небольшие обособления. Наиболее распространенные оксиды – гибонит $(Ca,Ce)(Al,Ti,Mg)_{12}O_{19}$), кармельтазит ($ZrAl_2Ti4O_{11}$) и рутил (табл. 1, рис. 2). Реже встречаются бадделеит, цирконолит (рис. 3), а также фазы неопределенного состава, представленные оксидами Al, Zr и Ti в различных пропорциях, в которых могут присутствовать в небольших количествах Si, Ca, Ce, Th и Y. Силикатные фазы сегрегаций образуют стеклоподобную или скрытокристалличекую массу, по составу отвечающую полевым шпатам. В составе силикатной фазы впервые установлен Ca–Al-клинопироксен – гроссманит (рис. 3). Эмпирическая формула гроссманита определена как $Ca_{0.92}(Ti_{0.76}Fe_{0.19}Ce_{0.01}Mg_{0.05})_{1.01}[(Si_{0.94}Al_{0.85})_{1.79}O_6]$.

Минеральные сегрегации второго типа, как правило, встречаются в виде сферических образований, непосредственно в кристаллах корунда, но могут находиться и в сегрегациях первого типа (рис. 2 а). Наиболее распространенными фазами

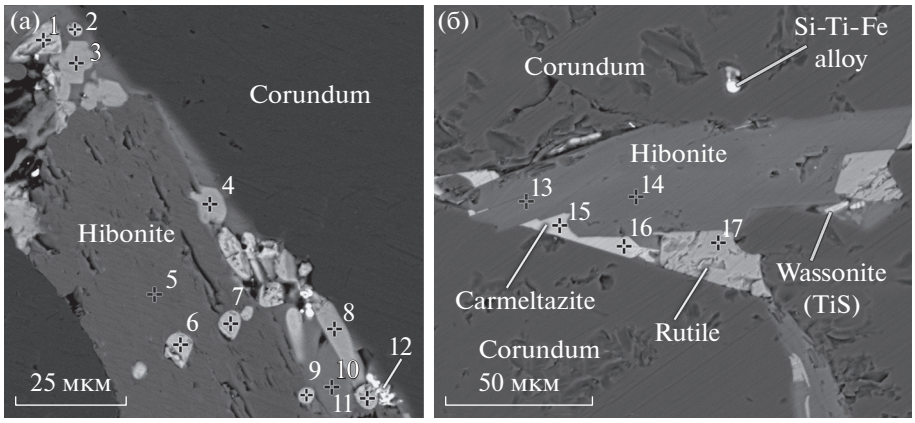

Рис. 2. BSE-изображения характерных сегрегаций оксидных фаз в корунде из неогеновых отложений Предкарпатского прогиба (а) и трубки Мрия (б).

являются осборнит (рис. 2 а, табл. 1), самородное железо и интерметаллические сплавы системы Si–Fe и Si–Ti–Fe, иногда образующие общие агрегаты с TiC (рис. 4). TiC (хамрабаевит) может встречаться и в виде отдельных сферических образований. Относительно редки другие разновидности бескислородных фаз: CaS (олдгамит), MnS (рамбергит), Al, Si–Al, Si–U–Al, Mn–Ti–Al–Cr–Si, Al–Zr–Ti–Si, Si–Cr–Fe.

Хотя описанные в зернах корунда сегрегации минеральных фаз весьма изменчивы по форме и размеру выделений, набору минералов оксидных фаз, составу силикатной фазы, соотношению оксидной и силикатной фазы, тем не менее, общие характеристики минеральных фаз в зернах корунда из изученных объектов проявляют устойчивое сходство. Это дает возможность предположить, что рассматриваемые зерна корунда, обнаруженные в осадочных породах, были переотложены из кимберлитоподобных структур.

В. Гриффином и соавт. был детально исследован корунд из пикритов г. Кармель, Израиль [4, 5]. По составу минеральных сегрегаций изученный нами корунд весьма схож с корундом из пикритов, но есть некоторые различия в структурных особенностях минеральных сегрегаций и наборе минеральных фаз. Так, в наших образцах отсутствуют Mg-шпинель, тистарит (Ti_2O_3), TiO, $(Fe,Ti)_2P$, TiB_2, самородный ванадий, в составе силикатной фазы может присутствовать гроссманит (рис. 3), ранее установленный исключительно в кальций-алюминиевых высокотемпературных включениях (CAIs) метеоритов [7, 8]. Следует отметить, что некоторые оксидные фазы, которые мы интерпретируем предварительно как рутил, могут содержать значительную примесь Al и Mg, что сближает их с тистаритом $(Ti,Mg,Al)_2O_3$, описанным В. Гриффином [4].

В. Гриффин и соавт. на основе изучения структуры титанистого корунда EBSD-методом [4] показали, что он представляет собой агрегат, сложенный скелетными кристаллами, указывающими на быструю кристаллизацию пересыщенного Al_2O_3 расплава. В.И. Татаринцевым были описа-

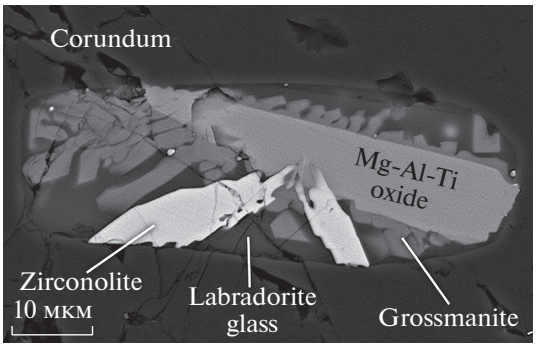

Рис. 3. BSE-изображение сегрегации остаточного расплава со скелетными кристаллами гроссманита, Предкарпатский прогиб.

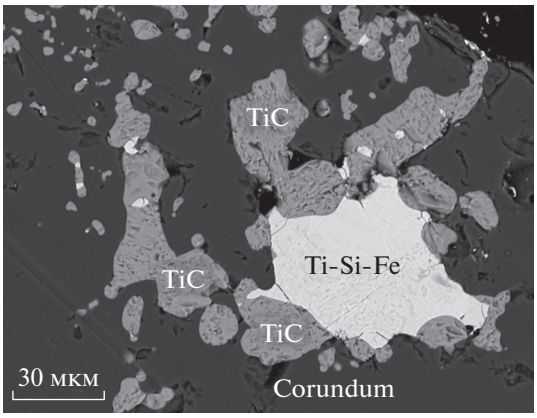

Рис. 4. BSE-изображение сегрегации бескислородных фаз в корунде, Путринецкий участок.

Таблица 1. Состав оксидных минеральных фаз, показанных на рис. 2 (в мас. %)

Минерал	Рутил	Рутил	Гибонит	Рутил	Стекло (?)	Y-Al-Ti-Zr неопределенная фаза	Гибонит	Гибонит	Кармельтазит	Кармельтазит	Рутил
№ точки	3	4	5	8	10	12	13	14	15	16	17
SiO_2	–	–	–	–	40.81	5.34	–	–	–	–	–
TiO_2	82.65	83.61	7.91	82.43	4.86	27.04	9.33	9.51	48.51	53.43	95.84
Al_2O_3	8.15	8.11	82.23	8.42	27.12	8.81	79.3	80.33	18.34	17.73	1.82
MnO	–	–	–	–	–	0.39	–	–	–	–	–
MgO	1.58	1.41	2.57	1.48	2.50	1.18	2.72	2.26	1.16	0.58	0.75
CaO	0.32	0.43	7.29	0.27	16.91	3.99	6.65	7.90	0.57	0.61	0.20
Na_2O	–	–	–	–	0.55	–	–	–	–	–	–
K_2O	–	–	–	–	0.81	–	–	–	–	–	–
SO_3	–	–	–	–	4.33	–	–	–	–	–	–
Sc_2O_3	1.11	0.95	–	0.96	0.01	1.73	–	–	1.49	1.46	0.31
Y_2O_3	–	–	–	–	–	5.57	–	–	–	–	–
ZrO_2	6.19	5.49	–	6.44	2.10	45.95	0.71	–	29.93	26.19	1.08
Ce_2O_3	–	–	–	–	–	–	1.29	–	–	–	–
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

ны сферулы, сложенные скелетными кристаллами корунда, на поверхности более крупных удлиненных зерен [1]. Мы полагаем, что присутствие сферул подтверждает предположение о существовании расплава, пересыщенного Al_2O_3, который в зависимости от условий затвердевания образовывал либо сферические капли, либо микрозернистые литокласты. Имеют тенденцию образовывать сферические формы (рис. 2–4) распространенные бескислородные фазы, такие как TiN, TiC, Fe, Si–Fe, Si–Ti–Fe. Естественно предположить, что они находились в расплавленном состоянии и образовались как ликвационные фазы в пересыщенном Al_2O_3 расплаве с примесью Ti и

Таблица 2. Состав сферических образований осборнита, показанных на рис. 2 а (в мас.%)

№ точки на рис. 2	1	2	6	7	9	11
Si	0.27	0.74	–	–	–	0.20
Ti	76.80	74.50	79.10	76.2	80.10	77.57
Al	0.33	0.90	0.28	0.39	0.36	0.29
Ca	0.42	0.73	0.34	0.35	0.48	0.30
N	22.20	23.10	20.30	23.10	19.00	21.65
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

других элементов в результате взаимодействия с C–N–H-флюидной фазой.

Предполагая, что корундовый агрегат является продуктом кристаллизации расплава, пересыщенного Al_2O_3, минимальная температура расплава может быть оценена не ниже температуры плавления корунда (2050°C). Присутствие разнообразных бескислородных фаз указывает на формирование корунда при низких значениях активности кислорода (fO_2). В. Гриффином и соавт. получены значения fO_2 на семь логарифмических единиц ниже железо-вюститового буфера (IW –7) и даже ниже (IW –13) [4].

Эти данные не отвечают параметрам образования кимберлитоподобных пород, которые являются вмещающими для изученного нами корунда. Температура образования ранних кимберлитовых минералов (мегакристаллов) не превышает 1500°C с минимальными значениями fO_2 не ниже IW-буфера [9, 10]. По нашим наблюдениям, в кимберлитоподобных породах совместно с корундом, как правило, присутствуют и другие высоковосстановленные минеральные образования: титан-марганец-железо-силикатные и магнетит-вюстит-железные сферулы, самородные металлы и их сплавы (Cu, Pb, Zn, Sn, Ag, Au), алмаз, кусонгит (WC), муассанит (SiC) [2, 6]. Такие минеральные образования являются ксеногенными, по-

скольку их условия образования резко отличаются от условий формирования кимберлитов. Они никогда не образуют совместных агрегатов с минералами кимберлитов. Ключевым является то, что близкие минеральные фазы (карбиды, нитриды, самородное железо) встречаются в глубинных разновидностях алмазов, описанных Ф.В. Каминским [11], считающим, что высоковосстановленные фазы представляют вещество, образованное в основании нижней мантии. Именно в существующих здесь температурных и окислительно-восстановительных условиях [12, 13] и возможно формирование обнаруженных корундовых агрегатов и ассоциирующих с ними высоковосстановленных минеральных фаз.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование состава минералов выполнено в рамках темы НИР ИГГД РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Татаринцев В.И., Сандомирская С.М., Цимбал С.Н.* // ДАН. 1987. Т. 296. № 6. С. 1458–1461.
2. *Чайковский И.И., Коротченкова О.В.* // Литосфера. 2012. № 2. С. 125–140.
3. *Xu X.Z., Yang J.S., Robinson P.T., Xiong F.H., Ba D.Z., Guo G.L.* // Gondwana Res. 2015. V. 27. P. 686–700.
4. *Griffin W.L., Gain S.E.M., Adams D.T., Huang J.-X., Saunders M., Toledo V., Pearson N.J., O'Reilly S.Y.* // Geology. 2016. V. 44. P. 815–818.
5. *Griffin W.L., Gain S.E., Bindi L., Toledo V., Cámara F. Saunders M., O'Reilly S.Y.* // Minerals. 2018. V. 8 (12). 601.
6. *Яценко И.Г., Скублов С.Г., Левашова Е.В., Галанкина О.Л., Бекеша С.Н.* // Зап. Горн. ин-та. 2020. Т. 242. С. 150–159.
7. *Ma C., Rossman G.R.* // Am. Mineral. 2009. V. 94. P. 1491–1494.
8. *Papike J.J., Simon S.B., Burger P.V., Bell A.S., Shearer C.K., Karner J.M.* // Am. Mineral. 2016. V. 101. P. 907–918.
9. *Mitchell R.H.* Kimberlites, Mineralogy, Geochemistry, and Petrology. New York, USA: Plenum Press, 1987. 442 p.
10. *Ogilvie-Harris R.C., Field M., Sparks R.S.J., Walter M.J.* // Mineral. Mag. 2009. V. 73. P. 915–928.
11. *Kaminsky F., Wirth R.* // Am. Mineral. 2017. V. 102. P. 1667–1676.
12. *Kaminsky F.V.* The Earth's Lower Mantle Composition and Structure. Cham, Switzerland: Springer Geology, 2017. 331 p.
13. *Stagno V., Fei Y.* // Elements. 2020. V. 16. № 3. P. 167–172.

CORUNDUM WITH EXTREMELY REDUCED MINERAL PHASES FROM EXPLOSIVE ROCKS OF THE UKRAINIAN SHIELD

I. G. Yatsenko[a, #], O. L. Galankina[b], Corresponding Member of the RAS Yu. B. Marin[c], and S. G. Skublov[b, c]

[a] *Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals, National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine*

[b] *Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation*

[c] *Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russian Federation*

[#] *E-mail: yatsenko.ivan1000@gmail.com*

A study of specific aggregates of corundum from kimberlites and lamproites of the Ukrainian Shield has been carried out. A characteristic feature of these aggregates is the presence of unusual segregations, represented by oxides, silicates, and highly reduced phases. Oxide and silicate phases fill interstices between corundum grains and are represented by oxide microcrystals (rutile, carmeltasite, gibonite, baddeleyite, zirconolite) and a glass-like feldspar substance. The rare variety of Al-Ti diopside, namely grossmanite, were recognized in some segregation. This is the first discovery of terrestrial grossmanite. Oxygen-free phases are represented by osbornite (TiN), khamrabaevite (TiC), native iron and Si-Ti-Fe intermetallic alloy. The microstructural features of the corundum aggregate and the finding of corundum spherules indicate that its formation occurred as a result of rapid cooling of the melt with an Al_2O_3 content of more than 95 wt%. The initial temperature of the melt was above the melting point of corundum and exceeded 2050 °C. The presence of titanium nitrides and carbides, as well as other oxygen-free phases, indicates that the melt was formed under extremely reducing conditions.

Keywords: corundum, osbornite, grossmanite, hibonite, carmeltazite, spherules, kimberlites, lamproites, explosive rocks