

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ШПИНЕЛИДЫ КОНТОЗЕРСКОГО ВУЛКАНО-ПЛУТОНИЧЕСКОГО
КОМПЛЕКСА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, РОССИЯ)

© 2024 г. Ю. А. Михайлова*, Н. И. Забавчик, д. чл. Я. А. Пахомовский

*Геологический институт, Кольский научный центр РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209, Россия*

**e-mail: j.mikhailova@ksc.ru*

Поступила в редакцию 19.07.2024

После доработки 23.09.2024

Принята к публикации 09.10.2024

В породах Контозерского вулcano-плутонического комплекса установлено шесть минералов надгруппы шпинели: кроме ранее известного здесь магнетита, обнаружены хромит, ульвошпинель, магнезиоферрит, маггемит и титаномэггемит. Магнетит, хромит, ульвошпинель и магнезиоферрит связаны между собой постепенными переходами через серию промежуточных составов в соответствии со следующими схемами изоморфных замещений: $\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Маггемит и титаномэггемит образовались в результате низкотемпературного окисления магнетита и ульвошпинели и, в свою очередь, замещаются гематитом или ассоциацией гематита и анатаза.

Ключевые слова: Контозерский комплекс, хромит, магнетит, ульвошпинель, маггемит

DOI: 10.31857/S0869605524060049, **EDN:** NWKLOO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты изучения химического состава, морфологии, минеральных ассоциаций и вторичных изменений шпинелидов (под этим термином здесь понимаются минералы надгруппы шпинели) из пород Контозерского вулcano-плутонического комплекса. Согласно последней, принятой в 2018 году Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА), номенклатуре (Bosi et al., 2019), надгруппа шпинели объединяет минералы с общей формулой AV_2X_4 , где А и В обозначают катионы (включая вакансии), X – анионы (O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-}). По преобладающему аниону минералы надгруппы шпинели разделяются на группы: оксишпинелей (преобладающий анион – O^{2-}), тиошпинелей (S^{2-}) и селеношпинелей (Se^{2-}). Группа оксишпинелей – самая многочисленная, она включает 33 минеральных вида и, в свою очередь, разделяется на две подгруппы: шпинели $\{\text{A}^{2+}(\text{B}^{3+})_2\text{O}_4\}$ и ульвошпинели $\{\text{A}^{4+}(\text{B}^{2+})_2\text{O}_4\}$ (Bosi et al., 2019). Многие оксишпинели, такие как магнетит, шпинель и хромит, широко распространены в разнообразных геологических обстановках и являются важными петрогенетическими индикаторами (Ramdohr, 1980; Barnes, Roeder, 2001; Dupuis, Beaudoin, 2011 и др.).

Контозерский вулcano-плутонический комплекс, площадью около 60 км², расположен в северо-восточной части Кольского полуострова между 36°02' и 36°12' восточной долготы и 68°06' и 68°10' северной широты. Комплекс входит в состав Кольской щелочной провинции (Кухаренко и др., 1965; Arzamastsev et al., 2001; Downes et al., 2005), включающей также крупнейшие в мире Хибинский и Ловозерский нефелин-сиенитовые плутоны и многочисленные, но более мелкие, щелочно-ультраосновные с карбонатитами массивы (Ковдорский, Турьего мыса, Вуориярви и др.). Первые данные о коренных выходах интрузий щелочных сиенитов к западу от озера Контозеро были опубликованы В.И. Влодавцом (Влодавец, 1928), который в 1927 году проводил маршрутные исследования в северо-восточной части Кольского полуострова. Позже было установлено, что интрузивные породы дугообразной полосой окаймляют кальдеру диаметром около 8 км, выполненную разнообразными осадочными, пирокластическими и эффузивными породами (Кириченко, 1970; Сапрыкина и др., 1978). По данным А.А. Арзамасцева с коллегами (Арзамасцев и др., 1998), кальдера прослеживается на глубину 5 км, имеет коническое асимметричное строение. Подводящий канал диаметром 1–2 км расположен в ее восточной части. В разрезе кальдеры выделяют три толщи: нижнюю терригенно-вулканогенную (или авгититовую), среднюю вулканогенную (нефелинит-мелилититовую) и верхнюю карбонатно-терригенную (карбонатитовую) (Кириченко, 1970; Бородин, Гладких, 1973; Сапрыкина и др., 1978; Пятенко, Сапрыкина, 1981; Пятенко, Осокин, 1988).

Геологическое строение Контозерского комплекса изучено подробно, тогда как количество исследований, посвященных минералогии этого объекта, относительно невелико (Арзамасцев и др., 1998; Петровский и др., 2011; Arzamastsev, Petrovsky, 2012; Петровский, Савченко, 2014; Петровский, 2016; Kozlov et al., 2020). В частности, мало исследованным остается разнообразие, морфологические особенности и типохимизм шпинелидов. В Контозерском комплексе, по данным И.К. Пятенко и Л.Г. Сапрыкиной (Пятенко, Сапрыкина, 1976), магнетит является широко распространенным аксессуарным минералом карбонатитовых лав и туфов карбонатно-терригенной толщи. В более поздней работе этих же авторов (Пятенко, Сапрыкина, 1981) была выделена разновидность карбонатитов с магнетитом. В исследовании И.К. Пятенко и Е.Д. Осокина (Пятенко, Осокин, 1988) отмечены значительные вариации содержаний Ti, Sr и Mn в магнетите из эффузивных карбонатитов и приведено два химических анализа, отвечающих магнетиту, обогащенному хромом и титаном. В работах (Арзамасцев и др., 1998; Arzamastsev, Petrovsky, 2012) приведено пять химических анализов магнетита, в том числе: четыре анализа магнетита из пикритов и один анализ магнетита из нефелинита. В работе (Петровский и др., 2011) среди интрузивных пород Контозерского комплекса упомянуты магнетит-титанитовые и магнетит-титанит-перовскитовые клинопироксениты с прослоями апатито-магнетитовой руды, но без более подробного описания. В статье Е.Н. Козлова с соавторами (Kozlov et al., 2020) присутствие магнетита в породах Контозерского комплекса подтверждено данными порошковой рентгенографии.

Таким образом, к настоящему времени в породах Контозерского вулcano-плутонического комплекса был известен только магнетит и имелось в общей сложности семь его химических анализов (Пятенко, Осокин, 1988; Арзамасцев и др., 1998; Arzamastsev, Petrovsky, 2012). Исследования, результаты которых представлены в предлагаемой статье, выявили в породах комплекса гораздо большее разнообразие шпинелидов. Видовое разнообразие этих минералов установлено в соответствии с современными номенклатурными правилами (Bosi et al., 2019), описана их морфология и ассоциации, выявлены закономерности изменения химического состава. Также описаны продукты вторичных изменений шпинелидов и сделаны предположения об условиях их образования.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНТОЗЕРСКОГО КОМПЛЕКСА

Геологическое строение Контозерского комплекса и состав слагающих его пород подробно описаны в многочисленных публикациях, охватывающих широкий временной интервал (например, Влодавец, 1928; Петровский, 2016). В данной работе, ввиду ее минералогической направленности, представлен лишь очень краткий геологический обзор.

Вулкано-плутонический Контозерский комплекс (рис. 1, *a*) расположен среди архейских (гранат)–биотитовых гнейсов кольской серии, его возраст определен по палиноботаническим данным как каменноугольный (Кириченко, 1970), а по данным изотопных исследований составляет 369–381.4 млн. лет (Балаганская и др., 2002; Арзамасцев и др., 2002; Петровский и др., 2011).

Основной объем Контозерского комплекса занимают осадочные, пирокластические и эффузивные породы, заполняющие округлую кальдеру. Полный разрез этих пород разделяют на три толщи (рис. 1, *a*, *b*): нижнюю терригенно-вулканогенную, среднюю вулканогенную и верхнюю карбонатно-терригенную. Переходы между перечисленными толщами постепенные. В составе нижней и средней толщ предшествующими исследователями (Кириченко, 1970; Кухаренко и др., 1971; Бородин, Гладких, 1973; Сапрыкина и др., 1978; Пятенко, Осокин, 1988) выделено большое разнообразие эффузивных силикатных пород: авгититы, лимбургиты, меймечиты, (щелочные) пикриты, фойдиты, нефелиниты, меланефелиниты, мелилититы, мелилитовые базальты и др. Одной из причин этого многообразия, по-видимому, являются постепенные переходы между породами, сменяющимися друг друга в разрезе. На такой непрерывный ряд эффузивов разного состава указывал Л.А. Кириченко в монографии, посвященной геологии и петрологии комплекса (Кириченко, 1970). Он отметил, что «наблюдается непрерывный ряд от авгититов и лимбургитов (нижней толщи – прим. авторов) через мелилитовые базальты и мелилититы до мелилитовых нефелинитов (средней толщи – *прим. авт.*)». Другими возможными причинами являются скрытокристаллическая структура большинства пород и интенсивные вторичные изменения, что, особенно в ранние периоды исследования комплекса, значительно усложняло диагностику минералов. Недавно проведенные детальные исследования (Арзамасцев и др., 1998; Arzamastsev, Petrovsky, 2012) показали, что мелилит в породах комплекса отсутствует, вместо него породообразующими являются нефелин и полевой шпат.

Кратко обобщая имеющиеся геолого-петрографические данные (Кириченко, 1970; Кухаренко и др., 1971; Бородин, Гладких, 1973; Сапрыкина и др., 1978; Пятенко, Осокин, 1988; Петровский и др., 2011; Петровский, 2016), строение разреза кальдеры можно представить следующим образом. Нижняя и средняя толщи характеризуются силикатным составом эффузивов, а верхняя – карбонатным. Снизу вверх по разрезу кальдеры авгититы постепенно сменяются щелочными базальтами, нефелинитами и фонолитами. В составе нижней толщи доля пирокластических и осадочных пород гораздо выше (отсюда, видимо, ее название – терригенно-вулканогенная): покровы авгититов здесь чередуются с авгититовыми туфами, туффитами, туфопесчаниками, алевролитами и аргиллитами. В составе вышележащей, вулканогенной, толщи также присутствуют вулканогенно-обломочные породы (туфы, туфопесчаники, песчаники и алевролиты), но в подчиненном количестве. Мощность нижней толщи составляет 600–750 м, средней – 700–900 м. Породы средней толщи перекрыты покровами карбонатитовых лав, карбонатитовыми туфами, силикатно-карбонатитовыми туфами, карбонатными песчаниками, алевролитами, известняками и доломитами, относящимися к верхней, карбонатно-терригенной, толще. Общая мощность разнообразных карбонатных пород составляет около 1000 метров. Породы вулканогенной

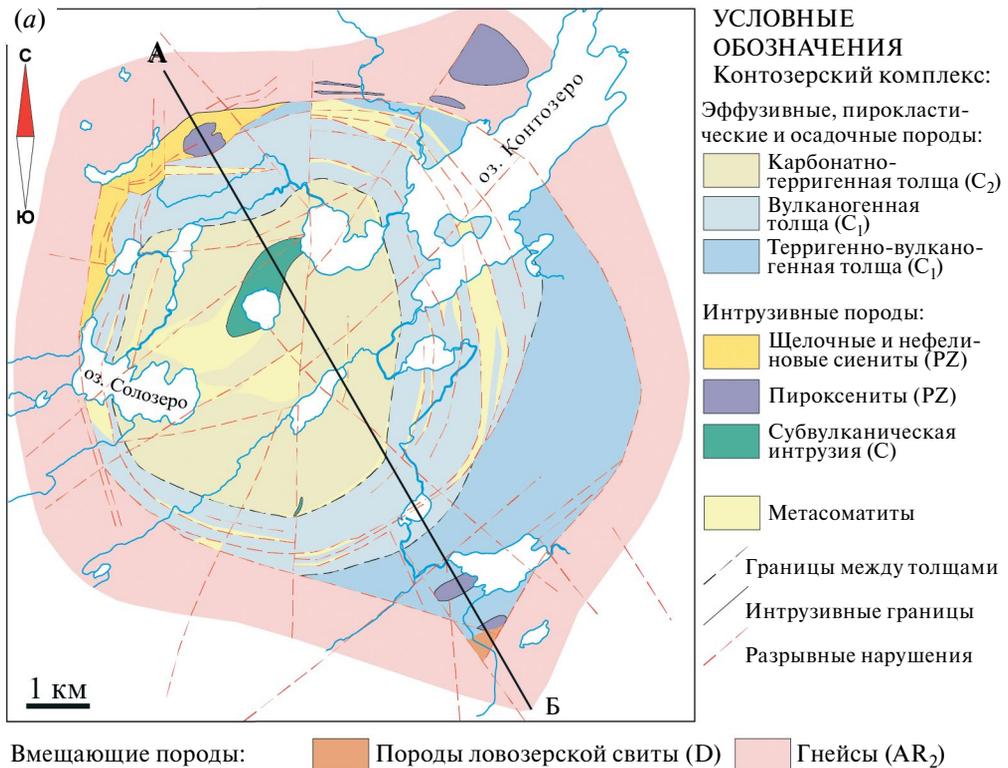


Рис. 1. Геологическая схема Контозерского вулcano-плутонического комплекса по (Сапрыкина и др., 1978), с упрощениями (а) и разрез по линии А–В (б). На разрезе показано положение опорной скважины № 6 (С-6) и поисковой скважины № 7 (С-7), пробуренных Ловозерской ГРП в период с 1970 г. по 1977 г.

Fig. 1. Geological scheme of the Kontozero complex after (Saprykina et al., 1978), simplified (a) and the cross section along A–B line (b). The cross section shows the position of wells No 6 (C-6) and No 7 (C-7), drilled by the Lovozero GRP in the period from 1970 to 1977.

и карбонатно-терригенной толщ вскрыты опорной скважиной № 6 (рис. 1, б), глубина которой составляет 938.2 метра (Сапрыкина и др., 1978).

Интрузивные породы в Контозерском комплексе представлены пироксенитами (мелко- и крупнозернистыми), мельтейгитами, нефелиновыми и щелочными сиенитами (рис. 1). Тела пироксенитов изометричной формы расположены по периферии кальдеры в северной и юго-восточной частях комплекса. Вдоль северо-западного обрамления кальдеры протягивается полоса нефелиновых и щелочных сиенитов, ширина которой варьирует от 400 до 700 метров. В центральной части кальдеры

расположено штокообразное субвулканическое тело, сложенное сильно измененными пикритовыми порфиритами, карбонатитами, камафоритами, автобрекчиями карбонатитов, альбит-цеолит-анкеритовыми метасоматитами. Субвулканическое тело вскрыто поисковой скважиной № 7 (рис. 1, б), глубина которой составляет 298.8 метра (Сапрыкина и др., 1978).

Материалы и методы исследований

Материалом для данного исследования послужили 14 образцов керна опорной скважины № 6 и поисковой скважины № 7 (рис. 1, б), пробуренных Ловозерской ГРП при поисковых работах в Контозерской кальдере в период с 1970 по 1977 г. (Сапрыкина и др., 1978 г.), а также 43 образца пород, собранных авторами в ходе полевых работ 2022 г. Ввиду значительной заболоченности территории, в ходе полевых работ 2022 г. образцы были отобраны из старых горных выработок (канав), поскольку именно здесь можно было наблюдать коренные выходы пород комплекса. Расположение канав было взято из отчета Л.Г. Сапрыкиной с коллегами (Сапрыкина и др., 1978 г.)¹.

Для макроскопических исследований пород и минералов использован стереомикроскоп Motic (Motic, Китай), для микроскопических – оптический микроскоп «Альтами Поляр 3». Диагностика всех минералов, определение их химического состава, изучение взаимоотношений между минералами выполнено в Геологическом институте КНЦ РАН на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO-1450 (Carl Zeiss Microscopy, Германия), оснащенный рентгеновской энергодисперсионной системой AZtec с детектором ULTIM MAX 100 (OXFORD Instruments, Великобритания). Результаты химического анализа минералов получены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного зонда 1.5–2.0 нА. Рентгеноструктурная диагностика проведена в ГИ КНЦ РАН по порошковым рентгенограммам, полученным фотометодом на УРС-55 («Буревестник», Россия), камера РКД 114.6 мм, 40 кВ, 15 мА, Fe-излучение. Диагностика минералов методом спектроскопии комбинационного рассеяния выполнена на спектрометре EnSpectr R532 (ООО «Спектр-М», ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия), совмещенном с оптическим микроскопом Olympus VX-43 в Горном институте КНЦ РАН. Мощность лазера (с длиной волны 532 нм) составляла 18 мВт, спектральное разрешение – 5–8 см⁻¹, объектив микроскопа – 20× (NA 0.4), время экспозиции – 500 мс, число повторений – 20, диаметр лазерного луча – 2 мкм. Статистическая обработка данных о составе минералов выполнена в программе STATISTICA12 (StatSoft).

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННЫХ ПОРОД

Изучены образцы эффузивных пород трех толщ, выполняющих кальдеру: авгитов терригенно-вулканогенной толщи, щелочных базальтов и фонолитов вулканогенной толщи, а также карбонатитовых лав карбонатно-терригенной толщи. Кроме того, исследованы образцы интрузивных (нефелиновых сиенитов), пирокластических (карбонатитовых и силикатно-карбонатитовых туфов) пород и альбит-цеолит-анкеритовых метасоматитов. Ниже приведена их краткая петрографическая характеристика.

Авгиты (рис. 2, а) – массивные, черного или черно-зеленого цвета породы с порфировой, реже афировой, структурой. Вкрапленники представлены оливином

¹ Сапрыкина Л.Г., Пантелеймонов В.М., Подурушин В.Ф., Терешков В.Г. Отчет о поисковых работах на апатит и бурении в Контозерской впадине в 1970–77 гг. / Мурманская ГРЭ Ловозерская ГРП; рук. Сапрыкина Л.Г.; исполн.: Пантелеймонов В.М., Подурушин В.Ф., Терешков В.Г. Апатиты, 1978.

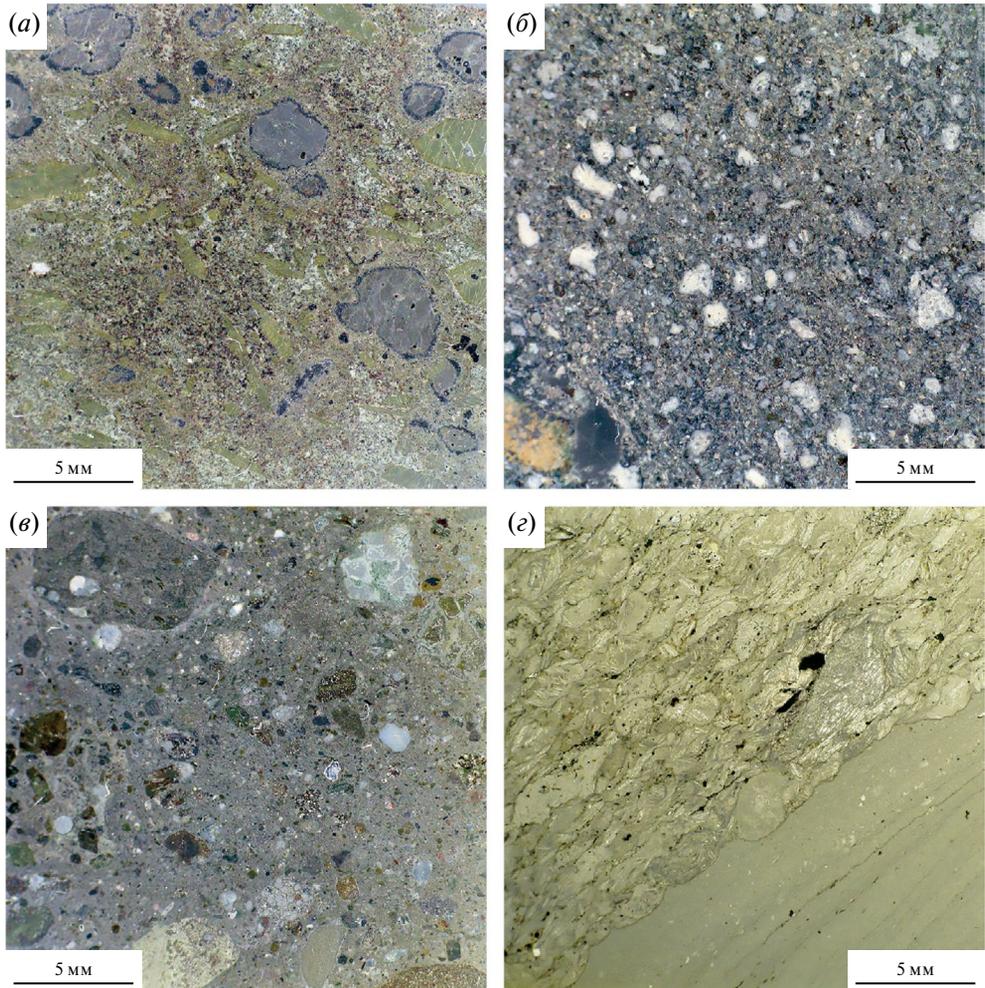


Рис. 2. Некоторые характерные типы пород, слагающих Контозерский комплекс.

a – авгитит (образец КТ-33/1). Вкрапленники представлены оливином (на фото – серые) и диопсидом (зеленые); *б* – карбонатитовый туф (образец КТ-1/2), состоящий из обломков карбонатитовых лав и зерен карбонатов; *в* – силикатно-карбонатитовый туф (образец КТ-25/3-1), сложенный обломками силикатных и карбонатных пород и минералов; *г* – контакт карбонатитовой лавы (вверху слева) и алевролита (внизу справа) (образец КНТ-6/726.0). Фотографии комбинированных шлифов в проходящем свете.

Fig. 2. Rocks of the Kontozero complex.

a – augite (sample КТ-33/1). Phenocrysts are represented by olivine (gray in the photo) and diopside (green); *б* – carbonatite tuff (sample КТ-1/2), consisting of fragments of carbonatite lavas and carbonate grains; *в* – silicate-carbonatite tuff (sample КТ-25/3-1), composed of fragments of silicate and carbonate rocks and minerals; *г* – contact of carbonatite lava (top left) and siltstone (bottom right) (sample КНТ-6/726.0). Photos of polished thin sections in transmitted light.

(Fe_{84-90}) и/или диопсидом, основная масса сложена диопсидом, флогопитом, шпинелидами, серпентинизированным вулканическим стеклом. Доля вкрапленников составляет 10–30%, их размер не превышает 3 мм в поперечнике. Акцессорные минералы авгититов – кальцит, титанит, перовскит, нефелин и титансодержащий андраит, вторичные – серпентин, пентландит, хлорит, мусковит и натролит. Как видно из представленного выше описания авгититов, эти породы авгита не содержат.

Название «авгититы» было дано предыдущими исследователями на основании описания шлифов, состав пироксена при этом не изучался (Кириченко, 1970; Сапрыкина и др., 1978). Исследования, выполненные в рамках данной работы, показали, что как вкрапленники, так и микролиты основной массы в авгититах представлены диопсидом, и, видимо, правильнее было бы называть эти породы диопсидитами или же дать им наименования по химическому составу в соответствии с классификацией, рекомендованной подкомиссией по систематике магматических пород Международного союза геологических наук (Igneous rocks..., 2005). Однако в представленной работе мы используем исторически принятое название «авгититы», поскольку подробно не обсуждаем здесь ни состав пироксенов, ни химический состав пород.

Щелочные базальты – массивные, серого или черного цвета породы, структура афировая или порфировая, текстура иногда миндалекаменная. Вкрапленники представлены диопсидом, мелкозернистая масса сложена мелкими кристаллами диопсида, основного плагиоклаза и зернами шпинелидов. Присутствует серпентинизированное и хлоритизированное вулканическое стекло. Доля вкрапленников составляет 10–20%, размер их достигает 4 мм в поперечнике. Миндалины, в случае проявления миндалекаменной текстуры, выполнены цеолитами (обычно анальцимом) и кальцитом. Акцессорными минералами являются фторапатит, титанит, нефелин, а вторичными – натролит, альбит, флогопит, серпентин и хлорит.

Фонолиты – темно-серые или зеленовато-серые породы афировой или порфировой структуры, массивной или флюидальной текстуры. Породообразующими минералами фонолитов являются К-На полевой шпат и нефелин, а также эгирин-авгит и эгирин. В случае порфировой структуры вкрапленники представлены К-На полевым шпатом, их доля составляет 10–20% объема породы, размер – до 3 мм в поперечнике. Феррикатофорит, ильменит, титанит, циркон, минералы группы пироклора, фторапатит и анатаз относятся к акцессорным минералам, а натролит, мусковит и альбит – к вторичным.

Карбонатитовые туфы (рис. 2, б) – породы серого или темно-серого цвета, обломочной структуры, массивной текстуры. Обломки обычно остроугольные, представлены карбонатитовыми лавами, зернами карбонатов; присутствует небольшая примесь обломков силикатного состава. Силикатно-карбонатитовые туфы (рис. 2, в) отличаются от карбонатитовых туфов более высоким содержанием обломков силикатных пород и/или минералов. Лавы кальцитовых карбонатитов (рис. 2, г) – светло-серые породы брекчиевидной текстуры. Макроскопически они мало отличаются от карбонатитовых туфов, а состоят главным образом из мелких лейст кальцита.

Нефелиновые сиениты – среднезернистые породы серого, зеленовато-серого цвета. Структура гипидиоморфнозернистая, текстура массивная. Породообразующими минералами нефелиновых сиенитов являются ортоклаз-пертит, нефелин, эгирин-авгит и эгирин, акцессорными – фторапатит, титанит, шпинелиды, к вторичным относятся мусковит и натролит.

РАСЧЕТ ФОРМУЛ ШПИНЕЛИДОВ И ИХ ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА

В ходе исследования было получено 213 химических анализов шпинелидов из пород Контозерского комплекса. Результаты были пересчитаны на формулы по методике, описанной в монографии А.Г. Булаха с соавторами (Булах и др., 2014, с. 88–90). Эта методика позволяет определить коэффициенты атомов Fe^{2+} и Fe^{3+} в формуле минерала, используя для расчетов результаты электронно-зондовых анализов, где все железо приведено в форме FeO (или Fe_2O_3). Результаты пересчета имеющихся

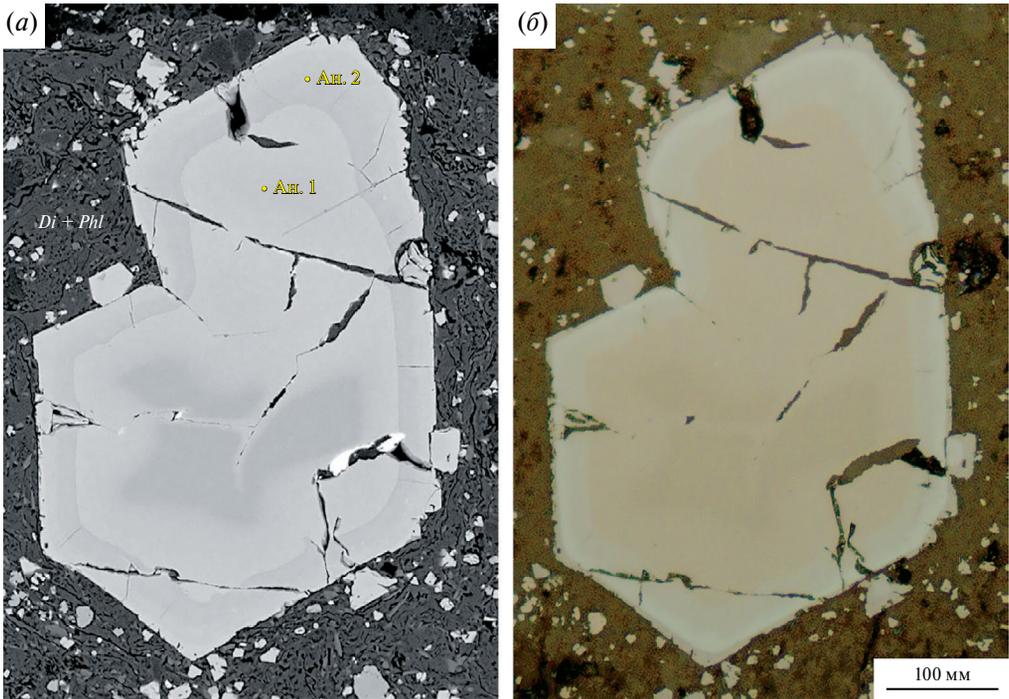


Рис. 3. Кайма маггемита вокруг магнетита из обломка авгитита в силикатно-карбонатитовом туфе (образец КНТ-6/831.0).

a – изображение в обратно-рассеянных электронах; Ан. 1 и Ан. 2 – точки анализов, представленных в табл. 1 и 2 соответственно; *б* – фото в отраженном свете. Di – диопсид, Phl – флогопит.

Fig. 3. Maghemite rim around magnetite in silicate-carbonatite tuff (sample KNT-6/831.0).

a – BSE image; ан. 1 and ан. 2 are points of analyses presented in Tables 1 and 2 respectively; *б* – photo in reflected light. Di – diopside; Phl – phlogopite.

анализов на формулы показали, что в 40% образцов (в 79 из 213) почти все железо должно находиться в трехвалентной форме. В качестве примера приведем расчет формул для двух анализов, слагающих промежуточную (анализ 1 на рис. 3, *a*; таблица 1) и краевую (анализ 2 на рис. 3, *a*; таблица 2) зоны одного и того же зерна из образца силикатно-карбонатитового туфа КНТ-6/831.0.

В таблице 1 показана последовательность расчета формулы, соответствующей анализу 1 (точка ан. 1 на рис. 3, *a*) на основе суммы катионов, равной 3 и суммы положительных зарядов, равной 8. Полученная формула $\text{Fe}^{2+}_{1.00}(\text{Fe}^{3+}_{1.76}\text{Ti}_{0.11}\text{Fe}^{2+}_{0.07}\text{Mn}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{V}_{0.01}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 2.00}\text{O}_4$ соответствует магнетиту. По коэффициенту трехвалентного железа в этой формуле можно определить содержание Fe_2O_3 : $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}^{3+}$ к.ф. \times Общий делитель \times Мол. масса $\text{Fe}_2\text{O}_3 / 2 = 1.76 \times 0.4334 \times 159.70 / 2 = 60.91$ мас. %. Аналогично для двухвалентного железа. С учетом пересчитанных содержаний Fe_2O_3 и FeO сумма анализа составляет 99.67 мас. %.

Исходная (если все железо приведено в виде FeO) сумма анализа краевой зоны зерна (точка ан. 2 на рис. 3, *a*) низкая (89.67 мас. %) и указывает на то, что все железо или его значительная часть находится в трехвалентной форме. Действительно, пересчет этого анализа на формулу на основе суммы катионов, равной 3, и суммы положительных зарядов, равной 8 (табл. 2), показал, что сумма, с учетом пересчитанных содержаний Fe_2O_3 и FeO, низкая и составляет 95.49 мас. %.

Таблица 1. Расчет формулы шпинелида (анализ 1 на рис. 3, а) на основе суммы катионов, равной 3, и суммы положительных зарядов, равной 8

Table 1. Calculation of the formula of the spinel supergroup mineral (analysis 1 in Fig. 3, a) ($A + B = 3, O = 4$)

Компонент	Мас. %	Молекулярная масса	Молекулярное количество	Атомное количество		К.ф.	Заряд	К.ф.	Заряд
				Катион	Анион				
TiO ₂	3.87	79.90	0.0484	0.0484	0.0969	0.11	0.44+	0.11	0.44+
Al ₂ O ₃	0.24	101.94	0.0024	0.0047	0.0071	0.01	0.03+	0.01	0.03+
V ₂ O ₃	0.31	149.88	0.0021	0.0041	0.0062	0.01	0.03+	0.01	0.03+
FeO*	88.01	71.85	1.2249	1.2249	1.2249	2.83	5.66+	—	
MnO	0.66	70.94	0.0093	0.0093	0.0093	0.02	0.04+	0.02	0.04+
MgO	0.36	40.32	0.0089	0.0089	0.0089	0.02	0.04+	0.02	0.04+
Сумма	93.45	—		1.3003	—		6.24+	—	
FeO	33.32	71.85	0.4637	0.4637	—			1.07	2.14+
Fe ₂ O ₃	60.91	159.70	0.3806	0.7612				1.76	5.28+
Сумма	99.67	—			8.00+				

Примечание. Общий делитель $1.3003/3 = 0.4334$; FeO* = FeO + Fe₂O₃.

Таблица 2. Расчет формулы шпинелида (анализ 2 на рис. 3, а) на основе суммы катионов, равной 3, и суммы положительных зарядов, равной 8

Table 2. Calculation of the formula of the spinel supergroup mineral (analysis 2 in Fig. 3, a) ($A + B = 3, O = 4$)

Компонент	Мас. %	Молекулярная масса	Молекулярное количество	Атомное количество		К.ф.	Заряд	К.ф.	Заряд
				Катион	Анион				
SiO ₂	0.48	60.09	0.0080	0.0080	0.0160	0.02	0.08+	0.02	0.08+
TiO ₂	2.63	79.90	0.0329	0.0329	0.0658	0.08	0.32+	0.08	0.32+
Al ₂ O ₃	0.28	101.94	0.0027	0.0055	0.0082	0.01	0.03+	0.01	0.03+
V ₂ O ₃	0.30	149.88	0.0020	0.0040	0.0060	0.01	0.03+	0.01	0.03+
FeO*	85.86	71.85	1.1950	1.1950	1.1950	2.87	5.74+	—	
MnO	0.12	70.94	0.0017	0.0017	0.0017	0.01	0.02+	0.01	0.02+
Сумма	89.67	—		1.2471	—		6.22+	—	
FeO	32.26	71.85	0.4490	0.4490	—			1.08	2.16+
Fe ₂ O ₃	59.42	159.70	0.3721	0.7442				1.79	5.37+
Сумма	95.49	—			8.01+				

Примечание. Общий делитель $1.2471/3 = 0.4157$; FeO* = FeO + Fe₂O₃.

Таблица 3. Расчет формулы шпинелида (анализ 2 на рис. 3, *a*) на основе суммы положительных зарядов, равной 8.

Table 3. Calculation of the formula of the spinel supergroup mineral (analysis 2 in Fig. 3, *a*) ($O = 4$)

Компонент	Мас. %	Молекулярная масса	Молекулярное количество	Атомное количество		К.ф.	Заряд
				Катион	Анион		
SiO ₂	0.48	60.09	0.0080	0.0080	0.0160	0.02	0.08+
TiO ₂	2.63	79.90	0.0329	0.0329	0.0658	0.07	0.28+
Al ₂ O ₃	0.28	101.94	0.0027	0.0055	0.0082	0.01	0.03+
V ₂ O ₃	0.30	149.88	0.0020	0.0040	0.0060	0.01	0.03+
Fe ₂ O ₃	95.42	159.7	0.5975	1.1950	1.7925	2.53	7.59+
MnO	0.12	70.94	0.0017	0.0017	0.0017	0.00	0.00+
Сумма	99.23		—		1.8902	2.64	8.00+

Примечание. Общий делитель $1.8902/4 = 0.4726$.

Если принять, что все железо находится в трехвалентной форме, и рассчитать формулу на основе суммы положительных зарядов, равной 8, или $O = 4$ (табл. 3), то суммарное содержание катионов составит 2.64, а формула минерала приобретет вид $(\text{Fe}^{3+}_{0.64}\square_{0.36})_{\Sigma 1.00}(\text{Fe}^{3+}_{1.89}\text{Ti}_{0.07}\text{Si}_{0.02}\text{V}_{0.01}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 2.00}\text{O}_4$ (\square – вакансия) и будет соответствовать маггемиту.

Присутствие маггемита $[(\text{Fe}^{3+}_{0.67}\square_{0.33})\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$, подтверждено оптическими исследованиями (рис. 3, *b*): в отраженном свете минерал изотропен, цвет – светло-серый с голубоватым оттенком, по отражению близок к магнетиту (Справочник-определитель..., 1988). Кроме того, маггемит диагностирован по данным порошковой рентгенографии: минерал относится к надгруппе шпинели и его межплоскостные расстояния (d , Å) соответствуют маггемиту. В качестве примера в табл. 4 приведены химический состав и данные рентгенографии одного и того же зерна из образца брекчии (КНТ-51а/07). Эмпирическая формула этого минерала $(\text{Fe}^{3+}_{2.43}\text{Ti}_{0.09}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.02}\text{Si}_{0.01}\text{V}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{Zn}_{0.01}\square_{0.35})_{\Sigma 3.00}\text{O}_4$ ($O = 4$), как и рентгенограмма порошка, соответствуют маггемиту.

В соответствии с полученными химическими составами изученные шпинелиды были разделены на две серии под условными названиями «неизменные» и «окисленные». Составы (всего их 134), отвечающие «неизменным» шпинелидам, были пересчитаны на формулы на основе суммы катионов, равной 3, и суммы положительных зарядов, равной 8.

«Окисленные» разновидности, составы которых отвечают маггемиту и титаномаггемиту, были сначала дополнительно диагностированы по оптическим характеристикам в отраженном свете и данным порошковой рентгенографии. Оптические исследования выполнены для всех исследованных зерен, рентгеновские данные были получены только для наиболее крупных из них. В отраженном свете маггемит и титаномаггемит изотропны, цвет – голубовато-серый до голубовато-белого, по отражению близки к магнетиту (Справочник-определитель..., 1988). Составы «окисленных» разновидностей были пересчитаны на формулы на основе суммы положительных зарядов, равной 8, в предположении, что все железо находится в трехвалентной форме. Следует отметить, что химические анализы, отвечающие

Таблица 4. Химический состав (1) и данные порошковой рентгенографии (2) для зерна маггемита (образец КНТ-51а/07).**Table 4.** Composition (1) and powder X-ray diffraction data (2) for maghemite (sample KNT-51a/07).

1		2								
Компонент	Мас. %	Образец КНТ-51а/07		Маггемит ICDD 00-039-1346		Магнетит ICDD 19-629				
		$d_{изм}, \text{Å}$	$I_{изм}$	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	
SiO ₂	0.40	2.958	80	2.958	35	4.852	8	1.122	4	
TiO ₂	3.48	2.524	100	2.518	100	2.967	30	1.093	12	
Al ₂ O ₃	0.17	2.089	80	2.089	16	2.532	100	1.050	6	
V ₂ O ₃	0.54	1.610	70	1.704	10	2.424	8	0.990	2	
Fe ₂ O ₃	94.00	1.478	90	1.607	24	2.099	20	0.969	6	
MgO	1.47	1.275	50	1.476	34	1.715	10	0.963	4	
CaO	0.06	1.090	70	–		1.616	30	0.939	4	
MnO	0.77	–			–		1.484	40	0.895	2
ZnO	0.35						1.419	2	0.880	6
Сумма	101.24						1.328	4	0.857	8
		–			–		1.281	10	0.823	4
							1.266	4	0.812	6
							1.212	2	–	

Примечание. ICDD – International Centre for Diffraction Data (Международный центр дифракционных данных).

маггемиту и титаномаггемиту, имеют низкую исходную сумму компонентов (в среднем 93 мас. %), поэтому пересчет таких анализов на формулы на основе суммы катионов, равной 3, и суммы положительных зарядов, равной 8, с учетом рассчитанных содержаний Fe₂O₃ и FeO дает сумму анализа ниже 97 мас. %.

После расчета формул минеральные виды были определены в соответствии с номенклатурой, представленной в работе (Bosi et al., 2019). Все химические составы минералов рассматриваемой группы собраны в электронном приложении <https://disk.yandex.ru/i/C8gEbJ34eYhMwg>, в тексте статьи приведены только наиболее представительные из них.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ШПИНЕЛИДОВ

Общие закономерности химического состава. Химический состав шпинелидов «неизменной» серии варьирует широко, однако главными компонентами всегда являются железо, хром и титан, характерными примесями – Mg, Al, Ca, V, относительно редко встречающимися примесями – Si, Mn, Zn и Ni. Большинство составов, согласно номенклатуре минералов надгруппы шпинели (Bosi et al., 2019), соответствуют магнетиту, менее широко представлены хромит, ульвошпинель и магнезиоферрит.

Для выявления закономерностей изменения составов шпинелидов «неизменной» серии был применен факторный анализ (Белонин и др., 1982). На рис. 4, а представлены результаты факторного анализа данных о составе (коэффициенты в формулах, к.ф.) «неизменных» шпинелидов. Фактор F1, наибольший по вкладу (34%),

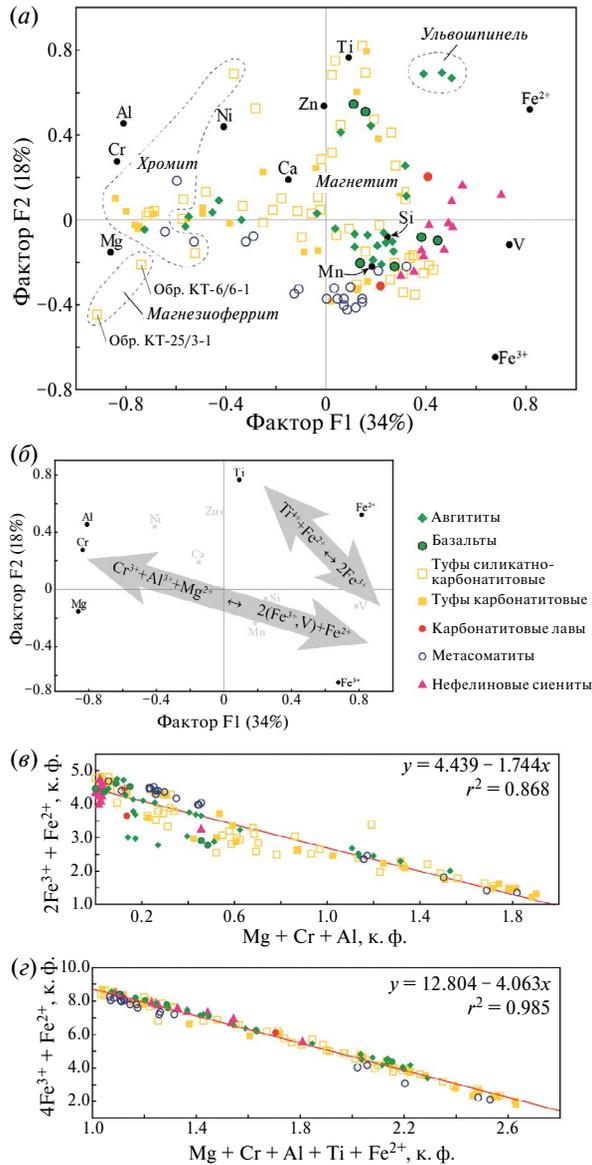
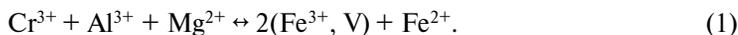


Рис. 4. Закономерности изменения химического состава «неизменных» шпинелидов из пород Контозерского комплекса.

a – результаты факторного анализа данных о составе (к.ф.) «неизменных» шпинелидов. Поля, ограниченные пунктирными линиями, объединяют точки, отвечающие хромиту, ульвошпинели и магнезиоферриту. Например, магнезиоферриту отвечают только два анализа – из образцов КТ-6/6-1 и КТ-25/3-1; они подписаны на рисунке. Остальные точки соответствуют магнетиту; *b* – две основные схемы изоморфных замещений, выявленные на основании результатов факторного анализа; *c*, *d* – корреляции элементов при изоморфных замещениях в «неизменных» шпинелидах.

Fig. 4. Chemical composition of “unaltered” spinel supergroup minerals from rocks of the Kontozero complex. *a* – results of the factor analysis of data on the composition (*apfu*) of “unchanged” spinel supergroup minerals. Fields delineated by dotted lines unite points corresponding to chromite, ulvöspinel and magnesioferrite. For example, only two analyses (КТ-6/6-1 and КТ-25/3-1) correspond to magnesioferrite. The remaining points correspond to magnetite; *b* – two main substitution schemes revealed on the basis of the results of the factor analysis; *c*, *d* – correlations of elements in chemical composition of “unchanged” spinel supergroup minerals.

имеет значимые положительные факторные нагрузки на Fe^{3+} (0.677), Fe^{2+} (0.815), V (0.731) и отрицательные факторные нагрузки на Al (−0.808), Cr (−0.837) и Mg (−0.862). Таким образом, фактор F1 указывает на антагонизм Fe^{3+} , Fe^{2+} , V и Al, Cr, Mg, отражая изоморфное замещение по схеме (рис. 4, б):



Фактор F2 (вклад 18%) имеет значимые положительные нагрузки на Ti (0.766), Fe^{2+} (0.520) и отрицательные нагрузки на $-\text{Fe}^{3+}$ (−0.644). Это указывает на изоморфное замещение по схеме (рис. 4, б):



На рис. 4, а точки, отвечающие составам изученных минералов, не образуют изолированных полей и демонстрируют постепенные переходы от магнетита, через обогащенный титаном, хромом и магнием магнетит к ульвошпинели, хромиту и магнезиоферриту.

Изоморфная схема (1) проиллюстрирована на рис. 4, в, где показана корреляция между суммарным содержанием хрома, алюминия и магния с одной стороны и содержанием двух- и трехвалентного железа — с другой. Однако, видимо, изоморфная схема (1) реализуется не самостоятельно, а одновременно со схемой (2). Действительно, если объединить эти две схемы: $\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 4\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ и построить график корреляции между суммарным содержанием компонентов в левой и правой части, то коэффициент корреляции (r^2) будет очень близок к единице (рис. 4, з).

В «неизменных» шпинелидах из авгититов, карбонатитовых и силикатно-карбонатитовых туфов наблюдается повышенное содержание хрома, магния и алюминия (рис. 4, а), т.е. преимущественно реализуется схема (1). Напротив, в шпинелидах из щелочных базальтов, нефелиновых сиенитов и карбонатитовых лав увеличено содержание титана, т.е. доминирует схема (2).

Магнетит. Магнетит является наиболее распространенным минералом надгруппы шпинели в породах Контозерского комплекса. В авгититах магнетит образует мелкие (до 30 мкм в поперечнике) кубического облика или неправильной формы однородные зерна в основной массе породы и гораздо более крупные (до 1 мм в поперечнике) ксеноморфные зерна, содержащие включения диопсида и серпентина (серпентинизированного вулканического стекла?) (рис. 5, а). Такие крупные зерна, как правило, зональны по составу: их центральные части обогащены хромом, а края — титаном (рис. 5, а; табл. 5, ан. 1 и 2).

В авгититах, кроме того, магнетит слагает центральные части зональных сегрегаций в ассоциации с перовскитом, титанитом и андрадитом (рис. 5, б). В щелочных базальтах магнетит рассеян в виде мельчайших гомогенных зерен в основной массе породы и, кроме того, образует относительно крупные хорошо образованные кристаллы размером до 0.5 мм в поперечнике, содержащие ламели ильменита (рис. 5, в). Некоторые из кристаллов с ильменитовыми ламелями находятся внутри вкрапленников диопсида. В изученных образцах фонолитов магнетит не обнаружен, в этих породах широко распространен ильменит. В нефелиновых сиенитах магнетит является характерным аксессуарным минералом, образует мелкие (до 100 мкм в поперечнике) гомогенные зерна неправильной формы и встречается, как правило, в ассоциации с титанитом и флогопитом (рис. 5, г). В карбонатитовых лавах магнетит в качестве аксессуарного минерала образует мелкие однородные зерна неправильной формы или кристаллы кубического облика. В карбонатитовых туфах встречаются зональные скелетные кристаллы магнетита, центральная часть которых обогащена хромом (рис.

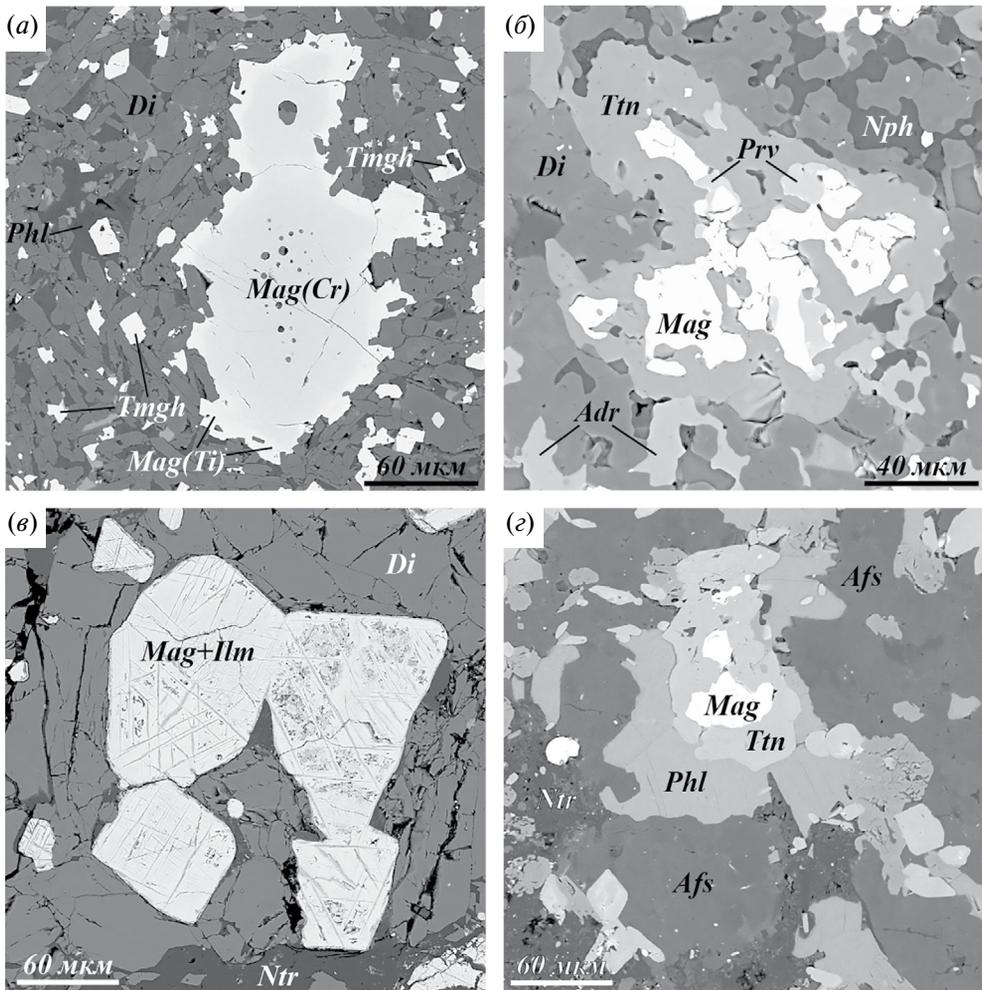


Рис. 5. Морфология и минеральные ассоциации магнетита в породах Контозерского комплекса.

a – зональное зерно магнетита в авгитите (образец КТ-28/2). В центральной части зерна находятся расплавленные включения, состоящие из диопсида и серпентина; *б* – магнетит, окруженный перовскитом и титанитом в авгитите (образец КТ-33/1а); *в* – магнетит с решеткой ильменита в щелочном базальте (образец КТ-22/1); *г* – магнетит в нефелиновом сиените (образец КТ-27/5-1). Adr – андрадит, Afs – K-Na полевой шпат, Di – диопсид, Ilm – ильменит, Mag – магнетит (в том числе Mag(Cr) – магнетит, обогащенный хромом и Mag(Ti) – магнетит, обогащенный титаном), Nph – нефелин, Phl – флогопит, Prv – перовскит, Tmgh – титаномаггемит, Ttn – титанит. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 5. Morphology and mineral assemblages of magnetite from rocks of the Kontozero complex.

a – zonal magnetite grain in augite (sample KT-28/2). There are melt inclusions consisting of diopside and serpentine in the core; *b* – magnetite surrounded by perovskite and titanite in augite (sample KT-33/1a); *c* – magnetite with ilmenite lamellae in alkali basalt (sample KT-22/1); *d* – magnetite in nepheline syenite (sample KT-27/5-1). Adr – andradite, Afs – K-Na feldspar, Di – diopside, Ilm – ilmenite, Mag – magnetite, Mag(Cr) – Cr-rich magnetite, Mag(Ti) – Ti-rich magnetite, Nph – nepheline, Phl – phlogopite, Prv – perovskite, Tmgh – titanomaghemite, Ttn – titanite. BSE images.

6, *в*–*е*, табл. 5, ан. 9 и 10). Однако обычно и в карбонатитовых и в силикатно-карбонатитовых туфах магнетит сохраняется только в центральных частях зерен, а по их периферии развивается маггемит (рис. 6, *а*–*б*, табл. 5, ан. 8 и табл. 6, ан. 8) или титаномаггемит.

Таблица 5. Репрезентативные химические анализы магнетита (мас. %)

Table 5. Representative chemical analyses of magnetite (wt %)

Анализ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Образец	КТ-28/2		КТ-33/1а	КТ-22/1	КТ-27/5-1	КНТ-6/726.0	КТ-36/2	КТ-6/5	КНТ-51/07	
Порода	Авгититы			Щелочной базальт	Нефелиновый сиенит	Карбонатиты		Карбонатитовый туф	Силикатно-карбонатитовый туф	
Позиция	Mag(Cr) на рис. 5, а	Mag(Ti) на рис. 5, а	Mag на рис. 5, б	Mag на рис. 5, в	Mag на рис. 5, з	-	-	Mag(Ti) на рис. 6, б	Mag(Cr) на рис. 6, в	Mag на рис. 6, в
SiO ₂	Н.у.о			1.69	Н.у.о				1.55	
TiO ₂	6.67	14.62	4.74	3.61	6.38	3.38	12.90	10.42	10.04	6.85
Al ₂ O ₃	4.82	3.76	0.29	0.85	Н.у.о	0.69	0.88	3.43	3.83	1.12
Cr ₂ O ₃	24.72	4.33	Н.у.о					15.63	21.20	Н.у.о
V ₂ O ₃	Н.у.о	0.31	0.22	0.21	0.60	0.31	0.43	0.22	0.23	0.13
Fe ₂ O ₃ расч	31.04	32.96	58.69	55.60	55.75	62.68	43.87	29.35	23.88	50.07
FeO расч	24.96	40.53	32.46	35.54	35.63	29.68	38.91	40.32	38.01	37.39
MnO	Н.у.о	1.44	1.02	0.32	0.98	2.16	1.46	Н.у.о		
MgO	8.91	2.02	0.77	Н.у.о		1.71	1.74	Н.у.о		0.74
CaO	Н.у.о	0.12	0.29	0.12	Н.у.о		0.21	Н.у.о	0.08	0.22
ZnO	Н.у.о			0.26	0.25	Н.у.о		1.46	3.98	0.25
NiO	0.21	0.24	Н.у.о					0.26	Н.у.о	0.20
Сумма	101.33	100.33	98.48	98.20	99.59	100.61	100.40	101.09	101.25	98.52
Коэффициенты в формуле (A + B = 3, O = 4)										
Si	-			0.065	-					0.059
Ti	0.171	0.401	0.138	0.105	0.184	0.095	0.361	0.288	0.277	0.196
Al	0.194	0.161	0.013	0.039	-	0.031	0.039	0.149	0.166	0.050
Cr	0.667	0.125	-					0.455	0.615	-
V	-	0.009	0.007	0.006	0.018	0.009	0.013	0.006	0.007	0.004
Fe ³⁺	0.797	0.904	1.705	1.615	1.613	1.769	1.227	0.813	0.659	1.435
Fe ²⁺	0.712	1.235	1.048	1.147	1.145	0.931	1.210	1.241	1.166	1.191
Mn	-	0.044	0.033	0.010	0.032	0.069	0.046	-		
Mg	0.453	0.110	0.044	-		0.096	0.096	-		0.042
Ca	-	0.005	0.012	0.005	-		0.008	-	0.003	0.009
Zn	-			0.007	0.007	-		0.040	0.108	0.007
Ni	0.006	0.007	-					0.008	-	0.006
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000

Примечание. Fe₂O₃_{расч} и FeO_{расч} – содержания рассчитаны по коэффициентам в формуле; Н.у.о. – ниже уровня определения.

Химический состав магнетита варьирует в очень широких пределах (рис. 4, табл. 5), для него характерно обогащение хромом, вплоть до составов, пограничных с хромитом (ан. 1, табл. 5), а также титаном (ан. 2 и 7, табл. 5), вплоть до составов, близких к границе с ульвошпинелью. Также магнетит может быть обогащен титаном и хромом одновременно (например, ан. 8, табл. 5).

Маггемитизация (образование маггемита по магнетиту) магнетита наиболее широко проявлена в карбонатсодержащих пирокластических породах: карбонатитовых и силикатно-карбонатитовых туфах. В этих породах часто все зерна магнетита, в том числе и довольно крупные, полностью превращены в маггемит. В табл. 6 попарно (ан. 1–2, 3–4 и 5–6) приведены химические составы магнетита и маггемита из одних и тех же зерен, где магнетит все же сохранился в виде реликтов. В авгититах, щелочных базальтах и нефелиновых сиенитах маггемитизацией затронуты обычно краевые части крупных кристаллов и только мелкие зерна превращены в маггемит полностью.

Маггемит, титаномаггемит и ассоциирующие минералы. Маггемит – второй по распространенности после магнетита шпинелид в породах Контозерского комплекса; титаномаггемит распространен менее широко. Зерна маггемита и титаномаггемита, как правило, содержат многочисленные поры и мельчайшие ветвящиеся трещины, часто заполненные разнообразными карбонатами – кальцитом, доломитом, анкеритом, сидеритом (рис. 6, *a–б*; рис. 7, *a–г*). Для маггемита и титаномаггемита также характерна ассоциация с анатазом – мелкие зерна этого минерала создают ореолы вокруг выделений маггемита и титаномаггемита (рис. 6, *a*), находятся в сростаниях ними (рис. 7, *a*) или располагаются внутри вместе с разнообразными карбонатами (рис. 7, *б, в*). Анатаз диагностирован по химическому составу и по спектрам комбинационного рассеяния. Состав ($n = 4$, мас. %): TiO_2 99.09–99.87, Fe_2O_3 0.00–0.44, Nb_2O_5 0.00–0.27, сумма 99.80–100.12 соответствует формуле TiO_2 . Положения наиболее интенсивных пиков на спектре комбинационного рассеяния (146, 199, 397, 515, 640 cm^{-1}) соответствуют анатазу (<https://rruff.info>; RRUFF ID: R060277.3).

Появление анатаза всегда сопровождается образованием вокруг выделений (титано)маггемита очень тонкой (до 10 мкм шириной) каймы гематита (?) (рис. 7, *д*). Гематит здесь указан под вопросом, поскольку полной диагностики этого минерала, ввиду малых размеров его выделений, выполнить не удалось. В отраженном свете минерал светло-коричневый, отчетливо анизотропен. Химический состав гематита (?) ($n = 3$, мас. %): Fe_2O_3 98.86–99.21, TiO_2 0.69–0.94, Al_2O_3 0.00–0.37, Cr_2O_3 0.00–0.19, V_2O_5 0.27–0.48, MgO 0.00–0.26, CaO 0.10–0.47, NiO 0.00–0.31, сумма 100.30–101.10 соответствует формуле $(\text{Fe}_{1.95-1.96}\text{Ti}_{0.01-0.02}\text{Al}_{0.00-0.01}\text{Mg}_{0.00-0.01}\text{Ca}_{0.00-0.01}\text{Ni}_{0.00-0.01}\text{V}_{0.00-0.01})_{\Sigma 2.00}\text{O}_3$.

В щелочных базальтах и авгититах титаномаггемит образует мелкие ксеноморфные зерна в основной массе породы (рис. 7, *e*). Отметим, что в исследованных образцах маггемит довольно часто образует каймы вокруг магнетита (например, рис. 3; рис. 6, *a, б*), однако титаномаггемит всегда встречается самостоятельно (например, рис. 7, *б*). Репрезентативные анализы маггемита представлены в табл. 6, а титаномаггемита – в табл. 7.

Ульвошпинель. Ульвошпинель – относительно редкий минерал изученных пород. Он обнаружен только в одном образце авгитита (рис. 8, *a, б*). Ульвошпинель здесь образует мелкие (размером до 60 мкм в поперечнике) ксеноморфные, иногда скелетные, зерна в мелкозернистой массе (рис. 8, *a*) или слагает каймы вокруг зерен магнетита, обогащенного хромом (рис. 8, *б*). Химические анализы ульвошпинели представлены в табл. 8 (ан. 1–3). Для этого минерала характерны примеси алюминия (Al_2O_3 до 2.74 мас. %), хрома (Cr_2O_3 до 2.56 мас. %), магнезия (MgO до 1.37 мас. %) и марганца (MnO до 1.92 мас. %).

Таблица 6. Репрезентативные химические анализы магнетита и маггемита (мас. %)**Table 6.** Representative chemical analyses of magnetite and maghemite (wt %)

Анализ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Минерал	Магнетит	Маггемит	Магнетит	Маггемит	Магнетит	Маггемит	Маггемит	Маггемит	Маггемит	Маггемит	
Образец	КОНТ-2/07	КОНТ-2/07	КТ-32/1	КТ-32/1	КТ-32/1	КТ-32/1	КТ-32/1	КНТ-6/860.0	КТ-6/5	КТ-6/1	КНТ-6/561.6
Порода	Силикатно-карбонатитовые туфы							Карбонатитовые туфы			
Позиция	Центр	Край	Центр	Край	Центр	Край	-	Рис. 6, б	-		
SiO ₂	Н.у.о	1.16	Н.у.о	0.54	Н.у.о	0.48	2.67	2.48	0.44	2.18	
TiO ₂	8.78	7.21	3.16	2.61	3.87	2.63	8.86	2.16	7.17	3.57	
Al ₂ O ₃	2.64	1.33	0.34	0.30	0.24	0.28	0.53	0.81	0.74	1.08	
Cr ₂ O ₃	Н.у.о		0.05	0.06	Н.у.о			6.99	7.62	Н.у.о	
V ₂ O ₃	0.28	0.28	0.34	0.30	0.31	0.30	Н.у.о	0.19	0.15	0.60	
Fe ₂ O ₃ *	50.65	84.66	61.64	95.74	60.78	95.42	87.94	85.44	81.95	90.87	
FeO**	32.16	-	33.76	-	33.31	-					
MnO	1.04	2.40	Н.у.о		0.66	0.12	Н.у.о	Н.у.о		0.47	
MgO	4.13	3.34			0.36	н.у.о.	0.52			0.21	
CaO	н.у.о.	0.16	0.06	0.09	Н.у.о			0.93	Н.у.о	0.50	
ZnO	Н.у.о							Н.у.о	0.21	Н.у.о	
NiO								0.27	0.48		
Сумма	99.68	100.54	99.35	99.64	99.53	99.23	100.83	99.27	98.76	99.48	
Коэффициенты в формуле (магнетит: $A + B = 3$, $O = 4$; маггемит: $O = 4$)											
Si	-	0.039	-	0.019	-	0.017	0.089	0.086	0.015	0.075	
Ti	0.242	0.183	0.092	0.069	0.112	0.070	0.222	0.056	0.187	0.092	
Al	0.114	0.053	0.015	0.012	0.011	0.012	0.021	0.033	0.030	0.044	
Cr	-		0.002	0.002	-			0.191	0.209	-	
V	0.008	0.008	0.011	0.008	0.010	0.008	-	0.005	0.004	0.017	
Fe ³⁺	1.395	2.149	1.789	2.525	1.756	2.529	2.206	2.221	2.141	2.354	
Fe ²⁺	0.984	-	1.089	-	1.070	-					
Mn	0.032	0.069	-		0.021	0.004	-		0.014		
Mg	0.225	0.168			0.020	-	0.026	-		0.011	
Ca	-	0.006	0.002	0.003	-			0.034	-	0.018	
Zn	-							-	0.005	-	
Ni								0.008	0.013		
Сумма	3.000	2.675	3.000	2.638	3.000	2.640	2.572	2.634	2.604	2.625	

Примечание. * – для маггемита все железо приведено в виде Fe₂O₃, для магнетита содержание Fe₂O₃ рассчитано по коэффициенту в формуле; ** – содержание FeO для магнетита рассчитано по коэффициенту в формуле.

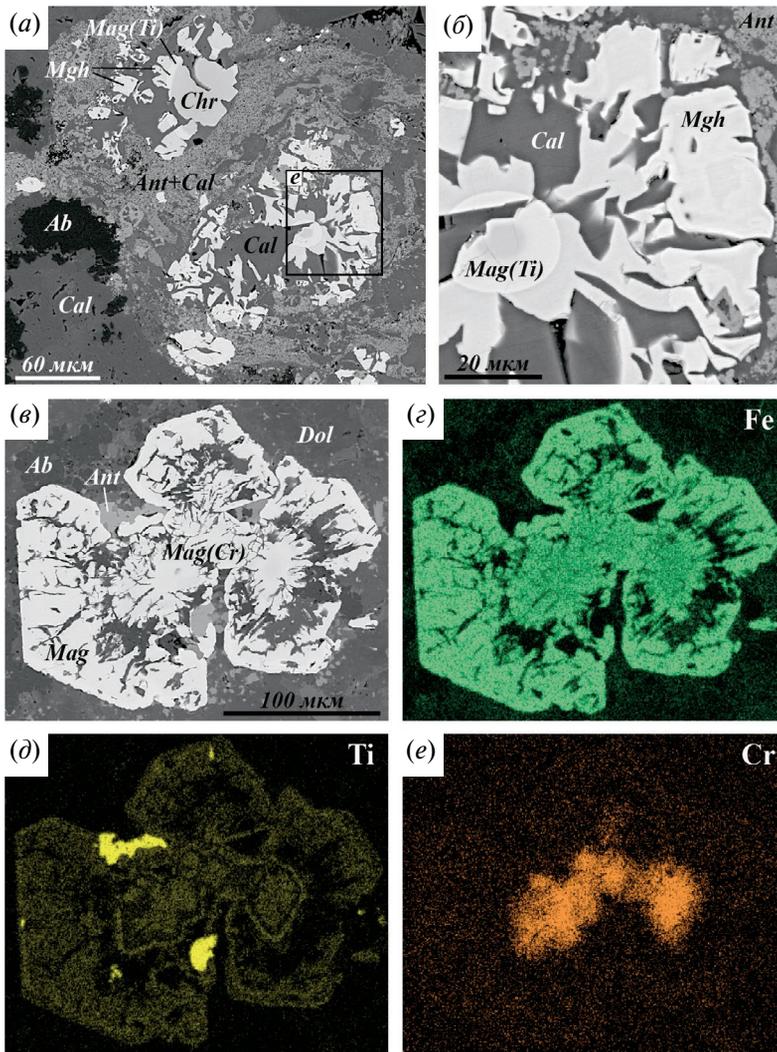


Рис. 6. Морфология, минеральные ассоциации и химический состав магнетита в породах Контозерского комплекса.

a – магнетит, окруженный маггемитом в сростании с кальцитом (справа внизу) и хромит, окруженный магнетитом и маггемитом (слева сверху) в карбонатитовом туфе (образец КТ-6/5); *б* – детальное изображение рисунка *a*; *в* – зональное скелетное зерно магнетита из силикатно-карбонатитового туфа (образец КНТ-51а/07). Центральная часть обогащена хромом, а периферическая хрома не содержит; *г–е* – изображения зонального скелетного зерна магнетита в характеристическом излучении Fe, Ti и Cr. Ab – альбит, Ant – анатаз, Cal – кальцит, Chr – хромит, Dol – доломит, Mag – магнетит (в том числе Mag(Ti) – магнетит, обогащенный титаном и Mag(Cr) – магнетит, обогащенный хромом), Mgh – маггемит. Изображения в обратно-рассеянных электронах (*a–в*), в характеристическом излучении элементов, указанных в правом верхнем углу каждого из рисунков (*г–е*).

Fig. 6. Morphology and mineral assemblages of magnetite from rocks of the Kontozero complex.

a – magnetite surrounded by maghemite and calcite (bottom right) and chromite surrounded by magnetite and maghemite (top left) in carbonatite tuff (sample KT-6/5); *б* – detailed image of Fig. *a*; *в* – zonal skeletal magnetite crystal from silicate-carbonatite tuff (sample KNT-51a/07): the core is Cr-rich magnetite, and the rim does not contain chromium; *г–е* – images of a zonal skeletal magnetite crystal in the characteristic radiation of Fe, Ti and Cr. Ab – albite; Ant – anatase; Cal – calcite; Chr – chromite; Dol – dolomite; Mag – magnetite; Mag(Ti) – Ti-rich magnetite; Mag(Cr) – Cr-rich magnetite; Mgh – maghemite. BSE images (*a–c*) and images in the characteristic radiation of the elements indicated in the upper right corner of each of the figures (*d–e*).

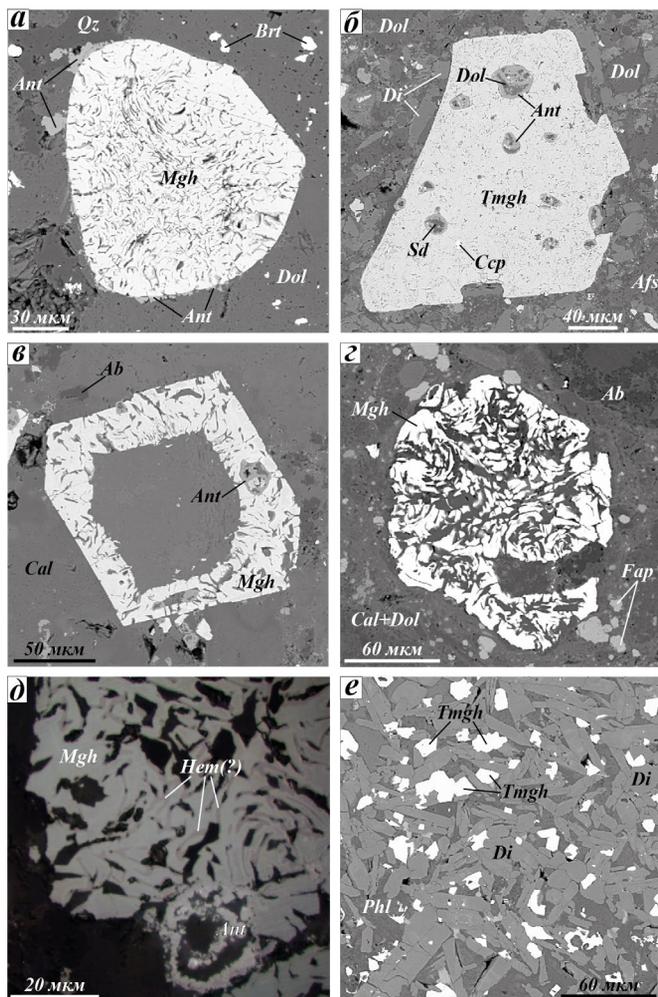


Рис. 7. Морфология и минеральные ассоциации маггемита и титаномэггемита в породах Контозерского комплекса.

a – маггемит в ассоциации с анатазом в силикатно-карбонатитовом туфе (образец КОНТ-2/07); *б* – зерно титаномэггемита с включениями анатаза, доломита, сидерита и халькопирита в силикатно-карбонатитовом туфе (образец КТ-32/1); *в* – маггемит в карбонатитовом туфе в ассоциации с анатазом, кальцитом и альбитом (образец КТ-6/5); *г* – зерно маггемита в силикатно-карбонатитовом туфе (образец КНТ-51а-07); *д* – каймы гематита(?) вокруг маггемита в карбонатитовом туфе (образец КТ-6/5); *е* – титаномэггемит в авгитите (образец КТ-28/2). Аб – альбит, Аfs – К-Na полевой шпат, Ant – анатаз, Brt – барит, Cal – кальцит, Ccp – халькопирит, Di – диопсид, Dol – доломит, Fap – фторапатит, Hem(?) – гематит(?), Mgh – маггемит, Phl – флогопит, Qz – кварц, Tmgh – титаномэггемит, Sd – сидерит. Изображения в обратно-рассеянных электронах (*a–г, е*) и фото в отраженном свете (*д*).

Fig. 7. Morphology and mineral assemblages of maghemite and titanomaghemite from rocks of the Kontozero complex.

a – maghemite in association with anatase in silicate-carbonatite tuff (sample KONT-2/07); *б* – titanomaghemite grain with inclusions of anatase, dolomite, siderite and chalcopyrite in silicate-carbonatite tuff (sample KT-32/1); *в* – maghemite in association with anatase, calcite and albite in carbonatite tuff (sample KT-6/5); *г* – maghemite grain in silicate-carbonatite tuff (sample KNT-51a-07); *д* – hematite(?) rims around maghemite in carbonatite tuff (sample KT-6/5); *е* – titanomaghemite in augitite (sample KT-28/2). Ab – albite, Afs – K-Na feldspar, Ant – anatase, Brt – barite, Cal – calcite, Ccp – chalcopyrite, Di – diopside, Dol – dolomite, Fap – fluorapatite, Hem(?) – hematite(?), Mgh – maghemite, Phl – phlogopite, Qz – quartz, Tmgh – titanomaghemite, Sd – siderite. BSE images (*a–г, е*) and photo in reflected light (*д*).

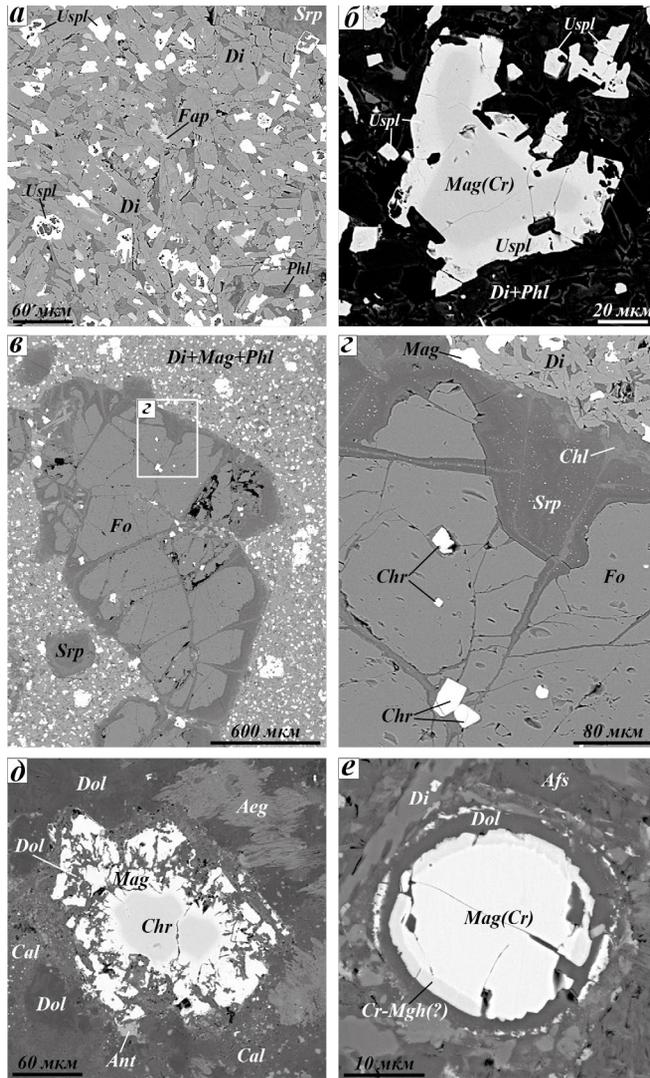


Рис. 8. Морфология и минеральные ассоциации шпинелидов в породах Контозерского комплекса.

a – зерна ульвошпинели в мелкозернистой массе авгитита (образец КТ-30/1); *б* – кайма ульвошпинели вокруг обогащенного хромом магнетита в авгитите (образец КТ-30/1); *в* – зерна хромита внутри вкрапленников форстерита в авгитите (образец КТ-30/1); *г* – детальное изображение рис. *в*; *д* – хромит, окруженный каймой магнетита в силикатно-карбонатитовом туфе (образец КНТ-51а/07); *е* – обогащенный хромом магнетит, окруженный каймой «хроммаггемита» в силикатно-карбонатитовом туфе (образец КТ-6/1). Aeg – эгирин, Afs – K-Na полевой шпат, Ant – анатаз, Cal – кальцит, Chl – хлорит, Chr – хромит, Di – диопсид, Dol – доломит, Fap – фторапатит, Fo – форстерит, Mag – магнетит (в том числе Mag(Cr) – магнетит, обогащенный хромом), Cr-Mgh – «хроммаггемит», Phl – флогопит, Srp – серпентин, Uspl – ульвошпинель. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 8. Morphology and mineral assemblages of spinel supergroup minerals from rocks of the Kontozero complex.

a – ulvöspinel grains in fine-grained groundmass of augite (sample KT-30/1); *b* – ulvöspinel rim around Cr-rich magnetite in augite (sample KT-30/1); *c* – chromite grains within forsterite phenocrysts in augite (sample KT-30/1); *d* – detailed image of Fig. *c*; *e* – Cr-rich magnetite surrounded by “Cr-maghemite” rim in silicate-carbonatite tuff (sample KT-6/1). Aeg – aegirine, Afs – K-Na feldspar, Ant – anatase, Cal – calcite, Chl – chlorite, Chr – chromite, Di – diopside, Dol – dolomite, Fap – fluorapatite, Fo – forsterite, Mag – magnetite (including Mag(Cr) – Cr-rich magnetite), Cr-Mgh – “Cr-maghemite”, Phl – phlogopite, Srp – serpentine, Uspl – ulvöspinel. BSE images.

Таблица 7. Репрезентативные химические анализы титаномаггемита (мас. %)**Table 7.** Representative chemical analyses titanomaghemite (wt %)

Анализ	1	2	3	4	5	6	7	8
Образец	КТ-28/2	КТ-21/1		КТ-42/5	КТ-6/1	КТ-2/2	КНТ-6/ 860.0	КТ-32/1
Порода	Авгитит	Щелочной базальт		Карбонатитовый туфы		Силикатно-карбонатитовые туфы		
Пози- ция	–	–	–	–	–		–	Рис. 7, б
SiO ₂	0.34	Н.у.о		2.77	Н.у.о		1.39	Н.у.о
TiO ₂	19.50	22.07	19.45	13.69	20.00	14.45	16.34	13.01
Al ₂ O ₃	0.85	1.92	1.05	0.94	Н.у.о	3.24	0.35	1.78
Cr ₂ O ₃	Н.у.о	0.43	Н.у.о	0.47	0.60	Н.у.о		0.09
V ₂ O ₃	0.44	0.45	0.49	0.25	0.47	0.30	0.39	0.28
Fe ₂ O ₃	78.41	76.26	75.74	82.45	77.58	82.61	82.68	85.07
MnO	1.17	0.28	0.70	Н.у.о				0.12
MgO	Н.у.о		3.71	0.24	Н.у.о		0.23	Н.у.о
CaO	0.57	0.09	Н.у.о		0.22	0.14	0.09	0.07
ZnO	Н.у.о	0.13	Н.у.о					0.16
Сумма	101.28	101.63	101.13	100.80	98.86	100.74	101.47	100.58
Коэффициенты в формуле (O = 4)								
Si	0.011	–		0.091	–		0.045	–
Ti	0.480	0.535	0.475	0.337	0.505	0.359	0.402	0.328
Al	0.033	0.072	0.040	0.036	–	0.126	0.014	0.070
Cr	–	0.011	–	0.012	0.016	–		0.002
V	0.012	0.012	0.013	0.007	0.013	0.008	0.010	0.008
Fe ³⁺	1.932	1.849	1.849	2.033	1.960	2.051	2.036	2.143
Mn	0.032	0.008	0.019	–				0.003
Mg	–		0.179	0.012	–		0.011	–
Ca	0.020	0.003	–		0.008	0.005	0.003	0.003
Zn	–	0.003	–					0.004
Сумма	2.520	2.493	2.575	2.528	2.502	2.549	2.521	2.561

Хромит. Хромит в авгититах встречен только в качестве включений во вкрапленниках форстерита, где он образует мелкие (до 50 мкм в поперечнике) кристаллы кубической формы (рис. 8, в, з). В туфах хромит встречается в составе обломков авгититов, а также в виде мелких фрагментов отдельных кристаллов. Кроме того, в туфах встречаются зерна хромита, окруженные скелетным магнетитом (рис. 8, д). Репрезентативные химические анализы хромита представлены в табл. 9. Состав хромита варьирует довольно широко – постоянными примесями являются титан (TiO₂ до 7.62 мас. %), алюминий (Al₂O₃ до 6.99 мас. %) и магний (MgO до 10.88 мас. %), а также никель (NiO до 0.36 мас. %).

Возможно, кроме маггемита и титаномаггемита, в исследованных образцах присутствует «хроммаггемит», образующийся при окислении двухвалентного железа в хромите или хромистом магнетите. На рис. 8, е показано мелкое зерно хромистого магнетита, окруженное каймой, предположительно «хроммаггемита». Состав

Таблица 8. Репрезентативные химические анализы ульвошпинели и магнезиоферрита (мас. %)
Table 8. Representative chemical analyses of ulvöspinel and magnesioferrite (wt %)

Анализ	1	2	3	4	5
Минерал	Ульвошпинель			Магнезиоферрит	
Образец	КТ-30/1			КТ-6/6-1	КТ-25/3-1
Порода	Авгитит			Силикатно-карбонатитовые туфы	
SiO ₂	Н.у.о			0.26	Н.у.о
TiO ₂	19.74	19.62	19.96	11.84	2.06
Al ₂ O ₃	2.74	1.97	1.32	4.21	2.07
Cr ₂ O ₃	2.56	0.39	0.20	16.47	4.70
V ₂ O ₃	0.45	0.46	0.46	Н.у.о	
Fe ₂ O ₃ зрасч	24.82	27.69	27.64	32.72	69.25
FeO _{расч}	45.22	44.84	45.26	19.66	0.987
MnO	1.92	1.42	1.28	Н.у.о	0.98
MgO	1.37	1.31	1.29	15.02	20.37
CaO	0.10	0.43	0.43	0.08	0.36
ZnO	Н.у.о	0.20	Н.у.о		
NiO	0.30	0.20	0.18	0.89	0.41
Сумма	99.22	98.53	98.02	101.15	100.60
Коэффициенты в формуле (A + B = 3, O = 4)					
Si				0.009	–
Ti	0.550	0.553	0.568	0.292	0.050
Al	0.120	0.087	0.059	0.163	0.080
Cr	0.075	0.012	0.006	0.427	0.121
V	0.013	0.014	0.014	–	
Fe ³⁺	0.692	0.781	0.786	0.808	1.698
Fe ²⁺	1.401	1.406	1.431	0.540	0.011
Mn	0.060	0.045	0.041	–	0.027
Mg	0.076	0.073	0.073	0.735	0.990
Ca	0.004	0.017	0.017	0.003	0.013
Zn	–	0.006	–		
Ni	0.009	0.006	0.005	0.023	0.011
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000

Примечание. Fe₂O₃зрасч и FeO_{расч} – содержания рассчитаны по коэффициентам в формуле.

хромистого магнетита (мас. %): TiO₂ 8.20, Al₂O₃ 3.49, 15.35 Cr₂O₃, Fe₂O₃(расч) 33.22, 36.27, CaO 0.19, ZnO 3.01, NiO 0.25, сумма 99.98 соответствует формуле Fe²⁺_{1.00}(Fe³⁺_{0.93}Cr_{0.45}Ti_{0.23}Al_{0.16}Fe²⁺_{0.13}Zn_{0.08}Ca_{0.01}Ni_{0.01})_{Σ2.00}O₄ (A + B = 3, O = 4). Содержания Fe₂O₃(расч) и FeO_(расч) рассчитаны по коэффициентам в формуле. Состав «хроммагнетита» (мас. %): SiO₂ 1.56, TiO₂ 3.97, Al₂O₃ 2.90, Cr₂O₃ 12.81, Fe₂O₃ 72.57, MgO 0.40, CaO 0.99, ZnO 3.00, NiO 0.29 сумма 98.49 соответствует формуле (Cr_{0.35}Fe³⁺_{0.31}□_{0.34})_{Σ1.00}(Fe³⁺_{1.58}Ti_{0.10}Al_{0.12}Zn_{0.08}Si_{0.05}Ca_{0.04}Mg_{0.02}Ni_{0.01})_{Σ2.00}O₄ (O = 4). В отраженном свете «хроммагнетит» изотропен, цвет – серый с коричневатым оттенком, отражение низкое.

Таблица 9. Репрезентативные химические анализы хромита (мас. %)**Table 9.** Representative chemical analyses of chromite (wt %)

Анализ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Образец	КТ-30/1	КНТ-51а-07	КТ-8/1-1	КНТ-7/96.5	КТ-8/1	КТ-8/1	КТ-6/5	КНТ-6/659.2	КНТ-7/213.6
Порода	Авгитит	Силикатно-карбонатитовые туфы				Карбонатитовые туфы		Метасоматит	
Позиция	Рис. 8, з	Рис. 8, д	-						
TiO ₂	6.18	6.34	6.43	4.62	5.36	5.63	4.29	4.84	5.05
Al ₂ O ₃	5.34	5.48	5.15	6.02	6.60	6.99	5.39	5.54	5.76
Cr ₂ O ₃	29.44	39.08	32.39	45.43	39.12	38.61	42.30	38.30	42.33
V ₂ O ₃	Н.у.о			0.31	Н.у.о				0.25
Fe ₂ O ₃ расч	27.93	16.84	17.88	11.99	16.87	16.65	16.49	19.57	15.29
FeO _{расч}	21.62	24.56	32.25	22.25	22.66	21.96	22.40	22.03	20.77
MnO	Н.у.о			1.24	Н.у.о				2.08
MgO	10.88	9.27	1.32	8.56	9.53	9.75	8.95	9.61	9.31
CaO	Н.у.о		1.39	0.36	0.41	0.91	0.34	0.10	0.07
ZnO			2.06	0.20	Н.у.о			0.08	0.67
NiO	0.36	0.24	0.36	0.17	0.21	0.30	0.14	0.17	н.у.о.
Сумма	101.75	101.81	99.23	101.15	100.76	100.80	100.30	100.24	101.58
Коэффициенты в формуле (A + B = 3, O = 4)									
Ti	0.155	0.160	0.176	0.117	0.136	0.142	0.110	0.124	0.128
Al	0.210	0.217	0.221	0.240	0.262	0.276	0.217	0.222	0.228
Cr	0.777	1.037	0.935	1.213	1.040	1.022	1.140	1.030	1.124
V	-			0.008	-				0.007
Fe ³⁺	0.702	0.425	0.491	0.305	0.427	0.419	0.423	0.501	0.386
Fe ²⁺	0.604	0.690	0.984	0.628	0.637	0.615	0.639	0.626	0.583
Mn	-			0.035	-				0.059
Mg	0.542	0.464	0.072	0.431	0.478	0.486	0.455	0.487	0.466
Ca	-		0.054	0.013	0.015	0.033	0.012	0.004	0.003
Zn			0.056	0.005				0.002	0.017
Ni	0.010	0.006	0.011	0.005	0.006	0.008	0.004	0.005	-
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000

Примечание. Fe₂O_{3расч} и FeO_{расч} – содержания рассчитаны по коэффициентам в формуле.

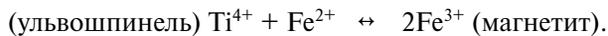
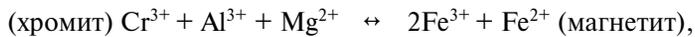
Магнезиоферрит. Магнезиоферрит – редкий минерал исследованных пород. В силикатно-карбонатитовых туфах было обнаружено лишь два мелких (40 и 60 мкм в поперечнике) зерна этого минерала. Одно из зерен (табл. 8, ан. 4) содержит значительную примесь титана и хрома, тогда как во втором (табл. 8, ан. 5) содержание примесей невелико.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предшествующих работах в породах Контозерского комплекса был описан только один представитель шпинелидов – магнетит (Пятенко, Сапрыкина,

1976; Пятенко, Сапрыкина, 1981; Пятенко, Осокин, 1988; Арзамасцев и др., 1998; Arzamastsev, Petrovsky, 2012; Петровский и др., 2011; Kozlov et al., 2020). Наши исследования показали, что разнообразие этих минералов здесь гораздо шире: кроме магнетита обнаружены хромит, ульвошпинель, магнезиоферрит, маггемит и титаномаггемит. Самым редким минералом является магнезиоферрит, далее в порядке увеличения распространенности следуют ульвошпинель, хромит, титаномаггемит, маггемит и, наконец, магнетит. При этом магнетит, хромит, ульвошпинель и магнезиоферрит являются первичными минералами, кристаллизовавшимися непосредственно из расплава, а маггемит и титаномаггемит – вторичными, продуктами окисления магнетита и обогащенного титаном магнетита. Действительно, каймы маггемита вокруг реликтов магнетита, наблюдаются как в обратно-рассеянных электронах (рис. 3, а; рис. 6, а, б), так и в отраженном свете (рис. 3, б).

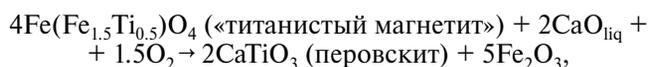
В изученных породах «неизменные» шпинелиды, т.е. магнетит, хромит, ульвошпинель и магнезиоферрит, связаны между собой постепенными переходами (рис. 4), их состав меняется в соответствии со следующими схемами изоморфных замещений:

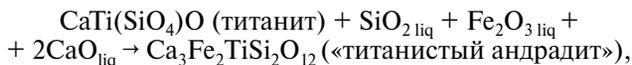


Хромит – один из самых ранних минералов пород Контозерского комплекса в целом. Он образует включения мелких кристаллов внутри вкрапленников магнезиального оливина (рис. 8, в, г) из авгитов самой нижней, терригенно-вулканогенной, толщи. Таким образом, хромит кристаллизовался из примитивного высокотемпературного и высокомагнезиального расплава до оливина или совместно с оливином. Температура кристаллизации, рассчитанная по шпинель-оливиновому геотермометру (Fabriès, 1979) для образца авгитита КТ-30/1 составляет 1288 °С. Для расчета были взяты: состав центральной части вкрапленника оливина (рис. 8, в, г) из образца КТ-30/1 (мас. %): SiO₂ 40.98, Cr₂O₃ 0.06, FeO 9.08, MnO 0.11, MgO 48.56, CaO 0.20, NiO 0.42, сумма 99.41 и состав хромита, образующего включения в этом оливине (табл. 9, ан. 1).

По мере кристаллизации авгититов хромит сменился сначала магнетитом, обогащенным хромом, а затем – магнетитом с высоким содержанием титана (вплоть до образования ульвошпинели). Так в авгититах образовались зональные зерна следующего состава (центр → край): хромит → титанистый магнетит, хромистый магнетит → титанистый магнетит (рис. 5, а), хромистый магнетит → ульвошпинель (рис. 8, б). Последним этапом кристаллизации шпинелидов в авгититах было образование в основной тонкозернистой массе мелких однородных кристаллов обогащенного титаном магнетита или ульвошпинели (рис. 8, а).

Вероятно, содержание титана в магнетите из авгититов определялось также присутствием других титансодержащих минералов, таких как титанит и перовскит (рис. 5, б). Действительно, в авгититах ульвошпинель не встречается в ассоциации с перечисленными минералами, а содержание титана в магнетите, ассоциирующем с титанитом и перовскитом не превышает 5 мас. % TiO₂ (например, табл. 5, ан. 3). Образование зональных сегрегаций магнетит – перовскит – титанит – андрадит (рис. 5, б), вероятно, связано с последовательным увеличением содержания кальция и кремния в магматическом расплаве и может быть представлено в виде последовательности схематических реакций:





где CaO_{liq} , $\text{SiO}_{2\text{liq}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{liq}}$ – компоненты расплава.

В щелочных базальтах, более поздних по отношению к авгититам породах согласно опубликованным данным (Кириченко, 1970; Сапрыкина и др., 1978), один из раннемагматических минералов – обогащенный титаном магнетит. Он кристаллизовался до диопсида или совместно с вкрапленниками диопсида, поскольку некоторые хорошо образованные кристаллы магнетита находятся внутри этих вкрапленников. В субсолидусных условиях в результате окисления структур распада ульвошпинель-магнетитового твердого раствора (Buddington, Lindsley, 1964) образовались сростания магнетита (матрица) и ламелей ильменита (рис. 5, *в*). Фугитивность кислорода при кристаллизации щелочных базальтов, оцененная по ильменит-магнетитовому парагенезису (Spencer, Lindsley, 1981) на примере образца КТ-22/1 (рис. 5, *в*) составляла $+2.64 \Delta\text{NNO}$. Для расчета были взяты состав ильменита (мас. %): TiO_2 36.27, ZrO_2 0.11, Al_2O_3 0.38, FeO 55.54, MnO 2.67, CaO 0.17, сумма 95.14 и состав магнетита (табл. 5, ан. 4). На завершающем этапе кристаллизации базальтов, в результате быстрого остывания, сформировалась основная тонкозернистая масса породы, содержащая мелкие гомогенные зерна обогащенного титаном магнетита.

Появление хромита и магнетита, обогащенного хромом и/или титаном, а также магнетита с ламелями ильменита в туфах связано с присутствием в этих породах фрагментов авгититов и щелочных базальтов. Действительно, состав шпинелидов из карбонатитовых и силикатно-карбонатитовых туфов повторяет состав этих минералов из авгититов (рис. 4, *а, в, г*).

Процессы низкотемпературного гидротермального окисления магнетита (в том числе – обогащенного титаном и/или хромом) и, вероятно, ульвошпинели с образованием маггемита и титаноматгемита проявлены во всех типах пород Контозерского комплекса. При переходе магнетита в маггемит происходит: (1) замена Fe^{2+} с ионным радиусом 0.80 \AA на Fe^{3+} с ионным радиусом 0.67 \AA и (2) одновременный вынос одной трети ионов Fe^{2+} из кристаллической структуры (Ozima et al., 1974; O'Reilly, 1983; Ge et al., 2014; Huang et al., 2023). Первый процесс приводит к значительному уменьшению параметров элементарной ячейки (Dunlop, Ödemir, 1997), вследствие чего новообразованный маггемит содержит множество микротрещин и пор (рис. 7, *а–г*). Вынос части ионов двухвалентного железа из кристаллической структуры происходит путем твердофазной диффузии и приводит к появлению вакансий (Housden, O'Reilly, 1990; Huang et al., 2023). Коэффициент твердофазной диффузии ионов Fe^{2+} и скорость превращения магнетита в маггемит сильно зависят от температуры; например, скорость диффузии при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ на 12 порядков выше, чем при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Van Velzen, Zijdeveld, 1995). Вероятно, разная интенсивность маггемитизации в изученных породах обусловлена разным температурным режимом.

Таким образом, в исследованных породах наблюдаются два типа окисления минералов надгруппы шпинели: (1) субсолидусное окисления структур распада ульвошпинель–магнетитового твердого раствора с образованием ламелей ильменита в магнетите (вкрапленники в щелочных базальтах) и (2) низкотемпературный процесс маггемитизации (во всех типах пород).

После образования (титано)маггемита происходило его частичное разложение с образованием гематита и анатаза. Именно благодаря этому вокруг (титано)маггемита появились ореолы мелких зерен анатаза (например, рис. 6, *а*; рис. 7, *д*) и каймы

гематита (рис. 7, д). Последовательный процесс низкотемпературного изменения: титаномагнетит → титаномаггемит → гематит + анатаз описан для эффузивных пород основного состава (Readman, O'Reilly, 1971; de Oliveira et al., 2002; Huang et al., 2023).

Финансирование. Исследование выполнено в рамках темы FMEZ-2024-0008 (аналитические исследования) и при поддержке проекта РНФ № 21-47-09010 (полевые работы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арзамасцев А.А., Беа Ф., Беляцкий Б.В., Глазнев В.Н., Арзамасцева Л.В., Травин А.В., Монтере П. Палеозойские процессы плом-литосферного взаимодействия в северо-восточной части Балтийского щита: длительность, объемы, условия магмогенерации / Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Апатиты : ГИ КНЦ РАН, **2002**. С. 104–145.

Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Беляцкий Б.В. Щелочной вулканизм инициального этапа палеозойской тектоно-магматической активизации северо-востока Фенноскандии: геохимические особенности и петрологические следствия // Петрология. **1998**. Т. 6. № 3. С. 316–336.

Балаганская Е.Г., Тиммерман М.Я., Лиферович Р.П., Курнарский Ю.М. ⁴⁰Ar/³⁹Ar датирование флогопита из фоскорита Контозерского комплекса, Кольская щелочная карбонатитовая провинция, Балтийский щит / Геохимия магматических пород. М.: ГЕОХИ, **2002**. С. 16–17.

Белонин М.Д., Голубева В.А., Скублов Г.Т. Факторный анализ в геологии. М.: Недра, **1982**. 270 с.

Бородин Л.С., Гладких В.С. Новые данные по петрографии и геохимии вулканогенных щелочных пород Контозерской свиты / Новые данные по геологии, минералогии и геохимии щелочных пород. М.: Наука, **1973**. С. 48–55.

Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб.: Издательство Санкт-Петербургского государственного университета, **2014**. 133 с.

Влодавец В.И. О двух новых месторождениях щелочных горных пород на Кольском полуострове // Доклады АН СССР. **1928**. С. 361.

Кириченко Л.А. Контозерская серия каменноугольных пород на Кольском полуострове. Л.: Недра, **1970**. 110 с.

Кухаренко А.А., Булах А.Г., Ильинский Г.А., Шинкарев Н.Ф., Орлова М.П. Металлогенические особенности щелочных формаций восточной части Балтийского щита // Труды Ленинградского общества естествоиспытателей. **1971**. Т. LXXII. Вып. 2. С. 219–274.

Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Э.А., Римская-Корсакова О.М., Нефёдов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Б.Н. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии (геология, петрология, минералогия и геохимия). М.: Недра, **1965**. 772 с.

Петровский М.Н., Савченко Е.А., Калачев В.Ю. Проблема образования эвдиалитсодержащих фонолитов Контозерского карбонатитового палеовулкана (Кольский полуостров) // ЗРМО. **2011**. Т. 140. № 3. С. 1–24.

Петровский М.Н. Ультращелочные эвдиалитовые фонолиты Контозерского карбонатитового палеовулкана (Кольский полуостров): Геология, минералогия и геохимия // Вестник Кольского научного центра РАН. **2016**. № 3(26). С. 27–43.

Петровский М.Н., Савченко Е.Э. Ксеногенный материал в эвдиалитовых фонолитах Контозерского карбонатитового палеовулкана // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. **2014**. № 11. С. 164–168.

Пятенко И.К., Осокин Е.Д. Геохимические особенности Контозерского карбонатитового палеовулкана на Кольском полуострове // Геохимия. **1988**. № 5. С. 723–737.

Пятенко И.К., Сапрыкина Л.Г. О находке карбонатитовых лав и пирокластов в палеозойской осадочно-вулканической толще района Контозера на Кольском полуострове // Доклады АН СССР. **1976**. Т. 229. № 4. С. 919–921.

Пятенко И.К., Сапрыкина Л.Г. Петрологические особенности щелочных базальтоидов и вулканических карбонатитов Русской платформы / Петрология и петрохимия рудоносных магматических формаций. М.: Наука, **1981**. С. 233–255.

*Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете / Чвилева Т.Н., Безсмертная М.С., Спиридонов Э.М. и др. М.: Недра, **1988**. 504 с.*

Spinel of the Kontozero Volcano-Plutonic Complex (Kola Peninsula, Russia)

J. A. Mikhailova*, N. I. Zabavchik, Ya. A. Pakhomovsky

Geological Institute, Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia

**e-mail: j.mikhailova@ksc.ru*

Six minerals belonging to the spinel supergroup were found in rocks of the Kontozero volcano-plutonic complex. In addition to previously known magnetite, chromite, ulvöspinel, magnesioferrite, maghemite, and titanomaghemite were studied. Gradual transitions between magnetite, chromite, ulvöspinel, and magnesioferrite connected with the substitutions $\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ and $\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Maghemite and titanomaghemite were formed as a result of the low-temperature oxidation of magnetite and ulvöspinel. These minerals in turn replaced by hematite or by the assemblage of hematite and anatase.

Keywords: Kontozero complex, chromite, magnetite, ulvöspinel, maghemite

REFERENCES

- Arzamastsev A.A., Arzamastseva L.V., Belyatsky B.V. Alkaline volcanism of the initial stage of Paleozoic tectono-magmatic activation of the northeast of Fennoscandia: geochemical features and petrological consequences. *Petrology*. **1998**. Vol. 6. N 3. P. 316–336 (in Russian).
- Arzamastsev A.A., Bea F., Belyatsky B.V., Glaznev V.N., Arzamastseva L.V., Travin A.V., Montere P. Paleozoic processes of plume-lithosphere interaction in the northeastern part of the Baltic Shield: duration, volumes, conditions of magma generation. In: *Geology and minerals of the Kola Peninsula*. Apatity, **2002**. P. 104–145 (in Russian).
- Arzamastsev A.A., Glaznev V.N., Arzamastseva L.V., Bea F., Montere P. Kola alkaline province in the Paleozoic: evaluation of primary mantle magma composition and magma generation conditions. *Russian J. Earth Sci.* **2001**. Vol. 3. N 1. P. 1–32.
- Arzamastsev A.A., Petrovsky M.N. Alkaline volcanism in the Kola Peninsula, Russia: Paleozoic Khibiny, Lovozero and Kontozero calderas. *Proc. MSTU*. **2012**. Vol. 15. N 2. P. 277–299.
- Balaganskaya E.G., Timmerman M.Ya., Liferovich R.P., Kirnarsky Yu.M. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of phlogopite from phoscorite of the Kontozersky complex, Kola alkaline carbonatite province, Baltic shield. In: *Geochemistry of igneous rocks*. Moscow: GEOKH1, **2002**. P. 16–17 (in Russian).
- Barnes S.J., Roeder P.L. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *J. Petrol.* **2001**. Vol. 42. N 12. P. 2279–2302.
- Belonin M.D., Golubeva V.A., Skublov G.T. Factor analysis in geology. Moscow: Nedra, **1982**. 270 p. (in Russian).
- Borodin L.S., Gladkikh V.S. New data on the petrography and geochemistry of volcanogenic alkaline rocks of the Kontozero Formation. In: *New data on the geology, mineralogy and geochemistry of alkaline rocks*. Moscow: Nauka, **1973**. P. 48–55 (in Russian).
- Bosi F., Biagioni C., Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. N 1. P. 183–192.
- Buddington A.F., Lindsley D.H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.* **1964**. Vol. 5. N 2. P. 310–357.
- Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. Structure, isomorphism, formulas, classification of minerals. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University Publishing House, **2014**. 133 p. (in Russian).
- de Oliveira M.T.G., Formoso M.L., Da Costa M.I., Meunier A. The titanomagnetite to titanomaghemite conversion in a weathered basalt profile from southern Parana Basin, Brazil. *Clays and Clay Minerals*. **2002**. Vol. 50. N 4. P. 478–493.
- Downes H., Balaganskaya E., Beard A., Liferovich R., Demaiffe D. Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: a review. *Lithos*. **2005**. Vol. 85. N 1–4. P. 48–75.
- Dunlop D.J., Özdemir Ö. Rock magnetism: Fundamentals and frontiers. Cambridge, U. K.: Cambridge University Press, **1997**. 565 p.
- Dupuis C., Beaudoin G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Miner. Deposita*. **2011**. Vol. 46. P. 319–335.

- Fabriès J.* Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. *Contrib. Miner. Petrol.* **1979**. Vol. 69. N 4. P. 329–336.
- Ge K., Williams W., Liu Q., Yu Y.* Effects of the core-shell structure on the magnetic properties of partially oxidized magnetite grains: Experimental and micromagnetic investigations. *Geochem. Geophys. Geosystems.* **2014**. Vol. 5. N 5. P. 2021–2038.
- Guide* to identification of ore minerals in reflected light. Chvileva T.N., Bezsmertnaya M.S., Spiridonov E.M.M. et al. Moscow: Nedra, **1988**. 504 p. (in Russian).
- Housden J., O'Reilly W.* On the intensity and stability of the natural remanent magnetization of ocean floor basalts. *Physics Earth Planet. Interiors.* **1990**. Vol. 64. N 2–4. P. 261–278.
- Huang W., Niu S., Dekkers M.J., Lippert P.C., Bilardello D., Solheid P., Zhang B., Dupont-Nivet G., van Hinsbergen D.J.J., Ding L.* Remagnetization under hydrothermal alteration of South Tibetan Paleocene lavas: Maghemitization, hematization, and grain size reduction of (titano) magnetite. *J. Geophys. Res.: Solid Earth.* **2023**. Vol. 128. N 3. P. 1–26.
- Kirichenko L.A.* Kontozero series of carboniferous rocks on the Kola Peninsula. Leningrad: Nedra, **1970**, 110 p. (in Russian).
- Kozlov E., Fomina E., Khvorov P.* Factor analysis of XRF and XRPD data on the example of the rocks of the Kontozero carbonatite complex (NW Russia). Part II: Geological interpretation. *Crystals.* **2020**. Vol. 10. N 10. P. 873.
- Kukhareno A.A., Bulakh A.G., Ilyinsky G.A., Shinkarev N.F., Orlova M.P.* Metallogenic features of alkaline formations of the eastern part of the Baltic Shield. *Proc. Leningrad Soc. Naturalists.* **1971**. Vol. LXXII. N 2. P. 219–274 (in Russian).
- Kukhareno A.A., Orlova M.P., Bulakh A.G., Bagdasarov E.A., Rimskaya-Korsakova O.M., Nefedov E.I., Ilyinsky G.A., Sergeev A.S., Abakumova B.N.* Caledonian complex of ultrabasic, alkaline rocks and carbonatites of the Kola Peninsula and North Karelia (geology, petrology, mineralogy and geochemistry). Moscow: Nedra, **1965**. 772 p. (in Russian).
- O'Reilly W.* The identification of titanomaghemites: model mechanisms for the maghemitization and inversion processes and their magnetic consequences. *Physics Earth Planet. Interiors.* **1983**. Vol. 31. N 1. P. 65–76.
- Ozima M., Joshima M., Kinoshita H.* Magnetic properties of submarine basalts and the implications on the structure of the oceanic crust. *J. Geomagnetism Geoelectricity.* **1974**. Vol. 26. N 3. P. 335–354.
- Petrovsky M.N.* Ultra-alkaline eudialyte phonolites of the Kontozero carbonatite paleovolcano (Kola Peninsula): Geology, mineralogy and geochemistry. *Bull. Kola Sci. Center RAS.* **2016**. N 3(26). P. 27–43 (in Russian).
- Petrovsky M.N., Savchenko Y.E.* Xenogenic material in eudialyte phonolites of the Kontozero carbonatite paleovolcano. In: *Proc. Fersman Sci. Session Geol. Inst. Kolsky Sci. Centre RAS.* **2014**. N 11. P. 164–168 (in Russian).
- Petrovsky M.N., Savchenko Y.E., Kalachev V.Yu.* Problem of formation of eudialyte-containing phonolites of the Kontozero carbonatite paleovolcano (Kola Peninsula) // *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2011**. Vol. 140. N 3. P. 1–24 (in Russian).
- Pyatenko I.K., Osokin E.D.* Geochemical features of the Kontozero carbonatite paleovolcano on the Kola Peninsula. *Geochemistry.* **1988**. N 5. P. 723–737 (in Russian).
- Pyatenko I.K., Saprykina L.G.* On the discovery of carbonatite lavas and pyroclasts in the Paleozoic sedimentary-volcanic strata of the Kontozero region on the Kola Peninsula. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1976**. Vol. 229. N 4. P. 919–921.
- Pyatenko I.K., Saprykina L.G.* Petrological features of alkaline basaltoids and volcanic carbonatites of the Russian Platform. In: *Petrology and petrochemistry of ore-bearing igneous formations.* Moscow: Nauka, **1981**. P. 233–255 (in Russian).
- Ramdohr P.* The ore minerals and their intergrowths. New York: Pergamon, **1980**. 440 p.
- Readman P.W., O'Reilly W.* The synthesis and inversion of non-stoichiometric titanomagnetites. *Phys. Earth Planet. Interiors.* **1971**. Vol. 4. N 2. P. 121–128.
- Sauerzapf U., Lattard D., Burchard M., Engelmann R.* The titanomagnetite–ilmenite equilibrium: new experimental data and thermo-oxybarometric application to the crystallization of basic to intermediate rocks. *J. Petrol.* **2008**. Vol. 49. N 6. P. 1161–1185.
- Van Velzen A., Zijderveld J.* Effects of weathering on single-domain magnetite in early Pliocene marine marls. *Geophys. J. Int.* **1995**. Vol. 121. N 1. P. 267–278.
- Vlodavets V.I.* About two new deposits of alkaline rocks on the Kola Peninsula. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1928**. P. 361 (in Russian).